

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 422**

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2009 PCT/US2009/044589**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009 WO09143198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2009 E 09751426 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2294105**

54 Título: **Materiales compuestos de TPU reforzados con fibras**

30 Prioridad:

23.05.2008 US 55701 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BLAYNE, JEROME, J.;
ONDER, KEMAL;
PARNELL, SHANE, R. y
YOUNG, KIMBERLY, L.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 678 422 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

Materiales compuestos de TPU reforzados con fibras**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un artículo de material compuesto de poliuretano termoplástico (TPU) rígido reforzado con fibras. Los materiales compuestos de poliuretano termoplástico reforzados con fibras se fabrican mediante un procedimiento de pultrusión en el que se arrastran haces de fibras de una masa fundida de TPU. La masa fundida de TPU contiene un TPU rígido y una mezcla maestra "masterbatch" de catalizador. La mezcla maestra de catalizador se prepara a partir de un polímero de TPU que contiene un catalizador capaz de despolimerizar TPU a temperaturas de procesamiento en estado fundido y de volver a polimerizar el TPU a medida que se enfría la masa fundida.

15 Antecedentes de la invención

Los polímeros de poliuretano termoplástico (TPU) se preparan normalmente haciendo reaccionar un poliisocianato con un intermedio terminado en hidroxilo (conocido como polioliol) y un extendedor de cadena de diol de cadena corta. El intermedio terminado en hidroxilo (polioliol) forma el segmento blando del polímero, mientras que el poliisocianato y el extendedor de cadena forman el segmento duro del polímero. La dureza del polímero de TPU se puede controlar mediante la cantidad de segmentos duros y blandos en un TPU concreto.

La Patente de Estados Unidos Núm. 4.376.834 describe un TPU rígido que se fabrica utilizando pequeñas cantidades, y preferiblemente sin polioliol. El TPU rígido se fabrica haciendo reaccionar un poliisocianato con un extendedor de cadena de diol de cadena corta. Los TPU rígidos de este tipo a menudo se denominan resinas modificadas y se pueden utilizar en aplicaciones estructurales, tales como piezas de automóviles y similares.

Los TPU rígidos de la Patente de Estados Unidos Núm. 4.376.834 también han encontrado uso en materiales compuestos con fibras. El método normal para producir tales compuestos es mediante un procedimiento conocido como pultrusión. En el procedimiento de pultrusión, las fibras se arrastran desde un polímero fundido para recubrir las fibras con el polímero. Es deseable que el polímero fundido tenga la menor viscosidad posible para mejorar la "humectación" de las fibras por el polímero. Una buena humectación del polímero mejora las propiedades del compuesto.

La viscosidad del polímero fundido se puede reducir aumentando la temperatura del polímero fundido. Los polímeros de TPU tienden a despolimerizarse cuando se calientan a las temperaturas necesarias para reducir su viscosidad lo suficiente como para lograr una buena humectación de las fibras en un procedimiento de pultrusión. Cuando un TPU ha estado sujeto a la despolimerización, tendrá propiedades físicas reducidas, tales como el módulo, la resistencia al impacto y el peso molecular.

Se ha sugerido que este problema puede resolverse agregando un catalizador de TPU a los reactivos de TPU cuando se hace primero el TPU. El catalizador aceleraría la despolimerización en la masa fundida, reduciendo así la viscosidad de la masa fundida, pero estaría disponible para volver a polimerizar el TPU a medida que la masa fundida se enfría.

En los procedimientos, tales como el procedimiento de polimerización de una sola etapa para preparar TPU altamente rígido, la adición del catalizador al procedimiento de polimerización puede crear otros problemas. Para el TPU altamente rígido preparado por reacción de un poliisocianato con un diol de cadena corta, la reacción es muy exotérmica y es difícil eliminar el exceso de calor en el procedimiento de una sola etapa. La adición de catalizador a este procedimiento aumenta la velocidad de reacción y hace que el problema sea más pronunciado.

Sería beneficioso tener un método para añadir un catalizador de TPU a un TPU altamente rígido ya preparado, de modo que el catalizador estuviera disponible en un procesamiento posterior para despolimerizar y volver a polimerizar el TPU de una manera rápida.

