

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 168**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/28	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/44	(2006.01)
C08L 75/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2013 PCT/US2013/064763**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14070426**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2013 E 13824218 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2914640**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos con extremos de cadena cristalinos**

30 Prioridad:

31.10.2012 US 201261720563 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAKAL, UMIT G.;
STEINMETZ, BRYCE W.;
LU, QIWEI y
DAY, ROGER W.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 678 168 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 extremos de cadena cristalinos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevas composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) que tiene extremos de cadena cristalinos. Las composiciones de TPU de la invención pueden proporcionar resiliencia mejorada, menor energía libre superficial, y/o adherencia reducida, mientras se mantienen otras propiedades físicas deseables. La presente invención también proporciona las composiciones de TPU descritas que además están injertadas con restos vinil alcoxisilano que permiten redes reticuladas de las composiciones de TPU. La presente invención también proporciona composiciones de TPU muy blando sin las dificultades de procesamiento asociadas a menudo a tales materiales. La invención proporciona además medios de reducción de la tensión superficial de una composición de TPU que pueden permitir composiciones de mezcla mejoradas, y medios de reticulación de las composiciones de TPU descritas.

Antecedentes de la invención

Las composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) son materiales muy útiles que pueden proporcionar una combinación atractiva de propiedades físicas. Los TPU se pueden describir en general como copolímeros segmentados, que tienen uno o más segmentos de temperatura de transición vítrea (Tg) baja y uno o más segmentos duros de Tg alta. Tales TPU se conocen, por ejemplo, del documento de Patente DE 24 18 075 y el documento de Patente US 5.739.250.

Existe la continua necesidad de proporcionar composiciones de TPU mejoradas que proporcionen propiedades físicas mejoradas, que sean más fáciles de procesar, que sean más fáciles de escalar a las cantidades comerciales, que se puedan preparar a través de un proceso continuo, que sean más versátiles en la forma en que se pueden usar con otros materiales, o alguna combinación de las mismas.

Existe la continua necesidad de composiciones de TPU que se puedan procesar con mayor facilidad, y que tengan ventanas de procesamiento mejoradas y, más específicamente, se puedan escalar a procesos continuos de cantidad comercial. Numerosas composiciones de TPU tienen ventanas de procesamiento muy estrechas, un conjunto muy ajustado de condiciones en el que se procesan bien. Pequeños cambios en las condiciones de procesamiento, que no siempre se pueden controlar con facilidad, pueden conducir a variaciones significativas en la calidad del producto. De ese modo, existen numerosas composiciones de TPU que se podrían preparar en el laboratorio, y que podrían tener combinaciones interesantes de propiedades, pero que no se pueden comercializar de forma eficaz debido a que no se pueden producir en procesos comercialmente eficaces.

De ese modo, existe la necesidad de composiciones de TPU que se puedan procesar con mayor facilidad, y que tengan ventanas de procesamiento mejoradas, que no sean tan sensibles a los cambios en las condiciones de procesamiento, incluyendo el desarrollo de composiciones de TPU con combinaciones deseadas de propiedades que se puedan producir en procesos comercialmente eficaces, por ejemplo, extrusoras reactivas continuas.

Además, existe la continua necesidad de composiciones de TPU más blando que se puedan procesar con facilidad. Se entiende que a medida que aumenta la cantidad de segmentos duros en el TPU, el material resultante se hace más y más duro y, del mismo modo, la reducción de la cantidad de segmentos duros en el TPU puede dar como resultado un TPU más y más blando. Sin embargo, existe un límite inferior de dureza que se puede alcanzar mediante el cambio del contenido o el tipo de segmentos duros o el contenido y el tipo de segmentos blandos. Por debajo de este límite inferior, el TPU comienza a perder su resistencia y se vuelve demasiado adherente. Se vuelve más difícil de manipular y procesar, debido al aumento de adherencia, etc., y finalmente se vuelve imposible de procesar y/o fabricar. De ese modo, este límite inferior evita la producción y el uso de composiciones de TPU "ultrablandas".

Tradicionalmente, la dureza más baja que se puede conseguir en un TPU procesable sin usar ningún plastificante es aproximadamente Shore 65-70A. Sin embargo, incluso la producción de estas composiciones de TPU es muy exigente debido a las menores velocidades de solidificación o cristalización y también a los problemas de adherencia presentes (la composición de TPU literalmente se adhiere a todas las superficies del equipo con las que está en contacto y a sí misma). El uso de un plastificante en la composición de TPU puede reducir la dureza a valores inferiores pero en muchos casos no se desean los plastificantes debido a su toxicidad (en particular, los plastificantes de tipo ftalato son relativamente tóxicos y no aceptables en numerosas aplicaciones) y/o incompatibilidad (numerosos plastificantes causan eflorescencia en la composición de TPU resultante).

De ese modo, siempre existe la necesidad de composiciones de TPU más procesables (es decir, extruibles, moldeables, etc.), ultrablandas (es decir, dureza Shore inferior a 65A), y de métodos de preparación de las mismas. En particular, existe la necesidad de composiciones de TPU exentas de plastificantes que sean ultrablandas y procesables. También existe la necesidad de redes de TPU reticuladas preparadas a partir de tales TPU y procesos

de preparación de las mismas. La presente invención aborda estas necesidades.

Existe la necesidad continua de composiciones de TPU que se puedan reticular con facilidad. Un método para proporcionar composiciones de TPU reticulables es injertar un grupo o resto reticulable en el propio TPU y a continuación reticular los grupos para dar una red de TPU reticulada. Sin embargo, es difícil o incluso imposible injertar numerosos grupos o restos reticulables, tales como restos vinil alcoxisilano, en las composiciones de TPU.

De ese modo, existe la necesidad de composiciones de TPU que se puedan injertar con facilidad con un grupo o resto reticulable, tal como un resto vinil alcoxisilano, permitiendo de ese modo composiciones de TPU fácilmente reticulables.

También existe la necesidad de proporcionar un TPU que sea más compatible con otros polímeros, en particular poliolefinas. La mezcla de composiciones de TPU, que generalmente se considera que son materiales caros, con materiales menos caros, por ejemplo, poliolefinas, es un objetivo atractivo para numerosos fabricantes que fabrican productos a partir de composiciones de TPU. La mezcla sería menos cara que el uso de TPU puro para fabricar sus productos. Sin embargo, las composiciones de TPU tienen en general una mala compatibilidad con otros polímeros tales como poliolefinas, dando como resultado mezclas que se procesan mal, tienen malas propiedades físicas, u otras desventajas.

De ese modo, existe la necesidad de composiciones de TPU que tengan una compatibilidad mejorada con otros polímeros tales como poliolefinas, permitiendo de ese modo la preparación y el uso de mezclas que contienen composiciones de TPU y polímeros tales como poliolefinas, mientras que aún se mantienen las propiedades físicas y la calidad requeridas por los fabricantes que fabrican productos a partir de composiciones de TPU.

Existe la necesidad de composiciones de TPU que se puedan reticular con facilidad. Como se ha indicado anteriormente, un método para proporcionar composiciones de TPU reticulables es injertar un grupo o resto reticulable en el propio TPU y a continuación reticular los grupos para dar una red de TPU reticulada. Sin embargo, es difícil o incluso imposible injertar numerosos grupos o restos reticulables, tales como restos vinil alcoxisilano, en las composiciones de TPU. Además, esta etapa de injerto, incluso si se puede realizar con facilidad, añade coste y complejidad. Un resultado más ideal sería un TPU que se reticulara fácilmente sin la necesidad de ninguna etapa de injerto.

De ese modo, existe la necesidad de composiciones de TPU que se reticulen con facilidad con la necesidad de injertar primero un grupo o resto en el TPU.

Las diversas realizaciones de la invención que se describen en el presente documento abordan una o más de las necesidades que se han descrito anteriormente.

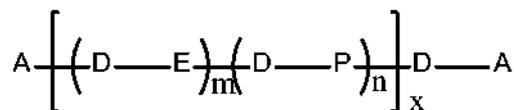
Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que incluye el producto de reacción de (i) un componente de poliisocianato, (ii) al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de poliol, y (iii) un componente terminador de cadena. El componente terminador de cadena comprende una poliolefina cristalina de cadena corta que comprende de 24 a 70 átomos de carbono y un grupo funcional reactivo frente a NCO individual capaz de terminar la cadena de un TPU resultante de la reacción de los componentes (i) y (ii); donde la poliolefina cristalina de cadena corta se selecciona entre una o más polialfaolefinas terminadas en alfa-hidroxi o las versiones etoxiladas de las mismas; y donde la polialfaolefina comprende un polietileno, un polipropileno, un copolímero de poli(etileno-co-alfaolefina), un copolímero de poli(propileno-co-alfaolefina), o cualquier combinación de los mismos.

El grupo funcional del compuesto cristalino de cadena corta se puede describir, en algunas realizaciones, como un grupo funcional de hidrógeno activo situado en la posición terminal en el compuesto cristalino.

La invención proporciona además composiciones de TPU donde el grupo funcional del compuesto cristalino de cadena corta es un grupo funcional hidroxilo (alcohol), un grupo funcional amina primaria, un grupo funcional amina secundaria, un grupo funcional anhídrido, un grupo funcional epoxi, un grupo funcional tiol, un grupo funcional carboxi (ácido carboxílico), un grupo funcional isocianato, o una combinación de los mismos. El compuesto cristalino de cadena corta va a ser una poliolefina que contiene de 24 a 70 átomos de carbono. El compuesto cristalino de cadena corta incluye una o más poliolefinas terminadas en alfa-hidroxi o las versiones etoxiladas de las mismas. La polialfaolefina puede incluir un polietileno, un polipropileno, un copolímero de poli(etileno-co-alfaolefina), un copolímero de poli(propileno-co-alfaolefina), o cualquier combinación de los mismos.

La invención proporciona además composiciones de TPU donde el TPU está representado por la siguiente estructura:



5 donde cada A es un grupo terminal obtenido a partir del compuesto cristalino de cadena corta monofuncional; cada D es un grupo obtenido a partir del componente de poliisocianato; cada E se obtiene a partir del componente prolongador de cadena; cada P se obtiene a partir del componente de polioli; cada m es un número entero de 0 a 15; cada n es un número entero de 0 a 20; y x es un número entero de 1 a 50; con la condición de que al menos uno de m y n es mayor que 0.

