



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 834**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08775066 .7**

96 Fecha de presentación : **15.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2170972**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2010**

54 Título: **Poliuretano termoplástico con propiedades antiestáticas.**

30 Prioridad: **17.07.2007 EP 07112644**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.08.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Prissok, Frank;**
Schäfer, Frank;
Egbers, Gitta;
Krech, Rüdiger y
Günther, Carsten

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 363 834 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 con propiedades antiestáticas.

5 La presente invención se refiere a un poliuretano termoplástico, antiestático, que contiene etilsulfato de etilmetilimidazol, a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de poliuretano termoplástico, antiestático, que contiene etilsulfato de etilmetilimidazol y al empleo del etilsulfato de etilmetilimidazol para llevar a cabo la obtención de poliuretano termoplástico, antiestático.

Otras formas de realización de la presente invención pueden verse en las reivindicaciones, en la descripción y en los ejemplos.

10 Las cargas estáticas pueden presentarse sobre no conductores eléctricos o sobre objetos o personas aislados por no conductores y, de manera frecuente, son indeseables, nocivas y, en parte, peligrosas.

15 En muchos casos, los no conductores eléctricos están constituidos por polímeros. Puesto que estos polímeros no pueden ser reemplazados en la mayoría de las ocasiones por materiales conductores, se intenta aumentar la conductibilidad de los polímeros por medio del aporte de aditivos antiestáticos y, de este modo, conectar a tierra a los correspondientes objetos o materiales. Los polímeros, que contiene aditivos antiestáticos de tal modo, que su resistencia de paso, medida de conformidad con la norma IEC 60093, sea menor que 10^{10} Ω/cm , se denominan a continuación polímeros antiestáticos. Cuando la resistencia de paso de los materiales antiestáticos sea menor que 10^8 Ω/cm , el objeto, que es fabricado a partir de este material, es considerado como dispositivo sensible a la electrostática "Electronic Sensitive Device" (EDS).

20 Estos polímeros antiestáticos pueden ser empleados de diversas maneras. Además de las aplicaciones en el sector del calzado, los polímeros antiestáticos son empleados para rodillo de elastómeros, en el sector de la fabricación de elementos sensibles a la electrostática y, de manera especial, en el sector del transporte neumático de productos a granel.

25 Los aditivos antiestáticos y los polímeros antiestáticos son conocidos. A título de ejemplo se describen suelas de poliuretano para zapatos, antiestáticas, en la publicación DE 3531660. El efecto antiestático se consigue por medio de un 0,01 hasta un 0,3 % en peso de grupos sulfonato químicamente enlazados. Las resistencias de paso alcanzados toman valores $<10^8$ Ω/cm .

30 En la publicación EP 1134268 ha sido descrito empleo de diversas sales de amonio cuaternario, con objeto de aumentar la conductibilidad de los polímeros. En este caso se trata de modificaciones de antiestáticos usuales en el comercio tales como los productos Catafor F® o Catafor PU® de la firma Rhodia. De este modo, se consiguen resistencias de paso con un valor de de aproximadamente 10^7 Ω/cm con elevadas concentraciones. Los ejemplos de la publicación EP 1134268 permiten reconocer una clara dependencia de la resistencia de paso con respecto a la humedad del aire.

35 La publicación DE 3528597 describe el empleo de hollín como agente mejorador de la conductibilidad. Se consiguen resistencias de paso con un valor $<10^9$ Ω/cm . En este caso constituye un inconveniente la coloración negra del producto y las menores propiedades mecánicas, cuando son empleadas grandes cantidades de hollín.

La publicación WO 2004/005391 se refiere al empleo de líquidos iónicos en polímeros a título de agentes plastificantes pero, sin embargo, también divulga que los líquidos iónicos actúan al mismo tiempo como aditivos antiestáticos. A título de polímeros pueden ser empleados, entre otros, incluso los poliuretanos elastómeros o reticulados.

40 Un inconveniente del estado de la técnica reside en que la resistencia de paso de un polímero de este tipo sigue siendo todavía muy elevada con un valor $>10^8$ Ω/cm y la dependencia de la resistencia de paso con respecto a la humedad del aire. De este modo, pueden producirse cargas estáticas a pesar de los aditivos conductores.

45 Otro inconveniente de los aditivos antiestáticos, que han sido propuestos en el estado de la técnica, consiste en que su efecto a largo plazo es, en parte, deficiente, con lo cual aumenta la resistencia de paso del polímero, en determinados casos, ya el cabo de pocos días.

