

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 671**

51 Int. Cl.:

<b>B29C 67/24</b>	(2006.01)
<b>D01D 5/24</b>	(2006.01)
<b>D01F 1/10</b>	(2006.01)
<b>D01F 6/70</b>	(2006.01)
<b>B29C 47/00</b>	(2006.01)
<b>B01D 63/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2016 PCT/EP2016/060644**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16184771**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2016 E 16723998 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3297814**

54 Título: **Tubo muy fino hecho de TPU y su proceso de producción**

30 Prioridad:

**20.05.2015 WO PCT/CN2015/079378**

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

**05.11.2019**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Str. 38  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**CHEN, BIN-ERIK y  
NOMURA, AKIRA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 729 671 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**

Tubo muy fino hecho de TPU y su proceso de producción

5 La presente invención se dirige a un proceso para la preparación de un tubo con un diámetro exterior en el intervalo de 10 µm a 250 µm que consiste en una composición que comprende un poliuretano termoplástico, así como a un tubo con un diámetro exterior en el intervalo de 10 µm a 250 µm que consiste en una composición que comprende un poliuretano termoplástico obtenido u obtenible por el proceso de acuerdo con la invención. La invención se refiere además al uso de un tubo de acuerdo con la invención como un tubo para el transporte de un fluido o como un tubo de membrana de gas o como una fibra elástica.

10 Las estructuras huecas muy finas preparadas a partir de termoplásticos cristalinos se conocen del estado de la técnica. Por ejemplo, CN 102443863 B divulga un proceso para preparar fibras huecas a partir de tereftalato de polietileno.

Las técnicas para producir membranas de fibras huecas se describen, por ejemplo, en M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, segunda ed., Kluwer 1996, págs. 71-91. Los métodos típicos incluyen el llamado proceso de inversión de fase, método de hilado por fusión o el "método de hilado en húmedo y en seco" (véase, por ejemplo, Hao et al. J. Appl. Polym. Science 62, 129-133 (1996)).

15 Las llamadas hileras de fibras huecas se utilizan a menudo para producir membranas capilares, en particular, mediante el proceso de inversión de fase. Cuando se produce una membrana de fibras huecas por medio de una hilera de fibras huecas, la membrana de fibras huecas se produce en el llamado proceso de hilado por precipitación, en donde los polímeros que se deben precipitar emergen de una ranura anular de una disposición en hilera, mientras que el precipitante correspondiente fluye fuera de un orificio central precipitante.

20 Las membranas de fibras huecas de material compuesto construidas a partir de varias capas de diferentes funciones también son conocidas del estado de la técnica. Por ejemplo, el documento WO 00/78437 divulga una membrana de fibras huecas soportada en la que la capa de soporte consiste en fibras poliméricas trenzadas que dan a toda la fibra una mayor vida y resistencia a la fricción y a la tensión mientras se usan en microfiltración o ultrafiltración. Una película de polímero en la que se dispersan partículas de óxido de aluminio alfa calcinado se aplica a esta estructura de soporte.

25 El documento EP 286 091 B1 divulga una membrana de fibras huecas de polisulfona que está recubierta con una solución de etilcelulosa para su uso en la separación de fluidos en procesos industriales.

El documento EP 359 834 B1 también describe membranas de fibras huecas multicapa de capas de polisulfona y de acetato de celulosa, en donde el acetato de celulosa se aplica por precipitación de la solución sobre las fibras huecas de polisulfona preparadas (preformadas) para su uso en procesos industriales.

30 El documento US 5.156.740 divulga además una membrana compuesta que consiste en una capa de separación no porosa de alcohol polivinílico reticulado así como una capa de soporte de polisulfona para su uso en procesos de pervaporación Hu et al., Fibers and Polymers 15 (7), 2014, 1429-1435 divulga un método para fabricar una fibra hueca que tiene un diámetro exterior de 1,86 mm, que comprende poliuretano extruido hilado por fusión. El documento US 2010/105842 describe tubos extruidos y fibras hiladas por fusión de poliuretano termoplástico reticulado con isocianato por extrusión reactiva.

35 Los procesos conocidos del estado de la técnica para preparar tubos a base de poliuretanos termoplásticos generalmente dan como resultado tubos con un diámetro exterior de más de alrededor de 500 micrómetros. Los tubos muy finos solo se pueden preparar a escala de laboratorio. Por otro lado, los procesos conocidos requieren una gran atención para producir tubos con alta precisión de redondez.

40 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso que pueda usarse a escala industrial para preparar tubos huecos a partir de poliuretanos termoplásticos, en particular, para preparar tubos huecos a partir de poliuretanos termoplásticos que tienen un diámetro exterior bajo. Por otro lado, un objeto de la presente invención era proporcionar un proceso para preparar tubos huecos a partir de poliuretanos termoplásticos con una alta precisión de redondez.

45 Estos objetos de la invención se logran mediante un proceso para la preparación de un tubo con un diámetro exterior en el intervalo de 10 µm a 250 µm que consiste en una composición que comprende un poliuretano termoplástico, comprendiendo el proceso las etapas de

- i) fundir un poliuretano termoplástico en una extrusora a una temperatura de 160 °C a 230 °C;
  - ii) al poliuretano termoplástico fundido, añadir una composición que comprende un agente de reticulación que
- 50 comprende grupos isocianato y mezclar la mezcla resultante para formar una masa fundida;

- (iii) extruir la masa fundida a través de una hilera calentada a 180 °C a 230 °C para obtener un tubo elástico hilado por fusión;
- (iv) enfriar el tubo elástico hilado por fusión en una sección de enfriamiento;
- (v) poner el tubo elástico hilado por fusión enfriado en contacto con el aceite de acabado en una sección de acabado, el aceite de acabado se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral y aceite de silicona;

5

en donde la extrusora, la sección de enfriamiento y la sección de acabado están dispuestas en una posición vertical.