10 La invención incluye además cualquiera de las composiciones de TPU descritas anteriormente donde: el componente de poliisocianato comprende un diisocianato; donde el componente prolongador de cadena, cuando está presente, comprende un diol, una diamina, o una combinación de los mismos; y donde el componente de polioli, cuando está presente, comprende un poliéter polioli, un poliéster polioli, un policarbonato polioli, un polisiloxano polioli, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones: el componente de poliisocianato incluye MDI, H12MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, NDI o una combinación de los mismos; el componente prolongador de cadena, cuando está presente, comprende etilenglicol, butanodiol, hexametildiol, pentanodiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametildiamina, o una combinación de los mismos; y el componente de polioli, cuando está presente, comprende un poli(etilenglicol), poli(tetrametilenglicol), poli(óxido de trimetileno), poli(propilenglicol) terminado en los extremos con óxido de etileno, poli(adipato de butileno), poli(adipato de etileno), poli(adipato de hexametileno), poli(adipato de tetrametileno-co-hexametileno), poli(adipato de 3-metil-1,5-pentametileno), policaprolactonadiol, poli(carbonato de hexametileno)glicol, poli(carbonato de pentametileno)glicol, poli(carbonato de trimetileno)glicol, poliéster polioles basados en ácidos grasos diméricos, polioles basados en aceites vegetales, poli(dimetilsiloxano)polioli, o cualquier combinación de los mismos.

25 La invención proporciona además un proceso de preparación de las composiciones de TPU, que incluye las etapas de: (I) hacer reaccionar (i) un componente de poliisocianato, (ii) al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de polioli, y (iii) el componente terminador de cadena descrito; para dar como resultado un TPU con grupos terminales cristalinos.

30 La invención también proporciona un método de mejora de la ventana de proceso de una composición de TPU donde el método incluye la etapa de: (I) añadir el componente terminador de cadena descrito a una mezcla de reacción de TPU. En algunas realizaciones, el componente de polioli de las mezclas de reacción de TPU está presente en cantidades tales que compone hasta un 75 por ciento en peso de la mezcla de reacción de TPU. En algunas realizaciones, las composiciones de TPU de la invención se pueden producir usando procesos de producción continuos mientras que, antes de la solicitud de la invención, las composiciones de TPU como estas solo se podrían haber realizado a escala de laboratorio y/o en un proceso discontinuo.

40 La invención también proporciona ciertas realizaciones de la invención donde las composiciones de TPU son ultrablandas, que en algunas realizaciones se puede definir que tienen una dureza Shore de menos de 65A, incluso en algunas realizaciones sin el uso de un plastificante. En algunas de estas realizaciones, el componente de poliisocianato comprende un diisocianato; el componente prolongador de cadena, cuando está presente, comprende un diol; y el componente de polioli, cuando está presente, comprende un poliéter polioli, un poliéster polioli, o una combinación de los mismos.

45 La invención proporciona además ciertas realizaciones de la invención donde las composiciones de TPU donde el grupo terminal cristalino de cadena corta monofuncional del TPU resultante se injerta también a continuación con un resto vinil alcoxisilano en presencia de un peróxido.

50 La invención también incluye tales composiciones de TPU injertadas con vinil alcoxisilano donde el TPU se retícula mediante la formación de reticulaciones de siloxano después de la hidrólisis y la posterior condensación de los grupos alcoxisilano. Esto da como resultado una red reticulada del TPU.

55 La invención también incluye un proceso de preparación de tales composiciones de TPU donde el proceso incluye las etapas de: (I) hacer reaccionar (i) un componente de poliisocianato, (ii) al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de polioli, y (iii) un componente terminador de cadena. El componente terminador de cadena puede incluir un compuesto cristalino de cadena corta que contiene más de 12 átomos de carbono y un grupo funcional reactivo frente a NCO individual capaz de terminar la cadena de un poliuretano termoplástico que resulta de la reacción de los componentes (i) y (ii). Esta reacción da como resultado un TPU con grupos terminales cristalinos, donde el TPU resultante con grupos terminales cristalinos se hace reaccionar además con un resto vinil alcoxisilano reticulable en presencia de un peróxido dando como resultado un TPU con grupos terminales cristalinos donde los grupos terminales cristalinos contienen un grupo vinil alcoxisilano reticulable.

La invención incluye además el proceso donde tales composiciones de TPU se reticulan mediante la formación de reticulaciones de siloxano tras la hidrólisis y la posterior condensación de los grupos alcoxisilano, dando como resultado una red reticulada del TPU.

5 La invención incluye un método de reducción de la tensión superficial de una composición de TPU donde el método incluye la etapa de: (I) añadir el componente terminador de cadena descrito a la mezcla de reacción de TPU, dando como resultado un TPU con una tensión superficial menor que la de un TPU correspondiente preparado sin el componente terminador de cadena.

10 La invención también incluye las propias composiciones de TPU. En algunas realizaciones, el TPU se prepara a partir de un componente de poliisocianato que incluye un diisocianato; un componente prolongador de cadena que incluye un diol; y un componente de polioliol que incluye un poliéter polioliol.

15 La invención también incluye mezclas de las composiciones de TPU descritas con uno o más de otros polímeros, por ejemplo, con una o más de otras poliolefinas. Los TPU de la invención, con su menor tensión superficial, son más compatibles con otros polímeros, en particular poliolefinas, lo que permite composiciones de mezcla mejorada preparadas a partir del TPU descrito y una o más poliolefinas.

20 La invención también incluye artículos fabricados a partir de las composiciones de TPU descritas. Estos artículos incluyen partes extruidas, y pueden incluir películas, láminas, tejidos no tejidos, y diversos otros artículos, donde el artículo se fabrica a partir de las composiciones de TPU descritas, e incluso cuando el artículo se fabrica a partir de las mezclas descritas.

25 La invención también proporciona un método de preparación de una composición de TPU reticulable mediante irradiación de UV, haces de electrones o rayos gamma. Este método incluye la etapa de: (I) añadir el componente terminador de cadena descrito, y opcionalmente un fotoiniciador, a una mezcla de reacción de TPU. El método da como resultado un TPU que es reticulable mediante irradiación de UV (cuando el fotoiniciador está presente), haces de electrones o rayos gamma. El método descrito también puede incluir la etapa adicional de: (II) reticular el poliuretano termoplástico resultante mediante irradiación de UV (cuando el fotoiniciador está presente), haces de electrones o rayos gamma; dando como resultado una red de poliuretano termoplástico reticulada.

30 Tales composiciones de TPU y redes de TPU reticuladas, donde el TPU es reticulable mediante y/o ha sido reticulado con irradiación de UV (cuando el fotoiniciador está presente), haces de electrones o rayos gamma, también se incluyen en la invención. En algunas realizaciones, el TPU se prepara a partir de un componente de poliisocianato que incluye un diisocianato; un componente prolongador de cadena que incluye un diol; y un componente de polioliol, cuando está presente, que incluye un poliéter polioliol, un policarbonato polioliol, o una combinación de los mismos.

40 Descripción detallada de la invención

Las composiciones de TPU de la presente invención incluyen el producto de reacción de (i) un componente de poliisocianato, (ii) al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de polioliol, y (iii) un componente terminador de cadena. El componente terminador de cadena incluye una poliolefina cristalina de cadena corta que contiene de 24 a 70 átomos de carbono y un grupo funcional reactivo frente a NCO individual capaz de terminar la cadena de un poliuretano termoplástico que resulta de la reacción de los componentes (i) y (ii), donde la poliolefina cristalina de cadena corta se selecciona entre una o más polialfaolefinas terminadas con alfa-hidroxi o las versiones etoxiladas de las mismas; y donde la polialfaolefina comprende un polietileno, un polipropileno, un copolímero de poli(etileno-co-alfaolefina), un copolímero de poli(propileno-co-alfaolefina), o una combinación de los mismos.

50 En algunas realizaciones, el TPU incluye el producto de reacción de (i) el componente de poliisocianato, (ii) el componente prolongador de cadena, y (iii) el componente terminador de cadena. En tales realizaciones, la reacción puede estar básicamente exenta o incluso completamente exenta de cualquier componente de polioliol.

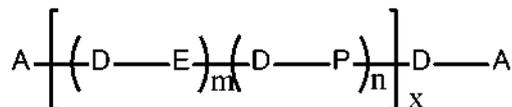
55 En algunas realizaciones, el TPU incluye el producto de reacción de (i) el componente de poliisocianato, (ii) el componente de polioliol, y (iii) el componente terminador de cadena. En tales realizaciones, la reacción puede estar básicamente exenta o incluso completamente exenta de cualquier componente prolongador de cadena.

60 En algunas realizaciones, el TPU incluye el producto de reacción de (i) el componente de poliisocianato, (ii) el componente prolongador de cadena y el componente de polioliol, y (iii) el componente terminador de cadena.

65 En cualquiera de estas realizaciones, la proporción molar de los grupos NCO provistos por los compuestos que componen el componente (i) y los grupos reactivos NCO provistos por los compuestos que componen los componentes (ii) y (iii), por ejemplo, grupos -OH, puede ser de 0,92 a 1,08, o de 0,96 a 1,04, o de 0,98 a 1,02, o de 0,99 a 1,01, o incluso aproximadamente 1. Es decir, la proporción molar de los grupos NCO con respecto a los grupos reactivos NCO presente en la mezcla de reacción que se usa para preparar el TPU descrito puede ser de

0,92 a 1,08, o de 0,96 a 1,04, o de 0,98 a 1,02, o de 0,99 a 1,01, o incluso aproximadamente 1.

En algunas realizaciones, el TPU está representado por la siguiente estructura:



5

donde cada A es un grupo terminal obtenido a partir del compuesto cristalino de cadena corta monofuncional; cada D es un grupo obtenido a partir del componente de poliisocianato; cada E se obtiene a partir del componente prolongador de cadena; cada P se obtiene a partir del componente de polioli; cada m es un número entero de 0 a 15; cada n es un número entero de 0 a 20; y x es un número entero de 1 a 50; con la condición de que al menos uno de m y n es mayor que 0.