Por último, elevados aportes de los aditivos antiestáticos conocidos conducen a un empeoramiento de las propiedades del material.

50 Otro problema de los aditivos antiestáticos conocidos consiste en que estos no pueden ser empleados, ante todo, con ocasión de la transformación termoplástica ni con ocasión de la elaboración ulterior del poliuretano termoplástico puesto que estos aditivos no resisten, en una gran parte, la sollicitación térmica de aproximadamente 220 °C

respectivamente durante 5 a 10 minutos, a la que son sometidos repetidas veces, que es necesaria para llevar a cabo una elaboración termoplástica y una elaboración ulterior. Por otra parte, bajo las condiciones de la elaboración termoplástica del poliuretano se producen, con frecuencia, interacciones de los aditivos antiestáticos con la matriz polímera, con lo cual la matriz polímera queda influenciada de manera negativa, por ejemplo debido a la degradación de las cadenas polímeras.

Por otra parte, el aditivo debe presentar una compatibilidad suficiente con la matriz polímera con ocasión de la elaboración con poliuretano termoplástico, con objeto de que dicho aditivo no se separe cuando se lleve a cabo la fusión y no se pierda en el producto acabado como consecuencia de una exudación o de una evaporación. De igual modo, no deben empeorarse claramente las propiedades mecánicas del poliuretano termoplástico, por ejemplo el desgaste por rozamiento o las propiedades elastómeras, como consecuencia del aporte del aditivo.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistía en proporcionar un poliuretano termoplástico, antiestático, que no presentase los inconvenientes que han sido indicados más arriba. De manera especial, la tarea de la presente invención consistía en proporcionar un poliuretano antiestático, que pudiese ser elaborado de manera termoplástica sin problemas, que no influenciase negativamente sobre la matriz del poliuretano y con el que no se produjese una exudación excesiva del aditivo antiestático tras la obtención del poliuretano termoplástico, antiestático.

La tarea de, conformidad con la invención, se resolvió por medio de un poliuretano termoplástico, antiestático, que contiene etilsulfato de etilmetilimidazol.

En el sentido de la invención se entenderá por "poliuretanos" todos los productos conocidos de poliadición de poliisocianato. Por otra parte, se entenderá por poliuretanos en el sentido de la invención, aquellas mezclas polímeras que contengan poliuretano y otros polímeros termoplásticos. A título de otros polímeros termoplásticos pueden ser empleados, por ejemplo, un polietileno, un polipropileno, un poliéster, un poliestireno, un policarbonato, un PVC, un ABS, un ASA, un SAN, un poliácridonitrilo, un EVA, un PBT, un PET y un polioximetileno. De manera preferente, el contenido en productos de poliadición de poliisocianato en el poliuretano supone, al menos, un 50 % en peso, de manera preferente supone, al menos, un 90 % en peso y, de manera especial, supone un 100 % en peso.

Se entenderá por poliuretanos termoplásticos aquellos poliuretanos que muestren propiedades termoplásticas. En ese caso se entiende por propiedades termoplásticas el hecho de que el poliuretano termoplástico puede ser fundido, una y otra vez, por calentamiento y, en ese, caso muestra una fluencia plástica.

De manera preferente el poliuretano termoplástico, en el que está basado el poliuretano termoplástico, antiestático, de conformidad con la invención, es transparente.

El contenido en etilsulfato de etilmetilimidazol, con referencia al peso total del poliuretano termoplástico, antiestático, de conformidad con la invención, se encuentra situado, de manera usual, en el intervalo comprendido entre un 0,001 y un 30 % en peso, de manera especialmente preferente se encuentra situado en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 5 % en peso.

El poliuretano termoplástico, antiestático, de conformidad con la invención, se prepara usualmente llevándose a cabo la mezcla de (a) poliisocianatos orgánicos y/o modificados con (b) al menos un compuesto de elevado peso molecular con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y (c), en caso dado, con agentes prolongadores de las cadenas, de bajo peso molecular, (d) con un aditivo antiestático, que contiene etilsulfato de etilmetilimidazol, (e) con catalizadores y (f), en caso dado, con otros aditivos, con objeto de formar una mezcla de reacción y esta mezcla se deja reaccionar por completo.