El documento WO 01/02470 describe un material compuesto termoplástico despolimerizable y repolimerizable reforzado con fibras que está recubierto en una resina termoplástica despolimerizable y repolimerizable. El procedimiento para preparar un material compuesto de poliuretano termoplástico rígido reforzado con fibras comprende las etapas de arrastrar un haz de fibras continuamente a través de una masa fundida obtenida calentando un poliuretano termoplástico rígido que contiene un catalizador hidrolíticamente y térmicamente estable a una temperatura suficiente para despolimerizar el poliuretano termoplástico, impregnando el haz de fibras arrastradas con el poliuretano termoplástico despolimerizado para formar una masa fundida de material compuesto, conformando la masa fundida de material compuesto en un artículo, y a continuación envolviendo el artículo con una resina termoplástica.

El documento US 4.129.611 describe mezclas de dos materiales termoplásticos de poliuretano. El dilaurato de dibutilestaño se utiliza para preparar poliuretano termoplástico.

5 Compendio de la invención

La presente invención se refiere a

10 1. Un procedimiento para preparar un artículo de material compuesto de poliuretano termoplástico rígido reforzado con fibras que comprende las etapas de:

(a) arrastrar un haz de fibras continuamente a través de una masa fundida obtenida calentando una mezcla de dos polímeros de poliuretano termoplásticos, comprendiendo dicha mezcla:

15 (i) un primer polímero de poliuretano termoplástico rígido, teniendo dicho primer poliuretano termoplástico rígido una dureza superior a 60 Shore D;

20 (ii) un segundo polímero de poliuretano termoplástico, teniendo dicho segundo poliuretano termoplástico una dureza inferior a 98 Shore A, en donde dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico comprende al menos un catalizador hidrolíticamente y térmicamente estable, en donde dicho catalizador es capaz de despolimerizar dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido, en donde dicho catalizador se selecciona entre dilaurilmercapturo de dibutilestaño, dilaurilmercapturo de dibutilestaño y dilaurilmercapturo de dioctilestaño;

25 (b) calentar dicha masa fundida a una temperatura suficiente para despolimerizar dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido;

(c) impregnar el haz de fibras arrastradas con dicha mezcla de dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido y dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico para formar una masa fundida compuesta; y

30 (d) enfriar dicha masa fundida de material compuesto para repolimerizar dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido.

2. El procedimiento de la realización 1, en donde dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido es poliuretano termoplástico que tiene una dureza superior a 80 Shore D.

35 3. El procedimiento de la realización 1, en donde el segundo poliuretano termoplástico tiene una dureza inferior a 90 Shore A.

4. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido se prepara a partir de la reacción de al menos un poliisocianato y al menos un extendedor de cadena de glicol.

5. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico comprende al menos un plastificante.

40 6. El procedimiento de la realización 1, en donde dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido está presente a un nivel de 85,0 a 99,8 por ciento en peso del peso total de dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido y dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico.

45 7. El procedimiento de la realización 1, en donde dicho catalizador está presente en dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico a un nivel de 0,1 a 10,0 por ciento en peso de dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico.

8. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde dicho compuesto tiene de 10 a 80 por ciento en peso de fibra.

50 9. El procedimiento de la realización 8, en donde dicha fibra se selecciona del grupo que consiste en fibra de vidrio y fibra de carbono; en donde dicho catalizador es dilaurilmercapturo de dimetilestaño; y en donde dicho material compuesto enfriado se corta a longitudes de 3,048 mm (0,12 pulgadas) a 2,54 cm (1,0 pulgadas).

55 La mezcla maestra de catalizador se prepara comenzando con un segundo polímero de TPU completamente formado e hinchando el catalizador en el polímero de TPU. El hinchamiento se puede mejorar utilizando un portador inerte combinado con el catalizador, tal como un plastificante. La mezcla maestra de catalizador está preferiblemente en forma de gránulos.