10

En algunas realizaciones, m en la estructura anterior es de 0 a 15, o de 0 a 10, o de 0 a 5, o de 1 a 15, o de 5 a 15, o incluso de 5 a 10. En algunas realizaciones, n en la estructura anterior es de 0 a 20, o de 0 a 15, o de 0 a 10, o de 0 a 5, o de 1 a 20, o de 5 a 20, o de 5 a 15, o de 5 a 10, o de 10 a 20, o incluso de 10 a 15. En algunas realizaciones, x en la estructura anterior es de 1 a 50, o de 10 a 50, o de 20 a 50, o de 20 a 40, o incluso de 25 a 35.

15

Componente de poliisocianato

20 Las composiciones de TPU de la invención se preparan usando (i) un componente de poliisocianato, que incluye uno o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos.

Los poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, o las combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato de la invención incluye uno o más diisocianatos aromáticos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato de la invención está básicamente exento, o incluso completamente exento, de diisocianatos alifáticos.

25

Unos ejemplos de poliisocianatos útiles incluyen diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-metilbis(isocianato de fenilo) (MDI), diisocianato de m-xileno (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI), diisocianato de 3,3-dimetil-4,4-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI). Se pueden usar mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el poliisocianato es MDI y/o H12MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato puede incluir H12MDI. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato de la invención está básicamente exento, o incluso completamente exento, de diisocianato de hexametileno (HDI).

30

35

Componente prolongador de cadena

40

Las composiciones de TPU de la invención se preparan usando (ii) al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de polioli. En algunas realizaciones, está presente un componente prolongador de cadena. Los prolongadores de cadena incluyen dioles, diaminas, y la combinación de los mismos.

Los prolongadores de cadena adecuados incluyen polihidroxicompuestos relativamente pequeños, por ejemplo glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 20, o de 2 a 12, o de 2 a 10 átomos de carbono. Algunos ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), hexametildiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametildiamina, e hidroxietil resorcinol (HER), y similares, así como las mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO, HDO, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO. Se podrían usar otros glicoles, tales como glicoles aromáticos, pero en algunas realizaciones los TPU de la invención están básicamente exentos o incluso completamente exentos de tales materiales.

55

En algunas realizaciones, el prolongador de cadena que se usa para preparar el TPU está básicamente exento, o incluso completamente exento, de 1,6-hexanodiol. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena que se usa para preparar el TPU incluye un prolongador de cadena cíclico. Algunos ejemplos adecuados incluyen CHDM, HEPP, HER, y las combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena que se usa para preparar el TPU incluye un prolongador de cadena cíclico aromático, por ejemplo HEPP, HER, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena que se usa para preparar el TPU incluye un prolongador de cadena cíclico alifático, por ejemplo, CHDM. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena que

60

se usa para preparar el TPU está básicamente exento, o incluso completamente exento, de prolongadores de cadena aromáticos, por ejemplo prolongadores de cadena cíclicos aromáticos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena que se usa para preparar el TPU está básicamente exento, o incluso completamente exento, de polisiloxano.

5 En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena, cuando está presente, incluye etilenglicol, butanodiol, hexametilendiol, pentanodiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina, o una combinación de los mismos.

10 Componente de poliol

Las composiciones de TPU de la invención se preparan usando (ii) al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de poliol. En algunas realizaciones, está presente el componente de poliol. Los polioles incluyen poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, polisiloxano polioles, y las combinaciones de los mismos.

15 Los polioles adecuados, que también se pueden describir como compuestos intermedios terminados en hidroxilo, cuando están presentes, pueden incluir uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más policarbonatos terminados en hidroxilo, uno o más polisiloxanos terminados en hidroxilo, o las mezclas de los mismos.

Los compuestos intermedios de poliéster terminados en hidroxilo adecuados incluyen poliésteres lineales que tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 700 a aproximadamente 5000, o de aproximadamente 700 a aproximadamente 4000, y en general tienen un índice de ácido generalmente menor que 1,3 o menor que 0,5. El peso molecular se determina mediante ensayo de los grupos funcionales terminales y se refiere al peso molecular promedio en número. Los compuestos intermedios de poliéster se pueden producir mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos dicarboxílicos o anhídridos o (2) reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Son preferentes proporciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol con respecto al ácido de un modo tal que se obtengan cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los compuestos intermedios de poliéster adecuados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactona preparada por lo general a partir de ϵ -caprolactona y un iniciador difuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o las combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden usar solos o en mezclas tienen generalmente un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, 35 adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexanodicarboxílico, y similares. También se pueden usar los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídridos ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, o similares. El ácido adípico es un ácido preferente. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un compuesto intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos, o las combinaciones de los mismos, incluyendo cualquiera de los glicoles que se han descrito anteriormente en la sección del prolongador de cadena, y tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Algunos ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol, y las mezclas de los mismos.

45 Los compuestos intermedios de poliéter terminados en hidroxilo incluyen poliéter polioles obtenidos a partir de un diol o poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, en algunas realizaciones un alquidiol o glicol que se hace reaccionar con un éster que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, por lo general óxido de etileno u óxido de propileno o las mezclas de los mismos. Por ejemplo, el poliéter con funcionalidad hidroxilo se puede producir haciendo reaccionar en primer lugar propilenglicol con óxido de propileno seguido de la reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios que resultan del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y de ese modo son preferentes. Los poliéter polioles comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno que se ha hecho reaccionar con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno que se ha hecho reaccionar con propilenglicol, poli(tetrametilenglicol) que comprende agua que se ha hecho reaccionar con tetrahydrofurano (PTMEG). En algunas realizaciones, el compuesto intermedio de poliéter incluye PTMEG. Los poliéter polioles adecuados también incluyen aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y poliéter polioles de tipo poliamida similares. También se pueden utilizar copoliésteres en la presente invención. Los copoliésteres habituales incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o THF y óxido de propileno. Estos están disponibles en BASF como Poly THF B, un copolímero en bloque, y Poly THF R, un copolímero aleatorio. Los diversos compuestos intermedios de poliéter tienen en general un peso molecular promedio en número (Mn) que se determina mediante ensayo de los grupos funcionales terminales que es un peso molecular promedio mayor de aproximadamente 700, tal como de aproximadamente 700 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5000, o de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2500. En algunas realizaciones, los compuestos intermedios de poliéter

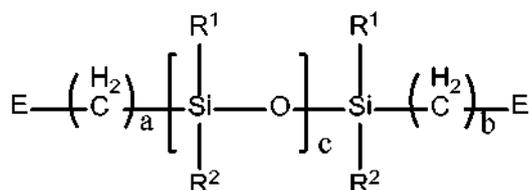
incluyen una mezcla de dos o más poliéteres de peso molecular diferente, tales como una mezcla de PTMEG de M_n 2000 y M_n 1000.

Los policarbonatos terminados en hidroxilo adecuados incluyen los preparados por reacción de un glicol con un carbonato. El documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.131.731 divulga policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan entre dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, y/o incluso de 4 a 12 átomos de carbono, y entre polioxilalquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, decanodiol-1,10, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como ciclohexanodiol-1,3, dimetilolciclohexano-1,4, ciclohexanodiol-1,4, dimetilolciclohexano-1,3, 1,4-endometilen-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano, y polialquilenglicoles. Los dioles que se usan en la reacción pueden ser un diol individual o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado. Los compuestos intermedios de policarbonato que están terminados en hidroxilo son los conocidos generalmente en la técnica y en la bibliografía. Los carbonatos adecuados se seleccionan entre carbonatos de alquileo compuestos por un anillo de 5 a 7 miembros. Los carbonatos adecuados para su uso en el presente documento incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, y carbonato de 2,4-pentileno. Además, son adecuados en el presente documento carbonatos de dialquilo, carbonatos cicloalifáticos, y carbonatos de diarilo. Los carbonatos de dialquilo pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y algunos ejemplos específicos de los mismos son carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y puede haber una o dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otra parte, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Algunos ejemplos adecuados de carbonatos de diarilo, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, y carbonato de dinaftilo.

Los polisiloxano polioles adecuados incluyen polisiloxanos terminados en alfa-omega-hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o epoxi. Algunos ejemplos incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado en un grupo hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o epoxi. En algunas realizaciones, los polisiloxano polioles son polisiloxanos terminados en hidroxilo. En algunas realizaciones, los polisiloxano polioles tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 5000, o de 400 a 3000.

Los polisiloxano polioles se pueden obtener mediante la reacción de deshidrogenación entre un hidruro de polisiloxano y un alcohol polihídrico alifático o un polioxilalquileo alcohol para introducir los grupos hidroxilo alcohólicos en la cadena principal de polisiloxano.

En algunas realizaciones, los polisiloxanos pueden estar representados mediante uno o más compuestos que tienen la siguiente fórmula:



en la que: cada R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencilo, o un grupo fenilo; cada E es OH o NHR^3 donde R^3 es hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono; a y b son cada uno independientemente un número entero de 2 a 8; c es un número entero de 3 a 50. En los polisiloxanos que contienen amina, al menos uno de los grupos E es NHR_3 . En los polisiloxanos que contienen hidroxilo, al menos uno de los grupos E es OH. En algunas realizaciones, tanto R^1 como R^2 son grupos metilo.

Algunos ejemplos adecuados incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-hidroxipropilo y poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-aminopropilo, estando los dos materiales disponibles en el mercado. Algunos ejemplos adicionales incluyen copolímeros de materiales de poli(dimetilsiloxano) con un poli(óxido de alquileo).

El componente de polioliol, cuando está presente, puede incluir poli(etilenglicol), poli(tetrametilenglicol), poli(óxido de trimetileno), poli(propilenglicol) terminado en los extremos con óxido de etileno, poli(adipato de butileno), poli(adipato

de etileno), poli(adipato de hexametileno), poli(adipato de tetrametileno-co-hexametileno), poli(adipato de 3-metil-1,5-pentametileno), policaprolactonadiol, poli(carbonato de hexametileno)glicol, poli(carbonato de pentametileno)glicol, poli(carbonato de trimetileno)glicol, poliéster polioles basados en ácidos grasos diméricos, polioles basados en aceites vegetales, o cualquier combinación de los mismos.

