

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 865**

51 Int. Cl.:
C08L 75/04 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08G 18/82 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08166704 .0**
96 Fecha de presentación: **15.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2177569**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **AGENTE AUXILIAR DE TRATAMIENTO PARA POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2011

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH
RELLINGHAUSER STRASSE 1- 11
45128 ESSEN, DE

72 Inventor/es:
Welker, Thomas;
Boes, Ulrich;
Menzel, Frank Dr.;
Kuhn, Dieter;
Schachtely, Uwe;
Lagneaux, Didier y
Sautel, Henri

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 368 865 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

Agente auxiliar de tratamiento para poliuretanos termoplásticos

5 El invento se refiere a un agente auxiliar de tratamiento, que se puede emplear en el caso de la elaboración de poliuretanos termoplásticos, así como a su producción y utilización. Además, el invento se refiere a un procedimiento para la producción de una lámina autosustentadora con ayuda del agente auxiliar de tratamiento.

10 Los poliuretanos termoplásticos (TPU) se producen en una gran cantidad y en una amplia gama de tipos. En tal caso, este grupo de sustancias es especialmente atractivo a causa de sus buenas propiedades elásticas, unidas con la posibilidad de una conformación termoplástica, su estabilidad frente a los agentes químicos y su resistencia a la abrasión. Ellos, por lo tanto, son apropiados por ejemplo para revestimientos, mangueras, tubos, perfiles, piezas sometidas a desgaste así como otras piezas moldeadas, solicitados/as mecánica y térmicamente.

15 Los poliuretanos termoplásticos están constituidos a base de polioles lineales, en la mayor parte de los casos poliéster- o poliéter-polioles, isocianatos orgánicos y dioles de cadena corta (agentes prolongadores de la cadena). Adicionalmente, se pueden añadir unos catalizadores destinados a la aceleración de la reacción de formación. Ellos son unos materiales parcialmente cristalinos y pertenecen a la clase de los elastómeros termoplásticos. Es característica de ellos la estructura segmentada de las macromoléculas en una zona cristalina (dura) y en una zona amorfa (blanda), que determina las propiedades de un poliuretano termoplástico.

20 Las zonas duras y blandas de la estructura, que funden a temperaturas muy diferentes, que forman una red física a la temperatura ambiente, y las desfavorables propiedades reológicas de las masas fundidas de TPU conducen a un complicado comportamiento de elaboración de los poliuretanos, que va acompañado por una descomposición irreversible de las cadenas durante la elaboración termoplástica.

25 Con el fin de superar estas desventajas, se propone en el estado de la técnica introducir una reticulación en el TPU. Como se divulga en el documento de solicitud de patente internacional WO 2005/054322, la formación de reticulaciones mediante la adición de isocianatos al poliuretano termoplástico fundido es conocida como una reticulación de prepolímero. Este procedimiento, sin embargo, a causa de la organización difícil en cuanto a los aparatos no se pudo implantar hasta ahora en la práctica. Como se expone adicionalmente en el documento WO 2005/054322, esto se debe, entre otras razones, a las dificultades de mezclar el TPU, que usualmente está presente en forma de un granulado, de la manera más homogénea que sea posible con los compuestos líquidos o viscosos que tienen grupos de isocianato.

30 Además, la reacción del poliuretano termoplástico con los compuestos que tienen grupos de isocianato constituye un problema químico difícil, puesto que la mezcladura del TPU fundido con el prepolímero se lleva a cabo usualmente en una extrusora, que se puede obstruir en el caso de una reticulación demasiado rápida o demasiado densa.

35 En el documento WO 2005/054322 se propone superar estas dificultades, en el caso de la reacción de poliuretanos termoplásticos con compuestos que tienen grupos de isocianato, mediante un procedimiento, en el cual se emplean isocianatos alifáticos con por lo menos tres grupos de isocianato e isocianatos aromáticos con dos grupos de isocianato. De esta manera se debe hacer posible una segura realización del proceso de tratamiento. Resulta desventajoso en el procedimiento el hecho de que siguen existiendo problemas de manipulación y problemas de dosificación, y la combinación de isocianatos difuncionales y trifuncionales se puede emplear para unos poliuretanos termoplásticos especiales, pero no de una manera universal.

40 La adición de diisocianatos a un poliuretano termoplástico durante la elaboración termoplástica no es nueva. En el documento de solicitud de patente alemana DE-A-4115508 se expone que de esta manera se da lugar a un mejoramiento de las propiedades.

En el documento DE-A 4112329 se divulga un procedimiento, en el que los problemas de disociación del isocianato añadido se deben de disminuir mediante el recurso de que el TPU de partida se somete a un hinchamiento con un poliisocianato que es líquido en las condiciones de elaboración.

