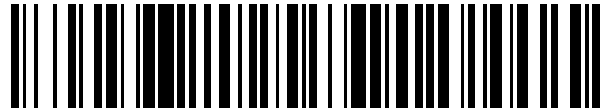


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 361**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2009 PCT/US2009/043529**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009 WO2009142949**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2009 E 09751178 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2279218**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos con buena resistencia a los combustibles**

30 Prioridad:

19.05.2008 US 54176 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2017

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**FARKAS, JULIUS;
HEWITT, LARRY, E.;
JACOBS, CHARLES, P.;
SIDDHAMALLI, SRIDHAR, K. y
VONTORCIK, JOSEPH, J., JR.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 620 361 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN**Poliuretanos termoplásticos con buena resistencia a los combustibles****5 Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere al uso de composiciones de poliuretano que se sintetizan a partir de poli(dietilen adipato) glicol y exhiben excelente resistencia a los combustibles, especialmente a los combustibles que contienen alcohol.

10 Los depósitos de combustible flexibles utilizados para el almacenamiento de combustibles, tales como la gasolina o el combustible de aviación, requieren mayor resistencia al combustible y estabilidad hidrolítica junto con tenacidad, resiliencia y suficiente flexibilidad para mantener la resistencia y la integridad en sus extremos mientras están en contacto constante con combustibles hidrocarbonados alifáticos. Aunque, generalmente, los polímeros
15 termoplásticos y los poliuretanos termoplásticos concretos pueden proporcionar flexibilidad, invariablemente no presentan resistencias estructurales y flexibilidad adecuadas y carecen de resistencia a largo plazo a los combustibles líquidos hidrocarbonados así como la estabilidad hidrolítica necesaria. Las propiedades físicas y las especificaciones de los polímeros, materiales compuestos poliméricos y depósitos de combustible flexibles
20 contruidos a partir de ellos se exponen en MIL T52983B (17 de septiembre de 1984) y el ensayo para la resistencia al combustible se establece en ASTM D471-79 y particularmente para la resistencia a los Combustibles B y D. Se han sugerido depósitos de combustible generalmente basados en polímeros de poliuretano. En la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.487.913, por ejemplo, los polímeros de poliuretano termoendurecibles complejos se entrecruzan en la construcción de depósitos de combustible de aviación que típicamente comprenden estructuras rígidas. De un modo similar, la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.565.729 describe un producto laminado rígido
25 multicapa para depósitos de combustible estructurales rígidos utilizados en aeronaves basado en polímeros de poliuretano entrecruzados con amina termoendurecible.

Se describen tejidos recubiertos con poliuretano utilizados en construcciones de tela flexibles no relacionadas en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.689.385 (máscaras faciales) y la Patente de los Estados Unidos Núm.
30 2.657.151 (impermeables). Se describen elastómeros termoplásticos de poliuretano no reforzados para uso general en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.169.196, la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.528.948 y la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.706.710 basados en poliéster polioles que han reaccionado con diisocianatos y prolongados con dioles de bajo peso molecular. Además de no combinarse con tejidos para productos reforzados rígidos o flexibles, los polímeros descritos en estas patentes son simplemente elastómeros de poliuretano de uso
35 general que no presentan necesariamente una alta resistencia a hidrocarburos alifáticos o resistencia hidrolítica u otras características estructurales y de utilidad necesarias para la construcción de depósitos de combustible flexibles. Otros polímeros de poliuretano que incluyen poliuretanos basados en poliéster se describen en las siguientes patentes.

40 La Patente de los Estados Unidos Núm. 2.871.218 que describe láminas de plástico extrusionadas resistentes a disolventes hidrocarbonados pero solubles en disolventes polares; la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.400.498 que se refiere a poliuretanos entrecruzados resistentes al calor y a disolventes particularmente adaptados para dispersar cargas y pigmentos y útiles para adhesivos; la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.191.818 que se refiere a poliuretanos cristalinos entrecruzados resistentes al calor utilizados en moldes elásticos moldeados; la
45 Patente de los Estados Unidos Núm. 3.214.411 que sugiere polímeros de poliéster y poliuretano adaptados para ser entrecruzados térmicamente en procedimientos de moldeo por inyección de alta temperatura; y la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.012.992 que describe piezas de moldeo y plásticos de poliuretano entrecruzados de soporte de carga. La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.439.552 describe espumas de poliuretano celular, mientras que la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.762.884 describe poliuretanos entrecruzados activados por radiación. La
50 Patente de los Estados Unidos Núm. 3.741.918 describe composiciones termoplásticas de poliuretano y su utilidad como suelas de zapatos y neumáticos industriales sólidos.