5 Algunos ejemplos de ácidos grasos diméricos que se pueden usar para preparar poliéster polioles adecuados incluyen los poliéster glicoles/polioles Priplast™ disponibles en el mercado en Croda y los poliéster glicoles Radia® disponibles en el mercado en Oleon.

10 En algunas realizaciones, el componente de polioliol incluye un poliéter polioliol. En algunas realizaciones, el componente de polioliol está básicamente exento o incluso completamente exento de poliéster polioles. En algunas realizaciones, el componente de polioliol que se usa para preparar el TPU está básicamente exento, o incluso completamente exento, de polisiloxanos.

15 Componente terminador de cadena

Las composiciones de TPU de la invención se preparan usando (iii) un componente terminador de cadena. El componente terminador de cadena incluye una poliolefina cristalina de cadena corta que contiene de 24 a 70 átomos de carbono y un grupo funcional reactivo frente a NCO individual capaz de terminar la cadena de un TPU que resulta de la reacción de los componentes (i) y (ii), donde la poliolefina cristalina de cadena corta se selecciona entre una o más polialfaolefinas terminadas en alfa-hidroxi o las versiones etoxiladas de las mismas; y donde la polialfaolefina comprende un polietileno, un polipropileno, un copolímero de poli(etileno-co-alfaolefina), un copolímero de poli(propileno-co-alfaolefina), o una combinación de los mismos.

25 El compuesto cristalino de cadena corta es una poliolefina cristalina de cadena corta. Por "cadena corta" se pretende indicar que el compuesto cristalino contiene menos de 200 átomos de carbono, o incluso menos de 100, 75, 70, 63, 60 o incluso 50 átomos de carbono, pero siempre más de 12 átomos de carbono. Los compuestos cristalinos de cadena corta contienen de 24 a 70 átomos de carbono. Hablando en términos generales, los compuestos cristalinos de cadena corta son lineales.

30 El grupo reactivo funcional del compuesto cristalino de cadena corta puede ser un grupo funcional reactivo frente a NCO situado en una posición terminal en el compuesto cristalino. En otras realizaciones, el grupo funcional individual se puede describir como un grupo funcional de hidrógeno activo, situado de nuevo en una posición terminal en el compuesto cristalino. Los grupos funcionales adecuados incluyen un grupo funcional hidroxilo (alcohol), un grupo funcional amina primaria, un grupo funcional amina secundaria, un grupo funcional anhídrido, un grupo funcional epoxi, un grupo funcional tiol, un grupo funcional carboxi (ácido carboxílico), un grupo funcional isocianato, o una combinación de los mismos.

40 En algunas realizaciones, el compuesto cristalino de cadena corta es un compuesto con un grupo funcional amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional hidroxilo (alcohol). En algunas realizaciones, el compuesto cristalino de cadena corta es un grupo funcional hidroxilo (alcohol). En algunas realizaciones, los grupos funcionales isocianato se excluyen de la invención, es decir, el compuesto cristalino de cadena corta puede estar básicamente exento o incluso completamente exento de grupos funcionales isocianato, incluyendo grupos funcionales diisocianato.

45 El compuesto cristalino de cadena corta comprende una o más polialfaolefinas terminadas en alfa-hidroxi o las versiones etoxiladas de las mismas. Las polialfaolefinas útiles incluyen polietileno, polipropileno, copolímero de poli(etileno-co-alfaolefina), copolímero de poli(propileno-co-alfaolefina), o cualquier combinación de los mismos.

50 Es importante que el compuesto cristalino de cadena corta tenga un grupo funcional individual, ya que se requiere la naturaleza monofuncional del compuesto con el fin de controlar la estequiometría de la reacción de formación de TPU. Si el compuesto cristalino de cadena corta no es monofuncional (si contiene más de un grupo funcional), no actuará como terminador de cadena, sino como un prolongador de cadena adicional. Se entiende que puede estar presente cierta cantidad de material multifuncional en el compuesto cristalino de cadena corta aunque, sin embargo, la presente invención contempla que el componente terminador de cadena sea al menos en su mayor parte un compuesto cristalino de cadena corta monofuncional y, en algunas realizaciones, al menos un 70, un 80, un 90 o incluso un 99,5 por ciento en peso de compuestos cristalinos de cadena corta monofuncionales. En aún otras realizaciones, el componente terminador de cadena está básicamente exento o incluso completamente exento de compuestos multifuncionales.

60 En algunas realizaciones, el componente terminador de cadena está básicamente exento, o incluso completamente exento, de ceras de hidrocarburo cristalinas.

65 En algunas realizaciones, el componente terminador de cadena incluye polietileno mono alcoholes, polietileno mono alcoholes etoxilados, polietileno terminado en ácido carboxílico, o cualquier combinación de los mismos.

Algunos ejemplos comerciales de tales compuestos cristalinos de cadena corta monofuncionales útiles en la presente invención incluyen los alcoholes UNILIN™, los alcoholes UNITHOX™, y los ácidos UNICID™, todos los cuales están disponibles en el mercado en Baker Hughes. UNILIN™ 350 es un terminador de cadena monol cristalino C33. UNILIN™ 700 es un terminador de cadena monol cristalino C63.

5 En algunas realizaciones de la invención, el componente de poliisocianato incluye un diisocianato; el componente prolongador de cadena, cuando está presente, incluye un diol, una diamina, o una combinación de los mismos; y el componente de polioliol, cuando está presente, incluye un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, un policarbonato polioliol, o una combinación de los mismos.

10 En algunas realizaciones de la invención, el componente de poliisocianato comprende MDI, H12MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, TODI, NDI o una combinación de los mismos; el componente prolongador de cadena, cuando está presente, comprende etilenglicol, butanodiol, hexametildiol, pentanodiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametildiamina, o una combinación de los mismos; y el componente de polioliol, cuando está presente, comprende un poli(etilenglicol), poli(tetrametilenglicol), poli(óxido de trimetileno), poli(propilenglicol) terminado en los extremos con óxido de etileno, poli(adipato de butileno), poli(adipato de etileno), poli(adipato de hexametileno), poli(adipato de tetrametileno-co-hexametileno), poli(adipato de 3-metil-1,5-pentametileno), policaprolactonadiol, poli(carbonato de hexametileno)glicol, poli(carbonato de pentametileno)glicol, poli(carbonato de trimetileno)glicol, poliéster polioles basados en ácidos grasos diméricos, polioles basados en aceites vegetales, o cualquier combinación de los mismos.

25 En otras realizaciones adicionales, las composiciones de la invención pueden incluir además una o más poliolefinas. Es decir, las composiciones de la invención también pueden incluir mezclas de uno o más de los TPU descritos con uno o más polímeros adicionales, por ejemplo, una o más poliolefinas. Tales componentes adicionales, por ejemplo, tales poliolefinas adicionales, no se limitan demasiado. En algunas realizaciones, estas mezclas están básicamente exentas o incluso completamente exentas de materiales termoplásticos distintos del TPU de la invención.

30 El TPU de la invención se puede preparar mediante un proceso que incluye las etapas de: (I) hacer reaccionar (i) el componente de poliisocianato, (ii) al menos uno del componente prolongador de cadena y el componente de polioliol, y (iii) el componente terminador de cadena. El TPU resultante tiene grupos terminales cristalinos donde el compuesto cristalino de cadena corta del componente terminador de cadena forma los grupos terminales de las cadenas de TPU. Cualquiera de los materiales de TPU que se describen en el presente documento se puede preparar mediante este proceso.

35 El proceso que se describe para la preparación del TPU de la invención incluye tanto el proceso de "prepolímero" como el proceso de "un solo paso", de forma discontinua o continua. Es decir, en algunas realizaciones, el TPU se puede preparar haciendo reaccionar los componentes conjuntamente en un proceso de polimerización "en un solo paso" donde la totalidad de los componentes, incluyendo los reactivos, se añaden conjuntamente de forma simultánea o de forma básicamente simultánea a una extrusora calentada y se hacen reaccionar para formar el TPU. Mientras que en otras realizaciones, el TPU se puede preparar haciendo reaccionar en primer lugar el componente de poliisocianato con cierta cantidad del componente de polioliol para formar un prepolímero, y a continuación completando la reacción haciendo reaccionar el prepolímero con los reactivos restantes, para dar como resultado el TPU.

45 En algunas realizaciones, los componentes que se usan en la preparación del TPU están básicamente exentos o incluso completamente exentos de materiales maleados, incluyendo, por ejemplo, poliolefinas maleadas. En algunas realizaciones, los componentes que se usan en la preparación del TPU están básicamente exentos o incluso completamente exentos de materiales termoplásticos, excepto por los materiales de TPU de la invención. En algunas realizaciones, el TPU de la invención se prepara a través de un proceso de prepolímero donde se usa una composición de prepolímero individual. En algunas realizaciones, el TPU de la invención se prepara a través de un proceso continuo.

Componentes adicionales

55 Las composiciones de TPU de la invención también pueden incluir uno o más componentes adicionales.

60 En algunas realizaciones, el componente adicional es un retardante de llama. Los retardantes de llama adecuados no se limitan demasiado y pueden incluir un retardante de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritritol, un polímero de politetrafluoroetileno (PTFE), o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, este retardante de llama incluye un retardante de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritritol, o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo adecuado de un retardante de llama de fosfato de boro es BUDIT 326, disponible en el mercado en Budenheim USA, Inc. Cuando está presente, el componente retardante de llama puede estar presente en una cantidad de 0 a un 10 por ciento en peso de la composición de TPU global, en otras realizaciones de un 0,5 a un 10, o de un 1 a un 10, o de un 0,5 o un 1 a un 5, o de un 0,5 a un 3, o incluso de un 1 a un 3 por ciento en peso de la composición de TPU global.

Las composiciones de TPU de la invención también pueden incluir aditivos adicionales, a los que se puede hacer referencia como estabilizadores. Los estabilizadores pueden incluir antioxidantes tales como fotoestabilizadores fenólicos, de fosfitos, tioésteres y aminas tales como fotoestabilizadores de amina impedida y absorbentes de UV de benzotiazol, y otros estabilizadores de proceso y las combinaciones de los mismos. En una realización, el estabilizador preferente es Irganox 1010 de Ciba-Geigy Corp. y Naugard 445 de Chemtura. El estabilizador se usa en una cantidad de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 5 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 3 por ciento en peso, y en otra realización de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso a aproximadamente un 1,5 por ciento en peso de la composición de TPU.

