

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 583**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 63/52 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2015 PCT/US2015/027442**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15164695**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2015 E 15720880 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3134453**

54 Título: **Poliuretano termoplástico reticulable y permeable al aire**

30 Prioridad:

24.04.2014 US 201461983824 P
07.05.2014 US 201461989909 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MAKAL, UMIT G.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 731 583 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

Poliuretano termoplástico reticulable y permeable al aire

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) blando, aptas para ser tratadas, que pueden reticularse; y en particular a composiciones de TPU que pueden usarse en películas o cintas adhesivas donde la composición de TPU puede reticularse fácilmente después de que se usa la cinta o el adhesivo en la construcción de un artículo tal como una prenda. En una forma de realización, la reticulación de las películas o cintas adhesivas se lleva a cabo exponiendo el TPU a radiación de UV. Las películas o cintas adhesivas reticuladas que contienen las composiciones de TPU descritas pueden aplicarse a tejidos o prendas.

10 Antecedentes de la invención

Se conoce el uso de poliuretanos que incluyen poliuretanos termoplásticos (TPU) en adhesivos para diferentes sustratos, incluidas los tejidos. Estos sistemas adhesivos que contienen TPU pueden variar en propiedades, tanto térmicas como físicas, debido a las propiedades del TPU usado en el sistema. El estado de la técnica muestra varias necesidades en relación con sistemas adhesivos de TPU, especialmente cuando se usan con tejidos. Algunas de estas necesidades son, por ejemplo, reducir el tiempo de pegado necesario para desarrollar una resistencia adecuada entre artículos, temperaturas más bajas necesarias para tratar tales sistemas para la protección de tejidos delicadas, adhesión sostenida de las películas en la prenda a altas temperaturas de lavado y secado de ropa, y después de numerosos ciclos de tal lavado y secado de ropa, y/o películas y/o tejidos permeables al aire. Por lo tanto, existe una necesidad general en el estado de la técnica de una tecnología para sistemas de TPU adhesivos de reticulación que puedan aplicarse y/o activarse (es decir, reticularse) a temperaturas relativamente bajas, pero que al activarse (por ejemplo, activarse por medio de luz ultravioleta), el sistema resultante exhiba una resistencia a temperatura más alta, así como también una excelente permeabilidad al aire, todo mientras se mantienen las propiedades físicas como la elasticidad, que el mercado espera de sistemas a base de TPU convencional. Además, existe una necesidad de composiciones de TPU aptas para tratarse (es decir, que puedan extrudirse, moldearse, etc.), blandas (por ejemplo, con dureza Shore por debajo de 65A), que se encuentren libres de plastificantes y proporcionen los beneficios antes mencionados.

Sumario de la invención

En una forma de realización, la presente invención proporciona una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que incluye el producto de reacción de (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, y (3) un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono.

En otra forma de realización, la presente invención proporciona además una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que incluye el producto de reacción de (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, y (3) un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono, y (4) un compuesto terminado con hidroxilo adicional.

En otra forma de realización, la presente invención divulga además un procedimiento para hacer las composiciones de TPU, el cual incluye las etapas de: (a) hacer reaccionar (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, y (3) un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono; lo cual da lugar a una composición de TPU reticulable (en algunas formas de realización, una composición de TPU reticulable con UV); (b) extrudir la composición de poliuretano termoplástico en una hebra extrudida caliente; y (c) enfriar la hebra extrudida caliente a abajo del punto de fusión de la composición de poliuretano termoplástico para producir un poliuretano termoplástico extrudido no curado.

En otra forma de realización, la presente invención divulga además una película o cintas adhesivas que comprenden la composición de TPU descrita.

45 En otra forma de realización, la presente invención divulga además una fibra que comprende la composición de TPU descrita.

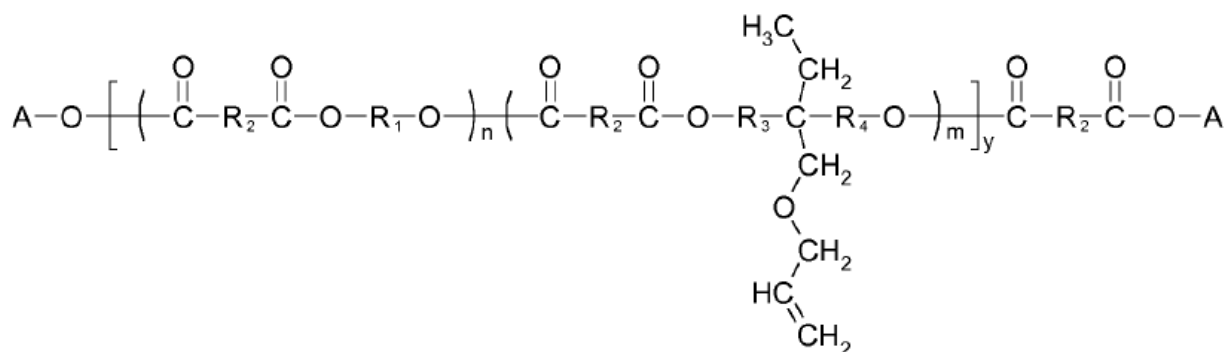
En otra forma de realización, la invención también proporciona artículos finales que contienen la película o cinta adhesiva o la composición divulgadas. Estos artículos incluyen tejidos y prendas.

50 En otra forma de realización, la invención divulga además un procedimiento para pegar dos componentes juntos, el cual comprende aplicar la película o la cinta adhesiva o la composición que comprende el TPU divulgado por medio de irradiación para incrementar el punto de fusión del TPU. En una forma de realización, la irradiación utiliza radiación de UV.

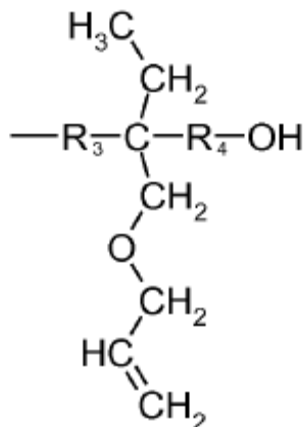
Descripción detallada de la invención

El procedimiento para hacer el poliuretano termoplástico (TPU) de esta invención incluye una reacción con un alcohol monohídrico lineal. El TPU exhibe un incremento significativo en el punto de fusión después de que se irradia. En un aspecto, las composiciones de TPU de la presente invención incluyen el producto de reacción de (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, y (3) un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono. La técnica con la cual se polimerizan estos reactivos para sintetizar el TPU puede efectuarse utilizando equipo de tratamiento, catalizadores y procedimientos convencionales. La polimerización se efectúa de una manera que dé lugar a las características o propiedades deseadas del polímero. Los tipos y niveles de compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, poliisocianato y alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono se ajustarán para lograr el conjunto deseado de características químicas y físicas para el polímero que se está sintetizando. Las técnicas de polimerización útiles para hacer los TPUs de esta invención incluyen procedimientos convencionales, tales como extrusión reactiva, polimerización por lotes y polimerización en solución.

El compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono utilizado en hacer tales TPUs es de la forma estructural:



en la cual A representa independientemente -R₁OH o una fracción seleccionada de la estructura representada tal como sigue:

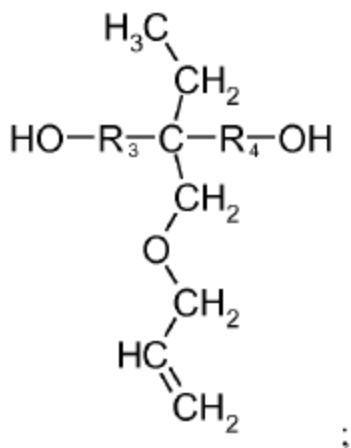


en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente fracciones divalentes, lineales o ramificadas, de alquileo que contienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo de éter divalente representado por -R₅-O-R₅-, en la que cada R₅ se selecciona independientemente de una fracción de alquileo divalente que contiene 1 ha 5 átomos de carbono, y en la que n y m son números enteros, en la que n varía de 0 a 50 y m varía de 1 a 44, e y es un número entero que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 20. En algunas formas de realización, R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser iguales o diferentes y representan fracciones de alquileo divalentes, lineales y ramificados, que contienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. En un aspecto, R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de fracciones de metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno y hexileno. En otro aspecto, R₁ y R₂ pueden contener 4 átomos de carbono (por ejemplo, butileno) con R₃ y R₄ que contienen 1 átomo de carbono (por ejemplo, metileno). En otro aspecto más, R₁, R₂, R₃ y R₄ independientemente son un grupo de éter divalente representado por -R₅-O-R₅-, en la que R₅ se selecciona independientemente de una fracción de alquileo divalente que contienen 1 a 5 átomos de carbono, y R₂, R₃ y R₄ son tal como se han definido antes. En un aspecto de la invención, n y m son números enteros en la que n varía de aproximadamente 0 a aproximadamente 50, de aproximadamente 1 a aproximadamente 45 en otro aspecto, de aproximadamente 3 a aproximadamente 40 en otro

5 aspecto más, de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 en otro aspecto más, de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 en incluso otro aspecto más, y de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 en otro aspecto; m varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 44, de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 en otro aspecto, de aproximadamente 3 a aproximadamente 35 en otro aspecto más, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 en otro aspecto más, de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 en incluso otro aspecto más, y de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 en un aspecto más; e y es un número entero que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 20.