Los requisitos físicos, químicos y estructurales para los depósitos de combustible flexibles incluyen flexibilidad y curabilidad prolongadas, resiliencia y dureza, especialmente resistencia a combustibles hidrocarbonados prolongada
55 y estabilidad hidrolítica, alta resistencia a la tracción antes y después de la inmersión en agua o combustible y ciertos requerimientos de esfuerzo-deformación tales como resistencia a la tracción, porcentaje de elongación y módulo. Sin embargo, se han encontrado inadecuados diversos polímeros de poliuretano que se considera que habitualmente exhiben excelentes propiedades físicas. Los polímeros de poliuretano a base de policaprolactona-poliol, politetrametilen-éter-glicol y poli(tetrametilen adipato) glicol son insatisfactorios y en particular carecen de una
60 resistencia satisfactoria a los combustibles hidrocarbonados alifáticos. Los poliuretanos de policaprolactona y el poliuretano de poliéster de poli(tetrametilen éter glicol), por ejemplo, mostraron una estabilidad hidrolítica adecuada pero carecían de resistencia suficiente a los combustibles hidrocarbonados líquidos.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.047.495 de E. G. Kolycheck ilustra un poliuretano termoplástico de alto peso molecular que es el producto de reacción polimérico de un intermedio de oligómero de éter de etilenglicol que ha reaccionado conjuntamente con un diisocianato sin impedimento estérico y un glicol prolongador de cadena. El intermedio de oligómero de éter de etilenglicol es (a) un poliéster lineal alifático de dietilenglicol o (b) un polietilenglicol y tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 Dalton. El polímero de poliuretano resultante tiene un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 500.000 Dalton, exhibe excelente resistencia a los combustibles, y se utiliza en depósitos de combustible flexibles moldeados de tela reforzada o recipientes para almacenamiento de gasolina o combustibles de aviación.

Aparte de la gasolina y el combustible de aviación, especialmente las mezclas de gasolinas, tales como E85, que es una mezcla de gasolina ambientalmente respetuosa de 85% de etanol y 15% de gasolina, han llevado a la necesidad de mejores materiales para el almacenamiento de combustibles. Estos materiales necesitan proporcionar una excelente resistencia al combustible, pudiendo ser compartidos en recipientes para los combustibles.

Compendio de la invención

Una composición de poliuretano termoplástico de alto peso molecular (o TPU) característicamente resistente a los combustibles hidrocarbonados alifáticos, donde la composición de poliuretano está adaptada para su uso como barrera de combustible hidrocarbonado alifático en la construcción de recipientes de combustible flexibles y el poliuretano es el producto de reacción de poli(dietilen adipato) glicol que ha reaccionado con un diisocianato sin impedimento estérico y una cadena alifática prolongada. En particular, la presente invención se refiere al uso definido en las reivindicaciones.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de composiciones de poliuretano que se sintetizan a partir de poli(dietilen adipato) glicol, que se hace reaccionar con un diisocianato sin impedimento estérico y un prolongador de cadena alifático para formar el polímero. La composición de poliuretano presenta una excelente resistencia frente a los combustibles, especialmente a los combustibles que contienen alcohol. Las composiciones pueden plastificarse y utilizarse en el moldeo de recipientes de combustible flexibles portátiles reforzados con tela. Las composiciones plastificadas presentan mejores características de retroceso rápido de la temperatura en frío además de una mayor resistencia al combustible.

En la realización preferida, el poliuretano se sintetiza a partir de poli(dietilen adipato) glicol como macroglicol, 1,4-butanodiol como prolongador de cadena, y difenilisocianato de metileno (MDI) como diisocianato. El plastificante preferido que se debe incorporar al poliuretano termoplástico (TPU) es ftalato de bencil butilo. El ftalato de bencil butilo está disponible comercialmente como Santicizer 160 de Ferro Corporation.