45 En el documento WO2006/128793 se divulga un procedimiento, en el que un dióxido de silicio obtenido por un procedimiento de sol-gel, un poliol y un isocianato se hacen reaccionar mediando formación de un poliuretano termoplástico, siendo mezclado previamente el dióxido de silicio con por lo menos una de las sustancias de partida empleadas. De esta manera se debe de aumentar la flexibilidad del poliuretano.

50 Resulta desventajoso en los procedimientos conocidos el hecho de que con ellos se resuelven sólo parcialmente los complejos problemas de elaboración. En este contexto han de mencionarse los problemas de manipulación con isocianatos, los problemas de dosificación, los problemas reológicos durante la elaboración, las insuficientes resistencias mecánicas y una insuficiente deformación por tracción y compresión de los productos.

Una misión del presente invento fue la de poner a disposición un agente auxiliar de tratamiento, con el cual sea posible influir sobre las propiedades de los poliuretanos termoplásticos existentes al realizar la deformación termoplástica, de tal manera que estas desventajas ya no aparezcan. Otra misión del invento fue además la de poner a disposición un procedimiento para la producción de este agente auxiliar de tratamiento.

5 Es objeto del invento un agente auxiliar de tratamiento que contiene

- a) 10 – 50 % en peso de partículas hidrofugadas, por lo menos parcialmente conglomeradas, de óxidos metálicos, que se seleccionan entre el conjunto que se compone de óxido de aluminio, dióxido de silicio y mezclas de los óxidos metálicos antes mencionados,
- 10 b) 20 – 75 % en peso de uno o varios poliuretanos termoplásticos,
- c) 0,5 – 25 % en peso de uno o varios isocianatos,
- 15 d) 0,5 – 15 % en peso de uno o varios compuestos que actúan como agentes auxiliares de deslizamiento y de dispersamiento

siendo la suma de los componentes a) hasta d) por lo menos de 90, de manera preferida por lo menos de 95 % en peso, referida al agente auxiliar de tratamiento.

20 Los componentes del agente auxiliar de tratamiento están distribuidos de una manera ampliamente homogénea.

a) Partículas hidrofugadas de óxidos metálicos

25 En el caso de las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos en el marco de este invento se trata de partículas hidrofugadas, por lo menos parcialmente conglomeradas, de óxidos metálicos, que se seleccionan entre el conjunto que se compone de óxido de aluminio, dióxido de silicio y mezclas de los óxidos metálicos antes mencionados. El dióxido de silicio debe de ser considerado en este contexto como un óxido metálico. El concepto de “mezclas” abarca mezclas físicas y mezclas químicas, en las que los componentes óxidos metálicos están mezclados en el plano molecular.

30 Por el concepto de “partículas hidrofugadas de óxidos metálicos” se han de entender las que se obtienen por reacción de grupos reactivos presentes sobre la superficie de partículas no hidrofugadas de óxidos metálicos, por ejemplo grupos hidroxilo, con un agente de modificación de la superficie.

Por el concepto de “conglomerado” se ha de entender que las denominadas partículas primarias, que han resultado en primer lugar en el caso de la génesis de partículas no hidrofugadas de óxidos metálicos, se unen firmemente entre sí en la evolución ulterior de la reacción mediando formación de una red tridimensional. Estas uniones, al contrario que en los aglomerados, ya no se pueden separar con los equipos de dispersamiento habituales.

35 La descripción de “por lo menos parcialmente conglomerados” debe de poner en claro que la presencia de conglomerados es esencial para el invento. De manera preferida, es alta la proporción de conglomerados frente a la de partículas individuales aisladas, lo que quiere decir que por lo menos un 80 % de las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos deberían presentarse en forma de conglomerados, o respectivamente que las partículas del óxido metálico se presentan totalmente en forma conglomerada. La relación del conglomerado a una partícula individual aislada se puede

40 determinar por evaluación cuantitativa de fotografías obtenidas por TEM (= acrónimo de Transmission-Elektronen-Mikroskopie = microscopía electrónica de transmisión).

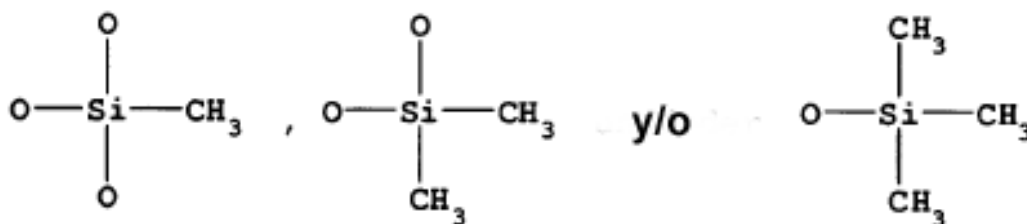
Las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos se presentan, en el caso de partículas de dióxido de silicio, en estado amorfo, en el caso de partículas de óxido de aluminio en estado cristalino, y en el caso de óxidos mixtos, dependiendo de la proporción predominante de los componentes de los óxidos mixtos, en estado amorfo o cristalino.