En otro aspecto de la invención, el compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono es el producto de reacción de los siguientes componentes:

10 a) de aproximadamente 1,5 % molar a aproximadamente 55 % molar de un extensor de cadena insaturado, seleccionado de un compuesto representado por la fórmula:

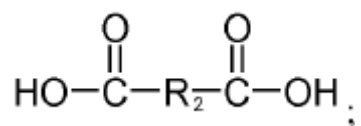


b) de aproximadamente 0 % molar a aproximadamente 50 % molar de un diol seleccionado de un compuesto representado por la fórmula:



y

c) de aproximadamente 45 a aproximadamente 49 % molar de un diácido representado por la fórmula:



20 en la que R₁, R₂, R₃, y R₄ son tal como se han definido previamente. La persona versada en la materia reconocerá que la cantidad total de cada uno de los componentes que constituyen el compuesto terminado con hidroxilo que contienen enlaces dobles carbono-carbono no excederá 100 % molar.

Un extensor de cadena insaturado adecuado es éter monoalílico de trimetilopropano (TMPME).

25 Tioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, y mezclas de los mismos.

30 Ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden usarse solos o en mezclas generalmente incluyen, pero no se limitan a ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y similares. Los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores, tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, o similares, también pueden usarse para sintetizar el compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono mediante una reacción de transesterificación, tal como se ha discutido previamente.

En una forma de realización, el compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono es el producto de reacción de 1,5 % molar a aproximadamente 55 % molar de TMPME, con 0 % molar a

aproximadamente 50 % molar de 1,4-butanodiol, y desde aproximadamente 45 % molar a aproximadamente 49 % molar de ácido adípico.

5 En una forma de realización, el compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono puede hacerse colocando un extensor de cadena insaturado, un diol, y un diácido en un reactor con agitación, calentando el medio de reacción entre aproximadamente 120 °C a aproximadamente 200 °C a presión ambiental durante aproximadamente 3 a 8 horas, y retirando cualquier agua que se genere. Se adiciona un catalizador de transesterificación, tal como titanato de tetra-(2-etilhexilo) y se aplica opcionalmente un vacío (0-15 mm de Hg) al medio de reacción para catalizar la reacción. El medio de reacción se calienta entre aproximadamente 180 °C a aproximadamente 210 °C y el agua generada se retira continuamente hasta que se obtiene un número ácido por debajo de aproximadamente 0,5.

10 En una forma de realización, el poliisocianato usado al sintetizar el poliuretano termoplástico puede seleccionarse de un diisocianato. Mientras que pueden usarse diisocianatos alifáticos, normalmente se usan diisocianatos aromáticos al hacer polímeros para la mayoría de las aplicaciones. En algunas formas de realización, el componente de poliisocianato es esencialmente libre, o incluso completamente libre de diisocianatos alifáticos. Además, por lo general se evita el uso de compuestos de isocianato multifuncional, es decir de triisocianatos, etc., que causan reticulación prematura no deseable y, por lo tanto, la cantidad usada, si se usa alguna, es generalmente de menos de 4 % molar en un aspecto, y de menos de 2 % molar en otro aspecto, con base en la totalidad de los moles de todos los diversos isocianatos usados.

20 Diisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos tales como: 4,4'-metilenbis(fenil-isocianato) (MDI); m-xilileno-diisocianato (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato, 3,3-dimetil-4,4-bifenileno-diisocianato (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), y diisocianato de tolueno (TDI); así como también diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI), y diciticlohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI). Pueden usarse mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas formas de realización, el poliisocianato es MDI y/o H12MDI. En algunas formas de realización, el poliisocianato incluye MDI. En algunas formas de realización, el poliisocianato puede incluir H12MDI. En alguna forma de realización, el componente de poliisocianato de la invención se encuentra esencialmente libre, o incluso completamente libre, de diisocianato de hexametileno (HDI). También pueden usarse dímeros y trímeros de los anteriores diisocianatos, así como también puede usarse una mezcla de dos o más diisocianatos.

30 El poliisocianato usado en esta invención puede estar en la forma de un polímero de bajo peso molecular u oligómero, cuyo extremo se remata con un isocianato. Por ejemplo, el intermedio de poliéter terminado con hidroxilo descrito anteriormente puede hacerse reaccionar con un compuesto que contiene isocianato para crear un polímero de bajo peso molecular rematado en su extremo con isocianato. En la técnica de TPU, tales materiales se denominan normalmente pre-polímeros. Tales pre-polímeros normalmente tienen un peso molecular promedio de número (Mn) que se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 10000.

35 La proporción molar del uno o más diisocianatos es por lo general de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,05 en un aspecto, y de aproximadamente 0,98 a aproximadamente 1,03 moles por mol en otro aspecto, del total de moles del uno o más intermedios terminados con hidroxilo y el uno o más extensores de cadena.

40 En una forma de realización, el alcohol monohídrico lineal que contiene desde 20 a 65 átomos de carbono es una mezcla de alcoholes monohídricos lineales que contienen átomos de carbono en el intervalo de 20 a 65. En otra forma de realización, el alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono es no sustituido. En otra forma de realización, el alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono es saturado. En otra forma de realización más, el alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono es un alcohol primario. En otra forma de realización, el alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono es alcohol no sustituido, saturado y primario o mezclas de los mismos. En una forma de realización, el alcohol monohídrico lineal alcohol que contiene de 20 a 65 átomos de carbono es saturado y es una mezcla de alcoholes monohídricos lineales cuyo número promedio de átomos de carbono varía de 20 a 63 átomos de carbono, de 23 a 63 átomos de carbono, de 20 a 60 átomos de carbono, de 30 a 62 átomos de carbono, de 30 a 50 átomos de carbono, o de 32 a 48 átomos de carbono. Un alcohol monohídrico lineal adecuado que contiene de 20 a 65 átomos de carbono incluye alcohol araquidílico, alcohol heneicosílico, alcohol behenílico, alcohol lignocerílico, alcohol cerílico, 1-heptaconasol, alcohol montanílico, 1-nonaconasol, alcohol triacontanol, 1-dotriacontanol, geddil alcohol, o mezclas de los mismos, como policosanol. Ejemplos adecuados de estos alcoholes lineales monohídricos incluyen alcoholes Unilin™ que se encuentran comercialmente en Baker Hughes, que incluyen Unilin™ 350, Unilin™ 700, Unilin™ 425, y Unilin™ 550, y combinaciones cualesquiera de los mismos.

55 En una forma de realización, el alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono tiene un número de hidroxilo de 60 a 130.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a composiciones de TPU que incluyen el producto de reacción de (1) el compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono como se ha definido antes, (2) un poliisocianato, (3) un alcohol lineal monohídrico que contiene de 20 a 65 átomos de carbono, y (4) un

compuesto adicional terminado con hidroxilo. En algunas formas de realización, el poliol incluye un poliol de poli(adipato de butileno), un polietilenglicol, o cualquier combinación de los mismos. En algunas formas de realización, el poliol incluye un poliol de poli(adipato de butileno).

5 En una forma de realización, el compuesto adicional terminado con hidroxilo es un compuesto de poliéter terminado con hidroxilo, un compuesto de poliéster terminado con hidroxilo, un compuesto de policarbonato terminado con hidroxilo, un compuesto de poliol que comprende una poliamida telequelica, y mezclas de los mismos. Para inhibir una cristalización, el compuesto intermedio terminado con hidroxilo puede (1) estar compuesto de unidades de repetición que se derivan de un glicol ramificado, o (2) es un copoliéter aleatorio o copoliéster aleatorio. Por ejemplo, un compuesto de copoliéter aleatorio terminado con hidroxilo puede sintetizarse haciendo reaccionar dos glicoles o
10 dioles de alquilo diferentes con un óxido de alquileo. Como alternativa, el glicol o diol de alquilo puede ser ramificado para inhibir cristalización.