Los polímeros de TPU se pueden preparar haciendo reaccionar el poliisocianato con un intermedio tal como un poliéster terminado en hidroxilo, un poliéter terminado en hidroxilo, un policarbonato terminado en hidroxilo o mezclas de los mismos (los intermedios terminados en hidroxilo se denominan comúnmente polioles), con uno o más prolongadores de cadena de glicol, todos los cuales son bien conocidos por los expertos en la técnica. La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.777.466 de Eckstein et al. proporciona una descripción detallada de los procedimientos para proporcionar ciertos polímeros de TPU que pueden utilizarse en realizaciones de la presente invención.

El intermedio de poliéster-éter, un polímero de poliéster-éter saturado terminado en hidroxilo, se sintetiza haciendo reaccionar equivalentes en exceso de dietilenglicol con considerablemente menos equivalentes de un ácido alifático, preferiblemente alquil, dicarboxílico que tiene de cuatro a doce átomos de carbono, siendo el más preferido el ácido adipico. Otros ácidos dicarboxílicos útiles incluyen los ácidos succínico, glutárico, pimérico, subérico, azelaico y sebácico. El intermedio de poliéster más preferido es el adipato de polidietilenglicol. De acuerdo con este aspecto de la presente invención, se hacen reaccionar moles en exceso de dietilenglicol con menos moles de ácido dicarboxílico a niveles de 5 por ciento en moles a 50 por ciento en moles de glicol para proporcionar una cadena de oligómero de poliéster-éter terminada en hidroxilo que tiene un peso molecular medio numérico entre 500 y 5000 Dalton y preferiblemente entre 700 y 2500. El oligómero de poliéster-éter de cadena corta contiene estructuras de éter de dietileno que se repiten y comprende sobre una base equivalente de 1,05 a 1,5 equivalentes de dietilenglicol que reacciona en forma conjunta con un equivalente de ácido dicarboxílico para producir el producto intermedio de oligómero de poliéster-éter de bajo peso molecular. El gran exceso de equivalentes de dietilenglicol controla el peso molecular medio numérico del oligómero de poliéster-éter preferiblemente por debajo de 2500 Dalton y asegura adicionalmente 6 oligómeros lineal de poliéster-éter terminado en hidroxilo. Los oligómeros de poliéster-éter se sintetizan haciendo reaccionar dietilenglicol con menos equivalentes de ácido dicarboxílico a temperaturas de 150°C

a 23°C en ausencia o en presencia de un catalizador de esterificación tal como cloruro estannoso durante un tiempo suficiente para reducir el índice de acidez hasta aproximadamente cero.

5 El intermedio de oligómero de poliéster-éter terminado en hidroxilo se hace reaccionar adicionalmente con diisocianato sin impedimento estérico junto con glicol prolongador de cadena en una denominada co-reacción de una etapa "one-shot" o simultánea de oligómero, diisocianato y glicol de prolongación de cadena para producir el poliuretano lineal de muy alto peso molecular que tiene un peso molecular ponderal generalmente de 60.000 a 500.000 Dalton, preferiblemente de 80.000 a 180.000, y más preferiblemente de 100.000 a 180.000 Dalton. El peso molecular medio ponderal (Mw) se determina mediante GPC utilizando un patrón de poliestireno. El poliuretano lineal de muy alto peso molecular basado en el oligómero de poliéster-éter de acuerdo con este aspecto de la invención es único ya que se produce un polímero de poliuretano de peso molecular extraordinariamente alto a partir de un oligómero de poliéster-éter de bajo peso molecular.

15 Los poliuretanos termoplásticos se pueden producir haciendo reaccionar juntos, preferiblemente en un procedimiento de una etapa, el intermedio de oligómero de éster de éter de dietilenglicol, un diisocianato sin impedimento estérico aromático o alifático y un prolongador de cadena de glicol. En una base en moles, la cantidad de prolongador de cadena de glicol para cada mol de intermedio de oligómero glicol es de 0,1 a 3,0 moles, deseablemente de 0,2 a 2,1 moles, y preferiblemente de 0,5 a 1,5 moles. El polímero de poliuretano de alto peso molecular comprende de 0,97 a 1,02 moles, y preferiblemente 1,0 moles de diisocianato sin impedimento estérico por cada 1,0 moles totales de la suma tanto del prolongador de glicol como del oligómero de glicol (es decir, prolongador de glicol + oligómero de glicol = 1,0).