60 El método preferido para preparar la composición de TPU es mezclar la mezcla maestra de catalizador en forma de gránulos con el polímero de TPU rígido en forma de gránulos. La mezcla combinada se alimenta a continuación a un equipo de procesamiento de masa fundida, tal como una extrusora, o una máquina de moldeo por inyección donde la mezcla maestra de catalizador se mezcla completamente fundida con el TPU rígido.

La composición de TPU se puede utilizar para formar materiales compuestos reforzados con fibras largas o se puede cortar una hebra del compuesto en tramos para proporcionar gránulos de fibra larga que pueden moldearse posteriormente para proporcionar diversos artículos. La composición de TPU que contiene la mezcla maestra de

catalizador también se puede utilizar para conseguir propiedades mejoradas del TPU aumentando el peso molecular del TPU.

Descripción detallada de la realización preferida

Primer polímero de TPU rígido

El primer polímero de TPU rígido se prepara haciendo reaccionar un poliisocianato con un diol de cadena corta (es decir, extendedor de cadena), y opcionalmente hasta 15 por ciento en peso de poliol. Preferiblemente, el primer polímero rígido de TPU contiene menos de 5 por ciento en peso de poliol, y más preferiblemente están presentes en el primer polímero de TPU rígido cero polioles. El primer polímero rígido de TPU tiene una dureza de durómetro superior a 60 Shore D, preferiblemente superior a 80 Shore D, y más preferiblemente a 85 Shore D.

Los extendedores de cadena adecuados para fabricar el primer polímero rígido de TPU son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 12 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol di(hidroxietil)éter de hidroquinona, neopentilglicol, y similares, prefiriéndose 1,6-hexanodiol.

El poliisocianato adecuado para preparar el primer polímero de TPU rígido incluye diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-metilbis-(isocianato de fenilo) (MDI); diisocianato m-xileno (XDI), 1,4-diisocianato de fenileno, 1,5-diisocianato de naftaleno, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), 1,10-diisocianato de decano y 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano. El diisocianato más preferido es 4,4'-metilbis (isocianato de fenilo), es decir, MDI.

Preferiblemente, el primer polímero de TPU rígido se prepara haciendo reaccionar el poliisocianato anterior con el extendedor de cadena, sin que esté presente ningún poliol. Si se utilizan polioles, se deberían utilizar en pequeñas cantidades de menos de hasta 15 por ciento en peso, y más preferiblemente menos de 5 por ciento de los reactivos de TPU totales. Si se utilizan, los polioles, también conocidos como productos intermedios terminados en hidroxilo.

Los polioles que se pueden utilizar son cualquiera de los polioles normales utilizados en la fabricación de polímeros de TPU. Estos incluyen poliésteres terminados en hidroxilo, poliéteres terminados en hidroxilo y policarbonatos terminados en hidroxilo. Los intermedios terminados en hidroxilo adecuados se describen con más detalle a continuación en la descripción del segundo polímero de TPU que se utiliza en la mezcla maestra de catalizador.

El nivel de poliisocianato, preferiblemente diisocianato, utilizado es el peso equivalente de diisocianato con respecto al peso equivalente de componentes que contienen hidroxilo (es decir, intermedio terminado con hidroxilo, si se utiliza, y el extendedor de cadena de glicol). La razón en peso equivalente de poliisocianato con respecto a los componentes que contienen hidroxilo es de 0,95 a 1,10, y preferiblemente de 0,96 a 1,02, y más preferiblemente de 0,97 a 1,005.

Los reaccionantes para preparar el primer polímero rígido de TPU se hacen reaccionar entre sí preferiblemente en un procedimiento de polimerización de una sola etapa, como es bien conocido por los expertos en la técnica. El procedimiento de una sola etapa implica alimentar los reactivos a una extrusora de doble husillo calentada donde los reactivos se polimerizan y el polímero se forma en gránulos al salir de la extrusora.

Mezcla Maestra de Catalizador

El segundo ingrediente necesario en la composición de TPU es una mezcla maestra de catalizador. La mezcla maestra de catalizador comprende un segundo polímero de TPU y el catalizador que es capaz de despolimerizar el primer TPU rígido a la temperatura de procesamiento en estado fundido y de volver a polimerizar el primer TPU rígido a medida que se enfría la masa fundida.