Los glicoles o dioles de alquilo usados en la preparación del compuesto de poliéter terminado con hidroxilo contendrán típicamente de 2 a 12 átomos de carbono y el óxido de alquileo contendrá típicamente de 2 a 6 átomos de carbono. Los glicoles que pueden usarse en la preparación del compuesto de poliéter terminado con hidroxilo
15 pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos y normalmente contendrán un total de 2 a 8 átomos de carbono. Algunos ejemplos representativos de glicoles que pueden usarse 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. Algunos glicoles adecuados incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol. Óxido de etileno y óxido de propileno son ejemplos
20 representativos de óxidos de alquileo que pueden usarse en la síntesis del compuesto de poliéter funcional de hidroxilo.

Un compuesto de copoliéter aleatorio funcional de hidroxilo que es útil en la práctica de esta invención puede prepararse haciendo reaccionar primero propilenglicol con óxido de propileno, seguido por la reacción subsiguiente con óxido de etileno. Esto da lugar a la formación de poli(propileno-etileno) glicol. Algunos ejemplos representativos de polioles de poliéter funcionales de hidroxilo útiles, adicionales, incluyen poli(etileno) glicol, poli(propileno) glicol, y poli(tetrametilen-éter)glicol, y similares. Poli(tetrametilen-éter) glicol es un poliol de poliéter funcional de hidroxilo
25 adecuado para usar en la preparación de los poliuretanos termoplásticos de esta invención.

Los compuestos del copoliéster aleatorios terminados con hidroxilo pueden sintetizarse mediante (1) una reacción de esterificación de dos glicoles o dioles de alquilo diferentes con uno o más ácidos dicarboxílicos o anhídridos, o (2) una reacción de transesterificación de dos glicoles o dioles de alquilo diferentes con uno o más ésteres de ácidos dicarboxílicos. Como alternativa, el glicol o diol de alquilo pueden ser ramificados para inhibir cristalización del compuesto de poliéster terminado con hidroxilo. Compuestos de poliéster terminados con hidroxilo adecuados también incluyen diversas lactonas tales como compuestos de policaprolactona terminada con hidroxilo, hechos típicamente a partir de ϵ -caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol.
30

Los dioles o glicoles usados en la preparación del compuesto de poliéster terminado con hidroxilo son los mismos que los dioles o los glicoles que pueden usarse en la síntesis del compuesto de poliéter terminado con hidroxilo. Los ácidos carboxílicos usados en la preparación del compuesto de copoliéster terminado con hidroxilo pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden usarse solos o en mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanedicarboxílico y similares. El ácido adípico es un ácido adecuado para usar. También pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores, tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahydroftálico o similares para sintetizar el compuesto de poliéster terminado con hidroxilo mediante una reacción de transesterificación como se ha explicado previamente. Algunos ejemplos representativos de polioles de copoliéster aleatorios funcionales de hidroxilo, útiles, incluyen poli(adipato de butileno) glicol, poli(adipato de butileno hexileno) glicol, poli(adipato de etileno hexileno) glicol, poli(adipato de propileno hexileno) glicol, poli(adipato de etileno butileno), poli(succinato de butileno hexileno) glicol, poli(glutarato de butileno hexileno) glicol, poli(pimelato de butileno hexileno) glicol, poli(azelato de butileno hexileno) glicol, poli(tereftalato de butileno hexileno) glicol, poli(isofteralato de butileno hexileno) glicol, y similares. Poli (adipato de butileno hexileno) glicol es un poliol de co poliéster funcional de hidroxilo adecuado para utilizar en la síntesis de muchos TPUs de acuerdo con la práctica de esta invención.
40
45
50

El compuesto de poliéter terminado con hidroxilo o el compuesto de poliéster terminado con hidroxilo tendrán típicamente un peso molecular promedio de número (M_n), tal como se determina mediante el ensayo de los grupos funcionales terminales, que se encuentra en el intervalo de aproximadamente 350 a aproximadamente 10,000 en un aspecto, de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000 en otro aspecto, de aproximadamente 700 a aproximadamente 4000 en otro aspecto, y de aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000 en otro aspecto más. Pueden usarse una mezcla de dos o más compuestos terminados con hidroxilo.
55

Policarbonatos terminados con hidroxilo adecuados incluyen aquellos preparados haciendo reaccionar un glicol con un carbonato. La patente estadounidense No. 4,131,731 divulga policarbonatos terminados con hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros
60

grupos terminales. Los reactantes esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan de dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen 4 a 40 y/o incluso 4 a 12 átomos de carbono, y de polioxilalquilenglicoles que contienen 2 a 20 grupos alcoxi por molécula y cada grupo alcoxi contiene 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados para usar en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen 4 a 12 átomos de carbono, tales como butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, decanodiol-1,10, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como ciclohexanodiol-1,3, dimetilolciclohexano-1,4, ciclohexanodiol-1,4, dimetilolciclohexano-1,3, 1,4-endometileno-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano, y polialquilenglicoles. Los dioles usados en la reacción pueden ser un diol sencillo o una mezcla de polioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado. Los intermedios de policarbonato que están terminados con hidroxilo son generalmente aquellos conocidos en la técnica y en la bibliografía. Carbonatos adecuados se seleccionan de carbonatos de alquileo compuestos de un anillo de 5 a 7 miembros. Carbonatos adecuados para usar aquí 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. Aquí también son adecuados carbonatos de dialquilo, carbonatos cicloalifáticos y carbonatos de diarilo. Los carbonatos de dialquilo pueden contener 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y los ejemplos específicos de los mismos son carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Carbonatos cicloalifáticos, especialmente carbonatos dicicloalifáticos, pueden contener 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica y puede haber una o dos estructuras de este tipo. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otra parte, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Ejemplos de carbonatos de diarilo adecuados que pueden contener 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo son carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo y carbonato de dinaftilo.

En una forma de realización, el compuesto de poliol comprende una poliamida telequímica. Las poliamidas telequímicas son oligómeros de poliamida con porcentajes especificados de dos grupos funcionales de un solo tipo químico. Los intervalos del porcentaje difuncional que se prefieren para cumplir la definición de telequémico son al menos 70 u 80. La poliamida telequímica puede comprender: (a) dos grupos terminales funcionales seleccionados de hidroxilo, carboxilo, o amina primaria o secundaria; y (b) un segmento de poliamida en la que: (i) dicho segmento de poliamida comprende al menos dos enlaces de amida caracterizados por derivarse de hacer reaccionar una lámina con un grupo carboxilo; (ii) dicho segmento de poliamida comprende unidades de repetición derivadas de polimerizar dos o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros de lactama, monómeros de ácidos carboxílicos, monómeros de ácidos dicarboxílicos y monómeros de diamina. La poliamida telequímica, en algunas formas de realización, puede caracterizarse como un líquido con una viscosidad de menos de 100 000 cps a 70 °C, tal como se mide mediante un viscosímetro Brookfield de disco circular, con el disco circular girando a 5 rpm. En algunas formas de realización, la poliamida telequímica se caracteriza por un peso molecular promedio de peso de aproximadamente 200 a 10000 g/mol y comprende una diversidad de amida que forma unidades de repetición que interrumpen el enlazamiento de hidrógeno entre componentes de amida.

En una forma de realización, las composiciones de TPU de la presente invención son el producto de reacción de (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, el cual es el producto de reacción de 1,5 % molar a aproximadamente 55 % molar de TMPME, con 0 % molar a aproximadamente 50 % molar de 1,4-butanodiol, y de aproximadamente 45 % molar a aproximadamente 49 % molar de ácido adípico, (2) MDI y (3) una mezcla de alcoholes monohídricos lineales saturados cuyo número promedio de átomos de carbono varía de 30 a 62 átomos de carbono.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a composiciones de TPU que incluyen el producto de reacción de (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, (3) un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono, y (5) un extensor de cadena.

En una forma de realización, el extensor de cadena se selecciona de extensores de cadena de glicol, extensores de cadena de amino alcohol o extensores de cadena de amino.

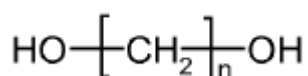
En una forma de realización, el extensor de cadena de glicol será una combinación de un extensor de cadena de glicol saturado y extensor de cadena de glicol que contiene enlaces dobles carbono-carbono (extensor de cadena de glicol insaturados).