De acuerdo con la presente invención, preferentemente, un proceso de hilado por fusión de TPU con una boquilla con forma de arco múltiple se usa en una hilera para producir el tubo de acuerdo con la presente invención. Se utiliza un ajuste vertical en el proceso de hilado por fusión, preferentemente, utilizando una o más mezcladoras estáticas calentadas.

10

Se ha encontrado sorprendentemente que con el proceso de acuerdo con la presente invención es posible obtener tubos huecos que son redondos con un nivel de redondez de precisión en 1 micrómetro. De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde el tubo es redondo.

15

Por otro lado, el poliuretano termoplástico hilado por fusión produce fibras que tienen propiedades de estiramiento suave. Por lo tanto, de acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde el tubo tiene propiedades de estiramiento suave.

En el contexto de la presente invención, se entiende que las propiedades de estiramiento suave combinan elasticidad y retención suficientes para ajustarse a un objeto dado sin ejercer presión sobre la superficie del objeto.

20

Se ha encontrado que usando una disposición vertical de los aparatos usados de acuerdo con la presente invención, en particular, un ajuste vertical de la extrusora, la sección de enfriamiento y la sección de acabado permiten producir tubos huecos con un diámetro exterior pequeño con alta precisión y una alta velocidad de producción. En comparación con la configuración horizontal conocida, la velocidad de producción se puede mejorar y el proceso se puede aplicar fácilmente a escala industrial.

25

El proceso de acuerdo con la presente invención comprende las etapas (i) a (v). De acuerdo con la etapa (i), se funde un poliuretano termoplástico en una extrusora a una temperatura de 160 °C a 230 °C. Después, de acuerdo con la etapa (ii), una composición que comprende un agente de reticulación que comprende grupos isocianato se añade al poliuretano termoplástico fundido, y la mezcla resultante se mezcla para formar una masa fundida. La masa fundida obtenida en la etapa (ii) se extruye a través de una hilera calentada a 180 °C a 230 °C para obtener un tubo elástico hilado por fusión de acuerdo con la etapa (iii). El tubo elástico hilado por fusión se enfría en una sección de enfriamiento (etapa (iv)), y el tubo elástico hilado por fusión enfriado se pone en contacto con aceite de acabado en una sección de acabado de acuerdo con la etapa (v). De acuerdo con la presente invención, la extrusora, la sección de enfriamiento y la sección de acabado están dispuestas en una posición vertical.

30

35

En principio, se puede usar cualquier extrusora conocida de acuerdo con la presente invención siempre que sea adecuada para fundir el poliuretano termoplástico a una temperatura en el intervalo de 160 °C a 230 °C y mezclar los componentes. Los expertos en la técnica conocen las extrusoras adecuadas.

40

De acuerdo con la presente invención, se utiliza una hilera para extruir la masa fundida. preferentemente, la hilera está especialmente adaptada al proceso y tiene preferentemente más de una abertura para producir los tubos huecos. De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde la hilera tiene más de una abertura.

45

Es particularmente ventajoso para el proceso de acuerdo con la presente invención usar una hilera con aberturas en forma de ranuras, tales como ranuras de tipo arco. De manera adecuada, la hilera tiene de 2 a 5 ranuras de tipo arco, preferentemente, 3 o 4 ranuras de tipo arco. Más preferentemente, las aberturas de la hilera, en particular, las ranuras de tipo arco están dispuestas concéntricas.

De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde las aberturas son ranuras de tipo arco.

Preferentemente, la hilera se calienta para obtener tubos muy finos y una alta precisión de redondez. De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde la hilera se calienta a una temperatura en el intervalo de 180 °C a 230 °C.

50

Utilizando la configuración vertical de acuerdo con la invención, es posible producir tubos huecos muy finos a escala industrial. Es posible producir los tubos elásticos hilados por fusión con una velocidad de línea de producción superior

a 500 m/min. Por lo tanto, de acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde la velocidad de la línea de producción es superior a 500 m/min, preferentemente, en el intervalo de 500 m/min a 1000 m/min.

5 Por otro lado, es posible preparar varios tubos en paralelo, por ejemplo, 3 o más tubos en paralelo. De acuerdo con la presente invención, también es posible producir 5, 6, 7 u 8 tubos en paralelo. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos. También es posible multiplicar el número de tubos producidos en paralelo.

De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde en el proceso se producen 3 o más tubos en paralelo.

10 Los procesos para la preparación de fibras elásticas hiladas por fusión, en particular, las fibras hiladas por fusión basadas en poliuretanos termoplásticos, son generalmente conocidas en el estado de la técnica.

15 Las fibras elásticas hiladas a base de poliuretanos termoplásticos, en particular, poliuretano termoplástico y un agente de reticulación que comprende grupos isocianato, en particular, prepolímeros de isocianato, se conocen generalmente en el estado de la técnica. En el contexto de la presente invención, se puede usar cualquier tubo elástico hilado por fusión adecuado basado en poliuretanos termoplásticos y un agente de reticulación que comprende grupos isocianato, en particular, prepolímeros de isocianato.

20 Los tubos elásticos hilados por fusión basados en poliuretanos termoplásticos generalmente se preparan utilizando un agente de reticulación. Los agentes de reticulación adecuados son conocidos en el estado de la técnica. Los tubos elásticos hilados por fusión basados en un poliuretano termoplástico que se preparan usando un agente de reticulación que comprende grupos isocianato son particularmente adecuados en el contexto de la presente invención. Se pueden usar compuestos adicionales tales como aditivos y plastificantes para modificar las propiedades de los tubos elásticos hilados por fusión resultantes.

Las propiedades de los tubos elásticos hilados por fusión o el poliuretano termoplástico utilizado para la preparación de los tubos elásticos hilados por fusión pueden variar en un amplio intervalo.

25 De acuerdo con la etapa (i), un poliuretano termoplástico fundido en una extrusora a una temperatura de 180 °C a 230 °C. De acuerdo con la presente invención, se puede utilizar cualquier extrusora. La fusión tiene lugar a una temperatura de 180 °C a 230 °C, preferentemente, de 185 °C a 215 °C, en particular, de 190 °C a 210 °C.