25 El diisocianato sin impedimento estérico útil comprende diisocianatos aromáticos sin impedimento estérico e incluye, por ejemplo, 1,4-diisocianalobenceno (PPDI), 4,4'-metilbis (fenil isocianato) (MDI), 115 - diisocianato de naftaleno (NDI), diisocianato de m-xileno (XDI), así como diisocianatos alifáticos cíclicos sin impedimento estérico, tales como diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), y H12 MDI. El diisocianato más preferido es MDI. Los glicoles prolongadores (es decir, prolongadores de cadena) adecuados son los glicoles alifáticos de cadena corta que tienen de dos a seis átomos de carbono y que contienen sólo grupos alcohol primario. Los glicoles preferidos incluyen dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentano-diol y 1,6-hexanodiol, siendo el glicol más preferido el 1,4-butanodiol.

30 De acuerdo con la presente invención, el intermedio de oligómero de éster-éter de dietileno terminado en hidroxilo, el diisocianato sin impedimento estérico y el glicol prolongador de cadena alifático se hacen co-reaccionar simultáneamente en un procedimiento de polimerización de una sola etapa a una temperatura por encima de 100°C y usualmente 120°C, después de lo cual la reacción experimenta exotermia y la temperatura de reacción se incrementa de 200°C a 250°C.

40 El poliuretano termoplástico de alto peso molecular resultante de esta invención es particularmente útil como una masa fundida polimérica aglutinante aplicada, por ejemplo mediante recubrimiento en estado fundido, a tela de refuerzo, tal como Nailon, que puede moldearse bajo calor y presión para proporcionar un depósito de combustible flexible para almacenamiento de gasolinas. El depósito de combustible flexible también se puede fabricar soldando las láminas del tejido revestido de TPU para crear el depósito de combustible. La soldadura puede realizarse mediante soldadura por calor, soldadura RF o soldadura por disolvente.

45 De acuerdo con la invención, para formar los objetos conformados, es decir, los depósitos de combustible, la composición polimérica se plastifica para facilitar la formación de los objetos conformados y proporcionar mejores características de retroceso rápido de la temperatura. El tipo de plastificante utilizado puede ser cualquiera de los plastificantes conocidos para uso en TPU. Los tipos de plastificantes más habituales utilizados son los ftalatos, siendo el ftalato de butilo y bencilo el más preferido. Los plastificantes utilizados en la presente invención pueden incluir plastificantes a base de ftalato, tales como ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-2-etilhexilo (DOP), ftalato de di-n-octilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de octildecilo, e isoftalato de fosfato de di-2-etilhexilo; plastificantes a base de ésteres alifáticos, tales como adipato de di-2-etilhexilo (DOA), adipato de di-n-decilo), adipato de diisodecilo, sebacato de dibutilo y sebacato de di-2-etilhexilo; plastificantes a base de pirometalitato, tales como trimelitato de trioctilo y trimelitato de tridecilo; plastificantes a base de fosfato, tales como fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de 2-etilhexildifenilo y fosfato de tricresilo; plastificantes a base de epoxi, tales como el aceite de soja a base de epoxi; y plastificantes poliméricos a base de poliéster. Para aplicaciones sensibles desde el punto de vista toxicológico, tales como juguetes para niños y en contacto con alimentos, se puede utilizar como plastificante ciclohexano-1,2-di-carboxilato de di-isononilo (Hexamoi[®] DINCH de BASF). Se puede utilizar un solo plastificante o se puede utilizar una combinación de dos o más plastificantes. La selección del plastificante deseado dependerá de la aplicación de uso final del polímero TPU como es bien entendido por los expertos en la técnica de la formulación de TPU. La cantidad de plastificante utilizado es de 5,0 a 30,0 por ciento en peso de la composición de poliuretano. Preferiblemente, el nivel de plastificante es de 5,0 a 20,0 por ciento en peso de la composición de poliuretano.

Para algunas aplicaciones, se pueden utilizar aditivos auxiliares en las composiciones de TPU de esta invención. En la composición de TPU se pueden utilizar aditivos tales como colorantes, antioxidantes, antiozonatos, estabilizadores de luz y similares. Preferiblemente, los aditivos auxiliares están presentes en pequeñas cantidades, tales como de 0 a 5, y más preferiblemente de 0,1 a 1 por ciento en peso de la composición de TPU. Se pueden utilizar cargas inertes, tales como talco, arcilla, carbonato de calcio y similares, en cantidades de 0 a 50 por ciento en peso de la composición de TPU. Preferiblemente, no están presentes cargas inertes en la composición de TPU. Si se utilizan retardantes de llama y de humo, están típicamente presentes en cantidades de 5-50 por ciento en peso de la composición de TPU.