El extensor de cadena saturado incluye dioles o glicoles orgánicos que tienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, tales como alcanodiolos (de cadena recta y ramificados), dioles cicloalifáticos, dioles de alquilarilo y similares. Frecuentemente se utilizan alcanodiolos que tienen un total de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Algunos ejemplos representativos de alcanodiolos que pueden usarse incluyen etanodiol, propanglicol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol (1,3-BDO), 1,5-pentanodiol, neopentilglicol (NPG), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, y 1,4-butanodiol. También pueden usarse glicoles de éter de dialquileo tales como dietilenglicol y dipropilenglicol como el extensor de cadena. Los ejemplos de dioles cicloalifáticos adecuados incluyen 1,2-ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) y similares. Ejemplos de dioles de alquilarilo adecuados incluyen hidroquinona bis(β-hidroxietil)éter (HQEE), 1,4-bencenodimetanol, bisetoxibifenol, etoxilados de bisfenol A, etoxilados de bisfenol F y similares. Aún otros extensores de cadena

adecuados son 1,3-bis(2-hidroxietil)benceno, y 1,2-bis(2-hidroxietoxi)benceno. También pueden utilizarse mezclas de los extensores de cadena antes anotados.

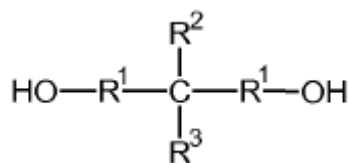
5 También pueden usarse extensores de cadena saturados con una funcionalidad superior a 2 con la condición de que el polímero resultante retenga la naturaleza termoplástica deseada y otras características químicas y físicas deseadas. Ejemplos de tales extensores de cadena multi funcionales incluyen trimetilolpropano, glicerina, y pentaeritritol. Normalmente, los extensores de cadena multifuncionales se usan conjuntamente con extensores de cadena difuncionales para introducir una cantidad limitada de ramificación de cadena. Por consiguiente, el nivel de extensores de cadena multifuncionales típicamente no excede 10 % molar de la cantidad total de extensores de cadena usados en la preparación de poliuretano termoplástico. Para que se limite el nivel de extensores de cadena saturados multifuncionales es más típico encontrarse dentro del intervalo de 0,5 % molar a 5 % molar con base en la cantidad total de extensores de cadena usados en la preparación de TPU. En muchos casos, el TPU estará desprovisto de extensores de cadena que tengan una funcionalidad superior a 2. En cualquier caso, los extensores de cadena difuncionales saturados representarán éticamente al menos alrededor de 90 % molar de la cantidad total de extensores de cadena saturados usados en la síntesis del TPU.

15 Los extensores de cadena lineales saturados pueden estar representados por la fórmula estructural:



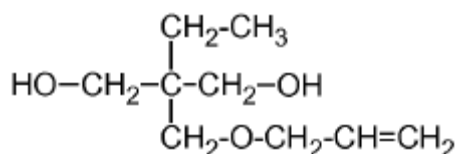
20 en la que n representa un número entero de 2 a 20 y en la que n representa típicamente un número entero de 2 a 12. Por consiguiente, el extensor de cadena lineal se seleccionará típicamente del grupo consistente en etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, y 1,12-dodecanodiol. Sin embargo, debe apreciarse que pueden utilizarse diversas mezclas de dioles como extensor de cadena en la práctica de esta invención.

Los extensores de cadena de glicol insaturado usados en la preparación de los TPUs de esta invención son típicamente de la fórmula estructural:



25 en la que los grupos R¹ pueden ser los mismos o diferentes y representar grupos alquileo que contienen de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono, en la que R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono, y en la que R³ representa un grupo hidrocarbilo insaturado que contiene de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R¹ representará típicamente un grupo alquileo divalente que contiene de 1 a 7 átomos de carbono en un aspecto de la invención y de 1 a 3 átomos de carbono en otro aspecto. En otro aspecto más, R¹ puede estar representado por la fórmula: -(CH₂)_n-. En muchos casos, R¹ puede ser un grupo metileno. R² representará típicamente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo o un grupo n-propilo. De manera típica R³ es un grupo de éter monoalílico, tal como un grupo de éter mono alílico de la fórmula estructural: -(CH₂)_n-O-CH₂-CH=CH₂, en la que n' en las fórmulas anteriores representa un número entero de 1 a aproximadamente 7 en un aspecto y de 1 a 3 en otro aspecto. Es típico que n' represente un número entero de 1 a 3.

En una forma de realización, el extensor de cadena de glicol insaturado para utilización en la práctica de esta invención es éter monoalílico de trimetilolpropano. El éter monoalílico de trimetilolpropano es de la fórmula estructural:



40 y se encuentra comercialmente disponible en una variedad de fuentes.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a composiciones de TPU que incluyen el producto de reacción de (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, (3) un

alcohol lineal monohídrico que contiene de 20 a 65 átomos de carbono, (4) un compuesto adicional terminado con hidroxilo y (5) un extensor de cadena.

5 En otro aspecto, la presente invención divulga además un procedimiento para hacer las composiciones de TPU que incluye las etapas de: (a) hacer reaccionar (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, y (3) un alcohol lineal monohídrico que contiene de 20 a 65 átomos de carbono; dando lugar a una composición de TPU con propiedades reticulables, en algunas formas de realización, propiedades reticulables con UV; (b) extrudir la composición de poliuretano termoplástico para obtener un tubo extrudido caliente; y (c) enfriar el tubo extrudido caliente por debajo del punto de fusión de la composición de poliuretano termoplástico para preparar un poliuretano termoplástico extrudido no curado.

10 Como alternativa, en una forma de realización, la reacción en la etapa (a) incluye además (4) compuesto terminado con hidroxilo adicional y/o (5) un extensor de cadena.

15 El procedimiento para producir el polímero de TPU de esta invención puede utilizar equipo de fabricación de TPU convencional. El compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, el poliisocianato, el alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono, y el compuesto terminado con hidroxilo adicional opcional y el extensor de cadena opcional se agregan generalmente de manera conjunta y se hacen reaccionar de acuerdo con la metodología de síntesis de poliuretano estándar. Los componentes formadores de TPU de la presente invención pueden polimerizarse en fusión en un mezclador adecuado, tal como un mezclador interno conocido como mezclador de Banbury, o en un extrusor. En un procedimiento, el compuesto terminado con hidroxilo adicional opcional es mezclado con el extensor de cadena opcional y agregado al extrusor en forma de mezcla. El poliisocianato se agrega por separado al extrusor. Las temperaturas de inicio del tratamiento o de la polimerización del poliisocianato que son adecuadas se encuentran en aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C en un aspecto, y de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C en otro aspecto. Las temperaturas de inicio de tratamiento o polimerización adecuadas de la mezcla del compuesto terminado con hidroxilo adicional y el extensor de cadena son de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C en un aspecto, y de aproximadamente 150 °C a 200 °C en otro aspecto. Tiempos de mezcla adecuados para permitir que reaccionen los diversos componentes y formen los polímeros de TPU de la presente invención son generalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 minutos en un aspecto, y de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 minutos en otro aspecto.

30 Con frecuencia es deseable utilizar catalizadores tales como carboxilatos de estaño y otros metales, así como también aminas terciarias. Ejemplos de carboxilatos de metal incluyen octoato de estaño, dilaurato de dibutylestano, propionato de fenil-mercurio, octoato de plomo, acetilacetato de hierro, acetilacetato de magnesio y similares. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen trietilamina amina y similares. La cantidad del uno o más catalizadores es baja, por lo general de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 partes en peso por partes por millón en peso del polímero de TPU final formado.

35 El peso molecular promedio de peso (Mw) del polímero de TPU, antes de reticular se, de la presente invención varía desde aproximadamente 90000 a aproximadamente 600000 daltons en un aspecto, de aproximadamente 100000 a aproximadamente 300000 daltons en otro aspecto, y de aproximadamente 120000 a aproximadamente 250000 daltons en otro aspecto. El Mw del polímero de TPU se mide según la cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a estándar de poliestireno.

40 Los polímeros de TPU de la presente invención pueden mezclarse con diversos aditivos convencionales o agentes de composición, tales como plastificantes, agentes de relleno, extensores, pigmentos, lubricantes, absorbentes de UV y similares. En una forma de realización, el polímero de TPU de la invención es libre de absorbentes de UV. El nivel de aditivos convencionales dependerá de las propiedades finales y del coste de la aplicación de uso final deseado, como también es bien conocido por aquellos versados en la técnica de componer TPUs. Los aditivos pueden adicionarse durante la reacción para formar el TPU, pero normalmente se agregan en una segunda etapa de composición.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una película o cinta adhesiva que comprende la composición de TPU de la presente invención.