De acuerdo con la etapa (ii), al poliuretano termoplástico fundido, se añade la composición de prepolímero de isocianato y la mezcla resultante se mezcla para formar una masa fundida.

30 De acuerdo con la etapa (iii), la masa fundida se extruye con una hilera calentada a 190 °C a 230 °C para obtener un tubo elástico hilado por fusión.

Los tubos elásticos hilados por fusión basados en un poliuretano termoplástico y un agente de reticulación que comprende grupos isocianato son generalmente conocidos. Los poliuretanos y agentes de reticulación termoplásticos adecuados también son conocidos en el estado de la técnica.

35 En una realización, los aditivos y/o el plastificante se agregan al poliuretano termoplástico, el prepolímero de isocianato y/o una mezcla del prepolímero de isocianato y el poliuretano termoplástico.

40 Para producir el tubo elástico hilado por fusión basado en un poliuretano termoplástico, el poliuretano termoplástico se precalienta preferentemente a una temperatura de 80 °C a 110 °C y se mantiene a esta temperatura durante un período de tiempo, por ejemplo, 3 horas para secar el poliuretano termoplástico. A continuación, el poliuretano termoplástico se coloca en una extrusora para fundir el poliuretano termoplástico. La temperatura se ajusta preferentemente de 160 °C a 280 °C, más preferentemente de 180 °C a 250 °C, e incluso más preferentemente de 180 °C a 220 °C. Los prepolímeros de isocianato se precalientan preferentemente a una temperatura de 40 °C a 90 °C, más preferente a 50 °C a 80 °C, y a continuación, se agrega a la extrusora para mezclarse con el poliuretano termoplástico fundido. Debe apreciarse que los aditivos y/o plastificantes se introducen de cualquier manera descrita anteriormente.

45 Se ha encontrado ventajoso usar un poliuretano termoplástico con una dureza Shore en el intervalo de 60A a 74D, determinado según DIN 53505. La dureza Shore está preferentemente en el intervalo de 70A a 95A, más preferente de 75A a 85A, en cada caso determinado según DIN 53505.

50 De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde el poliuretano termoplástico tiene una dureza Shore en el intervalo de 60A a 74D, determinado según DIN 53505.

Los tubos elásticos hilados por fusión basados en poliuretanos termoplásticos con una dureza Shore en el intervalo de 60A a 74D, determinado según la norma DIN 53505, son ventajosos ya que esta dureza permite una buena combinación de propiedades físicas para procesar los tubos elásticos hilados por fusión resultantes. Los tubos resultantes son suaves y elásticos, pero no demasiado pegajosos.

5 Un poliuretano termoplástico adecuado que se puede usar para la preparación de tubos elásticos hilados por fusión en el contexto de la presente invención puede comprender

a) uno o más diisocianatos orgánicos,

(b) uno o más compuestos reactivos al isocianato,

(c) uno o más extensores de cadena, preferentemente con un peso molecular de 60 g/mol a 499 g/mol, y

10 (d) opcionalmente al menos un catalizador, y/o

(e) opcionalmente al menos un auxiliar, y/o

(f) opcionalmente al menos un aditivo.

Un poliuretano termoplástico adecuado, por ejemplo, tiene un peso molecular promedio en el intervalo de  $8 \cdot 10^4$  g/mol a  $1,8 \cdot 10^5$  g/mol, más preferentemente, en el intervalo de  $1,0 \cdot 10^5$  g/mol a  $1,5 \cdot 10^5$  g/mol.

15 Los componentes (a), (b), (c) y los componentes opcionales (d), (e) y (f) se conocen generalmente en el estado de la técnica y se describen a modo de ejemplo a continuación.

Los diisocianatos orgánicos adecuados (a) son isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos habituales. Los ejemplos de los mismos incluyen, entre otros, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de heptametileno y/o diisocianato de octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de 1-metilciclohexano, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato de naftileno (NDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianato de tolieno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano, diisocianato de fenileno y cualquier combinación de los mismos.

Los diisocianatos orgánicos adecuados también son 2,4-parafenilendiisocianato (PPDI) y 2,4-tetrametilenexileno-diisocianato (TMXDI).

30 Se prefieren 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) y 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI). Se prefieren particularmente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

También es posible que el diisocianato orgánico (a) sea una mezcla de isocianato que comprenda al menos el 90 % en peso, más preferentemente, al menos el 95 % en peso, además, preferentemente, al menos el 98 % en peso de diisocianatos de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI) y el resto sean otros diisocianatos.

Generalmente, el isocianato se usa como un solo isocianato o como una mezcla de isocianatos.

35 Generalmente, se puede usar cualquier componente (b) conocido adecuado en el contexto de la presente invención. Los compuestos (b) que son reactivos al isocianato son preferentemente alcoholes polihídricos, poliesteres (es decir, poliéster polioles), polieteres (es decir, poliéter polioles) y/o policarbonato dioles, para los cuales, el término colectivo "polioles" también se usa habitualmente. Los pesos moleculares promedio en número (Mn) de estos polioles son de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol, preferentemente de 0,6 kg/mol a 5 kg/mol, muy preferentemente, de 0,8 kg/mol a 3 kg/mol, en particular, de 1 kg/mol a 2 kg/mol.

Estos polioles, además, tienen preferentemente solo grupos hidroxilo primarios. Los polioles son particularmente preferentemente polioles lineales terminados en hidroxilo. Debido al método de producción, estos polioles a menudo comprenden pequeñas cantidades de compuestos no lineales. Por lo tanto, con frecuencia también se les conoce como "polioles esencialmente lineales".