Los méritos de la presente invención se comprenderán mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

Ejemplos:

Las muestras de polímeros de poliuretano de acuerdo con la presente invención se prepararon y se sometieron a pruebas de inmersión en combustible en mezcla de combustible E85 con los resultados indicados a continuación en la Tabla 1. Para proporcionar contraste con los polímeros de la presente invención, también se prepararon composiciones comerciales de poliuretano y los resultados se presentan también en la Tabla 1.

Ejemplo 1 (Comparativo)

Un depósito de almacenamiento precalentado (70°C), agitado se cargó con 100 partes en peso de poli(dietilen éter adipato) glicol (PDEEAG; Lexorez 1100-110 de Inolex) que tiene un peso molecular medio numérico de 1000 Dalton y 0,5 partes en peso de cada uno de Stabilizer 7000F (Raschig) e Irganox 1010 (Ciba). Un segundo depósito de almacenamiento precalentado (50°C), agitado se cargó con 1,4-butanodiol (BDO; Lyondell). Un tercer depósito de almacenamiento precalentado (55°C), agitado se cargó con 4,4'-metilénbis(fenilisocianato) (MDI; Bayer).

Una composición poliuretano se formó de forma continua dosificando la solución de PDEEAG (47,88 partes en peso), BDO (10,66 partes en peso), y MDI (41,46 partes en peso) a un mezclador estático con una mezcla rápida para formar 100 partes en peso de polímero de poliuretano. La masa fundida de polímero se añadió a una extrusora de doble tornillo (Werner & Pfleiderer) que se calentó a 180-200°C donde continuó la conversión, se añadieron 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de poliuretano de etilen-bis(estearamida) (Acrax C, Lonza) a un puerto de entrada en la extrusora. La mezcla de polímero se transportó a un granulador sumergido. Los sedimentos se recogieron en un silo calentado (105°C) y se secaron durante aproximadamente 3 horas.

Ejemplo 2

Un depósito de almacenamiento precalentado (70°C), agitado se cargó con 100 partes en peso de PDEEAG que tenía un peso molecular medio numérico de 1000 Dalton, 23,54 partes en peso de ftalato de bencil butilo (Santicizer 160 de Ferro Corp.) y 0,6 partes en peso de cada uno de Stabilizer 7000F e Irganox 1010. Un segundo depósito de almacenamiento precalentado (50°C), agitado se cargó con BDO. Un tercer depósito de almacenamiento precalentado (55°C), agitado se cargó con MDI.

Una composición de poliuretano se formó de forma continua dosificando la solución de PDEEAG (53,14 partes en peso), BDO (9,59 partes en peso), y MDI (37,28 partes en peso) a un mezclador estático con una mezcla rápida para formar 100 partes en peso de polímero de poliuretano. La masa fundida de polímero se añadió a una extrusora de doble tornillo que se calentó a 180-200°C donde continuó la conversión, se añadieron 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de poliuretano de etilen bis(estearamida) a un puerto de entrada en la extrusora. La mezcla de polímero se transportó a un granulador sumergido. Los sedimentos se recogieron en un silo calentado (105°C) y se secaron durante aproximadamente 3 horas.

Ejemplo 3

Un depósito de almacenamiento precalentado (70°C), agitado se cargó con 100 partes en peso de subproductos de PDEEAG que tenía un peso molecular medio numérico de 1000 Dalton, 53,03 partes en peso de ftalato de bencil butilo, y 0,66 partes en peso de cada uno de Stabilizer 7000F e Irganox 1010. Un segundo depósito de almacenamiento precalentado (50°C), agitado se cargó con BDO. Un tercer depósito de almacenamiento precalentado (55°C), agitado se cargó con MDI.

Una composición de poliuretano se formó de forma continua dosificando la solución de PDEEAG (58,39 partes en peso), BDO (8,51 partes en peso), y MDI (33,10 partes en peso) a un mezclador estático con una mezcla rápida para

5 formar 100 partes en peso de polímero de poliuretano. La masa fundida de polímero se añadió a una extrusora de doble tornillo que se calentó a 180-200°C donde continuó la conversión, se añadieron 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de poliuretano de etilen bis(estearamida) a un puerto en la extrusora. La mezcla de polímero se transportó a un granulador sumergido. Los sedimentos se recogieron en un silo calentado (105°C) y se secaron durante aproximadamente 3 horas.