Además, se pueden emplear diversos componentes retardantes de llama inorgánicos convencionales en la composición de TPU. Los retardantes de llama inorgánicos adecuados incluyen cualquiera de los conocidos por el experto en la materia, tales como óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, carbonatos metálicos, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, óxido de antimonio, arcilla, arcillas minerales que incluyen talco, caolín, wollastonita, nanoarcilla, la arcilla montmorillonita que a menudo se denomina nanoarcilla, y las mezclas de las mismas. En una realización, el paquete retardante de llama incluye talco. El talco en el paquete retardante de llama promueve propiedades de LOI alto. Los retardantes de llama inorgánicos se pueden usar en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente un 30 por ciento en peso, de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 20 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso a aproximadamente un 15 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

También se pueden usar otros aditivos opcionales adicionales en las composiciones de TPU de la invención. Los aditivos incluyen colorantes, antioxidantes (incluyendo fenoles, fosfitos, tioésteres, y/o aminas), antiozonantes, estabilizadores, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores de hidrólisis, fotoestabilizadores, fotoestabilizadores de aminas impedidas, absorbentes de UV de benzotriazol, estabilizadores térmicos, estabilizadores para prevenir la decoloración, tintes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo y las combinaciones de los mismos.

Se puede usar la totalidad de los aditivos que se han descrito anteriormente en una cantidad eficaz habitual para estas sustancias. Los aditivos que no son retardantes de llama se pueden usar en cantidades de aproximadamente 0 a aproximadamente un 30 por ciento en peso, en una realización de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 25 por ciento en peso, y en otra realización de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 20 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

Estos aditivos adicionales se pueden incorporar a los componentes de, o a la mezcla de reacción para, la preparación de la resina de TPU, o después de la preparación de la resina de TPU. En otro proceso, todos los materiales se pueden mezclar con la resina de TPU y a continuación fundirse o se pueden incorporar directamente al fundido de la resina de TPU.

Aplicación industrial

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de TPU que tienen ventanas de procesamiento mejoradas. La adhesión y/o la adherencia son un aspecto del procesamiento, pero también existen otros, y muchas composiciones de TPU tienen ventanas de procesamiento muy estrechas, un conjunto muy restringido de condiciones en las que se procesan bien. En ocasiones, solo un ligero aumento del rendimiento de una extrusora puede cambiar las condiciones de procesamiento lo suficiente para que un TPU dado se desplace de su ventana de procesamiento y lo padezca el proceso del producto. Como se ha indicado anteriormente, existe la necesidad de mejorar la procesabilidad global de las composiciones de TPU, de ampliar la ventana de procesamiento de las composiciones de TPU, haciéndolas menos sensibles a los cambios de procesamiento, y mejorando de ese modo la calidad del material final (TPU más uniforme, menores desviaciones en un lote de materiales que pueden estar causadas por ligeros cambios en las condiciones de procesamiento, etc.). La adherencia y las propiedades similares hacen mucho más difícil procesar las composiciones de TPU, y en cierta medida los problemas de procesamiento llegan a ser tan graves que la composición de TPU no se puede procesar de forma eficaz. Este punto donde la composición de TPU no es procesable puede incluir generalmente el punto donde el producto que procede del proceso no es uniforme en calidad o índice de producción, donde el equipo de producción se bloquea y/o queda perjudicado repetidamente por la acumulación de material, y/o dónde el producto se adhiere al equipo hasta el punto en que no se puede manipular, recoger, procesar adicionalmente y envasar, y/o tomar muestras, etc. Estos problemas de procesamiento han sido una barrera considerable para producir TPU ultrablando.

Mediante la reducción de la adherencia de la composición de TPU, la ventana de procesamiento para estos materiales se puede mejorar en gran medida, es decir, las condiciones de procesamiento en las que se pueden procesar con éxito estas composiciones de TPU sin verse desbordadas por los problemas y las dificultades que se han descrito anteriormente. La provisión de una composición de TPU, en algunas realizaciones sin el uso de plastificante, que se puede procesar de forma "normal" es una etapa significativa hacia delante y permitirá la comercialización de composiciones de TPU, incluyendo composiciones de TPU ultrablandas, que anteriormente no

se podían procesar con éxito o al menos consistentemente bien. Otra forma de describir la mejora proporcionada por la invención es decir que las composiciones de TPU de la invención tienen una capacidad de extrusión mejorada y/o experimentan menos o incluso ninguna adherencia. En algunas realizaciones, las composiciones de TPU de la invención se pueden procesar en extrusoras continuas a escala comercial, mientras que no se puede hacer con las correspondientes composiciones de TPU que no son de la invención (dan como resultado una composición de TPU que no se puede someter a ensayo y/o no es adecuada para la aplicación deseada). Además, el TPU completamente amorfo (sin ningún punto de cristalización), tal como algunos TPU de policarbonato, tiene un alto grado de mezcla de fase y tiempos de solidificación tan prolongados que dan como resultado problemas de procesamiento considerables tales como adherencia cuando este material se extruye en una lámina o tubo. Tales materiales pueden ser muy difíciles de polimerizar a escala comercial (en una extrusora continua) y sería muy difícil procesarlos adicionalmente en artículos acabados (a través de extrusión, moldeado, etc.). Las composiciones de la invención solucionan este problema. Las composiciones de la invención tendrán transiciones T_c definidas, y reducirán significativamente o incluso eliminarán los problemas de adherencia cuando se extruyen en una lámina.

Las composiciones de TPU más procesables de la invención se pueden describir como una composición de TPU que comprende el producto de reacción de (i) un componente de poliisocianato, (ii) y al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de polioliol, y (iii) el componente terminador de cadena descrito. Aunque sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que la presencia del componente terminador de cadena descrito actúa reduciendo las limitaciones negativas que se han descrito anteriormente, mejorando la procesabilidad, y ampliando de ese modo la ventana de procesamiento del TPU resultante.

En algunas realizaciones, estos procesos usan glicoles y/o policarbonato glicoles basados en ácidos diméricos blandos para producir el TPU. Estos TPU son amorfos y tienden a adherirse al equipo e incluso al equipo del bloque durante el procesamiento. En algunas realizaciones, el proceso implica añadir un componente terminador de cadena a la mezcla de reacción, que dará como resultado una reducción en la cantidad de adherencia y/o bloqueo que se observa en el equipo de procesamiento.

En algunas realizaciones, el componente de polioliol compone al menos un 75 por ciento en peso de la mezcla de reacción de TPU. En otras realizaciones, el componente de polioliol compone al menos un 77, 78, 79, 80 o incluso un 90 por ciento en peso de la mezcla de reacción de TPU.

En algunas realizaciones, los materiales de segmento blando (el polioliol y/o el prolongador de cadena) componen al menos un 75 por ciento en peso de la mezcla de reacción de TPU. En otras realizaciones, los materiales de segmento blando componen al menos un 77, 78, 79, 80 o incluso un 90 por ciento en peso de la mezcla de reacción de TPU.

La invención incluye las composiciones de TPU ultrablandas exentas de plastificante con adherencia reducida y/o procesabilidad mejorada que se han descrito anteriormente, y el proceso de preparación de las mismas.

La invención también proporciona el método de preparación de estas composiciones de TPU con ventanas de procesabilidad mejoradas. Tanto en las composiciones como en los procesos de preparación de las mismas, en algunas realizaciones, el componente de polioliol compone hasta un 75 por ciento en peso de la mezcla de reacción de poliuretano termoplástico. En algunas realizaciones, las composiciones de TPU con ventanas de procesabilidad mejoradas tienen un TPU basado en polioles amorfos o TPU con morfologías amorfas. Estos pueden incluir TPU preparado a partir de polioles basados en ácidos grasos diméricos (polioles amorfos) y/o TPU alifático o TPU basado en policarbonato aromático (TPU con morfologías amorfas). En algunas realizaciones, los TPU de las composiciones de la invención son TPU aromáticos amorfos (por ejemplo, se preparan con un diisocianato aromático). En otras realizaciones, los TPU de las composiciones de la invención son TPU alifáticos amorfos (por ejemplo, se preparan con un diisocianato alifático). En algunas realizaciones, los TPU alifáticos amorfos se preparan sin el uso de un prolongador de cadena. En algunas realizaciones, los TPU alifáticos amorfos son TPU de poliéster y/o policarbonato y se pueden preparar sin el uso de un poliéster polioliol.

En algunas realizaciones, estas composiciones de TPU con ventanas de procesabilidad mejoradas se preparan a partir de un diisocianato, un policarbonato polioliol, un prolongador de cadena dioliol, junto con el terminador de cadena cristalina de cadena corta. En algunas realizaciones, estas composiciones de TPU con ventanas de procesabilidad mejoradas se preparan a partir de un diisocianato, un policarbonato polioliol, un prolongador de cadena dioliol, junto con el terminador de cadena cristalina de cadena corta.

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de TPU que son ultrablandas. Por ultrablandas se pretende indicar que el TPU y/o la composición de TPU tienen una dureza Shore inferior a 65A sin ningún plastificante. Como se ha indicado anteriormente, en la actualidad existen límites prácticos de lo blando que puede ser un TPU comercial, dado que los métodos convencionales de preparación de composiciones de TPU más blandas también dan como resultado materiales que son muy adherentes y difíciles de procesar. Además, el TPU blando tiende a empezar a perder su resistencia y de ese modo tiene malas propiedades físicas. Estos límites inhiben en gran medida la producción comercial y el uso de composiciones de TPU ultrablandas. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de TPU mejoradas y métodos de preparación de

composiciones de TPU que proporcionan propiedades ultrablandas mientras que evitan estas limitaciones.

Las composiciones de TPU ultrablandas de la invención se pueden describir como una composición de TPU que comprende el producto de reacción de (i) un componente de poliisocianato, (ii) y al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de polioliol, y (iii) el componente terminador de cadena descrito. Aunque sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que la presencia del componente terminador de cadena descrito actúa reduciendo las limitaciones negativas que se han descrito anteriormente, permitiendo una composición de TPU ultrablanda que se procesa mientras se mantienen sus otras propiedades físicas. Cualquiera de las mezclas de reacción de TPU y/o composiciones de TPU se puede usar y/o modificar mediante este proceso.