45 El polioli se usa como un solo polioli o una mezcla de polioles. En otra realización preferente, el polioli es una mezcla de dos o más polioles. En una realización preferente, es una mezcla de poliéster polioles y otros polioles tales como

los poliéster polioles, poliéter polioles y/o policarbonato dioles como compuestos (b). Los poliéster polioles y una mezcla de uno o más poliéter polioles son particularmente preferentes.

5 En el caso de una mezcla de polioles, se utiliza al menos un poliéster polioliol en una cantidad superior al 40 % en peso, preferentemente, superior al 60 % en peso, más preferentemente, superior al 80 % en peso, y lo más preferentemente, superior al 90 % en peso, con base en el peso total de la mezcla.

Los poliéter dioles, los poliéster dioles y los policarbonato dioles en la invención son aquellos comúnmente conocidos y usados frecuentemente en la preparación de poliuretanos termoplásticos.

10 Los poliéster dioles pueden basarse en ácidos dicarboxílicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente, de 4 a 8 átomos de carbono, que son generalmente conocidos para la preparación de poliéster dioles y alcoholes polihídricos.

15 Los ejemplos de alcoholes polihídricos son alcanodiolos que tienen de 2 a 10, preferentemente, de 2 a 6, átomos de carbono, por ejemplo, etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, y éter de dialquilenoglicoles, tales como dietilenglicol y dipropilenglicol. Otros ejemplos de alcoholes polihídricos son 2,2-bis (hidroximetil) 1,3-propanodiol y trimetilolpropano. Dependiendo de las propiedades deseadas, los alcoholes polihídricos se pueden usar solos o, si es apropiado, en mezclas entre sí. Para mantener muy baja la temperatura de transición vítrea Tg del polioliol, puede ser ventajoso utilizar un poliéster diol basado en dioles ramificados. En particular, preferentemente se basa en 3-metil-1,5-pentanodiol y 2-metil-1,3-propanodiol. El poliéster diol se basa particularmente preferentemente en al menos dos dioles diferentes, es decir, poliéster dioles que se preparan por condensación de 20 ácidos dicarboxílicos con una mezcla de al menos dos dioles diferentes. En el caso de una mezcla de dioles de los cuales al menos uno es un diol ramificado, por ejemplo, 2-metil-1,3-propano diol, la cantidad de dioles ramificados es superior al 40 % en peso, preferentemente, superior al 70 % en peso, más preferentemente, superior al 90 % en peso, Basado en el peso total de la mezcla de dioles.

25 Los ácidos dicarboxílicos preferidos son, por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido succínico, ácido glutárico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico y preferentemente ácido adípico y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse individualmente o como mezclas, por ejemplo, en forma de una mezcla de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico. También se pueden usar mezclas de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos. Para preparar los poliésteroles, puede ser ventajoso usar los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico tales como ésteres 30 dicarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alcohol, anhídridos dicarboxílicos o cloruros de ácido dicarboxílico en lugar de los ácidos dicarboxílicos. El poliéster diol se basa particularmente preferentemente en ácido adípico. En otra realización más, se prefieren los poliéster polioles basados en  $\epsilon$ -caprolactona.

35 Los poliéster polioles adecuados, por ejemplo, pueden tener un peso molecular promedio en número (Mn) de 0,5 a 3 kg/mol, preferentemente, 0,8 kg/mol a 2,5 kg/mol, más preferentemente, de 1 kg/mol a 2 kg/mol, y en particular, 1 kg/mol.

40 Los poliéter polioles adecuados pueden prepararse haciendo reaccionar uno o más óxidos de alquileo que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo con una molécula de material de partida que contiene dos átomos de hidrógeno activo. Los óxidos de alquileo típicos son el óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epíclorhidrina y óxido de 1,2- y 2,3-butileno. preferentemente, se utilizan óxido de etileno y mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los óxidos de alquileo se pueden utilizar individualmente, alternativamente en sucesión o como mezclas. Las moléculas de material de partida típicas son, por ejemplo, agua, aminoalcoholes tales como N-alquildietanolaminas y dioles, etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. También es posible utilizar mezclas de moléculas de material de partida. Los poliéter polioles adecuados también incluyen productos de polimerización que contienen grupos hidroxilo de tetrahidrofurano.

45 preferentemente, se usa politetrahidrofurano que contiene un grupo hidroxilo y co-poliéter polioles de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno en los cuales más del 50 por ciento de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios, preferentemente, del 60 al 80 por ciento, y en los cuales al menos parte del óxido de etileno es un bloque en posición terminal.

50 El poliéter polioliol más preferido es el politetrahidrofurano que contiene un grupo hidroxilo que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 0,6 a 3 kg/mol, preferentemente, de 0,8 a 2,5 kg/mol, más preferentemente, de 1 kg/mol a 2 kg/mol.

Un polioliol preferido es una mezcla de al menos un poliéster polioliol y al menos un poliéter polioliol. Los ejemplos de poliéter polioles incluyen, pero no se limitan a, aquellos basados en materiales de partida generalmente conocidos y óxidos de alquileo habituales.

Los polioles que pueden usarse en el contexto de la presente invención pueden reaccionar con isocianatos para producir prepolímero de isocianato o reaccionar con prepolímeros de isocianato para producir poliuretanos termoplásticos.

5 Los polioles adecuados utilizados para reaccionar con isocianatos para producir un prepolímero de isocianato pueden tener una funcionalidad promedio > 2, preferentemente, entre 2,1 y 3, más preferentemente, entre 2,1 y 2,7 y más preferentemente entre 2,2 y 2,5. Por otro lado, los polioles adecuados utilizados para reaccionar con prepolímeros de isocianato para producir TPU tienen preferentemente una funcionalidad promedio de 1,8 a 2,3, preferentemente, de 1,9 a 2,2, en particular, 2. El término "funcionalidad" significa el número de grupos que reaccionan con el isocianato en condiciones de polimerización.