Ejemplo 4 (Comparativo)

10 Un depósito de almacenamiento precalentado (70°C), agitado se cargó con 100 partes en peso de PDEHAG que tenía un peso molecular medio numérico de 1000 Dalton y 0,72 partes en peso de cada uno de Stabilizer 7000F e Irganox 1010. Un segundo depósito de almacenamiento precalentado (50°C), agitado se cargó con BDO. Un tercer depósito de almacenamiento precalentado (55°C), agitado se cargó con MDI.

15 Una composición de poliuretano se formó de forma continua dosificando la solución de PDEEAG (35,49 partes en peso), BDO (14,76 partes en peso), y MDI (49,75 partes en peso) a un mezclador estático con una mezcla rápida para formar 100 partes en peso de polímero de poliuretano. La masa fundida de polímero se añadió a una extrusora de doble tornillo que se calentó a 180-200°C, donde la conversión continuó, se añadieron 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de poliuretano de etilen bis(estearamida) a un puerto en la extrusora. La mezcla de polímero se transporta a un granulador bajo el agua. Los sedimentos se recogieron en un silo calentado (105°C) y se secaron durante aproximadamente 3 horas.

Ejemplo 5

25 Un depósito de almacenamiento precalentado (70°C), agitado se cargó con 100 partes en peso de PDEEAG que tenía un peso molecular promedio en número de 1.000 Dalton, 31,88 partes en peso de ftalato de bencil butilo, y 0,8 partes en peso de cada uno de Stabilizer 7000F e Irganox 1010. Un segundo depósito de almacenamiento precalentado (50°C), agitado se cargó con BDO. Un tercer depósito de almacenamiento precalentado (55°C), agitado se cargó con MDI.

30 Una composición de poliuretano se formó de forma continua dosificando la solución de PDEEAG (41,99 partes en peso), BDO (13,27 partes en peso), y MDI (44,73 partes en peso) en un mezclador estático con una mezcla rápida para formar 100 partes en peso de polímero de poliuretano. La masa fundida de polímero se añadió a una extrusora de doble tornillo que se calentó a 180-200 °C donde continuó la conversión, se añadieron 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de poliuretano de etilen bis(estearamida) a un puerto en la extrusora. La mezcla de polímero se transportó a un granulador sumergido. Los sedimentos se recogieron en un silo calentado (105°C) y se secaron durante aproximadamente 3 horas.

Ejemplo 6

40 Un depósito de almacenamiento precalentado (70°C), agitado se cargó con 100 partes en peso de PDEEAG que tenía un peso molecular medio numérico de 1000 Dalton, 71,81 partes en peso de ftalato de bencil butilo, y 0,9 partes en peso de cada uno de Stabilizer 7000F y Irganox 1010. Un segundo depósito de almacenamiento precalentado (50°C), agitado se cargó con BDO. Un tercer depósito de almacenamiento precalentado (55°C), agitado se cargó con MDI.

45 Una composición de poliuretano se formó de forma continua dosificando la solución de PDEEAG (48,50 partes en peso), BDO (11,78 partes en peso), y MDI (39,72 partes en peso) en un mezclador estático con una mezcla rápida para formar 100 partes en peso de polímero de poliuretano. La masa fundida de polímero se añadió a una extrusora de doble tornillo que se calentó a 180-200°C donde continuó la conversión, se añadieron 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de poliuretano de etilen bis(estearamida) a un puerto en la extrusora. La mezcla de polímero se transportó a un granulador sumergido. Los sedimentos se recogieron en un silo calentado (105°C) y se secaron durante aproximadamente 3 horas.

Control 1

55 Esta es una composición de poliuretano comercial producida a partir de poli(tetrametilen éter) glicol, BDO, y MDI en un procedimiento similar al descrito en los ejemplos.

Control 2

60 Esta es una composición de poliuretano comercial producida a partir de poli(tetrametilen adipato) glicol, BDO, y MDI en un procedimiento similar al descrito en los ejemplos.