El segundo polímero de TPU utilizado en la mezcla maestra de catalizador puede ser cualquier polímero de TPU convencional que sea conocido en la técnica y en la bibliografía. El polímero de TPU se prepara generalmente haciendo reaccionar un poliisocianato con un intermedio tal como un poliéster terminado en hidroxilo, un poliéter terminado en hidroxilo, un policarbonato terminado en hidroxilo o mezclas de los mismos, con uno o más extendedores de cadena, todos los cuales son bien conocidos por los expertos en la técnica.

El intermedio de poliéster terminado en hidroxilo es generalmente un poliéster lineal que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 500 a 10.000, deseablemente de 700 a 5.000, y preferiblemente de 700 a 4.000, un índice de acidez generalmente menor que 1,3 y preferiblemente menor que 0,8. El peso molecular se determina mediante el análisis de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular medio numérico. Los intermedios de poliéster se producen mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de

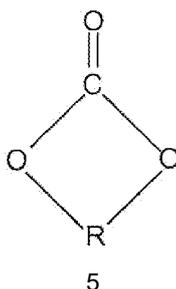
uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren relaciones molares generalmente superiores a más de un mol de glicol con respecto al ácido para obtener cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los intermedios de poliéster adecuados también incluyen diversas lactonas tales como la policaprolactona típicamente preparada a partir de, épsilon-caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden utilizar solos o en mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexanodicarboxílico y similares. También pueden utilizarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido adípico es el ácido preferido. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos, y tienen un total de 2 a 12 átomos de carbono, e 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 similares, 1,4-butanodiol es el glicol preferido.

Los intermedios de poliéter terminados en hidroxilo son poliéter polioles derivados de un diol o poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, preferiblemente un alquidol o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, típicamente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el poliéter con funcionalidad hidroxilo se puede producir haciendo reaccionar primero propilenglicol con óxido de propileno seguido de reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por lo tanto, son los preferidos. Los poliéter polioles comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno que reacciona con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno que reacciona con propilenglicol, poli(tetrametilglicol) que comprende agua que reacciona con tetrahidrofurano (PTMG). El politetrametilen éter glicol (PTMEG) es el intermedio de poliéter preferido. Los poliéter polioles incluyen adicionalmente aductos de poliamida de un óxido de alquileno 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. Los copoliéteres también se pueden utilizar en la presente invención. Los copoliéteres típicos 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 de bloques, y poly THF R, un copolímero al azar. Los diversos intermedios de poliéter generalmente tienen un peso molecular medio numérico (Mn), determinado mediante análisis de los grupos funcionales terminales que es un peso molecular medio, de 250 a 10.000, deseablemente de 500 a 5.000, y preferiblemente de 700 a 3.000.

La resina de poliuretano basada en policarbonato de esta invención se prepara haciendo reaccionar un diisocianato con una mezcla de un policarbonato terminado en hidroxilo y un extendedor de cadena. El policarbonato terminado en hidroxilo se puede preparar haciendo reaccionar un glicol con un carbonato.

La Patente de Estados Unidos Núm. 4.131.731 describe 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 preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y de 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-1,4, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, decanediol-1,10, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como ciclohexandiol-1,3, dimetilolciclohexano-1,4, ciclohexanodiol-1,4, dimetilolciclohexano-1,3, 1,4-endometileno-2-hidroxi-5-hidroximetilciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles utilizados en la reacción pueden ser un solo diol o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto final.

Los productos intermedios de policarbonato que están terminados en hidroxilo son generalmente los conocidos en la técnica y en la bibliografía. Los carbonatos adecuados se seleccionan entre carbonatos de alquileno compuestos por un anillo de 5 a 7 miembros que tiene la siguiente fórmula general:



donde R es un radical divalente saturado que contiene de 2 a 6 átomos de carbono lineales. Los carbonatos adecuados para su uso en la presente invención 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 este caso 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 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 otro lado, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Los ejemplos preferidos 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.