50 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de enlazar dos componentes conjuntamente, el cual comprende aplicar la cinta o película adhesiva una composición que comprende el TPU por medio de irradiación. La composición de TPU de la invención es reticulables por medio de UV, rayo de electrones o radiación de rayos gamma. El TPU reticulado resultante muestra un punto de fusión aumentado. En una forma de realización, la irradiación utiliza radiación de UV y se encuentra presente un fotoiniciador. El fotoiniciador puede ser necesario para la reticulación de UV, pero es opcional para la reticulación con rayo de electrones y/o rayo gamma. En otra forma de realización más, la irradiación utiliza radiación de UV, pero no se encuentra presente un fotoiniciador. Cualquiera de las mezclas de reacción de TPU y/o composiciones de TPU pueden ser usadas y/o modificadas por medio de este procedimiento. En una forma de realización, los dos componentes son películas.

Esta invención también proporciona las películas adhesivas reticuladas resultantes, obtenida según el procedimiento de enlazamiento descrito antes.

5 La tecnología divulgada resuelve el problema de aplicación de películas o cintas adhesivas de TPU a artículos finales, tales como tejidos o prendas a punto de fusión bajo, pero por medio de activación de TPU adhesivo sujeto, el punto de fusión final se incrementa en gran medida. Este incremento origina un valor potencial para la longevidad del artículo final en ciclos de lavado (lavado y secado a temperatura más alta), tal como el caso de una prenda de vestir.

10 Además, la tecnología divulgada puede proporcionar una permeabilidad al aire mejorada para películas, tejidos o prendas que comprenden TPU. La tecnología divulgada también es una solución al problema de falta de, o baja permeabilidad al aire para películas, tejidos o prendas en ambientes de alta temperatura.

15 Por lo tanto, en otro aspecto, la invención también proporciona artículos finales que contienen la película o la cinta adhesiva o la composición divulgadas. Estos artículos incluyen tejidos y prendas. Los tipos de prendas incluyen prendas íntimas que incluyen sostenes, ropa interior y moldeadores de cuerpo, prendas exteriores y prendas deportivas para sellar costuras, proporcionan elementos decorativos o permiten costuras planas. En una forma de realización, el artículo finales recubierto, impregnado o tratado de alguna otra manera con la composición de esta invención.

20 Las composiciones de TPU de la presente invención también pueden hacerse en forma de fibras. Los tejidos que utilizan las fibras hechas del TPU según esta invención pueden hacerse mediante tejido de punto o tejido o mediante procedimientos no tejidos, tales como soplado de material fundido (melt blown) o adherido de material tejido (spun bond). En algunas formas de realización, el tejido de esta invención se hace usando una o más fibras (convencionales) diferentes con las fibras de la invención. Pueden usarse fibras duras, tales como nailon y/o poliéster en combinación con las fibras de esta invención, aunque también pueden utilizarse otras fibras para hacer el tejido de esta invención siempre que las fibras sean resistentes a altas temperaturas y/o sean permeables al aire.

25 En algunas formas de realización, los artículos finales son tejidos y se usan en la manufactura de prendas que incluyen prendas deportivas, camisas, medias, trajes enteros ceñidos (bodis), guantes (hechos del tejido), ropa de trabajo, ropa íntima, prendas médicas, pañales, artículos de cama, equipo deportivo o cualquier combinación de los mismos.

30 Las prendas interiores, tales como sostenes y camisetas, así como también prendas deportivas usadas para actividades tales como correr, esquiar, montar en bicicleta u otros deportes, pueden beneficiarse de las propiedades de las fibras o tejidos hechos usando el TPU de la presente invención. Aquellos versados en la materia entenderán que cualquier prenda puede hacerse a partir del tejido de esta invención.

Artículos de cama tales como pijamas o sacos de dormir. Equipo deportivo, tal como guantes de boxeo, cascos, mangos o empuñaduras de raquetas o bicicletas, sacos de dormir, tiendas, cubiertas de almohadas sobre asientos en botes, coches o bicicletas, o cubierta sobre volantes de un bote y similares.

35 En otras formas de realización, los artículos finales son fibras y se describen aquí para su uso para hacer uno o más de cualquier cantidad de prendas y artículos que incluyen, pero no se limitan a: prendas deportivas, tales como pantalones cortos, que incluyen pantalones cortos para bicicleta, caminata, correr, compresión, entrenamiento, golf, béisbol, basquetbol, animación deportiva, danza, fútbol y/o hockey; camisetas que incluyen cualquiera de los tipos específicos listados para los pantalones cortos anteriores; medias que incluyen medias de entrenamiento y media de compresión; ropa para nadar que incluye ropa para nadar para nadar en competiciones y en balnearios; bodis que incluyen bodis para lucha, para correr y para nadar; y calzado. Formas adicionales de realización incluyen ropa de trabajo tales como camisas de uniformes. Formas adicionales de realización incluyen ropa íntima que incluye sostenes, bragas, ropa interior para hombre, camisolas, moldeadores de cuerpo, camiones, mallas, camisetas para hombre, medias, calcetines y corsetería. Formas adicionales de realización incluyen prendas médicas y artículos que incluyen: calcetería tal como tal calcetería de compresión, calcetines para diabéticos, calcetines estáticos y calcetines dinámicos; vendajes y películas para el tratamiento terapéutico de quemaduras; apósitos para el cuidado de heridas; prendas médicas. Las aplicaciones adicionales incluyen aplicaciones militares que imitan uno o más de los artículos específicos descritos antes. Las formas adicionales de realización incluyen artículos de cama que incluyen sábanas, cobijas, edredones, protectores de colchón, partes superiores de colchón y fundas de almohadas.

50 En otras formas de realización, los artículos finales de esta invención son tejidos y pueden aplicarse en materiales retardantes de fuego y aislantes térmicos e incluyen, por ejemplo, ropa, forros para botas y zapatos, prendas o mantas de protección contra el fuego. Estos tejidos pueden usarse para producir prendas bien adecuadas para vestirse por personas en el ejército o prendas vestidas por bomberos y otro personal de seguridad, y prendas vestidas en el ámbito industrial. Estas prendas pueden incluir camisas, pantalones, petos monos, calcetines y otra ropa para las piernas y los pies, guantes, bufandas, sombreros, cascos o yelmos, protectores faciales, chalecos, zahones, chamarras, abrigos, delantales, botas de pescador, botas, zapatos y similares.

55

En otra forma de realización, los artículos finales que contienen la cinta o la película adhesiva o la composición divulgadas de la invención son cubiertas de cojines de coche, volantes de coches o asientos de coches que muestran propiedades retardantes de fuego, así como también permeabilidad al aire.

5 En otra forma de realización, los artículos finales que contienen la cinta o la película adhesiva o composición de la invención son alambres recubiertos y cables, juntas, mangueras y partes de automóviles para usos a alta temperatura. En una forma de realización, los artículos finales son particularmente útiles como sistemas sellantes debido a su resistencia a la alta temperatura y puede usarse como sistemas sellantes en la industria automotriz. En una forma de realización, la manguera resistente a alta temperatura es una manguera antiincendios, manguera industrial, manguera para aceite.

10 En otras formas de realización más, los artículos que contienen las diversas composiciones descritas antes incluyen cualquier artículo que será expuesto a altas temperaturas durante su uso y especialmente tales artículos que no han sido hechos usando poliuretanos termoplásticos en el pasado debido a una insuficiente resistencia o desempeño a alta temperatura.

15 En algunas formas de realización, la presente tecnología proporciona composiciones de TPU que tienen ventanas de tratamiento mejoradas. La adherencia y/o pegajosidad es un aspecto de tratamiento, pero existen otros también y muchas composiciones de TPU tienen ventanas de tratamiento muy estrechas que significan un conjunto muy ajustado de condiciones en las que estas se tratan bien. Algunas veces, incrementar apenas de manera ligera el rendimiento de un extrusor puede cambiar las condiciones de tratamiento de manera suficiente de modo que un TPU dado se desplace de su ventana de tratamiento y sufren el procedimiento de producto. Tal como se ha anotado antes, existe una necesidad de mejorar la capacidad de tratamiento total de las composiciones de TPU para ampliar la ventana de tratamiento de las composiciones de TPU haciéndola menos sensible a los cambios de tratamiento y de esta manera mejorar la calidad del material final (TPU más uniforme, menos desviaciones a través de lotes de materiales que pueden ser causadas por cambios ligeros en las condiciones de tratamiento, etc.). La adhesividad y pegajosidad de la superficie, particularmente para TPU de durómetro bajo (es decir menos de 65 Shore A), hacen mucho más difícil de tratar composiciones de TPU y en cierto momento los problemas de tratamiento se vuelven tan grandes que las composiciones de TPU no pueden tratarse efectivamente. Este punto donde la composición de TPU no es tratable puede incluir generalmente el punto donde el producto proveniente del procedimiento no es uniforme en calidad o velocidad de producción, cuando el equipo de producción se bloquea y/o se afecta repetidamente por acumulación de material, y/o cuando el producto se pega al equipo en una medida que ya no puede manejarse, recogerse, seguir tratándose y embalarse y/o muestrearse, etc. Estos problemas de tratamiento han sido una barrera significativa para producir TPUs más blandos.