10 Como extensores de cadena (c), se pueden utilizar los compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos generalmente conocidos que tienen un peso molecular de 60 g/mol a 499 g/mol, preferentemente de 60 g/mol a 400 g/mol, más preferentemente, compuestos bifuncionales, por ejemplo, diaminas y/o alcanodiolos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono en el radical alquileo, en particular, el 1,2-etilendiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol y/o dialquilen-, trialkuilen-, tetraalkuilen-, pentaalkuilen-, hexaalkuilen-, heptaalkuilen-, octaalkuilen-,  
15 nonaalkuilen- y/o decaalkuilenenglicoles que tienen de 2 a 8 átomos de carbono en un resto alquileo, preferentemente, los correspondientes oligopropilenglicoles y/o polipropilenglicoles. También es posible utilizar mezclas de los extensores de cadena. Se da preferencia al 1,4-butanodiol, 1,2-etilendiol, 1,6-hexanodiol o una combinación de los mismos como extensor de cadena.

20 En una realización preferente, el extensor de cadena (c) se utiliza en una cantidad del 2 % al 20 % en peso, preferentemente, del 5 % al 15 % en peso, basado en el peso total de los componentes (a), (b) y (c).

Como extensor de cadena se usa un extensor de cadena simple o una mezcla de extensores de cadena.

25 Los catalizadores adecuados (d), que, en particular, aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos orgánicos (a) y los polioles (b) y el componente (c) son aminas terciarias que son conocidas y habituales en la técnica anterior, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, 2-(dimetilaminoetoxi)etanol, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclo[2.2.2]octano y similares, y también, en particular, compuestos metálicos orgánicos tales como ésteres titánicos, ésteres carboxílicos de bismuto, ésteres de zinc, compuestos de hierro tales como acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o sales de dialquil estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. En sales de bismuto, el estado de oxidación del bismuto es preferentemente 2 o 3, más  
30 preferentemente 3.

Los ácidos carboxílicos preferidos de ésteres carboxílicos de bismuto tienen 6 a 14 átomos de carbono, más preferente de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferentes de sales de bismuto son bismuto(III)-neodecanoato, bismuto-2-etilhexanoato y bismutooctanoato.

35 Los catalizadores, si se usan, se utilizan generalmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de polioles (b). Se da preferencia a los catalizadores de estaño, en particular, el dioctoato de estaño.

Aparte de los catalizadores (d), pueden añadirse los auxiliares (e) y/o aditivos (f) habituales, si se desea, además de los componentes (a) a (c).

40 Como auxiliares (e), por ejemplo, se pueden utilizar sustancias tensioactivas, retardantes de llama, agentes nucleantes, cera lubricante, tintes, pigmentos y estabilizantes, por ejemplo, contra la oxidación, hidrólisis, luz, calor o decoloración, y como aditivos (f), por ejemplo, rellenos inorgánicos y/u orgánicos y materiales de refuerzo. Como inhibidores de la hidrólisis, se prefieren las carbodiimidias alifáticas o aromáticas oligoméricas y/o poliméricas. Para estabilizar los poliuretanos termoplásticos contra el envejecimiento, también se pueden añadir estabilizantes.

Se pueden encontrar más detalles sobre los auxiliares opcionales y los aditivos en la bibliografía especializada, por ejemplo, en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich, 2001.

45 Además de los componentes indicados a), b) y c) y, si es apropiado, d) y e) también es posible utilizar reguladores de cadena, normalmente con un peso molecular promedio en número de 31 g/mol a 3 kg/mol. Estos reguladores de cadena son compuestos que tienen un solo grupo funcional reactivo con isocianato, tales como alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales, por ejemplo. Los reguladores de cadena de este tipo permiten establecer una reología precisa, particularmente en el caso de los TPU. Los reguladores de cadena  
50 pueden usarse generalmente en una cantidad de 0 a 5, preferentemente 0,1 a 1, parte(s) en peso, basado en 100 partes en peso del componente b), y en términos de definición se incluyen en el componente (c).

