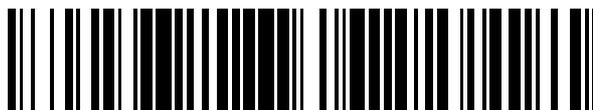


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 745**

51 Int. Cl.:
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04803311 .2**
- 96 Fecha de presentación: **27.11.2004**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1692203**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2006**

54 Título: **Método para la reacción de (I) poliuretanos termoplásticos con (II) compuestos que tienen grupos isocianatos**

30 Prioridad:
01.12.2003 DE 10356610

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
HILMER, Klaus;
HENZE, Oliver, Steffen;
PETERS, Sabine y
MALZ, Hanke

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 745 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

Método para la reacción de (I) poliuretanos termoplásticos con (II) compuestos que tienen grupos isocianatos

5 La invención se refiere a un método para la reacción de (i) poliuretanos termoplásticos con (ii) compuestos que tienen grupos isocianato. Además, la invención se refiere a productos de poliadición - poliisocianato, principalmente fibras, tubos flexibles, cubiertas de cables, perfiles, cuerpos moldeados y láminas, que pueden obtenerse mediante el método de la invención.

La preparación de poliuretanos termoplásticos, que en lo sucesivo se abrevian como TPU, es conocida en general.

10 TPU son materiales parcialmente cristalinos y pertenecen a la clase de los elastómeros termoplásticos. Para los elastómeros de poliuretano es característica la estructura segmentada de las macromoléculas. Debido a las diferentes densidades en la energía de cohesión de estos segmentos, en el caso ideal se efectúa una separación de fases en regiones cristalinas "duras" y amorfas "blandas". La estructura bifásica resultante determina el perfil de propiedades de TPU.

15 Para mejorar el perfil de propiedades de TPU se conoce de la bibliografía la introducción de entrecruzamiento en el TPU el cual conduce a un incremento en la resistencia, a un mejoramiento en la estabilidad térmica, a una reducción en la deformación residual por tracción y compresión, a un mejoramiento de las resistencias ante medios de todo tipo, de la capacidad de resiliencia y del comportamiento de deslizamiento (fluencia).

20 Como métodos para el entrecruzamiento se conocen, entre otros, la reticulación por UV o por haz de electrones. Se conoce la reticulación a través de grupos siloxano y la formación de reticulaciones adicionando isocianatos a TPU fundido. La reacción de un TPU preferiblemente en un estado fundido con compuestos que tienen grupos isocianato también se denomina reticulación de prepolímero y en general se conoce de US 42 61 946, US 43 47 338, DE-A 41 15 508, DE-A 4 412 329, EP-A 922 719, GB 2347933, US 61 42 189, EP-A 1 158 011. A pesar de este conocimiento general sobre las posibilidades de reticulación de prepolímero, hasta ahora en la práctica no ha podido imponerse. Las razones de esto residen, entre otras, en la difícil configuración de los aparatos. Mezclar lo más homogéneamente posible el TPU usualmente presente como material granulado con los compuestos líquidos o viscosos que tienen grupos isocianato en la práctica conduce a dificultades considerables. Por otra parte, la reacción del PTU con los compuestos que tienen grupos isocianato también representa un problema químico difícil porque la mezcla del TPU fundido con el prepolímero se realiza usualmente en una extrusora que puede obstruirse rápidamente en caso de una reticulación demasiado rápida o demasiado densa, principalmente con isocianatos de alta funcionalidad o debido al incremento del peso molecular gracias a un curado que resulte del proceso. Por otra parte, se aspira a una reticulación pronunciada.

30 El objetivo de la presente invención consistía en optimizar los componentes químicos de tal modo que pueda lograrse una reticulación lo más pronunciada posible con una muy buena confiabilidad de proceso.

35 Este objetivo pudo lograrse empleando como (ii) compuestos que tienen grupos isocianato a (iia) compuestos con al menos tres, preferible tres grupos isocianato a base de isocianatos alifáticos, preferible hexametilendiisocianato (HDI) y/o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), particularmente preferible hexametilendiisocianato (HDI), y (iib) compuestos con dos grupos isocianato a base de isocianatos aromáticos, preferible 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), particularmente preferible 4,4'-difenilmetandiisocianato.