A título de isocianatos (a), usualmente diisocianatos, pueden ser empleados los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos. En particular pueden ser citados, a título de ejemplo, los siguientes isocianatos aromáticos: el 2,4-toluileno-diisocianato, las mezclas formadas por el 2,4-toluileno-diisocianato y por el 2,6-toluileno-diisocianato, el 4,4'-difenilmetano-diisocianato, el 2,4'-difenilmetano-diisocianato y/o el 2,2'-difenilmetano-diisocianato, las mezclas formadas por 2,4'-difenilmetano-diisocianato y por 4,4'-difenilmetano-diisocianato, el 4,4'-difenilmetanodiisocianato y/o el 2,4-difenilmetanodiisocianato líquidos, modificados con uretano, el 4,4'-diisocianato-difeniletano-(1,2) y el 1,5-naftileno-diisocianato. A título de diisocianatos alifáticos son empleados, de manera usual, los diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, por ejemplo el tri-metilendiisocianato, el tetra-metilendiisocianato, el penta-metilendiisocianato, el hexa-metilendiisocianato, el hepta-metilendiisocianato y/o el octa-metilendiisocianato, el 2-metil-pentametileno-diisocianato-1,5, el 2-etil-butilendiisocianato-1,4, el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforona-diisocianato, IPDI), el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano y/o el 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), el 1,4-ciclohexano-diisocianato, el 1-metil-2,4-ciclohexano-diisocianato y/o 1-metil-2,6-ciclohexano-diisocianato, el 4,4'-díciclohexilmetano-diisocianato, el 2,4'-díciclohexilmetano-diisocianato y/o el 2,2'-díciclohexilmetano-diisocianato. De manera preferente son empleados a título de isocianato (a) el

hexameten-1,6-diisocianato (hexametilendiisocianato, HDI) y/o el 4,4'- difenilmetano-diisocianato, el 2,4'- difenilmetano-diisocianato y/o el 2,2'-difenilmetano-diisocianato (MDI).

5 A título de compuestos de elevado peso molecular con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos (b) pueden ser empleados los compuestos reactivos frente a los isocianatos, conocidos en general, por ejemplo los poliésteroles, los poliéteroles y/o los policarbonatodíoles, que se denominan, de manera usual, también de manera genérica por medio del concepto "polioles", con pesos moleculares situados en el intervalo comprendido entre 500 y 8.000, de manera preferente situados en el intervalo comprendido entre 600 y 6.000, de manera especial situados en el intervalo comprendido entre 800 y por debajo 3.000 y, de manera preferente, con una funcionalidad media frente a los isocianatos situada en el intervalo comprendido entre 1,8 y 2,3, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 1,9 y 2,2, de manera especial con un valor de 2.

De este modo, pueden ser empleados, por ejemplo, los poliéterpolioles como aquellos a base de sustancias de iniciación, conocidas en general, y de óxidos de alquileo usuales, por ejemplo el óxido de etileno, el óxido de propileno y/o el óxido de butileno, de manera preferente los poliéteroles basados en el óxido de propileno-1,2 y en el óxido de etileno y, de manera especial, los polioxitetrametilenglicoles.

15 A título de poliésteroles pueden ser empleados los poliésteres a base de diácidos y de dioles. A título de dioles son empleados, de manera preferente, los dioles con 2 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo el etanodiol, el butanodiol o el hexanodiol, de manera especial el 1,4-butanodiol o las mezclas de los mismos. A título de diácidos pueden ser empleados todos los diácidos conocidos, por ejemplo los diácidos lineales o de cadena ramificada con 4 hasta 12 átomos de carbono o las mezclas de los mismos. Como diácido es empleado, de manera preferente, el ácido adípico.

25 A título de agentes prolongadores de las cadenas (c) son empleados los compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos, conocidos en general, con un peso molecular situado en el intervalo comprendido entre 50 y 499, de manera preferente son empleados compuestos difuncionales, por ejemplo las diaminas y/o los alcanodíoles con 2 hasta 10 átomos de carbono en el resto alquilo, de manera especial el 1,3-propandiol, el butandiol-1,4, el hexandiol-1,6 y/o los di-alquilenglicoles, los tri-alquilenglicoles, los tetra-alquilenglicoles, los penta-alquilenglicoles, los hexa-alquilenglicoles, los hepta-alquilenglicoles, los octa-alquilenglicoles, los nona-alquilenglicoles y/o deca-alquilenglicoles con 3 hasta 8 átomos de carbono, de manera preferente los correspondientes oligopropilenglicoles y/o los polipropilenglicoles, pudiendo ser empleadas también mezclas de los agentes prolongadores de las cadenas. La relación en peso entre el compuesto de levado peso molecular con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos (b) y los agentes prolongadores de las cadenas (c), puede encontrarse situada en el intervalo comprendido entre 0,5 : 1 y 20 : 1, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 1,5 : 1 y 13 : 1, conduciendo una proporción más elevada de agentes prolongadores de las cadenas a un producto más duro.