20

25

30

Reduciendo la adhesividad de la composición de TPU, la ventana de tratamiento para estos materiales puede mejorarse en gran medida; es decir, las condiciones de tratamiento en las cuales pueden tratarse exitosamente estas composiciones de TPU sin agobiarse por los problemas y retos descritos antes. Proporcionar una composición de TPU, en algunas formas de realización, sin usar un plastificante, que puede tratarse de una manera "normal" es un progreso significativo y permitirá la comercialización de composiciones de TPU, incluyendo composiciones de TPU blandas o ultra blandas (dureza Shore de menos de 65A) que anteriormente no podían fabricarse y/o tratarse exitosamente o al menos de manera consistentemente bien. Otra manera de describir un mejoramiento suministrado por la invención es decir que las composiciones de TPU de la invención han mejorado la capacidad de extrusión y/o que experimentan menos o incluso ninguna adherencia con muy baja pegajosidad superficial, o ninguna. En algunas formas de realización, las composiciones de TPU de la invención pueden tratarse en extrusores continuos de escala comercial, mientras que las composiciones de TPU no inventivas correspondientes no pueden.

35

40

En algunas formas de realización, la presente invención proporciona composiciones de TPU que son ultra blandas. Por ultra blandas se entiende que el TPU y/o la composición de TPU tiene una dureza Shore A por debajo de 65A sin plastificante. Existen límites prácticos actualmente de qué tan blanda puede ser un TPU comercial, ya que los procedimientos convencionales para hacer composiciones más blandas de TPU también dan lugar a materiales que son muy pegajosos y difíciles de tratar. Además, el TPU blando tiende a comenzar a perder su resistencia y de esta manera tiene malas propiedades físicas. Estos límites han inhibido severamente la producción comercial y el uso de composiciones ultra blandas de TPU. En algunas formas de realización, la presente invención proporciona composiciones mejoradas de TPU y procedimientos para hacer composiciones de TPU que proporcionan propiedades ultra blandas mientras impiden estas limitaciones.

45

50

En algunas formas de realización, la composición de TPU de la presente invención tiene una dureza Shore por debajo de 65A. En algunas de estas formas de realización, el nivel de dureza se logra sin el uso de un plastificante (la composición de TPU puede estar libre de cualquier plastificante).

55 La presente tecnología proporciona el tratamiento y blandura mejorados incluyendo un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono en la preparación de un TPU reticulables. En particular, en una forma de realización, la combinación del alcohol monohídrico lineal alcohol que contiene de 20 a 65 átomos de carbono con la capacidad de reticulación proporciona un TPU que es blando, puede tratarse fácilmente, es insoluble y tiene una alta resistencia al calor.

La presente tecnología también incluye un procedimiento para mejorar la capacidad de tratamiento de un poliuretano termoplástico (TPU) reticulable, donde, en algunas formas de realización, se miden el desempeño y/o las propiedades evaluando la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR por moisture vapor transmission rate). Cualquiera de los materiales de TPU descritos anteriormente puede ser usado en estos procedimientos. Estos procedimientos incluyen la etapa de usar un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono en la preparación de un TPU reticulable. En algunas formas de realización, el TPU también se prepara a partir de un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, y un poliisocianato. Cualquiera de los materiales de TPU descritos anteriormente puede ser usado en estos procedimientos.

La presente tecnología también incluye el uso de una combinación de un alcohol monohídrico lineal que contiene desde 20 a 65 átomos de carbono y capacidad de reticulación para proporcionar una composición que es blanda, tratable y tiene propiedades y/o resistencia mejoradas a la temperatura, donde, en algunas formas de realización, la resistencia y/o las propiedades se miden evaluando las propiedades térmicas del TPU, y más específicamente el punto de fusión del TPU tal como se mide mediante el ensayo de Kofler, o mediante análisis térmico mecánico (TMA). Estos usos incluyen usar un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono en la preparación de un TPU reticulable. En algunas formas de realización, el TPU también se prepara a partir de un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, y un poliisocianato. Cualquiera de los materiales de TPU descritos anteriormente pueden usarse en estos usos.

La presente tecnología también incluye el uso de un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono para mejorar la permeabilidad al aire de un poliuretano termoplástico (TPU) reticulable, donde, en algunas formas de realización, la permeabilidad al aire se mide evaluando la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR). Estos usos incluyen usar un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono en la preparación de un TPU reticulable. En algunas formas de realización, el TPU también se prepara a partir de un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, y un poliisocianato. Cualquiera de los materiales de TPU descritos anteriormente puede ser usado en estos usos.

Más adelante se describirán características y formas de realización preferidas por medio de ilustración no limitante.

La cantidad en partes por peso de cada componente químico descrito se presenta aparte de cualquier solvente o aceite diluyente que pueda estar presente habitualmente en el material comercial, es decir sobre una base química activa, a menos que se indique algo diferente. Sin embargo, a menos que se indique algo diferente, cada producto químico o composición aquí referida debe interpretarse como un material de grado comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales tales que normalmente se entienden como presentes en el grado comercial.

Ejemplos

Ejemplo 1

A un reactor de vidrio de tres cuellos equipado con un agitador mecánico por encima, termómetro, condensador de columna y receptor se adicionan 52,76 partes de ácido adípico (AA), 28,70 partes de 1,4-butanodiol (BDO) y 18,54 partes de éter monoalílico de trimetilolpropano (TMPME). El medio de reacción se calienta a 150 °C a 190 °C a presión ambiental (5-6 horas) y se recoge el agua generada. Luego se adicionan 0,003 partes de catalizador de transesterificación titanato de tetra-(2-etilhexilo) y se aplica un vacío (0-15mmHg) mientras el medio de reacción se calienta a 190 °C a 200 °C. El agua generada se retira hasta que el número ácido se vuelve inferior a 0,5 (3-5 horas). El polioli final tiene un número de hidroxilo de 68,1 mg de KOH/g (~Mn de 1647 g/mol).

Ejemplo 2

A un reactor de vidrio de tres cuellos equipado con un agitador mecánico por encima, termómetro, condensador de columna y receptor se adicionan 53,44 partes de ácido adípico (AA), 41,63 partes de dietilenglicol (DEG) y 4,93 partes de éter monoalílico de trimetilolpropano (TMPME). El medio de reacción se calienta a 150 °C a 190 °C a presión ambiental (5-6 horas) y se recoge el agua generada. Luego, se adicionan 0,003 partes de catalizador de transesterificación titanato de tetra-(2-etilhexilo) y se aplica un vacío (0-15mmHg) mientras se calienta el medio de reacción a 190 °C a 200 °C. Se retira el agua generada hasta que el número ácido se vuelve inferior a 0,5 (3-5 horas). El polioli final tiene un número de hidroxilo de 68 (~Mn de 1650 g/mol).

Ejemplos 3-4

Los ejemplos 3 y 4 ilustran TPUs reticulables que contienen 1,6-hexanodiol en calidad de extensor de cadena lineal saturado. En estos ejemplos, se usa una polimerización de masa fundida a alta temperatura típica para hacer los TPUs sintetizados a partir de los componentes expuestos en la tabla 1 más adelante. El (los) glicol(es) de polioli se funde(n) a 120 °C y se mezclan con el (los) extensor(es) de cadena. La mezcla se mezcla con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) fundido y Unilin™ 700 o Unilin™ 350 y se hace reaccionar a una temperatura inicial de 190 °C. La polimerización de TPU alcanza la terminación en 3 a 4 minutos.