40 Mediante esta composición de la invención, preferiblemente una mezcla de (ii) que comprende (iia) y (iib) mediante el empleo de isocianatos trifuncionales (iia), se introducen ya puntos de reticulación en el material fundido que entonces no tienen que formarse durante un acondicionamiento a la temperatura/almacenamiento. Esto conduce a una formación cuantitativa de reticulaciones en el producto del proceso, preferible mediante estructuras de uretano que son más estables en comparación con reticulaciones de alofanato. El empleo de estos isocianatos trifuncionales (iia) solos está ligado usualmente con desventajas ostensibles que los conducen a una reticulación con incremento simultáneo de peso molecular y, de esta manera a una obstrucción de la extrusora. De esta manera, solo difícilmente puede lograrse una confiabilidad de proceso. Mediante el empleo particularmente preferido de los compuestos bifuncionales (iib) y del incremento de peso molecular del material fundido que está ligado con el primero, puede hacerse posible una conducción del proceso que sea confiable y económica. Esto es tanto más válido puesto que (iia) se basa en isocianatos alifáticos; es decir, que los grupos isocianato de (iia) son grupos isocianato alifáticos. Estos grupos isocianato son marcadamente menos reactivos, por ejemplo, frente a los grupos hidroxilo que a los grupos isocianato aromáticos. Puesto que los compuestos (iib) difuncionales, es decir que tienen dos grupos isocianato, tienen grupos isocianato aromáticos, (iib) reacciona marcadamente más rápido con el TPU que (iia), de modo que a pesar de la reticulación mediante enlaces de uretano del trisocianato no se produce un incremento de peso molecular, o solo uno pequeño. Una obstrucción en la extrusora o en el equipo de moldeo por inyección se contiene y se evita de esta manera mediante (iib).

Sorprendentemente se encontró que la dosificación de triisocianatos y diisocianatos conduce a una excelente estabilidad del material fundido. En tal caso, la estabilidad del material fundido puede mejorarse mediante la dosificación de MDI en pequeñas cantidades, por el peso molecular del TPU.

5 Como (iia) se emplea preferiblemente un isocianurato con tres grupos isocianato, preferiblemente un isocianurato a base de HDI, es decir un HDI trimerizado en el que tres HDI forman una estructura de isocianurato y se presentan tres grupos isocianato libres. De manera particularmente preferible como (iia) se emplean un isocianurato con un contenido de NCO entre 20 % y 25 %, preferible entre 21,5 % y 22,5 % y una viscosidad a 23°C entre 250 0 mPas y 4000 mPas.

10 Como (iib) se emplea preferiblemente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), un MDI modificado con carbodiimida y/o un prepolímero a base de MDI. Particularmente se prefiere como (iib) un prepolímero a base de 2,2'-, 2,4'-y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), alcandiol, preferiblemente dipropilenglicol, con un peso molecular entre 60 g/mol y 400 g/mol y poliéter-diol, preferible polipropilenglicoléter, con un peso molecular entre 500 g/mol y 4000 g/mol. Particularmente, como (iib) se prefiere un prepolímero con una viscosidad a 25°C entre 500 mPas y 800 mPas, preferible entre 550 mPas y 770 mPas y un contenido de NCO entre 20 % y 25 %, preferible entre 22,4 % y 23,4 %.

Preferiblemente se emplean (iia) y (iib) en una proporción de peso de (iia): (iib) entre 1 : 1 y 1:10, preferible entre 1 : 3 y 1 : 4.

20 Particularmente preferible, el proceso se realiza de tal manera que por 100 partes en peso (i) de poliuretano termoplástico, se emplean entre 1 y 10 partes en peso, preferible entre 2 y 6 partes en peso (ii) de compuestos que tienen grupos isocianato.

25 Mediante exceso de grupos isocianato, adicionando (ii) se logra que estos grupos isocianato durante y/o después de la mezcla de los componentes (i) y (ii), en estado frío o caliente de los componentes, formen reticulaciones en forma de, por ejemplo estructuras de uretano, alofanato, uretdiona y/o isocianurato, así como eventualmente urea y enlaces biuret, que conducen a propiedades mejoradas de los productos de poliadición-poliisocianato. La formación de las reticulaciones puede promoverse opcionalmente adicionando catalizadores que son conocidos en general para este propósito, por ejemplo acetatos y/o formiatos de metales alcalinos. Además, una reticulación se efectúa mediante grupos libres, reactivos frente a isocianatos, por ejemplo, grupos amino primarios o secundarios, principalmente grupos hidroxilo, del polímero de TPU lineal. Estos grupos reactivos pueden existir ya en el TPU – granulado, pero aparecen también en la extrusora en el material fundido de TPU, por ejemplo por disociación termodinámica del cordón del polímero en condiciones de procesamiento o también al almacenar o acondicionar térmicamente el material rico en isocianato.