45 Como agente de modificación de la superficie se pueden emplear por ejemplo silanos, individualmente o en forma de una mezcla. A modo de ejemplo se han de mencionar:

Organosilanos $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$
 con **R** = un alquilo, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo
 y **n** = 1-20.

50 Organosilanos $(R^1)_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$
 con **R** = un alquilo, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo;
R¹ = un alquilo, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo;
n = 1-20; **x+y** = 3, **x** = 1, 2; **y** = 1, 2.

- Halógeno-organosilanos $X_3Si(C_nH_{2n+1})$
con $X = Cl, Br$; $n = 1-20$.
- Halógeno-organosilanos $X_2(R)Si(C_nH_{2n+1})$
con $X = Cl, Br$; $R =$ un alquilo, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo; $n = 1-20$
- 5 Halógeno-organosilanos $X(R)_2Si(C_nH_{2n+1})$
con $X = Cl, Br$; $R =$ un alquilo, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo; $n = 1-20$
- Organosilanos $(RO)_3Si(CH_2)_mR^1$
con $R =$ un alquilo, tal como metilo, etilo, propilo; $m = 0,1-20$; $R^1 =$ metilo, un arilo tal como $-C_6H_5$, radicales fenilo sustituidos, C_4F_9 , $OCF_2-CHF-CF_3$, C_6F_{13} , OCF_2CHF_2 , $S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$;
- 10 Organosilanos $(R_2)_x(RO)_ySi(CH_2)_mR^1$
con $R^1 =$ metilo, un arilo, tal como C_6H_5 , radicales fenilo sustituidos, C_4F_9 , $OCF_2-CHF-CF_3$, C_6F_{13} , OCF_2CHF_2 , $S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$, SH, $NR^3R^4R^5$ con
 $R^3 =$ un alquilo, un arilo; $R^4 = H$, un alquilo, un arilo; $R^5 = H$, un alquilo, arilo, bencilo, $C_2H_4NR^6R^7$ con
 $R^6 = H$, un alquilo y $R^7 = H$, un alquilo;
- 15 $R_2 =$ un alquilo; $x+y = 3$; $x = 1, 2$; $y = 1, 2$; $m =$ de 0,1 a 20;
- Halógeno-organosilanos $X_3Si(CH_2)_mR$
con $X = Cl, Br$; $R =$ metilo, un arilo tal como C_6H_5 , radicales fenilo sustituidos, C_4F_9 , $OCF_2-CHF-CF_3$, C_6F_{13} , $O-CF_2-CHF_2$, $S_x-(CH_2)_3Si(OR^1)_3$, siendo $R^1 =$ metilo, etilo, propilo, butilo y $x = 1$ ó 2, SH; $m = 0,1-20$;
- 20 Halógeno-organosilanos $R^1X_2Si(CH_2)_mR^2$
con $X = Cl, Br$; $R^1 =$ un alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, $R^2 =$ metilo, un arilo tal como C_6H_5 , radicales fenilo sustituidos, C_4F_9 , $OCF_2-CHF-CF_3$, C_6F_{13} , $O-CF_2-CHF_2$, $-OOC(CH_3)C=CH_2$, $-S_x-(CH_2)_3Si(OR^3)_3$, siendo $R^3 =$ metilo, etilo, propilo, butilo y $x = 1$ ó 2, SH;
 $m = 0,1-20$;
- 25 Halógeno-organosilanos $R^1_2XSi(CH_2)_mR^2$
con $X = Cl, Br$; $R^1 =$ un alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, $R^2 =$ metilo, un arilo tal como C_6H_5 , radicales fenilo sustituidos, C_4F_9 , $OCF_2-CHF-CF_3$, C_6F_{13} , $O-CF_2-CHF_2$, $-S_x-(CH_2)_3Si(OR^3)_3$, siendo $R^3 =$ metilo, etilo, propilo, butilo y $x = 1$ ó 2, SH;
 $m = 0,1-20$;
- Silazanos $R^2R^1_2SiNHSiR^1_2R^2$ con $R^1, R^2 =$ un alquilo, vinilo, un arilo.
- 30 Polisiloxanos cíclicos D3, D4, D5 y sus homólogos, entendiéndose por D3, D4 y D5 unos polisiloxanos cíclicos con 3, 4 ó 5 unidades del tipo $-O-Si(CH_3)_2$, p.ej. octametil-ciclotetrasiloxano = D4.
- Polisiloxanos o respectivamente aceites de siliconas del tipo $Y-O-[(R^1R^2SiO)_m-(R^3R^4SiO)_n]_u-Y$ con
- 35 $R^1, R^2, R^3, R^4 =$ independientemente unos de otros, un alquilo tal como C_nH_{2n+1} , $n = 1-20$; un arilo tal como radicales fenilo y radicales fenilo sustituidos, $(CH_2)_n-NH_2$, H
 $Y = CH_3, H, C_nH_{2n+1}$, $n = 2-20$; $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2H$, $Si(CH_3)_2OH$, $Si(CH_3)_2(OCH_3)$, $Si(CH_3)_2(C_nH_{2n+1})$,
 $n = 2-20$
- 40 $m = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$, de manera preferida 0, 1, 2, 3, ... 100.000,
 $n = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$, de manera preferida 0, 1, 2, 3, ... 100.000,
 $u = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$, de manera preferida 0, 1, 2, 3, ... 100.000.
- 45 Unos productos obtenibles comercialmente son por ejemplo los RHODORSIL® OILS 47 V 50, 47 V 100, 47 V 300, 47 V 350, 47 V 500, 47 V 1000, los Wacker Silicon Fluids AK 0,65, AK 10, AK 20, AK 35, AK 50, AK 100, AK 150, AK 200, AK 350, AK 500, AK 1000, AK 2000, AK 5000, AK 10000, AK 12500, AK 20000, AK 30000, AK 60000, AK 100000, AK 300000, AK 500000, AK 1000000 o el Dow Corning® 200 fluid.
- De manera preferida, como agentes de modificación de la superficie se pueden emplear los que conducen a que las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos lleven sobre su superficie el grupo