35 A título de aditivo antiestático (d) es empleado un aditivo que contiene etilsulfato de etilmetilimidazol. En ese caso, el etilsulfato de etilmetilimidazol puede ser empleado solo o en una mezcla, por ejemplo junto con otros aditivos de acción antiestática. De manera preferente, es empleado el etilsulfato de etilmetilimidazol como único aditivo antiestático. El contenido en etilsulfato de etilmetilimidazol, referido al peso total de los componentes (a) hasta (g), se encuentra situado, de manera usual, en el intervalo comprendido entre un 0,001 y un 30 % en peso, de manera especialmente preferente se encuentra situado en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 5 % en peso. De igual modo, es posible emplear el aditivo antiestático (d) en forma de un concentrado de producto activo. Un concentrado de producto activo, de este tipo, contiene, por ejemplo, desde un 30 hasta un 80 % en peso de etilsulfato de etilmetilimidazol y desde un 70 hasta un 20 % en peso de poliuretano termoplástico.

45 Los catalizadores adecuados (e), que aceleran especialmente la reacción entre los grupos NCO del diisocianato (a) los grupos hidroxilo de los componentes constituyentes (b) y (c), son las aminas terciarias, conocidas por el estado de la técnica y usuales tales como, por ejemplo, la trietilamina, la dimetilciclohexilamina, la N-metilmorfolina, la N,N'-dimetilpiperazina, el 2-dimetilaminoetoxipetanol, el diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares así como, de manera especial, los compuestos metálicos orgánicos tales como los ésteres del ácido titánico, los compuestos del hierro tal como, por ejemplo, el acetilacetato férrico-(III), los compuestos del estaño, por ejemplo el diacetato de estaño, el dioctoato de estaño, el dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de los ácidos carboxílicos alifáticos tales como el diacetato de dibutilestaño, el dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores son empleados, de manera usual, en cantidades situadas en el intervalo comprendido entre 0,0001 y 0,1 partes en peso por cada 100 partes en peso del compuesto polihidroxílico (b).

55 A título de otros aditivos (f) pueden ser citados, por ejemplo, los agentes propulsores, las sustancias tensioactivas, los materiales de carga, los agentes para la formación de gérmenes, los agentes lubricantes y de desmoldeo, los colorantes y los pigmentos, los antioxidantes, por ejemplo contra la hidrólisis, contra la luz, contra el calor o contra la coloración, los agentes desactivadores metálicos, los materiales de carga inorgánicos y/o orgánicos, los agentes de refuerzo y los agentes plastificantes.

A título de agentes protectores contra la hidrólisis son empleados, de manera preferente, las carbodiimidas oligómeras y/o polímeras, alifáticas o aromáticas.

Con objeto de llevar a cabo la estabilización contra el envejecimiento de los poliuretanos termoplásticos, antiestáticos, de conformidad con la invención, son aportados preferentemente estabilizantes al poliuretano termoplástico, antiestático. Los estabilizantes, en el sentido de la presente invención, son aquellos aditivos, que protegen a un material sintético o a una mezcla de materiales sintéticos contra los influjos nocivos. Ejemplos a este respecto son los antioxidantes primarios y secundarios, los estabilizantes frente a la luz, que están constituidos por aminas impedidas Hindered Amine Light Stabilizer, los absorbedores de los UV, los agentes protectores contra la hidrólisis, los agentes extintores y los agentes protectores contra la llama. Ejemplos relativos a los estabilizantes comerciales están dados en la publicación *Plastics Additive Handbook*, 5th Edition, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), página 98 - páginas 136.