La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar un glicol con un carbonato, preferiblemente un carbonato de alquileno en el intervalo molar de 10:1 a 1:10, pero preferiblemente de 3:1 a 1:3 a una temperatura de 100°C a 300°C y a una presión en el intervalo de 0,1 a 300 mm de mercurio en presencia o ausencia de un catalizador de intercambio de éster, mientras se eliminan los glicoles de bajo punto de ebullición por destilación.

Más específicamente, los policarbonatos terminados en hidroxilo se preparan en dos etapas. En la primera etapa, se hace reaccionar un glicol con un carbonato de alquileno para formar un policarbonato terminado en hidroxilo de bajo peso molecular. El glicol de punto de ebullición más bajo se elimina mediante destilación de 100°C a 300°C, preferiblemente de 150°C a 250°C, bajo una presión reducida de 1330 a 3990 Pa (10 a 30 mmHg), preferiblemente de 6670 a 26700 Pa (50 a 200 mmHg). Se utiliza una columna de fraccionamiento para separar el glicol subproducto de la mezcla de reacción. El glicol subproducto se saca de la parte superior de la columna y el carbonato de alquileno que no ha reaccionado y el glicol reactivo se devuelven al recipiente de reacción como reflujo. Se puede utilizar una corriente de gas inerte o un disolvente inerte para facilitar la eliminación del glicol subproducto a medida que se forma. Cuando la cantidad de glicol subproducto obtenida indica que el grado de polimerización del policarbonato terminado en hidroxilo está en el intervalo de 2 a 10, la presión se reduce gradualmente de 13,3 a 1330 Pa (0,1 a 10 mm Hg) y el glicol y el carbonato de alquileno que no ha reaccionado se eliminan. Esto marca el comienzo de la segunda etapa de reacción durante la cual el policarbonato terminado en hidroxilo de bajo peso molecular se condensa destilando el glicol cuando se forma de 100°C a 300°C, preferiblemente de 150°C a 250°C y a una presión de 13,3 a 1330 Pa (0,1 a 10 mm Hg) hasta que se alcanza el peso molecular deseado del policarbonato terminado en hidroxilo. El peso molecular (Mn) de los policarbonatos terminados en hidroxilo puede variar de 500 a 10.000, pero en una realización preferida, estará en el intervalo de 500 a 2.500.

Los glicoles extendedores adecuados (es decir, extendedores de cadena) son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol di(hidroxietil)éter de hidroquinona, neopentilglicol, y similares, prefiriéndose 1,4-butanodiol.

El segundo polímero de TPU deseado utilizado en la mezcla maestra de catalizador se prepara generalmente a partir de los intermedios mencionados anteriormente tales como poliésteres, poliéter o policarbonato terminados en hidroxilo, preferiblemente poliéster, que se hace reaccionar adicionalmente con un poliisocianato, preferiblemente un diisocianato, junto con el extendedor de glicol deseablemente en un procedimiento denominado de una sola etapa o co-reacción simultánea de poliéster, policarbonato o intermedio de poliéter, diisocianato y extendedor de glicol para producir un polímero de TPU lineal de alto peso molecular. La preparación del macroglicol es generalmente bien conocida en la técnica y en la bibliografía y se puede utilizar cualquier método adecuado. El peso molecular medio ponderal (Mw) del polímero de TPU es generalmente de 50.000 a 500.000 Daltons, y preferiblemente de 80.000 a 250.000, medidos de acuerdo con la cromatografía de penetración en gel (GPC) contra patrones de poliestireno. La cantidad en peso equivalente de diisocianato con respecto a la cantidad en peso equivalente total de componentes que contienen hidroxilo, es decir poliéster, poliéter o policarbonato terminado en hidroxilo, y extendedor de cadena de glicol, es de 0,95 a 1,10, deseablemente de 0,96 a 1,02, y preferiblemente de 0,97 a 1,005. Los diisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos tales como: 4,4'-metileno-bis-(isocianato de fenilo) (MDI); diisocianato de m-xilileno (XDI), 1,4-diisocianato de fenileno, 1,5-diisocianato de naftaleno, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), 1,10-diisocianato de decano y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano. El diisocianato más preferido es 4,4'-metileno-bis(isocianato de fenilo), es decir, MDI.