La detección de estas agrupaciones puede efectuarse por espectroscopía y es conocida por un experto en la especialidad.

5 Como partículas hidrofugadas de óxidos metálicos que son especialmente apropiadas han de considerarse las que se habían producido mediante procedimientos pirógenos. Entre éstos se cuentan la hidrólisis a la llama y la oxidación a la llama. En este contexto, unas sustancias de partida oxidables y/o hidrolizables se oxidan o respectivamente hidrolizan por regla general en una llama de hidrógeno y oxígeno. Como sustancia de partida para procedimientos pirógenos se emplean sustancias orgánicas e inorgánicas. Son especialmente apropiados el cloruro del aluminio y el tetracloruro de silicio.

10 Las partículas de óxidos metálicos, obtenidas de esta manera, están amplísimamente exentas de poros y tienen sobre su superficie grupos hidroxilo libres.

15 Éstos, como se ha descrito más arriba, se hacen reaccionar en una subsiguiente etapa, parcial o totalmente, con un agente de modificación de la superficie, para que las partículas adquieran sus propiedades hidrófobas. El grado de modificación de la superficie se puede caracterizar mediante unos parámetros tales como la mojabilidad con metanol o la densidad de grupos OH. La determinación de estos parámetros es conocida para un experto en la especialidad.

En el marco del presente invento se ha manifestado como ventajoso que la densidad de grupos OH de las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos sea igual o menor que $1,0 \text{ OH/nm}^2$ (determinación de acuerdo con J. Mathias y G. Wannemacher, Journal of Colloid and Interface Science 125 (1988)) por reacción con aluminio-hidruro de litio).

20 Son muy especialmente apropiadas unas partículas hidrofugadas y conglomeradas de dióxido de silicio de procedencia pirógena en forma de polvos o granulados. En la Tabla 1 se reproducen por ejemplo los polvos obtenibles comercialmente en forma de los denominados tipos de R-AEROSIL® (de Evonik Degussa).

Tabla 1: Partículas hidrofugadas de dióxido de silicio

Tipo de AEROSIL®	Superficie según BET m ² /g	Pérdida por desecación % en peso	pH	Carbono % en peso
R 972	110 ± 20	< 0,5	3,6 - 4,4	0,6 - 1,2
R 974	170 ± 20	< 0,5	3,7 - 4,7	0,7 - 1,3
R 104	150 ± 25	-	> 4,0	1,0 - 2,0
R 106	250 ± 30	-	> 3,7	1,5 - 3,0
R 202	100 ± 20	< 0,5	4,0 - 6,0	3,5 - 5,0
R 805	150 ± 25	< 0,5	3,5 - 5,5	4,5 - 6,5
R 812	260 ± 30	< 0,5	5,5 - 7,5	2,0 - 3,0
R 816	190 ± 20	< 1,0	4,0 - 5,5	0,9 - 1,8
R 7200	150 ± 25	< 1,5	4,0 - 6,0	4,5 - 6,5
R 8200	160 ± 25	< 0,5	> 5,0	2,0 - 4,0
R 9200	170 ± 20	< 1,5	3,0 - 5,0	0,7 - 1,3

25 a) apoyándose en la norma DIN 66131; b) apoyándose en las normas DIN/ISO787/2, ASTM D 280 y JIS K 5101/21; c) apoyándose en las normas DIN/ISO787/9, ASTM D 1208 y JIS K 5101/24: en una mezcla 1:1 de metanol y agua (proporciones en volumen)

Conforme al invento, la proporción de partículas hidrofugadas de óxidos metálicos es de 10 a 50 % en peso y de manera preferida de 20 a 40 % en peso, referida al agente auxiliar de tratamiento.