Cuando el poliuretano termoplástico, antiestático, de conformidad con la invención esté sometido a deterioros termooxidantes durante su utilización, podrán ser aportados antioxidantes. De manera preferente, serán empleados los antioxidantes fenólicos. Ejemplos de antioxidantes fenólicos están dados en la publicación *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, páginas 98-107 y página 116- página 121. Son preferentes aquellos antioxidantes fenólicos cuyo peso molecular sea mayor que 700 g/mol. Un ejemplo de un antioxidante fenólico, que es empleado de manera preferente, está constituido por el pentaeritritil-tetraquis (3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato) (Irganox® 1010). Los antioxidantes fenólicos son empelados, en general, en concentraciones situadas en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 5 % en peso, de manera preferente situadas en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 2 % en peso, de manera especial situadas en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 1,5 % en peso, referido respectivamente al peso total del TPU.

Cuando el poliuretano termoplástico, antiestático, de conformidad con la invención, sea expuesto a la luz UV, este poliuretano contendrá, de manera preferente, además un absorbedor de los UV. Los absorbedores de los UV son aquellas moléculas que absorben luz UV rica en energía y que disipan la energía. Los absorbedores de los UV usuales, que encuentran aplicación en la industria, pertenecen, por ejemplo, al grupo de los ésteres del ácido cinámico, de los cianoacrilatos de difenilo, de las formamidinas, de los malonatos de bencilideno, de los diarilbutadienos, de las triazinas así como de los benzotriazoles. Ejemplos de los absorbedores de los UV comerciales se encuentran en la publicación *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, páginas 116-122. En una forma preferente de realización, los absorbedores de los UV presentan un peso molecular, promedio en número, mayor que 300 g/mol, de manera especial mayor que 390 g/mol. Por otra parte, los absorbedores de los UV, que son empleados de manera preferente, deben presentar un peso molecular que no sea mayor que 5.000 g/mol, de manera especialmente preferente que no sea mayor que 2.000 g/mol. El grupo de los benzotriazoles es especialmente adecuado a título de absorbedores de los UV. Ejemplos de benzotriazoles, que son especialmente adecuados, son los productos Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571, así como el producto Tinuvin® 384 y el producto Eversorb®82. De manera preferente, los absorbedores de los UV son dosificados en cantidades situadas en el intervalo comprendido entre un 0,01 y un 5 % en peso, referido a la masa total del poliuretano termoplástico, antiestático, de manera especialmente preferente en cantidades situadas en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 2,0 % en peso, de manera especial situadas en el intervalo comprendido entre un 0,2 y un 0,5 % en peso, respectivamente referido al peso total del poliuretano termoplástico, antiestático.

Con frecuencia, una estabilización frente a los UV, que ha sido descrita más arriba, basada en un antioxidante y en una absorbedor de los UV, aún no es suficiente, con objeto de garantizar una buena estabilidad del poliuretano termoplástico, antiestático, de conformidad con la invención, contra el influjo nocivo de la irradiación UV. En este caso, puede ser aportado al poliuretano termoplástico, aromático, de conformidad con la invención, además del componente (c), preferentemente junto al antioxidante y al absorbedor de los UV, también un estabilizante frente a la luz de tipo amina impedida Hindered-Amine Light Stabiizer (HALS). La actividad de los compuestos HALS está basada en su capacidad para formar radicales nitroxilo, que intervienen en el mecanismo de la oxidación de los polímeros. Los HALS son considerados estabilizantes frente a los UV, altamente eficaces, para la mayoría de los polímeros. Los compuestos HALS son conocidos en general y pueden ser adquiridos en el comercio. Ejemplos de estabilizantes HALS, que pueden ser adquiridos en el comercio, se encuentran en la publicación *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, Hanser Publishers, München, 2001, páginas 123-136. A título de Hindered Amine Light Stabilizer son empleados aquellos Hindered Amine Light Stabilizer en los que el peso molecular, promedio en número, sea mayor que 500 g/mol. Por otra parte, el peso molecular de los compuestos HALS preferentes no debe ser, preferentemente, mayor que 10.000 g/mol, de manera especialmente preferente no debe ser mayor que 5.000 g/mol. El Hindered Amine Light Stabilizer especialmente preferente está constituido por el producto de condensación formado por la 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y por el ácido succínico (Tinuvin® 622). Los compuestos HALS son empleados, de manera preferente, en una concentración situada en el intervalo comprendido entre un 0,01 y un 5 % en peso, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 1 % en peso, de manera especial situada en el intervalo comprendido entre un 0,15 y un 0,3 % en peso, respectivamente referido al peso total del poliuretano termoplástico, antiestático. Se obtiene una estabilización frente a los UV especialmente preferente con una mezcla constituida por un estabilizante fenólico, por un benzotriazol y por un compuesto HALS, en las cantidades que han sido descritas más arriba.