- 5 Para ajustar la dureza del poliuretano termoplástico, el componente (b) que es reactivo hacia los isocianatos y los extensores de cadena (c) se puede variar dentro de un intervalo relativamente amplio de relaciones molares. Las relaciones molares del componente (b) al total de extensores de cadena (c) que se utilizarán de 10:1 a 1:10, en particular, de 1:1 a 1:4, se han encontrado útiles, con la dureza del poliuretano termoplástico aumentando con el contenido creciente de (c).
- Los poliuretanos termoplásticos adecuados tienen preferentemente una dureza Shore A generalmente inferior a Shore A 98 de acuerdo con DIN 53505, más preferente, de 60 Shore A a 98 Shore A, aún más preferente, de 70 Shore A a 95 Shore A, y más preferente de 75 Shore A a 90 Shore A.
- 10 Preferentemente, un poliuretano termoplástico adecuado en el contexto de la presente invención tiene una densidad en un intervalo de 1,0 g/cm<sup>3</sup> a 1,3 g/cm<sup>3</sup>. La resistencia a la tracción del poliuretano termoplástico según DIN 53504 es superior a 10 MPa, preferentemente, superior a 15 MPa, en particular, preferentemente superior a 20 MPa. El poliuretano termoplástico adecuado en el contexto de la presente invención tiene una pérdida por abrasión de acuerdo con DIN 53516 generalmente inferior a 150 mm<sup>3</sup>, preferentemente, inferior a 100 mm<sup>3</sup>.
- 15 En general, los poliuretanos termoplásticos se preparan haciendo reaccionar (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos a los isocianatos, normalmente con un peso molecular promedio en número (Mn) de 0,5 kg/mol a 10 kg/mol, preferentemente, de 0,5 kg/mol a 5 kg/mol, de manera particularmente preferente de 0,8 kg/mol a 3 kg/mol, y (c) extensores de cadena con un peso molecular promedio en número (Mn) de 0,05 kg/mol a 0,499 kg/mol, si es apropiado en presencia de (d) catalizadores y/o (e) aditivos convencionales.
- 20 El poliuretano termoplástico puede ser producido por dos tipos diferentes de procesos, a saber, los procesos de "una etapa" y el proceso de "dos etapas" que se conocen en el estado de la técnica.
- De acuerdo con la etapa (ii), al poliuretano termoplástico fundido, se añade la composición de prepolímero de isocianato y la mezcla resultante se mezcla para formar una masa fundida. Los prepolímeros de isocianato adecuados se describen a continuación a modo de ejemplo.
- 25 En tal proceso, la composición de prepolímero de isocianato se calienta y se usa preferentemente a una temperatura superior a 20 °C para tener una mejor fluidez, la temperatura de la composición del prepolímero de isocianato es preferentemente inferior a 80 °C para evitar reacciones no deseadas. Por ejemplo, enlaces de reticulación de alofanato.
- 30 A efectos de la presente invención, el término "prepolímero de isocianato" se refiere al producto de reacción de los isocianatos con compuestos que son reactivos a los isocianatos y tienen un peso molecular promedio en el intervalo de 0,5 kg/mol a 10 kg/mol, preferentemente, de 1 kg/mol a 5 kg/mol. Los prepolímeros de isocianato son intermedios de la reacción de poliadición de isocianato. En una realización preferente, el prepolímero tiene una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> por debajo de -15 °C y una temperatura de fusión por debajo de 70 °C medida por medio de DSC de acuerdo con DIN EN ISO 11357-1.
- 35 Los prepolímeros de isocianato adecuados pueden tener preferentemente un contenido de NCO de 4 a 27 partes en peso basado en el peso del prepolímero de isocianato. El prepolímero de isocianato adecuado de acuerdo con la invención se puede usar en forma de un prepolímero de isocianato único o una mezcla de prepolímeros de isocianato.
- 40 Más preferente, el prepolímero de isocianato es el producto de reacción entre el 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y/o el 2,2'-diisocianato de difenilmetano, y/o el 2,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) y un poliéster polioliol basado en ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol, en donde la relación molar de dichos poliéster polioliol a dichos diisocianatos es 1:1 a 1:5, preferentemente, 1:1,2 a 1:3, más preferentemente, 1:1,5 a 1:2,5, tal como 1:2.
- En el contexto de la presente invención, el prepolímero de isocianato tiene una funcionalidad de isocianato promedio (Fn) de 2 o más de 2, preferentemente, entre 2 y 3, más preferentemente, entre 2 y 2,7, más preferentemente, entre 2 y 2,5.
- 45 Adicionalmente, se pueden usar plastificantes en el proceso para preparar los tubos elásticos hilados por fusión. Los plastificantes adecuados son generalmente conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo, de David F. Cadogan y Christopher J. Howick "Plastificantes" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2000, Wiley-VCH, Weinheim.
- 50 Los plastificantes adecuados son ácidos policarboxílicos C<sub>3-15</sub>, preferentemente C<sub>3-10</sub>, y sus ésteres con alcoholes alifáticos C<sub>2-30</sub> lineales o ramificados, benzoatos, aceites vegetales epoxidados, sulfonamidas, organofosfatos, glicoles y sus derivados y poliéteres. Los plastificantes preferidos son el ácido sebácico, sebacatos, ácido adípico, adipatos, ácido glutárico, glutaratos, ácido ftálico, ftalatos (por ejemplo, con alcoholes C8), ácido azelaico, azelatos, ácido maleico, maleato, ácido cítrico y sus derivados. Véase, por ejemplo, el documento WO2010/125009. Los plastificantes se pueden utilizar en combinación o individualmente.

Se pueden añadir aditivos adicionales tales como, por ejemplo, un polimetileno polifenil poliisocianato en el proceso de preparación de las fibras elásticas hiladas por fusión.

5 A efectos de la presente invención, el término aditivos adicionales se refiere a cualquier sustancia que se agregará al sistema de reacción de dicho poliuretano termoplástico, dicho prepolímero de isocianato y dicho plastificante, pero sin incluir dicho poliuretano termoplástico, dicho prepolímero de isocianato y dicho plastificante. Normalmente, tales sustancias incluyen los auxiliares y aditivos comúnmente utilizados en esta técnica, como se muestra en el apartado "poliuretano termoplástico".

La fibra elástica hilada por fusión basada en un poliuretano termoplástico se prepara generalmente haciendo reaccionar los siguientes componentes:

- 10 (1) un poliuretano termoplástico; y
- (2) la composición de prepolímero de isocianato.

En una realización específica, el proceso de preparación de una fibra elástica hilada por fusión comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

- (1) un poliuretano termoplástico;
- 15 (2) la composición de prepolímero de isocianato; y
- (3) aditivos adicionales.

De acuerdo con la presente invención, el poliuretano termoplástico, la composición de prepolímero de isocianato y opcionalmente aditivos adicionales se mezclan y la mezcla resultante se trata adicionalmente.

20 La mezcla resultante se extruye a través de una hilera de acuerdo con la etapa (iii) del proceso de acuerdo con la invención. La hilera se calienta a una temperatura en el intervalo de 180 °C a 230 °C. De acuerdo con la presente invención, la hilera es adecuada para producir un tubo hueco. En particular, la hilera comprende una boquilla definida. Se utiliza una boquilla adecuada como se describe a continuación. Un diseño preferido de una boquilla se describe en relación con la figura 1.

25 El tubo elástico hilado por fusión obtenido se enfría posteriormente en una sección de enfriamiento. La sección de enfriamiento debe tener dimensiones suficientes para permitir el enfriamiento del tubo. El tubo preferentemente se enfría con aire, preferentemente, con aire a temperatura ambiente de acuerdo con la presente invención.

Después de enfriar el tubo elástico hilado por fusión a una temperatura adecuada, el tubo se transfiere a una sección de acabado. En la sección de acabado, el tubo elástico hilado por fusión enfriado se pone en contacto con el aceite de acabado.