En algunas realizaciones, la composición de TPU ultrablanda tiene una dureza Shore inferior a 65A. En algunas de estas realizaciones, el nivel de dureza se consigue sin el uso de un plastificante (la composición de TPU puede estar exenta de cualquier plastificante).

En algunas realizaciones, la composición de TPU se prepara a partir de un componente de poliisocianato que incluye un diisocianato, un componente prolongador de cadena que incluye un dioliol; y un componente de polioliol, cuando está presente, que incluye un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, las composiciones de TPU ultrablandas se preparan a partir de un diisocianato, un poliéter y/o poliéster polioliol, y opcionalmente un prolongador de cadena dioliol, junto con el terminador de cadena cristalina de cadena corta. En algunas realizaciones, las composiciones de TPU ultrablandas se preparan a partir de un diisocianato y un poliéter polioliol, junto con el terminador de cadena cristalina de cadena corta. En algunas realizaciones, las composiciones de TPU ultrablandas se preparan a partir de un diisocianato, un poliéster polioliol, y un prolongador de cadena dioliol, junto con el terminador de cadena cristalina de cadena corta.

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de TPU que se modifican adicionalmente mediante injerto de un resto vinil alcoxisilano sobre las cadenas de TPU. Esto se puede completar en presencia de un peróxido. En algunas realizaciones, la etapa de injerto se completa después de la formación del TPU, es decir, después de la reacción de los componentes que dan como resultado el TPU. Cualquiera de las composiciones de TPU que se describen en el presente documento se puede injertar con estos restos, dando como resultado una composición de TPU injertada con vinil alcoxisilano. La composición de TPU injertada con vinil alcoxisilano se puede reticular a continuación con facilidad, dando como resultado una red de TPU reticulada donde los enlaces de reticulación son puentes de siloxano que se pueden formar mediante la hidrólisis y posterior condensación de los grupos alcoxisilano. Cualquiera de las mezclas de reacción de TPU y/o las composiciones de TPU se pueden usar y/o modificar mediante este proceso.

La invención incluye las composiciones de TPU injertadas con vinil alcoxisilano que se han descrito anteriormente, las redes de TPU reticuladas con siloxano formadas a partir de tales composiciones, y el proceso de preparación de las mismas. La invención incluye el proceso de preparación de composiciones de TPU injertadas con vinil alcoxisilano así como el proceso de reticulación de tales composiciones a través de la hidrólisis de los grupos vinil alcoxisilano, que da como resultado la red de TPU reticulada que se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, el polioliol que se usa para preparar estos TPU injertados con vinil alcoxisilano tiene un peso molecular de 1000 a 2000. En algunas realizaciones, estos TPU injertados con vinil alcoxisilano son TPU de poliéter.

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de TPU que tienen tensión superficial reducida, que se cree que proporciona una mejora de la compatibilidad de la composición de TPU con otros polímeros, en particular poliolefinas. De ese modo, las composiciones de TPU descritas proporcionan mezclas mejoradas con otros polímeros, en particular polímeros no polares que incluyen poliolefinas, debido a este aumento de compatibilidad, dando como resultado una mejora de las características físicas de procesamiento y las propiedades físicas de tales mezclas.

En algunas realizaciones, los polímeros que se usan en estas mezclas son poliolefinas, por ejemplo, polipropileno, polietileno, copolímeros de propileno y etileno, o las combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, las mezclas tienen una proporción en peso de 1:99 a 99:1, o de 1:9 a 9:1, o de 2:1 a 1:2, o incluso aproximadamente 1:1 partes de las composiciones de TPU modificadas con respecto a las partes de polímero, por ejemplo poliolefina.

De ese modo, la invención proporciona un método de reducción de la tensión superficial de una composición de TPU, incluyendo dicho método la etapa de: (I) añadir el componente terminador de cadena descrito a la mezcla de reacción de TPU. El TPU resultante tiene una tensión superficial menor que la de un TPU correspondiente preparado sin el componente terminador de cadena. En algunas realizaciones, la mezcla de reacción de TPU incluye un componente de poliisocianato que incluye un diisocianato, un componente prolongador de cadena que incluye un dioliol, un componente de polioliol que incluye un poliéter polioliol.

La invención también incluye las mezclas mejoradas preparadas usando las composiciones de TPU descritas y uno o más de otros polímeros, en algunas realizaciones una o más poliolefinas. La invención también incluye las mezclas mejoradas preparadas usando las composiciones de TPU descritas y uno o más de otros polímeros, en algunas realizaciones una o más poliolefinas. La invención también incluye artículos preparados a partir de las

composiciones de TPU descritas. Estos artículos incluyen películas, láminas, tejidos no tejidos, y diversos otros artículos, donde el artículo se preparaba partir de las composiciones de TPU descritas, e incluso cuando el artículo se prepara a partir de las mezclas descritas. En algunas realizaciones, las composiciones de TPU con tensión superficial reducida se preparan a partir de un diisocianato, un poliéter polioliol, un prolongador de cadena diol, junto con el terminador de cadena cristalina de cadena corta.

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de TPU que se pueden reticular con facilidad sin una etapa adicional de injerto, o alguna otra modificación similar. Tal mejora permitiría que se formen redes de TPU reticuladas de forma más fácil y barata, ya que se requieren algunas otras etapas (la adición de un reticulador, el injerto de un grupo reticulable sobre el TPU, etc.) para proporcionar la red de TPU reticulada.

Para que sea posible tal reticulación, el componente prolongador de cadena que se usa para preparar el TPU debe tener algunos materiales prolongadores de cadena que contengan uno o más dobles enlaces carbono-carbono. En algunas realizaciones, estos prolongadores de cadena son prolongadores de cadena de glicol que contienen dobles enlaces carbono-carbono, y se usan generalmente en combinación con uno o más prolongadores de cadena de glicol saturado. El prolongador de cadena de glicol que se usa en la preparación del poliuretano termoplástico de la presente invención será una combinación de un prolongador de cadena de glicol saturado y un prolongador de cadena de glicol que contiene dobles enlaces carbono-carbono (prolongador de cadena de glicol insaturado). El prolongador de cadena de glicol insaturado representará por lo general de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 25 por ciento en peso y el prolongador de cadena de glicol saturado representará de aproximadamente un 75 a aproximadamente un 98 por ciento en peso del prolongador de cadena total utilizado. El prolongador de cadena de glicol insaturado puede representar de un 5 a un 50, o de un 8 a un 50 por ciento en peso del prolongador de cadena total utilizado. El glicol insaturado representará normalmente de aproximadamente un 0,8 a aproximadamente un 10, o de un 1 a un 4, o de un 1,5 a un 3 por ciento en peso del peso total del TPU (peso total del compuesto intermedio, poliisocianato, prolongador de cadena de glicol saturado, y prolongador de cadena de glicol insaturado, terminado en hidroxilo). El prolongador de cadena saturado que se puede usar en la síntesis de los TPU de la presente invención incluye dioles o glicoles orgánicos que tienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, tales como alcanodiolos, incluyendo cualquiera de los materiales que se han descrito anteriormente. También se pueden utilizar mezclas de los prolongadores de cadena que se han indicado anteriormente. Tales materiales y su uso en TPU más convencional se describen con detalle en el documento de publicación de solicitud de patente de Estados Unidos con número 2011/0186329.

De ese modo, la invención proporciona un método de preparación de una composición de TPU reticulable mediante irradiación de UV, haces de electrones o rayos gamma, incluyendo dicho método la etapa de: (I) añadir el componente terminador de cadena descrito, y opcionalmente un fotoiniciador, a una mezcla de reacción de TPU. Esto da como resultado un TPU que es reticulable mediante irradiación de UV (cuando esté presente el fotoiniciador), haces de electrones o rayos gamma. La invención también proporciona el método de reticulación de la composición de TPU reticulable y la red de TPU reticulada resultante.

El fotoiniciador es necesario para la reticulación mediante UV pero es opcional para la reticulación mediante haces de electrones y/o rayos gamma. Cualquiera de las mezclas de reacción de TPU y/o las composiciones de TPU se puede usar y/o modificar mediante este proceso.

En algunas realizaciones, la composición de TPU reticulable y/o la red de TPU reticulada se preparan a partir de un diisocianato, un policarbonato y/o poliéter polioliol, y un prolongador de cadena de diol, junto con el terminador de cadena cristalina de cadena corta.

La invención se comprenderá mejor por referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

La invención se ilustrará además mediante los siguientes ejemplos, cuyos conjuntos exponen realizaciones particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, no se pretende que la limiten.

Conjunto A de ejemplos

Se prepara un conjunto de ejemplos para demostrar las composiciones de TPU no adherentes ultrablandas de la invención. Los ejemplos de este conjunto son composiciones de TPU exentas de plastificante.

Las composiciones de TPU de poliéter de los Ejemplos A-1 y A-2 se preparan cada una en un proceso discontinuo a escala de laboratorio por combinación de la totalidad de sus componentes respectivos en un vaso de reacción que se calienta a continuación a 120 °C y se hace reaccionar durante aproximadamente 3 minutos. A continuación, el material resultante se envejece durante 3 horas a 105 °C. A continuación, cada muestra se somete a ensayo para evaluar sus propiedades físicas. El Ejemplo A-1 se analiza también por RMN 2D-TOCSY (espectroscopia de correlación total) para confirmar la conexión entre el extremo de cadena cristalino y la cadena principal de TPU. Es

decir, los extremos de cadena cristalinos están unidos covalentemente a la red de polímero en el TPU del Ejemplo A-2.

5 Las formulaciones y los resultados de los ensayos para los ejemplos se resumen en la siguiente Tabla, donde los valores de la formulación son porcentajes en peso.