35 El objetivo fundamental de la invención es desarrollar un proceso para la reacción de (i) poliuretanos termoplásticos con (ii) compuestos que tienen grupos isocianato, que contienen principalmente tri- y poliisocianatos, el cual hace posible una reacción segura, rápida y fiable respecto de la configuración de los equipos. En tal caso también deben evitarse las oscilaciones en las propiedades del producto tales como las oscilaciones en el rendimiento con oscilaciones dimensionales resultantes durante la extrusión, depósitos en la extrusora o en la máquina de moldeo por inyección, efecto demasiado temprano de la reticulación sobre los triisocianatos con detención del transporte (obstrucción del equipo).

40 Este objetivo pudo lograrse introduciendo (i) poliuretano termoplástico preferiblemente granulado mediante una ayuda de ingreso, es decir una zona de ingreso con efecto de transporte, a una extrusora o a un equipo de moldeo por inyección, preferible a una extrusora, mezclando preferiblemente en la extrusora con (ii) compuestos que tienen grupos isocianato y haciendo reaccionar preferiblemente ya en la extrusora.

45 Empleando preferiblemente una ayuda de ingreso por la cual se introduce (i), y preferiblemente también (ii), en la extrusora o en el equipo de moldeo por inyección se logra introducir rápida y seguramente el TPU granulado, conjuntamente con o separadamente de, preferiblemente conjuntamente con, los compuestos que tienen grupos isocianato (ii), preferiblemente líquidos o viscosos a 15 °C, preferiblemente líquidos, a la extrusora o al equipo para moldeo por inyección. Puesto que a lo largo de la extrusora la presión del material fundido usualmente se incrementa, los compuestos que tienen grupos isocianato (ii) se introducen a la extrusora preferiblemente en un sitio en el que la presión del material fundido sea menor a 200 bar. Particularmente se prefiere introducir a la extrusora o al equipo de moldeo por inyección los compuestos que tienen grupos isocianato (ii) conjuntamente con poliuretanos termoplásticos (i) mediante la ayuda de ingreso, es decir se usa la misma ayuda de ingreso para (i) y (ii).

La extrusora puede ser una extrusora conocida en general, tal como se conoce de manera general por ejemplo para la extrusión de TPU; por ejemplo, una extrusora de tornillo sencillo o preferiblemente de tornillo doble, particularmente preferible extrusora de tornillo sencillo con ayuda de ingreso, principalmente ayuda de ingreso

encajada. Sin embargo, las modalidades particularmente preferidas de la presente invención conducen a un mezclado y una reacción particularmente efectivos y económicos de (i) y (ii).

5 Las ayudas de ingreso para extrusoras son conocidas en general para el experto en el campo de la extrusión y se han descrito ampliamente. Las ayudas de ingreso son preferiblemente zonas de ingreso ranuradas. Zonas de ingreso ranuradas, llamadas extrusoras de bote ranurado o extrusoras con zona de ingreso ranurada son conocidas para el experto en el campo de la tecnología de extrusión y se ha descrito ampliamente, como por ejemplo en "Der Extruder im Extrusionsprozess – Grundlage für Qualität und Wirtschaftlichkeit" ("La extrusora en el proceso de extrusión – Fundamentos para la calidad y la economía"), editorial VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3, páginas 13 hasta 27. Lo característico para una zona de ingreso ranurada es la presencia de ranuras longitudinales en la pared del cilindro, usualmente en esencia paralelas a la dirección longitudinal del tornillo en la zona de ingreso a la extrusora y estas usualmente avanzan de una manera cónica hacia el extremo de la zona de ingreso, vistas en la dirección del transporte. Según la invención, estas ranuras conducen, a pesar de la dosificación de un componente líquido (ii) hacia la extrusora, hacia un transporte axial marcadamente mejorado de (i) y (ii) a través de los tornillos en la extrusora. Este efecto marcado era inesperado porque el experto en la materia debía esperar que el componente líquido o viscoso (ii) redujera o suprimiera la efectividad de las ranuras

10 Preferiblemente, las ranuras tienen una profundidad que está entre 10 % y 90 % del diámetro promedio de partícula de (i), es decir que la profundidad es marcadamente más pequeña que el diámetro promedio de partícula del TPU granulado (i). Particularmente preferible, las ranuras tienen una profundidad entre 1 mm y 8 mm, preferible entre 2 mm y 5 mm. La zona de ingreso ranurada posee preferiblemente una longitud entre dos y cuatro veces del diámetro del tornillo. Preferiblemente, la zona de ingreso ranurada tiene entre 4 y 32, particularmente preferible entre 4 y 16 ranuras que corren paralelas o en forma de espiral, preferiblemente paralelas al eje longitudinal de la extrusora.