5 El TPU de los ejemplos 3 y 4 es extrudido en forma de películas con una variedad de grosores que varían de 4 a 15 mil (102 - 380 µm). Las películas de TPU son irradiadas a continuación con radiación de UV usando una lámpara de vapor de mercurio a valores de potencia de entrada de 200 y 300 WPI (vatios por pulgada) a 2 velocidades diferentes de la cinta (aproximadamente 3,048 y 6,096 mts/min). Las piezas irradiadas sujeto, junto con los controles no irradiados, son ensayadas para carácter de reticulación por medio de inmersiones de solvente.

10 Las placas moldeadas por compresión se moldean a partir del TPU y se cortan en pedazos más pequeños que pesan 1-2 gramos y se someten a extracción de Soxhlet en THF (tetrahidrofurano) y disolución con solvente en NMP (N-metilpirrolidona) para determinar si el TPU es soluble en estos solventes. En el procedimiento de extracción Soxhlet con THF, la muestra de TPU se sumerge en el solvente y la extracción se lleva a cabo a reflujo durante 6 horas. Después de la extracción, la muestra se coloca primero en agua para retirar el solvente residual y luego se coloca en un horno de convección a 105 °C hasta que se obtiene peso constante, lo cual indica que todo el disolvente ácido retirado. Si la muestra se disuelve o tiene un valor de densidad de reticulación (CD) inferior a 60 %, la solubilidad en THF es calificada como soluble y se encuentra presente una indicación de que no hay reticulación, o de que es insuficiente. Si el valor de CD fue de más de 60 %, la muestra es calificada como insoluble, indicación de la presencia de reticulación. Los valores de CD se calculan usando la siguiente ecuación:

$$CD = 100 \times (1 - [(W_i - W_f) / W_i])$$

en la cual W_i y W_f son el peso seco inicial y final de la muestra, antes y después de la extracción Soxhlet, respectivamente. Puesto que las muestras no son irradiadas, la reticulación es nula, lo cual no da lugar a una resistencia al solvente.

20 Para la determinación de solubilidad en NMP, se sumergen muestras del TPU de 1-2 gramos en NMP durante 7 días. Después de 7 días, si la muestra se disuelve completamente, se califica como soluble. Si la muestra no se disuelve, se retira de la solución se coloca en agua para retirar el disolvente excesivo y luego se coloca en un horno de convección a 140 °C durante 4 horas para retirar cualquier disolvente residual. Las muestras que se observan por exhibir propiedades precarias son calificadas como insolubles. Los resultados de los ensayos de solubilidad descritos se exponen en la tabla 1.

Tabla 1

Componente (% en peso)	Ejemplo No.	
	3	4
MDI	22,35	22,35
Poliol de poliéster de 1000 MW	57,61	55,98
Poliol insaturado del ejemplo 1	14,40	14,00
Unilin™ 700 ¹	1,00	3,00
Diol lineal saturado	2,64	2,73
Irgacure™ 651 ²	2,00	1,94
Solubilidad en THF ³ después de radiación UV	I	I
Solubilidad en NMP ⁴ después de radiación UV	I	I

¹ Unilin™ 700 alcohol primario monohídrico saturado alifático con longitud promedio de 62 átomos de carbono y peso molecular 886 g/mol
² Irgacure™ 651 fotoiniciador de Ciba
³ THF Tetrahidrofurano disolvente
⁴ NMP N-metilpirrolidona disolvente
I: Insoluble

Ejemplos 5-11

30 Los ejemplos 5 a 11 se preparan de la misma manera que los ejemplos 3 a 4, pero con los componentes y cantidades divulgados en la tabla 2. Sin embargo, no se extrudir en muestras comparativas 5 y 8, pero se moldean por compresión en forma de películas de 5 mil. La tabla 2 incluye resultados de MVTR para los grados permeables al aire, es decir aquellos basados en poliol de polietilenglicol de 1500 MW. Los resultados son medidos usando película extrudida de 1 mil según el procedimiento de taza vertical de ASTM E96B a temperatura ambiente y 50 % de humedad relativa. Aunque los ejemplos inventivos (ejemplos 6 y 7) tienen niveles más bajos de poliol de PEG, exhiben valores más altos de MVTR en comparación con el ejemplo comparativo (ejemplo 5) lo cual puede deberse a la presencia de los enlaces de éter adicionales, localizados en el poliol insaturado.

Tabla 2

Componente (Partes)	Ejemplo No.						
	5 COMP	6 INV	7 INV	8 COMP	9 INV	10 INV	11 INV
MDI	28,65	30,09	26,71	20,03	20,10	17,81	18,35
2000 MW polioli de poliéster	0	0	0	0	32,81	0	0
1000 MW polioli de poliéster	0	0	0	79,97	25,78	61,18	61,08
1500 MW polioli de poliéster	65,05	52,92	57,33	0	0	0	0
Unilin™ 700 ¹	0	2	2	0	1	1,32	0
Unilin™ 350 ²	0	0	0	0	0	0	1,03
Diol lineal saturado	6,30	7,11	5,59	0	2,58	0	0
Poliol insaturado del ejemplo 1	0	5,88	6,37	0	14,95	15,32	15,30
Triol ramificado saturado	0	0	0	0	0	0	0,1
Componente (Partes)	Ejemplo No.						
	5 COMP	6 INV	7 INV	8 COMP	9 INV	10 INV	11 INV
Irgacure™ 651 ³	0	2,00	2,00	0	2,00	2,04	2,00
Extrusión	1 mil	1 mil	1 mil	-	5 mil	5 mil	5 mil
Compresión		-	-	5 mil	-	-	-
MVTR (taza vertical, ASTM E96B, g/m ² /día)	650	1200	950	N/A	N/A	N/A	N/A
Solubilidad en THF ⁴ después de radiación UV	S	I	I	S	I	I	I
Solubilidad en NMP ⁵ después de radiación UV	S	I	I	S	I	I	I

¹ Unilin™ 700 alcohol primario monohídrico saturado alifático con longitud promedio de 62 átomos de carbono y peso molecular 886 g/mol

² Unilin™ 350 alcohol primario monohídrico saturado alifático con longitud promedio de 30 átomos de carbono y peso molecular 450 g/mol

³ Irgacure™ 651 fotoiniciador de Ciba

⁴ THF Tetrahidrofurano disolvente

⁵ NMP N-metilpirrolidona disolvente

I: Insoluble;

S: Soluble

Las propiedades térmicas del TPU en los ejemplos 3-11 fueron determinadas midiendo sus puntos de fusión. Los puntos de fusión de las piezas sujeto irradiadas, junto con controles no irradiados, fueron medidos mediante el ensayo de Kofler, o mediante análisis térmico-mecánico (TMA). Los resultados se exponen en las tablas 3 y 5.

5

Tabla 3 - Punto de fusión de Kofler

(°C)	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Control no irradiado	95	66	71	99	96
Irradiado a velocidad de cinta de 10 ft/min (3,048 m/min)	208	200	190	234	246
Irradiado a velocidad de cinta de 20 ft/min (6,096 m/min)	196	200	180	203	184

Tabla 4 - Punto de fusión según TMA

(°C)	Ejemplo 5 (COMP)	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8 (COMP)	Ejemplo 9
Control no irradiado	116	126	104	57	87
Irradiado a velocidad de cinta de 10 ft/min (3,048 m/min)	116	164	163	55	183
Irradiado a velocidad de cinta de 6,096 m/min	115	128	124	54	190

Los puntos de fusión anteriores muestran aquí que los TPUs según la presente invención exhiben puntos de fusión más altos en TMA después de la exposición a la radiación de UV, suficiente para producir reticulación adecuada.

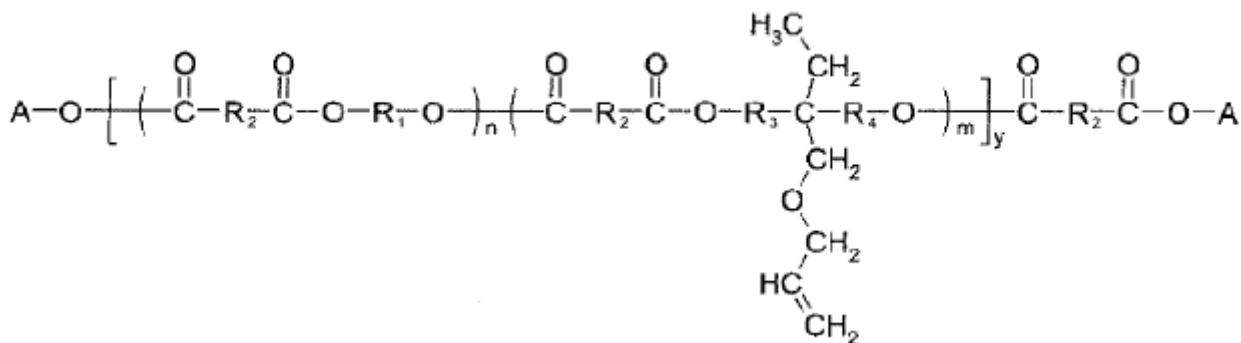
10

Todos los valores de peso molecular suministrados aquí son pesos moleculares promedio de peso, a menos que se anote de otra manera. Todos los valores de peso molecular han sido determinados mediante análisis con GPC, a menos que se anote de otra manera.