30 A causa del isocianato sensible a la humedad, que está presente en el agente auxiliar de tratamiento conforme al invento, debería de ser mínima la proporción de agua en y sobre las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos. Por

regla general, ella debería de ser menor que 1 % en peso, idealmente menor que 0,5 % en peso, en cada caso referida al agente auxiliar de tratamiento.

La densidad apisonada de los polvos empleados no es crítica. Se pueden emplear tipos posteriormente consolidados o modificados estructuralmente. La modificación estructural se puede efectuar mediante una acción mecánica con una eventual molienda posterior. La modificación estructural se puede efectuar por ejemplo con un molino de bolas o con un molino de bolas que trabaja de un modo continuo. La molienda posterior puede efectuarse, por ejemplo, mediante un molino de chorros de aire, un molino de discos dentados o un molino de púas.

Los tipos posteriormente consolidados o modificados estructuralmente conducen a una elaborabilidad especialmente buena. Sin embargo, en el agente auxiliar de tratamiento conforme al invento pueden presentarse también por regla general partículas de óxidos metálicos, hidrofugadas, no consolidadas, que por regla general son más baratas. Éstas tienen por regla general una densidad apisonada de aproximadamente 50 g/l.

b) Poliuretano termoplástico

Para el agente auxiliar de tratamiento conforme al invento son apropiados en principio todos los poliuretanos termoplásticos que son conocidos para un experto en la especialidad.

Éstos se obtienen por regla general mediante reacción de un diisocianato con un poliéster terminado en OH o con un poliéter terminado en OH, con uno o varios compuestos que actúan como agentes prolongadores de la cadena.

Como poliésteres se emplean por regla general poliésteres lineales con un peso molecular medio numérico (Mn) de 500 a 10.000, de manera preferida de 700 a 5.000 y de manera especialmente preferida de 800 a 4.000.

Los poliésteres se obtienen por esterificación con uno o varios glicoles y con uno o varios ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos. En este caso, los ácidos dicarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

Unos apropiados ácidos dicarboxílicos son, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico.

Unos glicoles apropiados son, por ejemplo, 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 o dodecametilenglicol.

Unos poliéteres terminados con OH se obtienen por reacción de un diol o polioli, preferiblemente de un alquidiol o glicol, con un éter, que abarca óxidos de alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, típicamente óxido de etileno.

Apropiados agentes prolongadores de la cadena son por ejemplo glicoles alifáticos con 2 a 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol), 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol o neopentilglicol.

El tercer componente en el caso de la preparación de un poliuretano termoplástico es un isocianato. Como isocianatos se pueden emplear unos isocianatos, preferiblemente diisocianatos, aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos.

Por ejemplo, 2,2'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4-toluidendiisocianato, 2,6-toluidendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetil-difenildiisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato, fenilendiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, heptametilendiisocianato, octametilendiisocianato, 2-metilpentametil-1,5-diisocianato, 2-etil-butilen-1,4-diisocianato, pentametil-1,5-diisocianato, butilen-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI), 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,6-diciclohexilmetanodiisocianato, 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato (H₁₂MDI), 2,4'-diciclohexilmetanodiisocianato y/o 2,2'-diciclohexilmetanodiisocianato.

De manera preferida se pueden emplear 2,2'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4-toluidendiisocianato, 2,6-toluidendiisocianato, hexametilendiisocianato y/o IPDI.

Junto a los poliuretanos termoplásticos que se basan en poliésteres y poliéteres, se pueden presentar en el agente auxiliar de tratamiento conforme al invento también unos poliuretanos que se basan en policarbonatos. Éstos se pueden

preparar mediante reacción de diisocianatos con policarbonatos terminados en OH en presencia de un agente prolongador de la cadena.

Unos poliuretanos termoplásticos obtenibles comercialmente son, por ejemplo, los tipos de Desmopan® de la entidad Bayer, los tipos de Estane® de la entidad Lubrizol o los tipos de Elastollan® de la entidad BASF.

- 5 Conforme al invento, la proporción de un poliuretano termoplástico es de 20 a 75 % en peso, de manera preferida de 30 a 60 % en peso y de manera especialmente preferida de 40 a 50 % en peso, en cada caso referida al agente auxiliar de tratamiento.

c) Isocianato

10 El agente auxiliar de tratamiento conforme al invento puede contener isocianatos tanto aromáticos como también alifáticos. De manera preferida, se trata de diisocianatos alifáticos o aromáticos y de triisocianatos alifáticos o aromáticos. A modo de ejemplo se mencionarán

4,4'-metilén-bis-fenilisocianato (MDI), m-xililendiisocianato (XDI), fenilén-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato y toluenediisocianato (TDI) o de diisocianatos alifáticos tales como isoforonadiisocianato (IPDI),

15 4,4'-díciclohexilmetanodiisocianato (H₁₂MDI), hexametilendiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato (CHDI), decano-1,10-diisocianato y díciclohexilmetano-4,4'-diisocianato. De manera preferida, puede ser el 4,4'-metilénbisfenilisocianato (MDI) o el MDI modificado con uretonimina. Unos isocianatos obtenibles comercialmente son por ejemplo Desmodur® CD, de la entidad Bayer o Suprasec 2020, de la entidad Huntsman.