30 De acuerdo con la presente invención, el aceite de acabado utilizado en la etapa (v) se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral y aceite de silicona. En principio, se puede usar cualquier aceite mineral o aceite de silicona. Los aceites adecuados son, por ejemplo, SDX-148 o SDX-109 disponibles de Takemoto Oil & Fat Co., Ltd., o TST-09 disponibles en Matsumoto Yushi-seiyaku Co., Ltd.

Opcionalmente, el proceso incluye además las siguientes etapas posteriores:

- 35 (vi) enrollar la fibra a través de un rodillo a una velocidad de línea de 100 a 1000 m/min;
- (vii) almacenar las fibras.

El proceso puede comprender otras etapas adicionales.

El almacenamiento de las fibras se puede llevar a cabo durante cualquier período de tiempo adecuado en condiciones adecuadas, por ejemplo, durante 15 h a 80 °C.

40 Con el procedimiento de acuerdo con la presente invención, se pueden preparar tubos muy finos, por ejemplo, tubos con un diámetro exterior en el intervalo de 10 µm a 250 µm. De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde el diámetro exterior del tubo está en el intervalo de 15 a 200 µm, preferentemente, en el intervalo de 20 a 150 µm.

La relación hueca de los tubos preparados de acuerdo con la presente invención puede variar. Por ejemplo, es posible obtener tubos con una relación hueca en el intervalo del 5 al 50 %. De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se divulgó anteriormente, en donde la relación hueca del tubo está en el intervalo del 5 al 50 %, preferentemente, en el intervalo del 10 al 40 %.

- 5 De acuerdo con la presente invención, la relación hueca se define utilizando la relación de diámetro interior ( $d_{\text{interior}}$ ) a diámetro exterior ( $d_{\text{exterior}}$ ). En el contexto de la presente invención, la relación hueca se define de acuerdo con la siguiente fórmula (I):

$$\text{Relación hueca} = (d_{\text{interior}}/d_{\text{exterior}})^2 * 100 \% \quad (I)$$

- 10 De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención también se dirige a un tubo con un diámetro exterior en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$  que consiste en una composición que comprende un poliuretano termoplástico obtenido u obtenible mediante un proceso como se divulgó anteriormente. De acuerdo con una realización preferente, el tubo es redondo.

- 15 Los tubos, en particular, los tubos redondos de acuerdo con la presente invención son adecuados para el transporte de fluidos o gases, en particular, en aplicaciones médicas. Por otro lado, los tubos se pueden utilizar como fibras elásticas. Los tubos tienen propiedades de estiramiento suave como se estableció anteriormente, lo que los hace adecuados para el uso como fibras elásticas para diversas aplicaciones.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención también se refiere al uso de un tubo obtenido u obtenible mediante un proceso como se describe anteriormente o un tubo de acuerdo con la invención como un tubo para el transporte de un fluido o como un tubo de membrana de gas o como una fibra elástica.

- 20 De acuerdo con una realización adicional, por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de un tubo como se divulgó anteriormente, en donde el tubo tiene propiedades de estiramiento suave.

La presente invención incluye las siguientes realizaciones, en donde estas incluyen las combinaciones específicas de realizaciones como se indica por las respectivas interdependencias definidas en ellas.

- 25 1. Proceso para la preparación de un tubo con un diámetro exterior en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$  que consiste en una composición que comprende un poliuretano termoplástico, comprendiendo el proceso las etapas de

- 30 i) fundir un poliuretano termoplástico en una extrusora a una temperatura de 160 °C a 230 °C;  
 ii) al poliuretano termoplástico fundido, añadir una composición que comprende un agente de reticulación que comprende grupos isocianato y mezclar la mezcla resultante para formar una masa fundida;  
 (iii) extruir la masa fundida a través de una hilera calentada a 180 °C a 230 °C para obtener un tubo elástico hilado por fusión;  
 (iv) enfriar el tubo elástico hilado por fusión en una sección de enfriamiento;  
 (v) poner el tubo elástico hilado por fusión enfriado en contacto con el aceite de acabado en una sección de acabado, el aceite de acabado se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral y aceite de silicona;

en donde la extrusora, la sección de enfriamiento y la sección de acabado están dispuestas en una posición vertical.

- 35 2. El proceso de acuerdo con la realización 1, en donde el tubo es redondo.
3. El proceso de acuerdo con la realización 1 o 2, en donde el tubo tiene propiedades de estiramiento suave.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde la hilera tiene más de una abertura.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde las aberturas son ranuras de tipo arco.
- 40 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde la hilera se calienta a una temperatura en el intervalo de 180 °C a 230 °C.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde la velocidad de la línea de producción es superior a 500 m/min.
- 45 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde en el proceso se producen 3 o más tubos en paralelo.

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde el poliuretano termoplástico tiene una dureza Shore en el intervalo de 60A a 74D, determinado según DIN 53505.

10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde el diámetro exterior del tubo está en el intervalo de 15 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente, en el intervalo de 20 a 150  $\mu\text{m}$ .

5 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en donde la relación hueca del tubo está en el intervalo del 5 al 50 %, preferentemente, en el intervalo del 10 al 40 %.

12. Tubo con un diámetro exterior en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$  que consiste en una composición que comprende un poliuretano termoplástico obtenido u obtenible por un proceso de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 11.

10 13. El tubo de acuerdo con la realización 12, en donde el tubo es redondo.

14. El uso de un tubo obtenido u obtenible mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 11 o un tubo de acuerdo con la realización 12 o 13 como un tubo para el transporte de un fluido o como un tubo de membrana de gas o como una fibra elástica.

15. El uso de acuerdo con la realización 12, en donde el tubo tiene propiedades de estiramiento suave.

## 15 Breve descripción de las figuras

La Figura 1: muestra una vista esquemática de un diseño de boquilla que se puede usar en el proceso de acuerdo con la invención. El corte de la boquilla (1) tiene una estructura de anillo (2) con un número definido de huecos (3). El ancho de los huecos puede variar dependiendo del diseño de la boquilla. La boquilla se caracteriza además por el diámetro exterior (4) y el diámetro interior (5) de la boquilla.