El segundo polímero de TPU utilizado en el catalizador es un TPU más suave que el primer TPU rígido utilizado en la composición de TPU. El segundo polímero de TPU tiene una dureza inferior a 98 Shore A, preferiblemente inferior a 90 Shore A, y más preferiblemente inferior a 85 Shore A. Los TPU más blandos tienen la capacidad de absorber el

catalizador más fácilmente y, por lo tanto, son preferidos.

En la mezcla maestra de catalizador se utiliza al menos un catalizador. El catalizador utilizado es uno que es capaz de despolimerizar el primer TPU rígido a la temperatura de fusión y repolimerizar el primer TPU rígido a medida que el TPU se enfría a partir de la masa fundida. El catalizador también debería ser un catalizador hidrolíticamente y térmicamente estable. Los catalizadores adecuados son catalizadores de estaño que tienen dos grupos alquilo y dos grupos aniónicos unidos al estaño. De acuerdo con la invención, los catalizadores se seleccionan entre dilaurilmercapturo de dimetilestaño, dilaurilmercapturo de dibutilestaño y dilaurilmercapturo de dioctilestaño. El catalizador más preferido es el dilaurilmercapturo de dimetilestaño también conocido como bis- (dodeciltio)-dimetilestannano que está disponible comercialmente en Crompton Corporation como Fomrez® UL-22.

Para incorporar el catalizador al segundo TPU, se prefiere absorber el catalizador en el segundo TPU. Esta absorción se puede lograr mezclando el segundo TPU en forma de gránulos con el catalizador líquido y agitando la mezcla hasta que los gránulos de TPU estén secos al tacto. Esto se logra mejor utilizando un mezclador de cinta, pero se podrían utilizar otros métodos. Para ayudar a la absorción del catalizador en los segundos gránulos de TPU, se puede utilizar un transportador para acelerar la absorción del catalizador. Los portadores deseables concretos son materiales que se absorberán fácilmente en TPU, tales como plastificantes. Los plastificantes de tipo ftalato son los más preferidos. Se ha encontrado que el trimelitato de triisooctilo es un excelente portador.

El nivel de catalizador utilizado en la mezcla maestra de catalizador es de 0,1 a 10,0 por ciento en peso del segundo polímero de TPU, preferiblemente de 1,0 a 3,0 por ciento en peso. Si se utiliza un portador, tal como un plastificante, el nivel utilizado es preferiblemente de 0,05 a 5,0, y más preferiblemente de 0,5 a 1,5 por ciento en peso del segundo polímero de TPU.

El nivel de la mezcla maestra de catalizador utilizada en la composición de TPU es de 0,1 a 15,0, preferiblemente de 0,5 a 8,0, y más preferiblemente de 1,0 a 3,0 por ciento en peso basado en el peso total del primer TPU rígido y la mezcla maestra de catalizador.

La mezcla maestra de catalizador en forma de gránulos se mezcla con el primer TPU rígido en forma de gránulos y se agrega a una extrusora. Para fabricar materiales compuestos con fibras pultruidos, los haces de fibras se arrastran desde la masa fundida de la composición de TPU. Las fibras recubiertas con la composición de TPU se transportan a través de una matriz para formar el compuesto. Cuando se forma una hebra de material compuesto con fibras en el procedimiento de pultrusión, el material compuesto se puede utilizar en forma de hebra para diversas aplicaciones o se puede cortar en gránulos de fibra larga para usos de moldeo posteriores. Para gránulos de fibra larga, la hebra se corta en longitudes de 3,048 mm a 25,4 mm (0,12 a 1,0 pulgadas), preferiblemente de 6,35 mm a 19,05 mm (0,25 a 0,75 pulgadas).

Los tipos de fibra utilizados pueden ser fibras orgánicas o no orgánicas. Los ejemplos de fibras son vidrio, carbono, poliamida aromática, nailon, poliéster y similares. La fibra de vidrio es la fibra más preferida utilizada en el material compuesto. El nivel de fibra en el material compuesto es de 10,0 a 80,0, preferiblemente de 25,0 a 55,0 por ciento en peso del material compuesto.