20 La proporción de un isocianato en el agente auxiliar de tratamiento conforme al invento es de 0,5 a 25 % en peso, de manera preferida de 5 a 22 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 20 % en peso, en cada caso referida al agente auxiliar de tratamiento.

d) Agente de deslizamiento y dispersamiento

25 El agente auxiliar de tratamiento conforme al invento contiene además un agente de deslizamiento y dispersamiento. Éste sirve como agente de deslizamiento interno y externo que disminuye la fricción y mejora las propiedades de fluidez durante la producción del agente auxiliar de tratamiento. Adicionalmente, él disminuye o impide el pegamiento al material circundante. Finalmente, él sirve como agente dispersivo para las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos.

30 El agente de deslizamiento y dispersamiento se puede escoger de manera preferida a partir del conjunto que se compone de un éster o de una amida de ácidos carboxílicos alifáticos o de sales de ácidos carboxílicos que tienen en cada caso de 10 a 45 átomos de carbono.

35 En particular se han de mencionar unos derivados de ácidos grasos tales como ésteres de ácido esteárico, amidas de ácidos grasos tales como amida de ácido esteárico y amidas-ésteres de ácidos grasos tales como estearatos de alquilo-amidas de ácido esteárico. Ejemplos típicos puede ser: metilénbisauramida, metilénbismiristamida, metilénbispalmitamida, metilénbisestearamida, etilénbisbehenamida, metilénbisoleamida, etilénbisauramida, etilénbismiristamida, etilénbispalmitamida, etilénbisestearamida, etilénbisbehenamida, etilénbismontanamida y etilénbisoleamida.

40 En particular se comprobó que las amidas de ácidos grasos y las partículas hidrofugadas, producidas por vía pirógena, de dióxido de silicio, conducen a una estabilización especial de las masa fundida al realizar la producción del agente auxiliar de tratamiento en el caso de la utilización del agente auxiliar de tratamiento en la elaboración de poliuretanos termoplásticos.

45 Como agentes de deslizamiento y dispersamiento se pueden emplear asimismo las sustancias que contienen un copolímero de bloques de poliéster-polisiloxano, preferiblemente un copolímero de tres bloques de poliéster-polisiloxano-poliéster. Éstos abarcan, por ejemplo, copolímeros de tres bloques de policaprolactona-polidimetilsiloxano-policaprolactona. Un representante obtenible comercialmente es, por ejemplo, TEGOMER® H-Si 6440P, de la entidad Evonik Goldschmidt.

La proporción del agente de deslizamiento y dispersamiento en el agente auxiliar de tratamiento conforme al invento es de 0,5 a 15, de manera preferida de 2 a 12,5 % en peso y de manera especialmente preferida de 5 a 10 % en peso, en cada caso referida al agente auxiliar de tratamiento.

50 En el caso del agente auxiliar de tratamiento conforme al invento se trata de un agente auxiliar de tratamiento universal para la elaboración de poliuretanos termoplásticos, es decir que se pueden combinar de una manera arbitraria partículas hidrofugadas de óxidos metálicos, un poliuretano termoplástico, un isocianato y un agente de deslizamiento y dispersamiento.

En una forma preferida de realización del invento, el agente auxiliar de tratamiento contiene

- a) 20 – 40 % en peso de partículas hidrofugadas, por lo menos parcialmente conglomeradas, de dióxido de silicio de procedencia pirógena, ,
- b) 30 – 60 % en peso de uno o varios poliuretanos termoplásticos,
- 5 c) 5 – 20 % en peso de un isocianato,
- d) de 5 a 10 % en peso de un agente de deslizamiento y dispersamiento, en cada caso referido al agente auxiliar de tratamiento

10 constituyendo estos componentes por lo menos un 90 % en peso, de manera preferida por lo menos un 95 % en peso del agente auxiliar de tratamiento, o componiéndose el agente auxiliar de tratamiento exclusivamente de estos componentes. En este caso las sustancias eventualmente contenidas de modo adicional en los polímeros termoplásticos obtenibles comercialmente se deben de contar dentro del polímero termoplástico.

15 Un objeto adicional del invento es un procedimiento para la producción del agente auxiliar de tratamiento, en el que una mezcla de una masa fundida de un poliuretano termoplástico y de partículas hidrofugadas de óxidos metálicos, de un isocianato y de un agente de deslizamiento y dispersamiento se introduce dosificadamente en una extrusora o en un dispositivo de moldeo por inyección. En este caso los componentes del agente auxiliar de tratamiento conforme al invento se pueden introducir dosificadamente en común o por separado.