ES 2 620 361 T3

5 Las composiciones de poliuretano descritas en los Ejemplos 1-6 y los Controles 1 y 2 se extrudieron en películas de 0,254 mm (10 mil) y 0,762 mm (30 mil) de espesor en una extrusora (Killion) de un solo tornillo de 25,4 mm (1 pulgada) de diámetro. Estas películas se utilizaron para someter a ensayo las propiedades. La Tabla 1 resume los datos de las propiedades. Estos resultados muestran que los poliuretanos que utilizan PDEEAG tienen una resistencia superior al combustible E85 en comparación con los poliuretanos de control. También se puede observar que la incorporación del plastificante de ftalato de bencil butilo reduce adicionalmente el aumento de volumen al tiempo que mejora la flexibilidad a baja temperatura.

Tabla 1 - Datos de resistencia a E85 (Exposición a 23°C)

10

Ejemplo:	1 **)	2	3	4 **)	5	6	Control 1	Control 2
Dureza Shore	95A	-	-	62D	-	-	92A	92A
Santicizer 160, %	0	10	20	0	10	20	0	0
<u>Originales</u>								
Esfuerzo @ 100% Deformación, kPa	17167,9	11445,3	8273,7	29475,1	22339	15995,8	-	-
Esfuerzo @ 300% Deformación, kPa	- 33577,5	23028,5	16409,5	31957,2	40679,1	33232,7	-	-
Esfuerzo @ Rotura, kPa*)	51090,2	55778,6	52676	34198	51021,2	50538,6	61363,3	-
Deformación @ Rotura, %	415	475	525	360	360	420	465	-
<u>Inmersión (6 días)</u>								
Esfuerzo @ 100% Deformación, kPa	5619,2	5688,17	5343,4	8963,2	7722,1	7997,9	-	-
Esfuerzo @ 300% Deformación, kPa	10824,7	11031,6	9997,4	24062,7	19305,3	19581,1	-	-
Esfuerzo @ Rotura, kPa*)	31578	34680,6	34335,9	47091,2	39438	40403,3	33094,8	-
Deformación @ Rotura, %	555	560	590	435	420	430	635	-
Cambio de Volumen, %	18,1	4,8	-6,4	11,8	9,4	-3,5	26	-
Cambio de peso, %	11,4	0,9	-9,4	8,3	4,6	-7,2	-	-
E85 Permeabilidad, g/m ² *24h; 50% RH, 23°C	40	50	-	5	15	-	140	1200
Tg, °C (DSC)	-13	-23	-36	15	-23	-33	-22	-43
<u>Métodos de Ensayo</u>								
Dureza Shore - ASTM D2240								
Esfuerzo/Deformación - ASTM D412								
Cambio de Volumen y Peso después de la Inmersión - ASTM D471								
Permeabilidad - ASTM D814								
*) 1 kPa = 0,145 psi **) Comparativo								

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición de poliuretano termoplástico de alto peso molecular que comprende
- 5 (i) un poliuretano que comprende el producto de reacción de un poli(dietileno adipato) glicol que se hace reaccionar con un diisocianato sin impedimento estérico y un prolongador de cadena alifático, y
 (ii) de 5 a 30 por ciento en peso de plastificante, basado en el peso de la composición de poliuretano,
- 10 como una barrera a combustibles hidrocarbonados alifáticos en la construcción de recipientes flexibles para combustibles que contienen alcohol.
2. El uso de la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el diisocianato es 4,4'- metilen bis(fenil isocianato).
- 15 3. El uso de la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el prolongador de cadena es 1,4-butanodiol.
4. El uso de la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 3, en donde dicho diisocianato se hace reaccionar simultáneamente con dicho glicol prolongador y dicho poli(dietileno adipato) glicol.
- 20 5. El uso de la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la cantidad de dicho glicol prolongador con respecto a dicho poli(dietileno adipato) glicol es de 0,1 a 3,0 moles.
6. El uso de la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la cantidad de dicho diisocianato es de 0,97 a 1,02 moles por cada total de un mol de dicho poli(dietileno adipato) glicol y dicho glicol prolongador y en donde el peso molecular medio ponderal de dicho poliuretano termoplástico es de 80.000 a 180.000 Dalton.
- 25 7. El uso de la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el plastificante es ftalato de bencil butilo.
- 30 8. El uso de la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el plastificante está presente en una cantidad de 5,0 a 20,0% en peso, basado en el peso de la composición de poliuretano.
- 35 9. El uso de la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en el moldeo de recipientes de combustible flexibles portátiles reforzados con tela.