La mezcla maestra de catalizador también se puede utilizar en TPU no reforzado con fibras para aumentar el peso molecular medio ponderal después del procesamiento en estado fundido sobre un polímero de TPU similar sin la mezcla maestra de catalizador.

Ejemplos

El ejemplo 1 se presenta para mostrar el uso de la mezcla maestra de catalizador junto con un TPU rígido en el procedimiento de pultrusión para preparar un compuesto de TPU reforzado con vidrio. El ejemplo 2 se presenta para demostrar el uso de la mezcla maestra de catalizador junto con un TPU rígido en una aplicación de procesamiento en estado fundido.

Ejemplo 1

Se preparó una mezcla maestra de catalizador utilizando un segundo polímero de TPU que tenía una dureza Shore A de 75 medida mediante durómetro. El segundo polímero de TPU se preparó haciendo reaccionar un poliéster polioliol de 2500 Mn con MDI y una mezcla de la misma molaridad de 1,4-butanodiol y 1,6- hexanodiol. El segundo polímero de TPU tenía un Mw de entre 300.000 y 400.000 Daltons.

El segundo polímero de TPU en forma de gránulos se mezcló con el catalizador (dilaurilmercapturo de dimetilestaño) y el plastificante trimelitato de triisooctilo como portador.

El catalizador se añadió al portador y esta mezcla se añadió al segundo polímero de TPU y se absorbió o hinchó en

ES 2 678 422 T3

el polímero de TPU utilizando un mezclador de cinta hasta que se absorbió el líquido, es decir, los gránulos de TPU estaban secos al tacto. La composición de la mezcla maestra de catalizador fue la siguiente:

Segundo polímero de TPU	-	97	porcentaje de peso
Catalizador	-	2	porcentaje de peso
Plastificante	-	1	porcentaje de peso
		100	

5 La mezcla maestra de catalizador anterior en forma de gránulos se combinó con gránulos del primer polímero de TPU rígido para crear una composición de TPU en la siguiente relación:

Primer polímero rígido de TPU	-	98	porcentaje de peso
Mezcla maestra de catalizador	-	2	porcentaje de peso
		100	

10 El primer polímero de TPU rígido utilizado tenía una dureza Shore D de 85 y se preparó haciendo reaccionar MDI con 1,6-hexanodiol.

15 La mezcla de gránulos (composición de TPU) se añadió a una extrusora y se fundió para formar una masa fundida de polímero que era parte de un procedimiento de pultrusión. La fibra de vidrio se recubrió con el polímero fundido para formar un compuesto de TPU/fibra de vidrio que tenía 50 por ciento en peso de fibra de vidrio.

20 La composición de TPU tenía una baja viscosidad en estado fundido y se obtuvo una excelente humectación de la fibra de vidrio, lo que indica que el primer polímero rígido de TPU experimentó despolimerización durante el procedimiento de fusión. Cuando el compuesto salió de la matriz del procedimiento de pultrusión, la masa fundida se enfrió y se produjo la repolimerización.

25 La hebra de material compuesto se cortó en tramos de 1,27 cm (0,5 pulgadas) para formar gránulos de fibra de vidrio larga. Los gránulos de fibra de vidrio larga se utilizaron posteriormente para moldear placas de prueba utilizando una máquina de moldeo por inyección.

Ejemplo 2

30 Se preparó una mezcla maestra de catalizador utilizando un segundo polímero de TPU que tenía una dureza Shore A de 75 medida mediante durómetro, como en el Ejemplo 1.

35 El segundo polímero de TPU en forma de gránulos se mezcló con catalizador y plastificante (portador) como en el Ejemplo 1.