20 De manera preferida se puede emplear una extrusora. De manera ventajosa, la introducción dosificada se efectúa de una manera tal que primeramente se mezclan el poliuretano termoplástico y las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos, la mezcla se calienta a unas temperaturas, a las que el poliuretano termoplástico se presenta en estado fundido, y en un momento posterior se introducen dosificadamente en esta mezcla dentro de la extrusora el isocianato y el agente de deslizamiento y dispersamiento. El obtenido agente auxiliar de tratamiento es seguidamente enfriado o granulado o bien enfriado al granular.

Como extrusora se pueden emplear los dispositivos conocidos para un experto en la especialidad. La temperatura de la masa fundida es usualmente de 150°C a 240°C, de manera preferida de 180°C a 230°C.

25 El poliuretano termoplástico se puede emplear en el procedimiento conforme al invento en forma de granulos o gránulos comprimidos (en inglés pellets), preferiblemente en forma de un granulado. Las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos se pueden emplear como polvos o como un granulado.

30 La utilización del agente auxiliar de tratamiento conforme al invento en la elaboración de poliuretanos termoplásticos conduce a una estabilidad aumentada de la masa fundida, a una velocidad de cristalización aumentada, a una disminución del rozamiento y a un aumento del peso molecular. Por lo tanto, un objeto adicional del invento es la utilización del agente auxiliar de tratamiento en la elaboración de poliuretanos termoplásticos para dar películas, láminas, mangueras, revestimientos de cables, artículos moldeados por inyección o fibras.

35 En particular, el procedimiento conforme al invento es apropiado para la producción de láminas sopladas autosustentadoras. Por el concepto de “autosustentadoras” hay que entender que en el caso de la producción de la lámina no se necesita ningún cuerpo de sustentación.

40 Por lo tanto, otro objeto del invento es un procedimiento para la producción de láminas autosustentadoras en el que una mezcla de un poliuretano termoplástico y de 0,5 a 35 % en peso, de manera preferida de 1 a 20 % en peso, y de manera especialmente preferida de 5 a 15 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total del poliuretano termoplástico, del agente auxiliar de tratamiento conforme al invento se introduce dosificadamente en una extrusora, la mezcla se funde y se extrude a través de una cabeza para soplado de láminas para dar una lámina.

Ejemplos:

A) Producción de un agente auxiliar de tratamiento conforme al invento

Sustancias de partida empleadas

- 45 - AEROSIL® R974, de la entidad Evonik Degussa
- Estane® 58271: es un TPU 85A que se basa en un poliéster aromático, de la entidad Lubrizol.

- Estane® 58300: es un TPU 82A que se basa en un poliéter aromático, de la entidad Lubrizol.
- Desmopan® W85085A: un TPU alifático sobre la base de un poliéster-éter-poliol de la entidad Bayer MaterialScience AG
- Desmodur® CD: difenilmetano-4,4'-diisocianato modificado, de la entidad Bayer MaterialScience AG
- Vestanat® 1890-100: un poliisocianato cicloalifático sobre la base de IPDI, de la entidad Evonik Degussa
- Suprasec®: MDI, de la entidad Huntsman
- Erucamida: CRODA ER
- Etilenbisoleamida: CRODA EBO
- Tegomer® H-Si 6440P: copolímero de bloques de poliéster-polisiloxano-poliéster, de Evonik Goldschmidt.
- Acrawax® E: etilenbisestearamida, de la entidad Lonza.

Ejemplo 1: Una mezcla de 50 partes en peso de Estane® 58271 y de 30 partes en peso de AEROSIL® R974 se introduce dosificadamente en una extrusora de dos husillos, que se hace funcionar con una velocidad de los husillos de 600 rpm (revoluciones por minuto) y a una temperatura de 160°C a 200°C. Seguidamente se introducen dosificadamente 20 partes en peso de Suprasec® y 10 partes en peso de una mezcla de erucamida y etilenbisoleamida. La mezcla es granulada seguidamente.

Los Ejemplos 2 a 4 se realizan de una manera análoga. Las sustancias de partida y las cantidades empleadas se reproducen en la Tabla 2.

Tabla 2: Agente auxiliar de tratamiento; sustancias de partida y cantidades empleadas

Ejemplo	1	2	3	4
TPU	Estane® 58271	Estane® 58271	Estane® 58300	Desmopan® W85085A
% en peso	50	40	40	30
Partículas hidrofugadas de óxidos metálicos	AEROSIL® R974	AEROSIL® R974	AEROSIL® R974	AEROSIL® R974
% en peso	30	30	30	40
Isocianato	MDI	MDI	Desmodur® CD	Vestanat® 1890-100
% en peso	10	20	20	28
Agente de deslizamiento y dispersamiento	Erucamida/ EBO	Erucamida/ EBO	EBO/ Tegomer® H-Si 6440P	EBO Acrawax E
% en peso	10	10	10	2

B) Producción de láminas sopladas autosustentadoras

Ejemplo 5: El poliuretano termoplástico Estane® 58447 y 10 partes en peso, referidas al poliuretano termoplástico, del agente auxiliar de tratamiento conforme al invento del Ejemplo 1, se funden en una extrusora y se extruden a través de una cabeza para soplado de láminas para dar una lámina de manguera.