Tabla 1 - Ejemplos a escala de laboratorio

	Ejemplo A-1 <i>Comp.</i>	Ejemplo A-2 <i>de la Invención</i>
MDI	20,9	20,4
PTMEG de Mn 1000	78,5	76,6
UNILIN™ 700 (C63) (cristalino)	0,0	3,0
Butil Carbitol ¹ (no cristalino)	0,6	0,0
Terminador de cadena a equivalentes OH	2,11	2,11
Mw (kDa) mediante GPC ²	260	328
Mn (kDa) mediante GPC ²	94	112
Resistencia a la tracción (MPa) ³	0,19	23
Elongación (%) ³	2076	714
Dureza Shore A ⁴	34	64
Temp. de transición vítrea, Tg (°C) ⁵	-48,5	-48,1
Temp. de fusión, Tm (°C) ⁵	Ninguna	89,1
Temp. de cristalización, Tc (°C) ⁵	Ninguna	71,6
<p>1 - <i>Butil carbitol, (2-(2-butoxi)etanol), es un terminador de cadena no cristalino disponible en DOW.</i></p> <p>2 - <i>Los pesos moleculares por GPC se determinan frente a patrones de poliestireno y se llevan a cabo en THF.</i></p> <p>3 - <i>La resistencia a la tracción y la elongación se miden usando la norma ASTM D412 usando placas moldeadas por compresión.</i></p> <p>4 - <i>Los valores de dureza se miden usando la norma ASTM D2240.</i></p> <p>5 - <i>Tg, Tm, y Tc se miden usando DSC modulada (método la norma ASTM D3418). Tg y Tm se obtienen a partir del segundo calentamiento y Tc se obtiene a partir de las curvas de enfriamiento.</i></p>		

10 En ambas formulaciones, no se usó ningún prolongador de cadena y se usaron los terminadores de cadena con los mismos valores de equivalente de hidroxilo (2,11). El Ejemplo A-2 es un polímero no adherente de alta resistencia con una baja temperatura de fusión y una baja temperatura de cristalización, indicando todo un TPU útil con buenas características de procesamiento. Mientras tanto, el Ejemplo A-1 es extremadamente adherente sin la suficiente resistencia mecánica y que no tuvo una temperatura de fusión o una temperatura de cristalización medible, propiedades que indican que el Ejemplo A-1 sería muy difícil de preparar y no se podría procesar adicionalmente a escala comercial. Estos ejemplos a escala de laboratorio muestran que las composiciones de TPU de la invención (Ejemplo A-2) proporcionan un TPU con una combinación deseable de propiedades mientras que evitan los problemas que se observan en composiciones de TPU comparables no preparadas de acuerdo con la invención (Ejemplo A-1).

20 Los Ejemplos A-3, A-4 y A-5 son composiciones de TPU de poliéster preparadas cada una en una extrusora en condiciones a escala de investigación donde cada componente se alimenta a la extrusora como una corriente separada, excepto en que los aditivos adicionales se mezclan previamente con el componente de polioliol y se cargan a la extrusora con el polioliol. Las formulaciones y los resultados del ensayo para los ejemplos se resumen en la siguiente tabla, donde todos los valores de las formulaciones son porcentajes en peso.

25

Tabla 2 - Ejemplos de extrusora continua

	Ejemplo A-3 <i>de la Invención</i>	Ejemplo A-4 <i>de la Invención</i>	Ejemplo A-5 <i>Comp.</i>
MDI	20,1	20,2	19,9
BDO-adipato de Mn 1000	78,1	76,1	79,4
UNILIN™ 350 (C63) (cristalino)	1,0	3,0	
UNILIN™ 700 (C63) (cristalino)			

Aditivos adicionales ¹	0,7	0,7	0,7
Mw (kDa) mediante GPC ²	159	117	No sometido a ensayo
Mn (kDa) mediante GPC ²	63	43	No sometido a ensayo
Resistencia a la tracción (MPa) ³	9,0	11,0	No sometido a ensayo
Elongación (%) ³	845	1010	No sometido a ensayo
Dureza Shore A ⁴	51	54	No sometido a ensayo
Temp. de transición vítrea, Tg (°C) ⁵	-30,1	-29,6	No sometido a ensayo
Temp. de fusión, Tm (°C) ⁵	66,5	61,9	No sometido a ensayo
Temp. de cristalización, Tc (°C) ⁵	70	71	No sometido a ensayo
<p>1 - Se usó el mismo paquete de aditivos adicionales en cada ejemplo. 2 - Los pesos moleculares por GPC se determinan frente a patrones de poliestireno y se llevan a cabo en THF. 3 - La resistencia a la tracción y la elongación se miden usando la norma ASTM D412 usando placas moldeadas por compresión. 4 - Los valores de dureza se miden usando la norma ASTM D2240. 5 - Tg, Tm, y Tc se miden usando DSC modulada (método la norma ASTM D3418). Tg y Tm se obtienen a partir del segundo calentamiento y Tc se obtiene a partir de las curvas de enfriamiento.</p>			

Los Ejemplos A-3 y A-4 son materiales de TPU no adherentes, moldeables y blandos sin ningún problema de procesamiento. Ambos se procesaron bien en la extrusora a escala de investigación y las muestras de los materiales de TPU completados se pudieron recoger y someter a ensayo. Ambos ejemplos mostraron buenas propiedades físicas con temperaturas de fusión y temperaturas de cristalización bajas, indicando todo un TPU útil con buenas características de procesamiento. Por el contrario, el Ejemplo A-5 no fue procesable debido a la falta de resistencia mecánica y a la extrema adherencia del material de TPU en el interior del equipo. Debido a estas dificultades, no se pudo recoger ninguna muestra para someter a ensayo y el TPU demostró ser básicamente no procesable.

10 Conjunto B de ejemplos

Se prepara un conjunto de ejemplos para demostrar la procesabilidad mejorada de las composiciones de TPU de la invención. Los ejemplos de este conjunto son composiciones de TPU exentas de plastificante.

15 Los Ejemplos B-1, B-2, B-3, y B-4 son composiciones de TPU de policarbonato preparadas cada una en una extrusora continua a escala de investigación donde cada componente se alimenta a la extrusora como una corriente separada, excepto en que los aditivos adicionales se mezclan previamente con el componente de polioliol y se cargan a la extrusora con el polioliol. Las formulaciones y los resultados de los ensayos para los ejemplos se resumen en la siguiente tabla, donde los valores de las formulaciones son porcentajes en peso.

20

Tabla 3

	Ejemplo B-1 Comp.	Ejemplo B-2 de la Invención	Ejemplo B-3 de la Invención	Ejemplo B-4 de la Invención
MDI	28,4	28,8	28,8	29,1
Policarbonato diol	61,2	58,3	56,3	54,4
BDO	7,5	7,5	7,5	7,5
UNILIN™ 700 (C63) (cristalino)	0,0	3,0	5,0	7,0
Aditivos adicionales ¹	2,9	2,5	2,4	2,0
Temp. de transición vítrea, Tg (°C) ²	1,8	2,4	2,5	0,7
Temp. de fusión, Tm (°C) ²	137	119/155	118/158	118/160
Temp. de cristalización, Tc (°C) ²	Ninguna	71/101	71/103	70/105
¿Se puede procesar fácilmente en una lámina?	No	Sí	Sí	Sí
<p>1 - Se usó el mismo paquete de aditivos adicionales en cada ejemplo. 2 - Tg, Tm, y Tc se miden usando DSC modulada (método la norma ASTM D3418). Tg y Tm se obtienen a partir del segundo calentamiento y Tc se obtiene a partir de las curvas de enfriamiento.</p>				

El Ejemplo B-1 es TPU de policarbonato completamente amorfo (ningún punto de cristalización) con un alto grado de mezcla de fase y tiempos de solidificación más prolongados dando como resultado problemas de procesamiento significativos tales como adherencia cuando este material se extruye en una lámina o tubería. De ese modo, el Ejemplo B-1 sería muy difícil de procesar en artículos acabados (a través de extrusión, moldeo, etc.). Los Ejemplos B-2, B-3, y B-4 son TPU de policarbonato que se preparan de acuerdo con la invención y se muestra que tienen transiciones T_c definidas. No se observa ningún problema de adherencia cuando las formulaciones de los Ejemplos B-2, B-3, y B-4 se excluyen en una lámina. De ese modo, los ejemplos de la invención demostraron buenas características de procesamiento (incluyendo procesamiento en extrusoras reactivas continuas) así como buenas propiedades para el procesamiento adicional en artículos acabados (a través de extrusión, moldeo, etc.).

Conjunto C de ejemplos

Se prepara un conjunto de ejemplos para demostrar las propiedades de reticulación de las composiciones de TPU de la invención. Los ejemplos de este conjunto son composiciones de TPU exentas de plastificante.

Las composiciones de TPU de poliéter de los Ejemplos C-1 y C-2 se preparan cada una en un proceso discontinuo a escala de laboratorio por combinación de la totalidad de sus componentes respectivos en un vaso de reacción que a continuación se calienta a 120 °C y se hace reaccionar durante aproximadamente 3 minutos. El material resultante se envejece a continuación durante 3 horas a 105 °C. Cada muestra se expone a continuación a irradiación UV y se somete a ensayo para determinar el nivel de reticulación que se ha producido. Este ensayo implica la preparación de una placa moldeada por compresión con un espesor de 3-5 mil (0,0762-0,127 mm) a partir de la composición de TPU de cada ejemplo. Estas placas se curan a continuación con luz UV usando una lámpara H UV que cubre las longitud de ondas tanto de UVC como de UVB con una intensidad de $\sim 0,56 \text{ W/cm}^2$ y una densidad de irradiación media de $0,9 \text{ J/cm}^2$. Las muestras curadas se sitúan a continuación en THF caliente durante 30 minutos. Las muestras no reticuladas se disolverán por completo en menos de 5 min. Una muestra que no se disuelve en el THF indica la formación de al menos una red parcialmente reticulada. Las formulaciones y los resultados de los ensayos para los ejemplos se resumen en la siguiente tabla, donde todos los valores de las formulaciones son porcentajes en peso.

Tabla 4

	Ejemplo C-1 <i>de la Invención</i>	Ejemplo C-2 <i>de la Invención</i>
MDI	25,1	24,9
PTMEG de Mn 1000	63,4	63,4
UNILIN™ 350 (C63) (cristalino)	7,0	0,0
UNILIN™ 700 (C63) (cristalino)	0,0	7,0
BDO	2,6	2,8
IRGACURE™ 651 ¹	2,0	2,0
¿Se disolvió la muestra en THF?	No	No
<i>1 - IRGACURE™ 651 es un fotoiniciador disponible en Ciba.</i>		

Conjunto D de ejemplos

Se prepara un conjunto de ejemplos para demostrar la compatibilidad mejorada de las composiciones de TPU de la invención proporcionada cuando se mezcla con otros polímeros.