20 Como tornillos pueden emplearse los tornillos conocidos en general, por ejemplo tornillos de 3 o 5 zonas. En el presente proceso resultan ventajas particulares si se emplea una extrusora que tiene un tornillo de barrera. Los tornillos de barrera son conocidos de manera general en la extrusión, por ejemplo de "Der Extruder im Extrusionsprozess – Grundlage für Qualität und Wirtschaftlichkeit" ("La extrusora en el proceso de extrusión – Fundamentos para la calidad y la economía"), Editorial VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3, páginas 107 a 125, página 139 a 143. De manera inesperada, y sorprendente para el experto en la materia, precisamente los tornillos de barrera conducen a ventajas particulares en el caso de la dosificación sólida-líquida preferida, principalmente al mezclar y al hacer reaccionar (i) y (ii), las cuales consisten en que los componentes líquidos pasan rápidamente por encima del puente de la barrera al lecho del material fluido del tornillo y de esta manera no se dañan térmicamente así como no se afecta la fundición de los gránulos. La reacción de (i) y (ii) se efectúa entonces a partir de un contenido muy alto de isocianato que va disminuyendo lentamente ya que el material fundido fluye continuamente por encima de la barrera. De esta manera el proceso puede controlarse particularmente bien.

35 Una extrusora ejemplar se representa en la figura 1 con los siguientes significados para las abreviaturas:

1: tolva

2: zona de ingreso ranurada

3: calentamiento eléctrico

4: tornillo

40 5: Cilindro

6: brida de acoplamiento

7: engranaje

8: motor de accionamiento

9: ventilador para refrigeración.

45 En la figura 2 se representa una zona de ingreso ranurada ejemplar con los siguientes significados para las abreviaturas:

1: ranura longitudinal

2: aislamiento térmico

3: manguito

4: refrigeración

5 En la figura 3 está representada en corte longitudinal una zona de ingreso ranurada, es decir, paralela al tornillo, mientras que en la figura 4 se reproducen en corte transversal diferentes zonas de ingreso ranuradas a manera de ejemplo. Allí significan:

DN: diámetro nominal

X: aumento del diámetro.

10 La temperatura del material fundido en la extrusora o en el equipo de moldeo por inyección, preferible en la extrusora, está usualmente entre 150°C a 240°C, preferiblemente entre 180°C a 230°C.

El tiempo de permanencia del TPU en la extrusora es preferiblemente de entre 120 s y 600 s.

15 El producto de proceso de acuerdo con la invención puede elaborarse de acuerdo con métodos conocidos en general para producir cuerpos moldeados de todo tipo, láminas, tubos flexibles, revestimientos de cables, artículos moldeados por inyección o fibras. La temperatura de procesamiento durante la producción de láminas, cuerpos moldeados o fibras es preferiblemente de 150 a 230°C, particularmente preferible de 180 a 220°C. Un procesamiento de la mezcla para producir las láminas, los cuerpos moldeados y/o las fibras deseados se efectúa preferiblemente de manera directa después o durante la mezcla de los componentes (i) y (ii), puesto que se realiza un procesamiento termoplástico de los productos de poliadición-poliisocianato para producir láminas, cuerpos moldeados o fibras preferiblemente antes y/o durante la formación de reticulaciones.

20 Mediante un acondicionamiento térmico/almacenamiento subsiguientes de los productos de proceso de la extrusión, o del moldeo por inyección o de hilado del material fundido, por ejemplo los cuerpos moldeados, las láminas o las fibras, a una temperatura de, por ejemplo, 120 a 80°C, por una duración usual de al menos 2 horas, preferiblemente 12 a 48 horas, pueden formarse reticulaciones de alofanato, uretdiona y/o isocianurato, eventualmente por hidrólisis también de enlaces de urea y biurets, mediante los grupos de isocianato presentes en exceso en los productos de poliadición-poliisocianato. Estas reticulaciones conducen a las propiedades más ventajosas de los productos en referencia a la estabilidad de la temperatura y a la conducta de histéresis después de la carga.