A título de agentes plastificantes pueden ser empleados todos los agentes plastificantes, que son conocidos para el empleo en el TPU. Estos agentes plastificantes comprenden, por ejemplo, aquellos compuestos que contengan, al menos, un grupo fenólico. Tales compuestos están descritos en la publicación EP 1529814. Por otra parte, pueden ser empleados también, por ejemplo, poliésteres con un peso molecular situado en el intervalo comprendido entre aproximadamente 500 y 1.500 g/mol a base de ácidos dicarboxílicos, del ácido benzoico y de, al menos, un diol o de un triol, de manera preferente de un diol. A título de componentes diácidos son empelados, de manera preferente, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido decanodicarboxílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, y/o el ácido tereftálico y, a título de diol, son empleados, de manera preferente, el etano-1,2-diol, el dietilenglicol, el propano-1,2-diol, el propano-1,3-diol, el dipropilenglicol, el butano-1,4-diol, el pentano-1,5-diol y/o el hexano-1,6-diol. En ese caso, la relación entre los ácidos dicarboxílicos y el ácido benzoico se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 1 : 10 y 10 : 1. Tales agentes plastificantes han sido descritos con mayor detalle, por ejemplo, en la publicación EP 1556433.

La proporción del agente plastificante con respecto al peso total del poliuretano termoplástico antiestático está situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre un 0,2 y un 45 % en peso.

Indicaciones más detalladas sobre los agentes auxiliares y los productos aditivos, que han sido citados más arriba, se encuentran en la literatura especializada, por ejemplo en la publicación *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001. Todos los pesos moleculares citados en esta publicación presentan la unidad [g/mol].

Para llevar a cabo la obtención del poliuretano termoplástico, aromático, de conformidad con la invención, se hacen reaccionar los poliisocianatos orgánicos y/o modificados (a) con el compuesto de elevado peso molecular, al menos único, con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos (b), en caso dado con agentes prolongadores de las cadenas de bajo peso molecular (c), con el aditivo antiestático (d), que contienen etilsulfato de etilmetilimidazol, con catalizadores (e), y, en caso dado, con otros aditivos (f), preferentemente en cantidades tales, que el índice de isocianato se encuentre situado en el intervalo comprendido entre 90 y 110, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 92 y 105 y, de manera especialmente preferente, en el intervalo comprendido entre 95 y 101.

En este caso, se entenderá por índice de isocianato, en el ámbito de la presente invención, la relación estequiométrica entre los grupos isocianatos y los grupos reactivos con el isocianato, multiplicado por 100. En este caso, se entenderá por grupos reactivos con isocianato, todos los grupos contenidos en la mezcla de la reacción, reactivos con isocianato, con inclusión de los agentes propulsores químicos, pero no los grupos isocianato propiamente dichos.

La obtención del poliuretano termoplástico, antiestático, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo de conformidad con los procedimientos conocidos, de forma continua, por ejemplo con extrusoras de reacción o según el procedimiento en banda según One-shot o según el procedimiento del prepolímero, o puede llevarse a cabo de manera discontinua según el conocido procedimiento del prepolímero. En estos procedimientos se mezclan entre sí los componentes empleados (a), (b), en caso dado (c), (d), (e) y, en caso dado, (f) de manera sucesiva o simultánea, para formar una mezcla de reacción, llevándose a cabo inmediatamente el inicio de la reacción.

En el caso del procedimiento en extrusora se introducen los componentes (a), (b), en caso dado (c), (d), (e) y, en caso dado, (f) de manera individual o en forma de mezcla en la extrusora, por ejemplo a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 100 y 280 °C, de manera preferente situadas en el intervalo comprendido entre 140 y 250 °C, y se hacen reaccionar para dar el poliuretano termoplástico antiestático. El poliuretano termoplástico, antiestático, obtenido se somete, de manera usual, a una extrusión, a un enfriamiento y a una granulación. Después de la síntesis, el poliuretano termoplástico, antiestático, puede ser modificado en una extrusora, en caso dado, por medio de una confección. Por medio de esta confección, el poliuretano termoplástico, antiestático, puede ser modificado por ejemplo con respecto a su índice de fusión o con respecto a su forma granulada, de conformidad con las exigencias.