El catalizador se añadió al portador y esta mezcla líquida se añadió al segundo polímero de TPU en un Rotavap, y la mezcla se absorbió en el segundo polímero de TPU durante un período de 2 horas a 97°C (mediante un baño de agua). Después de que el líquido se había absorbido completamente en el segundo polímero de TPU, los gránulos se eliminaron y almacenaron en una bolsa de papel de aluminio y se sellaron para evitar el contacto con la humedad. La composición de la mezcla maestra de catalizador fue la siguiente:

Segundo polímero de TPU	-	99	porcentaje de peso
Catalizador	-	0,5	porcentaje de peso
Plastificante	-	0,5	porcentaje de peso
		100	

40 La mezcla maestra de catalizador anterior en forma de gránulos se combinó con gránulos del primer polímero de TPU rígido para crear una composición de TPU con la siguiente razón:

45

ES 2 678 422 T3

Primer polímero rígido de TPU	-	99	porcentaje de peso
Mezcla maestra de catalizador	-	1	porcentaje de peso
		100	

5 La combinación de gránulos (composición de TPU) se añadió a un extrusor y se procesó a través del extrusor a una temperatura de fusión de 250°C. Una muestra del TPU rígido sin ninguna mezcla maestra de catalizador (muestra comparativa) también se pasó a través del extrusor en las mismas condiciones de fusión. El peso molecular medio ponderal (Mw) se midió (mediante GPC) en ambas muestras pasadas a través del extrusor así como en los gránulos del primer TPU rígido antes del procesamiento en estado fundido (comparativo). Los resultados se muestran en la Tabla I a continuación.

10

Tabla I

<u>Muestra</u>	<u>Mw</u>
Gránulos del primer TPU rígido (comparativo)	77.715
Primer TPU rígido sin mezcla maestra de catalizador (comparativo)	43.946
Primer TPU rígido con mezcla maestra de catalizador	57.672

15

A partir de la tabla anterior, se puede observar que la mezcla maestra de catalizador permite que el TPU rígido recupere una cantidad significativa de su Mw de forma de gránulo original después del procesamiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un artículo compuesto de poliuretano termoplástico rígido reforzado con fibras que comprende las etapas de:
- (a) arrastrar un haz de fibras continuamente a través de una masa fundida obtenida calentando una mezcla de dos polímeros de poliuretano termoplásticos, comprendiendo dicha mezcla:
- 10 (i) un primer polímero de poliuretano termoplástico rígido, teniendo dicho primer poliuretano termoplástico rígido una dureza superior a 60 Shore D;
- (ii) un segundo polímero de poliuretano termoplástico, teniendo dicho segundo poliuretano termoplástico una dureza inferior a 98 Shore A, en donde dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico comprende al menos un catalizador hidrolíticamente y térmicamente estable, donde dicho catalizador es capaz de despolimerizar dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido, en donde dicho catalizador se selecciona entre dilaurilmercaptopuro de dibutilestaño, dilaurilmercaptopuro de dibutilestaño y dilaurilmercaptopuro de dioctilestaño;
- 15 (b) calentar dicha masa fundida a una temperatura suficiente para despolimerizar dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido;
- 20 (c) impregnar el haz de fibras arrastradas con dicha mezcla de dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido y dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico para formar una masa fundida de material compuesto; y
- (d) enfriar dicha masa fundida de material compuesto para repolimerizar dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido es poliuretano termoplástico que tiene una dureza superior a 80 Shore D.
- 30 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el segundo poliuretano termoplástico tiene una dureza inferior a 90 Shore A.
- 35 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido se fabrica a partir de la reacción de al menos un poliisocianato y al menos un extendedor de cadena de glicol.
- 40 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico comprende al menos un plastificante.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido está presente a un nivel de 85,0 a 99,8 por ciento en peso del peso total de dicho primer polímero de poliuretano termoplástico rígido y dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico.
- 45 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho catalizador está presente en dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico a un nivel de 0,1 a 10,0 por ciento en peso de dicho segundo polímero de poliuretano termoplástico.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicho compuesto tiene de 10 a 80 por ciento en peso de fibra.
- 50 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde dicha fibra se selecciona del grupo que consiste en fibra de vidrio y fibra de carbono; en donde dicho catalizador es dilaurilmercaptopuro de dimetilestaño; y en donde dicho material compuesto enfriado se corta en tramos de 3,048 mm (0,12 pulgadas) a 2,54 cm (1,0 pulgadas).