25 Como TPU pueden emplearse TPU conocidos en general. Los TPU pueden emplearse en el proceso de la invención de forma usual como material granulado o pastillas, preferiblemente material granulado. TPU son conocidos en general y descritos ampliamente.

30 Los métodos para la producción de TPU son conocidos en general. Por ejemplo, los poliuretanos termoplásticos pueden producirse mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos con peso molecular de 500 a 10000 y opcionalmente (c) agentes de alargamiento de cadena con un peso molecular de 50 a 499 opcionalmente en presencia de (d) catalizadores y/o (e) materiales auxiliares y/o aditivos. A continuación, a manera de ejemplo, se ilustrarán los componentes de partida y los métodos para preparar los TPU preferidos. Los componentes (a), (b), así como opcionalmente (c), (e) y/o (f), usados habitualmente en la preparación de los TPU, deben describirse a manera de ejemplo a continuación:

40 a) como isocianatos orgánicos (a) pueden emplearse isocianatos conocidos en general, alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y/o aromáticos, preferiblemente diisocianatos, por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5, 2-etil-butilendiisocianato-1,4, pentametilendiisocianato-1,5, butilendiisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HMDI), 1,4-ciclohexan-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o 2,6-ciclohexan-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diclohexilmetandiisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-tolilendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difenilmetandiisocianato y/o fenilendiisocianato.

45 b) Como compuestos (b) reactivos frente a isocianatos pueden emplearse, por ejemplo poliésteroles, polieteroles y/o policarbonatdióles, los cuales también se agrupan usualmente bajo el término "polioles", con pesos moleculares de 500 a 8000, preferible 600 a 6000, principalmente 800 a 4000, y preferiblemente una funcionalidad promedio de 1,8 a 2,3, preferible 1,9 a 2,2, principalmente 2. Preferiblemente se emplean poliéter-polioles, particularmente preferible aquellos Polieteroles a base de polioxitetrametilenglicol. Los polieteroles tienen la ventaja de que poseen una estabilidad a la hidrólisis superior que los poliésteroles.

c) Como agentes de alargamiento de cadena (c) pueden emplearse compuestos conocidos en general: alifáticos, arilalifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos con un peso molecular de 50 a 499, preferible compuestos bifuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcandioles con 2 a 10 átomos de C en el residuo de alquileo, principalmente butandiol-1,4, hexandiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono, preferible oligo-y/o polipropilenglicoles correspondientes, en cuyo caso también pueden emplearse mezclas de agentes de alargamiento de cadena.

d) catalizadores adecuados que aceleran principalmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c), son las aminas terciarias usuales y conocidas según el estado de la técnica, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilamino-etoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares así como, principalmente, compuestos organo-metálicos como titanatos, compuestos de hierro como, por ejemplo, acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctotato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de estaño-dialquilo de los ácidos carboxílicos alifáticos como diacetato de estaño dibutilo, dilaurato de estaño dibutilo o similares. Los catalizadores se emplean usualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxilos (b).

e) Además de los catalizadores (d) a los componentes estructurales (a) hasta (c) también pueden insertarse auxiliares (e). Por ejemplo, pueden mencionarse sustancias tensioactivas, materiales de carga, agentes retardantes de llama, agentes nucleantes, estabilizadores de oxidación, agentes lubricantes y desmoldantes, colorantes y pigmentos, estabilizantes, por ejemplo contra hidrólisis, luz, calor o decoloración, materiales de carga inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo y plastificantes. Como agentes protectores de hidrólisis preferiblemente se usan carbodiimidas alifáticas o aromáticas, oligoméricas y/o poliméricas.