En otra forma de realización se prepara un poliuretano termoplástico por medio del empleo de los componentes (a), (b), en caso dado (c), (d), (e) y, en caso dado, (f) según los procedimientos que han sido indicados más arriba. A continuación, este poliuretano termoplástico es extruido, de manera preferente, en una extrusora, con un concentrado de producto activo, que contiene un poliuretano termoplástico con una elevada concentración de aditivo antiestático (d), por ejemplo situada en el intervalo comprendido entre un 30 y un 80 % en peso, referido al peso total del concentrado del producto activo, para dar el poliuretano termoplástico de conformidad con la invención.

La elaboración del poliuretano termoplástico, antiestático, preparado de conformidad con la invención, que se presentan usualmente en forma de granulado o en forma de polvo, para dar artículos fabricados mediante colada por inyección o por extrusión, por ejemplo las deseadas láminas, piezas moldeadas, rodillo, fibras, revestimientos para automóviles, tubos flexibles, enchufes para cables, fuelles, cables arrollables de alimentación, revestimiento para cables, empaquetaduras, correas o elementos amortiguadores, se lleva a cabo según los procedimientos usuales

tales, por ejemplo, la colada por inyección o la extrusión. Tales artículos fabricados mediante colada por inyección o por extrusión pueden estar constituidos también por mixturas, que contienen el poliuretano termoplástico, antiestático, de conformidad con la invención y, al menos, otro material sintético termoplástico, de manera especial un polietileno, un polipropileno, un poliéster, un poliéter, un poliestireno, un policarbonato, un PVC, un ABS, un ASA, un SAN, un poliacrilonitrilo, un EVA, un PBT, un PET, un polioximetileno. De manera especial, el poliuretano antiestático, de conformidad con la invención, puede ser transformado para llevar a cabo la obtención de objetos transparentes tales como tubos de transporte transparentes para materiales de transporte pulverulentos, suelas para zapatos transparentes, láminas transparentes y tubos flexibles transparentes, así como recubrimientos para cables transparentes. En ese caso, el técnico en la materia conoce la obtención del poliuretano transparente. De este modo, puede ser obtenido el poliuretano transparente, por ejemplo, por medio de un enfriamiento rápido de la fusión del TPU o por medio del empleo de polioles de cadena relativamente corta.

De manera sorprendente, el etilsulfato de etilmetilimidazol se disuelve de manera transparente en el poliuretano termoplástico, con lo cual se obtiene materiales antiestáticos, transparentes, por medio del empleo del poliuretano termoplástico, transparente. Tales materiales pueden ser empleados, por ejemplo, para llevar a cabo la obtención de tubos flexibles de transporte con objeto de llevar a cabo el transporte de materiales en forma de polvo. Por otra parte, los poliuretanos termoplásticos, antiestáticos, de conformidad con la invención, presentan propiedades mecánicas muy buenas, tales como el desgaste por rozamiento, la resistencia a la tracción y la dilatación a la rotura, que son mejores en comparación con el empleo de los aditivos antiestáticos tradicionales, que tienen la misma conductibilidad. Únicamente se observan exudaciones del etilsulfato de etilmetilimidazol a partir de las piezas fabricadas en una pequeña cantidad, con respecto a los otros aditivos del estado de la técnica.

La presente invención se explica por medio de los ejemplos siguientes:

De conformidad con la tabla 1 se prepararon en una extrusora de reacción los siguientes poliuretanos termoplásticos, se granularon y se elaboraron en una máquina de colada por inyección usual en el comercio para formar plaquetas de ensayo con un espesor de 2 mm y de 6 mm y, a continuación, se sometieron a un ensayo mecánico y óptico. La composición de las sustancias de partida, así como los resultados del ensayo, están indicados en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	V1	V2	V3	V4
Iso	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Poliol	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4
KV	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Agente plastificante	25	25	25	25	25	25	25	25
CDM	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
AS1	0,5	1,0	2,0	0,8	-	-	-	-
AS2	-	-	-	-	-	1,5	-	-
AS3	-	-	-	-	-	-	0,8	2,0
DUWI	6,4E+ 07	3,1E+ 07	1,5E+ 07	3,5E+ 07	3,0E+ 10	1,9E+ 09	1,5E+ 08	6,0E+ 07
Desgaste por rozamiento	85	106	139	172	78	70	158	150
Tracción	29	28	30	22	44	32	21	18
Dilatación	870	880	850	900	820	910	900	940
Transparente	Si	Si	Si	Si	Si	No	No	No
Dureza	65	64	64	60*	65	63	60	62
Exudación	2	2	3	2	2	4	4	5
MFR	27,5	32,7	31,2	n.g.	24,8	62	n.g.	103