Ejemplo 6: Análogamente al Ejemplo 5, pero con empleo de Desmopan® 786E, de Bayer, en lugar de Estane® 58447.

Ejemplo 7: Análogamente al Ejemplo 5, pero con empleo de Desmopan® 3660D, de Bayer, en lugar de Estane® 58447.

Es conocido para un experto en la especialidad que los poliuretanos termoplásticos empleados en los Ejemplos 5 hasta 7 se pueden elaborar sólo con dificultades o no se pueden elaborar en absoluto para dar láminas autosustentadoras. Con ayuda del agente auxiliar de tratamiento conforme al invento del Ejemplo 1 esto se consigue en la totalidad de los tres Ejemplos.

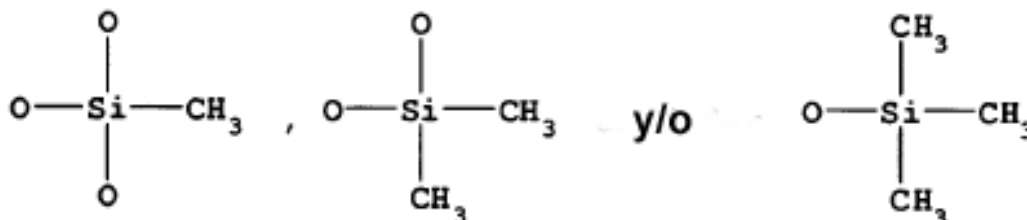
5 En presencia del agente auxiliar de tratamiento conforme al invento se puede escoger además una temperatura de elaboración más alta en aproximadamente 15°C, con lo cual se pueden disminuir o evitar el denominado en inglés “die-drooling”, esto es el goteo hacia abajo de una masa fundida junto a la boquilla, y la presencia de un polímero termoplástico no fundido. La presencia del agente auxiliar de tratamiento conforme al invento conduce a una elevación de la alargabilidad (en inglés “tensile strength” = resistencia a la tracción) juntamente con una disminución del alargamiento (en inglés “elongation” = elongación).

REIVINDICACIONES

1. Agente auxiliar de tratamiento que contiene

- 5 a) 10 – 50 % en peso de partículas hidrofugadas, por lo menos parcialmente conglomeradas, de óxidos metálicos, que están seleccionados entre el conjunto que se compone de óxido de aluminio, dióxido de silicio y mezclas de los óxidos metálicos antes mencionados,
- b) 20 – 75 % en peso de uno o varios poliuretanos termoplásticos,
- 10 c) 0,5 – 25 % en peso de uno o varios isocianatos,
- d) 0,5 – 15 % en peso de uno o varios compuestos que actúan como agentes de deslizamiento y dispersamiento,
- 15 siendo la suma de los componentes a) hasta b) por lo menos de 90 % en peso, referida al agente auxiliar de tratamiento.

2. Agente auxiliar de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos llevan sobre su superficie el grupo



- 20 3. Agente auxiliar de tratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos son de procedencia pirógena.
4. Agente auxiliar de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la densidad de grupos OH de las partículas hidrofugadas de óxidos metálicos es igual o menor que 1 OH/nm².
5. Agente auxiliar de tratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque se trata de partículas hidrofugadas de dióxido de silicio de procedencia pirógena.
- 25 6. Agente auxiliar de tratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque el agente de deslizamiento y dispersamiento se selecciona entre el conjunto que se compone de un éster o de una amida de ácidos carboxílicos alifáticos o de sales de ácidos carboxílicos que tienen en cada caso de 10 a 45 átomos de carbono.
- 30 7. Procedimiento para la producción del agente auxiliar de tratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque una mezcla de una masa fundida de un poliuretano termoplástico y de partículas hidrofugadas de óxidos metálicos, de un isocianato y del agente de deslizamiento y dispersamiento se introduce dosificadamente en una extrusora o en un dispositivo de moldeo por inyección.
8. Utilización de un agente auxiliar de tratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7 en la elaboración de poliuretanos termoplásticos para dar películas, láminas, mangueras, revestimientos de cables, artículos moldeados por inyección o fibras.
- 35 9. Procedimiento para la producción de una lámina autosustentadora, caracterizado porque una mezcla de un poliuretano termoplástico y de 0,5 a 35 % en peso, referido a la cantidad total del poliuretano termoplástico, del agente auxiliar de tratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6 se introduce dosificadamente en una extrusora, la mezcla se funde y se extrude a través de una cabeza para soplado de láminas para dar una lámina.