20 Los ejemplos se utilizarán a continuación para ilustrar la invención. Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención sin limitación.

## Ejemplos

### 1. Diseño de las boquillas

25 Se utilizaron tres tipos de boquillas, bajo el nombre de H-01, H-02, H-03, utilizando el diseño de la boquilla como se representa en la figura 1.

Los diseños de las boquillas se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: características de las boquillas H-01, H-02 y H-03

	H01	H02	H03
Diámetro exterior de la boquilla (mm)	1,5	1,5	1,8
Diámetro interior de la boquilla (mm)	1,4	1,4	1,7
N.º de huecos	4	3	4
Ancho del hueco (mm)	0,1	0,1	0,1

### 2. Hilado por fusión con boquillas huecas

La prueba de hilado por fusión se llevó a cabo con los tres tipos de boquillas que se muestran arriba.

30 TPU se basa en 1,6-hexanodiol, 4,4'-MDI y poliéster diol y tiene una dureza Shore 85A. El poliéster diol está hecho de ácido adípico y 1,4-butanodiol.

El proceso comprende las siguientes etapas:

- 35
- (1) fundir un poliuretano termoplástico a través de una extrusora de un solo tornillo;
  - (2) añadir un agente de reticulación al polímero TPU fundido;
  - (3) mezclar el agente de reticulación y TPU fundido pasando a través de una mezcladora dinámica;
  - (4) extrusión de la masa fundida mediante bombas de engranajes a través de una hilera que se calienta, en cada hilera tiene una boquilla para hacer que la masa fundida forme una forma deseada de la fibra;
  - (5) la masa fundida se enfría pasando a través del aire a temperatura ambiente en un área horizontal;

- (6) rociando aceite de acabado sobre la fibra, y los aceites de acabado eran aceite de silicona;
- (7) enrollar la fibra a través de un rodillo;
- (8) almacenamiento de las fibras.

Tabla 2: Parámetros de procesamiento.

Temperatura de extrusión (°C)	180, 200, 200
Temperatura de la hilera (°C)	221
Velocidad de enrollado (m/min)	692
Rendimiento por boquilla (cc/min)	1,72

5 **3. Resultados del hilado por fusión**

Las fibras huecas de TPU se obtuvieron mediante la prueba anterior, Las tres boquillas pueden usarse para producir fibra hueca de TPU. La sección transversal de la fibra hueca se midió bajo el microscopio y los resultados se resumen en las tablas 3a y 3b.

Tabla 3a: Resultados

hilera	diámetro exterior 1 micrómetro	diámetro exterior 2 micrómetro	diámetro exterior promedio micrómetro
H-01	70,4	66,08	68,24
H-01	59,65	67,16	63,405
H-02	57,9	52,48	55,19
H-02	60,55	61,42	60,985
H-02	59,64	57,66	58,65
H-03	63,42	63,66	63,54
H-03	63,42	63,16	63,29
H-03	60,83	61,47	61,15

10

Tabla 3b: Resultados

hilera	diámetro interior 1 micrómetro	diámetro interior 2 micrómetro	diámetro interior promedio micrómetro	relación de área hueca %	relación de área hueca en promedio %	
H-01	26,78	20,62	23,7	12	10	muy redondo
H-01	18,15		18,15	8		muy redondo
H-02	20,31		20,31	14	12	muy redondo
H-02	20,37		20,37	11		muy redondo
H-02	19,04		19,04	11		muy redondo
H-03	20,21		20,21	10	9	muy redondo
H-03	19,85		19,85	10		muy redondo
H-03	16,96		16,96	8		muy redondo

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la preparación de un tubo con un diámetro exterior en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$  que consiste en una composición que comprende un poliuretano termoplástico, comprendiendo el proceso las etapas de
- 5 i) fundir un poliuretano termoplástico en una extrusora a una temperatura de 160 °C a 230 °C;  
ii) al poliuretano termoplástico fundido, añadir una composición que comprende un agente de reticulación que comprende grupos isocianato y mezclar la mezcla resultante para formar una masa fundida;  
(iii) extruir la masa fundida a través de una hilera calentada a 180 °C a 230 °C para obtener un tubo elástico hilado por fusión;
- 10 (iv) enfriar el tubo elástico hilado por fusión en una sección de enfriamiento;  
(v) poner el tubo elástico hilado por fusión enfriado en contacto con el aceite de acabado en una sección de acabado, el aceite de acabado se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral y aceite de silicona;
- en donde la extrusora, la sección de enfriamiento y la sección de acabado están dispuestas en una posición vertical.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tubo es redondo.
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el tubo tiene propiedades de estiramiento suave.
- 15 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la hilera tiene más de una abertura.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las aberturas son ranuras de tipo arco.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la hilera se calienta a una temperatura en el intervalo de 180 °C a 230 °C.
- 20 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la velocidad de la línea de producción es superior a 500 m/min.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en el proceso se producen 3 o más tubos en paralelo.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el poliuretano termoplástico tiene una dureza Shore en el intervalo de 60A a 74D, determinado según DIN 53505.
- 25 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el diámetro exterior del tubo está en el intervalo de 15 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente, en el intervalo de 20 a 150  $\mu\text{m}$ .
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la relación hueca del tubo está en el intervalo del 5 al 50 %, preferentemente, en el intervalo del 10 al 40 %.
- 30 12. Tubo con un diámetro exterior en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$  que consiste en una composición que comprende un poliuretano termoplástico obtenido u obtenible por un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. El tubo de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el tubo es redondo.
14. Uso de un tubo obtenido u obtenible mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o un tubo de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 como un tubo para el transporte de un fluido o como un tubo de membrana de gas o como una fibra elástica.
- 35 15. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el tubo tiene propiedades de estiramiento suave.

Fig. 1