ES 2 363 834 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	V1	V2	V3	V4
Degradación del peso molecular	1	2	2	-	-	4	-	5
* en función del aporte de concentrado								

En ese caso significa:

- 5 Iso: 4,4'-metilendifenilendiisocianato
 Poliol: adipato de butanodiol peso molecular 2.400 g/mol
 KV: agente prolongador de las cadenas 1,4-butandiol
 Plastificante: dibenzoato de dipropilenglicol
 CDM: agente protector contra la hidrólisis carbodiimida
 AS1: antiestático etilsulfato de etilmetilimidazol
 AS2: antiestático Dehidat® 80X de la firma Cognis (sal de sodio de los ácidos alcanosulfónicos con 13 a
 10 17 átomos de carbono)
 AS3: antiestático Catafor® PU de la firma Rodia (sal de amonio cuaternario)
 DUWI: resistencia de paso específica en Ω/cm
 Desgaste por rozamiento: desgaste por rozamiento según la norma DIN 53516 en mm^3
 Tracción: resistencia a la tracción según la norma DIN 53504 en N/mm^2
 15 Dilatación: dilatación a la rotura según la norma DIN 53504 en %
 Transparencia: transparente si/no
 Dureza: dureza Shore A según la norma DIN 53505
 Exudación: cantidad de aditivo exudado en una escala de 1 hasta 5 (1 = ausencia de exudación, 5 = fuerte exudación)
 20 MFR índice de flujo en fusión a 190°C/3,8 kg según la norma DIN EN ISO 1133
 Degradación del peso molecular degradación relativa del peso molecular frente al polímero de base en una escala de 1 hasta 5 (1 = ausencia de degradación, 5 = fuerte degradación)
 n.g. no medido
 V1 es un material de base sin antiestáticos.
- 25 En el ejemplo 4 se aportó VI-0,8 % de antiestático en forma de un concentrado al 20 % como paso previo a la transformación mediante colada por inyección.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano termoplástico, antiestático, que contiene etilsulfato de etilmetilimidazol.
2. Poliuretano termoplástico, antiestático, según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano termoplástico, antiestático, es transparente.
- 5 3. Poliuretano termoplástico antiestático según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el etilsulfato de etilmetilimidazol está contenido en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,001 y un 30 % en peso, referido al peso total del poliuretano termoplástico.
- 10 4. Poliuretano termoplástico, antiestático, según la reivindicación 3, caracterizado porque el etilsulfato de etilmetilimidazol está contenido en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 5 % en peso, referido al peso total del poliuretano termoplástico.
5. Tubo flexible de transporte, que contiene poliuretano termoplástico, antiestático, según una de las reivindicaciones 2 a 4.
6. Láminas, tubos flexibles y recubrimientos para cable, que contiene poliuretano termoplástico, antiestático, según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 15 7. Suelas para zapatos, que contienen poliuretano termoplástico, antiestático, según una de las reivindicaciones 1 a 4.
8. Concentrado de producto activo, que contiene desde un 30 hasta un 80 % en peso, referido al peso total del concentrado de producto activo, de etilsulfato de etilmetilimidazol y desde un 70 hasta un 30 % en peso de poliuretano termoplástico.
- 20 9. Procedimiento para la obtención de poliuretano termoplástico, antiestático, según una de las reivindicaciones 1 a 4, según el cual se mezclan
 - a) poliisocianatos orgánicos y/o modificados con
 - b) al menos, un compuesto de elevado peso molecular con átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato y
 - 25 c) en caso dado, con agentes prolongadores de las cadenas de bajo peso molecular,
 - d) con un aditivo antiestático, que contiene etilsulfato de etilmetilimidazol,
 - e) con catalizadores y
 - f) en caso dado, con otros aditivos, para formar una mezcla de reacción y esta se deja reaccionar por completo.
- 30 10. Empleo del etilsulfato de etilmetilimidazol para llevar a cabo la obtención de poliuretano termoplástico, antiestático.