Las composiciones de TPU de poliéter de los Ejemplos D-1 y D-2 se preparan cada una en una extrusora continua a escala de laboratorio donde cada componente se alimenta a la extrusora como una corriente separada, excepto en que los aditivos adicionales se mezclan previamente con el componente de poliol y se cargan a la extrusora con el poliol. Las formulaciones y los resultados de los ensayos para los ejemplos se resumen en la siguiente tabla, donde todos los valores de las formulaciones son porcentajes en peso.

Las formulaciones para los ejemplos se resumen en la siguiente tabla, donde todos los valores de las formulaciones son porcentajes en peso.

Tabla 5

	Ejemplo D-1	Ejemplo D-2
MDI	27,8	28,3
PTMEG de Mn 1000	65,3	65,3
UNILIN™ 700 (C63) (cristalino)	3,0	3,0
BDO	4,0	4,0
Estequiometría (%)	100,1	102,0
Índice de flujo en estado fundido (g/10 min) ¹	381	120
<i>1 - El índice de flujo en estado fundido se mide a 190 °C usando una carga de 8700 gramos.</i>		

La estequiometría se controla mediante el cambio del caudal de MDI. La estequiometría se cambia para modificar el Mw del polímero final.

5 Los Ejemplos D-3, D-4, y D-5 son mezclas preparadas a partir de los Ejemplos D-1 y D-2. Las mezclas se preparan usando una extrusora Brabender pequeña a escala de laboratorio con 3 zonas de mezcla y una boquilla. Se usó el siguiente perfil de temperatura en la extrusora Brabender: 190 °C - 200 °C - 210 °C - 250 °C (boquilla).

10 Las formulaciones para los ejemplos se resumen en la siguiente tabla, donde todos los valores de las formulaciones son porcentajes en peso.

Tabla 6

	Ejemplo D-3 <i>Comp.</i>	Ejemplo D-4 <i>de la Invención</i>	Ejemplo D-5 <i>de la Invención</i>
LDPE ¹	50	40	40
Poliéter TPU ²	50	50	50
D-1	0	10	0
D-2	0	0	10
Resistencia a la tracción (MPa) ³	7	12	8
Elongación (%) ³	31	484	203
<i>1 - LDPE es un polímero de polietileno de baja densidad disponible en el mercado. 2 - El TPU de poliéter es un TPU de MDI-PTMEG-BDO disponible en el mercado. 3 - La resistencia a la tracción y la elongación se miden usando la norma ASTM D412 usando placas moldeadas por compresión.</i>			

15 No se observó ninguna transferencia de esfuerzo para el Ejemplo D-3, que da valores muy pobres para la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación, lo que sugiere ninguna compatibilidad entre las fases de LDPE y TPU. Cuando las composiciones de TPU de la invención se añaden en una pequeña cantidad, actuando como un compatibilizador de mezcla, se observan mejoras significativas en la transferencia de esfuerzo entre las fases de LDPE y TPU de las mezclas.

20 Excepto cuando se indique de otro modo, todas las cantidades numéricas de la memoria descriptiva que especifican cantidades o proporciones de materiales se basan en el peso. A menos que se indique de otro modo, cada compuesto o composición química al que se hace referencia en el presente documento se debería interpretar que es un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, productos secundarios, derivados, y otros materiales similares que se entiende normalmente que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusive de cualquier cantidad de disolvente o aceite diluyente, que pueda estar presente de forma habitual en el material comercial, a menos que se indique de otro modo. Se ha de entender que la cantidad superior e inferior, los intervalos, y los límites de las proporciones que se exponen en el presente documento se pueden combinar independientemente. De forma similar, los intervalos y las cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar conjuntamente con los intervalos o las cantidades para cualquiera de los demás elementos. Como se usa en el presente documento, la expresión "que consiste básicamente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente las características básicas y nuevas de la composición en consideración. La totalidad de la realizaciones de la invención que se describen en el presente documento se contemplan y se pueden leer tanto desde un punto de vista abierto e inclusive (es decir, usando un lenguaje de tipo "que comprende") como desde un punto de vista cerrado y exclusive (es decir, usando un lenguaje de tipo "que consiste en").

REIVINDICACIONES

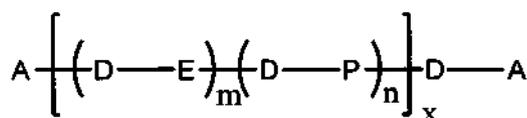
1. Composición de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de (i) un componente de poliisocianato, (ii) al menos un componente prolongador de cadena y un componente de polioliol, y (iii) un componente terminador de cadena;

5 donde el componente terminador de cadena comprende una poliolefina cristalina de cadena corta que contiene de 24 a 70 átomos de carbono y un grupo funcional reactivo frente a NCO individual capaz de terminar la cadena de un poliuretano termoplástico que resulta de la reacción de los componentes (i) y (ii);

10 donde la poliolefina cristalina de cadena corta se selecciona entre una o más polialfaolefinas terminadas en alfa-hidroxi o las versiones etoxiladas de las mismas; y

donde la polialfaolefina comprende un polietileno, un polipropileno, un copolímero de poli(etileno-co-alfaolefina), un copolímero de poli(propileno-co-alfaolefina), o cualquier combinación de los mismos.

2. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde el poliuretano termoplástico está representado por la siguiente estructura:



20 donde cada A es un grupo terminal obtenido a partir del compuesto cristalino de cadena corta monofuncional; cada D es un grupo obtenido a partir del componente de poliisocianato; cada E se obtiene a partir del componente prolongador de cadena; cada P se obtiene a partir del componente de polioliol; cada m es un número entero de 0 a 15; cada n es un número entero de 0 a 20; y x es un número entero de 1 a 50; con la condición de que al menos uno de m y n es mayor que 0.

25 3. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 o 2, donde el componente de poliisocianato comprende un diisocianato;

donde el componente prolongador de cadena, cuando está presente, comprende un diol, una diamina, o una combinación de los mismos; y

30 donde el componente de polioliol, cuando está presente, comprende un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, un policarbonato polioliol, un polisiloxano polioliol, o una combinación de los mismos, o

donde el componente de poliisocianato comprende MDI, H12MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, NDI o una combinación de los mismos;

35 donde el componente prolongador de cadena, cuando está presente, comprende etilenglicol, butanodiol, hexametildiol, pentanodiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametildiamina, o una combinación de los mismos;

donde el componente de polioliol, cuando está presente, comprende un poli(etilenglicol), poli(tetrametilenglicol), poli(óxido de trimetileno), poli(propilenglicol) terminado en los extremos con óxido de etileno, poli(adipato de butileno), poli(adipato de etileno), poli(adipato de hexametileno), poli(adipato de tetrametileno-co-hexametileno), poli(adipato de 3-metil-1,5-pentametileno), policaprolactonodiol, poli(carbonato de hexametileno)glicol, poli(carbonato de pentametileno)glicol, poli(carbonato de trimetileno)glicol, poliéster polioles basados en ácidos grasos diméricos, polioles basados en aceites vegetales, polidimetilsiloxano polioliol, o cualquier combinación de los mismos.

4. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la composición de poliuretano termoplástico está exenta de plastificante.

45 5. La composición de poliuretano termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente de poliisocianato comprende un diisocianato;

donde el componente prolongador de cadena, cuando está presente, comprende un diol; y

50 donde el componente de polioliol, cuando está presente, comprende un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, o una combinación de los mismos.

6. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 5, donde el componente de polioliol constituye al menos un 75 por ciento en peso de la mezcla de reacción de poliuretano termoplástico.

55 7. La composición de poliuretano termoplástico de las reivindicaciones 1 a 6, donde el grupo terminal cristalino de cadena corta monofuncional del poliuretano termoplástico resultante se injerta con un resto vinil alcóxisilano en presencia de un peróxido.

60 8. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 7, donde el poliuretano termoplástico se reticula mediante la formación de reticulaciones de siloxano después de la hidrólisis y posterior condensación de los grupos alcóxisilano;

dando como resultado una red reticulada de poliuretano termoplástico con grupos terminales cristalinos donde los grupos terminales cristalinos contienen un grupo alcoxilano reticulable.

- 5 9. La composición de poliuretano termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el componente de poliisocianato comprende un diisocianato; donde el componente prolongador de cadena comprende un diol; y donde el componente de poliol comprende un poliéter poliol.
- 10 10. Mezcla que comprende la composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 9, y una poliolefina.
11. Artículo que comprende una película, una lámina, o un tejido no tejido, donde dicho artículo se prepara a partir de una composición que comprende la mezcla de la reivindicación 10.
- 15 12. Proceso de preparación de la composición de poliuretano termoplástico que se define en la reivindicación 1, comprendiendo el proceso las etapas de: (I) hacer reaccionar (i) un componente de poliisocianato, (ii) al menos uno de un componente prolongador de cadena y un componente de poliol, y (iii) un componente terminador de cadena; donde el componente terminador de cadena comprende una poliolefina cristalina de cadena corta que contiene de 24 a 70 átomos de carbono y un grupo funcional reactivo frente a NCO individual capaz de terminar la cadena de un poliuretano termoplástico que resulta de la reacción de los componentes (i) y (ii);
- 20 donde la poliolefina cristalina de cadena corta se selecciona entre una o más polialfaolefinas terminadas en alfa-hidroxi o las versiones etoxiladas de las mismas; y donde la polialfaolefina comprende un polietileno, un polipropileno, un copolímero de poli(etileno-co-alfaolefina), un copolímero de poli(propileno-co-alfaolefina), o cualquier combinación de los mismos.
- 25 13. El proceso de la reivindicación 12 que comprende además la etapa de hacer reaccionar el poliuretano termoplástico resultante con grupos terminales cristalinos con un resto vinil alcoxilano reticulable en presencia de un peróxido; dando como resultado un poliuretano termoplástico con grupos terminales cristalinos donde los grupos terminales cristalinos contienen un grupo vinil alcoxilano reticulable.