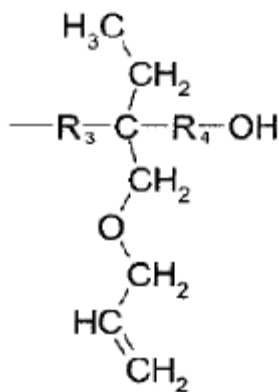
5 Tal como se usa aquí, el término transicional "que comprende", el cual es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por" es inclusivo o no concluyente y no excluye elementos o etapas del procedimiento adicionales, no listados. Sin embargo, aquí en cada enunciado de "que comprende" se tiene la intención de que el término también abarca que, en calidad de formas alternativa de realización, las expresiones "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", donde "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapas no especificados y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no enunciados que no afectan materialmente las características esenciales o básicas y novedosas de la composición o procedimiento en consideración.

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano termoplástico (TPU) reticulable que comprende el producto de reacción de (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, y (3) un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono, en el que el (1) compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono es de la fórmula estructural:



en la cual cada A representa independientemente $-R_1\text{OH}$ o una fracción seleccionada de la estructura representada tal como sigue:

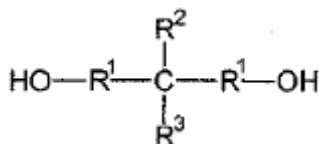


- 10 en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno, independientemente, fracciones de alquileo divalentes, lineales o ramificadas, que contienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo de éter divalente representado por $-R_5-O-R_5-$, en la que cada R_5 se selecciona independientemente de una fracción divalente de alquileo que contiene 1 a 5 átomos de carbono, y en la que n y m son números enteros, en la que n varía de 0 a 50 y m varía de 1 a 44, e y es un número entero que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 20.
- 15 2. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en el que además comprende el producto de reacción de (4) un compuesto adicional terminado con hidroxilo.
- 20 3. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 2, en el que el (4) compuesto adicional terminado con hidroxilo se selecciona de un compuesto de poliéter terminado con hidroxilo, un compuesto de poliéster terminado con hidroxilo, un compuesto de policarbonato terminado con hidroxilo, un compuesto de polioli que comprende una poliamida telequelética y mezclas de los mismos.
- 25 4. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 3, en el que el (4) compuesto adicional terminado con hidroxilo se selecciona de poli(adipato de butileno)glicol, poli(adipato de butileno hexileno) glicol, poli(adipato de etileno hexileno) glicol, poli(adipato de propileno hexileno) glicol, poli(adipato de etileno butileno) glicol, poli(succinato de butileno hexileno) glicol, poli(glutarato de butileno hexileno) glicol, poli(pimelato de butileno hexileno)glicol, poli(azelato de butileno hexileno) glicol, poli(tereftalato de butileno hexileno) glicol, poli(isoftalato de butileno hexileno) glicol poli(etileno)glicol, poli(propileno) glicol, y poli(éter de tetrametileno) glicol, poli(propileno-etileno) glicol.
5. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en el que R_1 contiene 4 átomos de carbono, en el que R_2 contiene 4 átomos de carbono, en el que R_3 contiene 1 átomo de carbono, y en el que R_4 contiene 1 átomo de carbono.

6. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en el que además comprende el producto de reacción de (5) un extensor de cadena.

7. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 6, en el que el (5) extensor de cadena se selecciona de extensores de cadena de glicol, extensores de cadena de aminoalcohol o extensores de cadena de amino.

5 8. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 7, en el que el extensor de cadena de glicol es de la fórmula estructural:



10 en la que los grupos R¹ pueden ser iguales o diferentes y representan grupos alquileo que contienen de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, en la que R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono, y en la que R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono o un grupo de éter monoalílico, y en la que el extensor de cadena de glicol se encuentra presente en el poliuretano termoplástico a nivel que se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso del peso total del TPU.

15 9. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 7, en el que el extensor de cadena de glicol es butanodiol, trimetilolpropano, éter monoalílico de trimetilolpropano, glicerina o una combinación de los mismos.

10. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en el que el (3) alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono es alcohol no sustituido, saturado y primario.

20 11. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde el (3) alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono es saturado y es una mezcla de alcoholes monohídricos lineales cuyo número promedio de átomos de carbono varía de 20 a 63, de 23 a 63, de 20 a 60, de 30 a 62 átomos de carbono, de 30 a 50, o de 32 a 48 átomos de carbono.

12. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde el (3) alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono tiene un número de hidroxilo de 60 a 130.

25 13. Una cinta o película adhesiva o composición que comprende el TPU de la reivindicación 1.

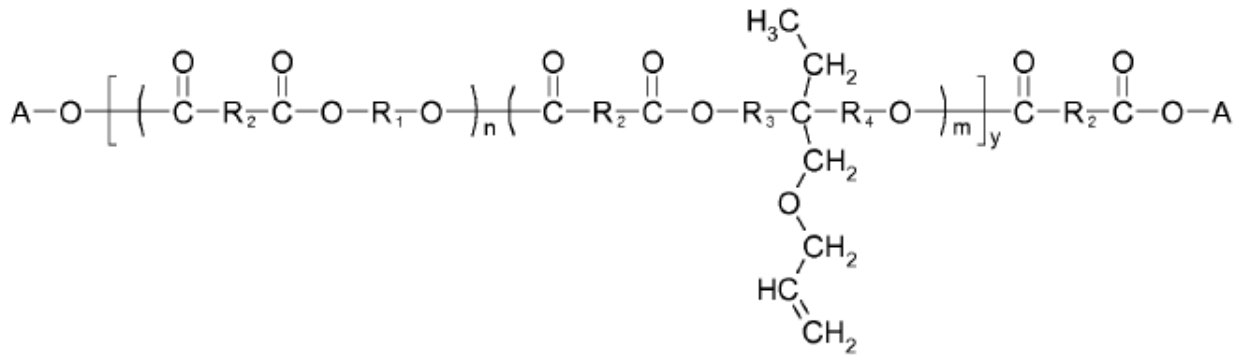
14. Un procedimiento de pegar dos componentes conjuntamente, el cual comprende aplicar la cinta o la película adhesiva por la composición de la reivindicación 13 entre los componentes que van a aplicarse y activar la cinta o la película adhesiva o la composición por medio de irradiación para aumentar el punto de fusión del TPU.

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el cual la irradiación utiliza radiación de UV.

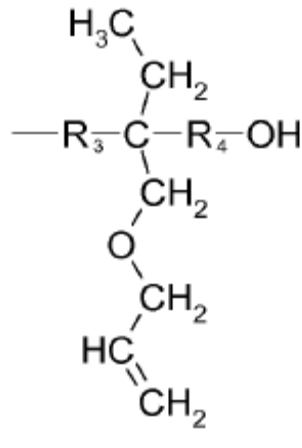
30 16. Un procedimiento según la reivindicación 14, donde los dos componentes son películas.

17. Películas adhesivas obtenida según el procedimiento de la reivindicación 16.

35 18. Un tejido o prenda que contiene una película adhesiva que comprende una composición de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de (1) un compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono, (2) un poliisocianato, y (3) un alcohol monohídrico lineal que contiene de 20 a 65 átomos de carbono, el cual se forman mediante un procedimiento de pegar dos componentes conjuntamente, el cual comprende aplicar la película adhesiva entre los componentes que van a pegarse y activar la composición de cinta o película adhesiva mediante irradiación para aumentar el punto de fusión del TPU, donde el compuesto terminado con hidroxilo que contiene enlaces dobles carbono-carbono (1) es de la fórmula estructural:



en la que cada A representa independientemente -R₁OH o una fracción seleccionada de la estructura representada tal como sigue:



- 5 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno fracciones de alqueno divalentes, lineales o ramificadas que contienen desde 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo de éter divalente representado por -R₅-O-R₅-, en la que cada R₅ se selecciona independientemente de una fracción de alqueno divalente que contiene 1 a 5 átomos de carbono, y en la que n y m son números enteros, en la que n varía de 0 a 50 y m varía de 1 a 44, e y es un número entero que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 20.