Más detalles sobre los materiales auxiliares y aditivos arriba mencionados pueden tomarse de la literatura especializada, por ejemplo de Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich, 2001. Todos los pesos moleculares mencionados tienen la unidad [g/mol]. Para ajustar la dureza de los TPU pueden variarse los componentes estructurales (b) y (c) en proporciones molares relativamente amplias. Han demostrado ser exitosas las proporciones molares de componente (b) a agentes de alargamiento de cadena (c) a emplear en total de 10 : 1 a 1 : 10, principalmente de 1 : 1 a 1 : 4, en cuyo caso se incrementa la dureza de los TPU con contenido creciente de (c). La reacción puede efectuarse con índices usuales, preferiblemente con un índice de 60 a 120, particularmente preferible con un índice de 80 a 110. El índice se define por la proporción del total de los grupos isocianato del componente (a), empleados en la reacción, a los grupos reactivos frente a los isocianatos, es decir, a los hidrógenos activos, a los componentes (b) y (c). Con un índice de 100, hay un átomo de hidrógeno activo es decir, una función reactiva frente a los isocianatos, en los componentes (b) y (c), por cada grupo isocianato del componente (a). Con índices por encima de 100 existen más grupos isocianato que grupos OH. La preparación de los TPU puede efectuarse de acuerdo con los métodos conocidos, continuamente, por ejemplo con extrusoras de reacción o según el método de cinta de acuerdo con el método de un one shot (mezclado de una vez), o según el método de prepolímero, o discontinuamente según el conocido método de prepolímero. En estos métodos los componentes (a), (b) y opcionalmente (c), (d) y/o (e) que reaccionan pueden mezclarse entre sí de manera sucesiva o simultánea, en cuyo caso la reacción inicia inmediatamente. En el caso del método de extrusora, los componentes estructurales (a), (b), así como opcionalmente (c), (d) y/o (e), se introducen individualmente o como mezcla en la extrusora, y reaccionan por ejemplo a temperaturas de 100 a 280°C, preferentemente 140 a 250°C; el TPU obtenido se extrude, se refrigera y se granula o se refrigera al granularse.

Los siguientes compuestos que tienen grupos isocianato fueron empleados

(a) Lupranat® MP 102 (difenilmetandiisocianato modificado (MDI), BASF Aktiengesellschaft) y Basonat® HI 100 (triiisocianato a base de hexametildiisocianato isocianuratizado (HDI), BASF Aktiengesellschaft) en proporción de peso 4 : 1

(b) Lupranat® MP 102 (BASF Aktiengesellschaft) y Basonat® HI 100 (BASF Aktiengesellschaft) en proporción de peso 2 : 1

(c) Lupranat® MP 102 (BASF Aktiengesellschaft) Las mezclas obtenidas y el isocianato puro pudieron transportarse a temperatura ambiente con una bomba de engranajes.

50 Ejemplo 1

Diferentes cantidades de la mezcla (b) se dosificaron en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezcla – barrera, cuya región de ingreso fue adaptada aproximadamente a las ranuras, hacia un Elastollan® E 1180A (TPU de la empresa Elastogran GmbH). Se obtuvieron extrudidos homogéneos con superficie tersa.

Ejemplo 2

Las muestras del ejemplo 1 (2-4g) se revolvieron en DMF (50 ml) por 14 horas. Después se determinaron las fracciones solubles para las muestras.

Tabla 1: Fracciones solubles de los materiales obtenidos en el ejemplo 1

Adición de isocianato en porcentaje de peso respecto del rendimiento de la extrusora	Acondicionamiento térmico	Adición a DMF	Fracciones solubles (%)
0	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	100
0	20h a 100°C		100
0		Dibutilamina 1 %	100
0			100
2,5	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	18
2,5	20h a 100°C		2
2,5		Dibutilamina 1 %	60
2,5			7
5	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	8
5	20h a 100°C		1
5		Dibutilamina 1 %	16
5			2

5

Los enlaces aromáticos de alofanato se rompen por la dibutilamina que contiene DMF. La baja solubilidad de los TPU reticulados en DMF que comprende 1% de dibutilamina muestra que la reticulación aquí se efectuó mediante un tipo de reticulación más estable, por ejemplo enlaces de uretano. La adición de 5% de isocianato (b) dio como resultado grados de reticulación superiores que la adición de 2,5%.

10 **Ejemplo 3**

Las mezclas (a) y (b) y (c) se dosificaron en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezclador-barrera, cuya región de ingreso fue adaptada a las ranuras, hacia un Elastollan® E 1180A. Se obtuvieron extrudidos homogéneos con superficie tersa.

Ejemplo 4

15 Las muestras del ejemplo 3 (2-4g) se revolvieron en DMF (50 ml) por 14 horas. Después se determinaron las fracciones solubles para las muestras.

ES 2 377 745 T3

Tabla 2: fracciones soluble de los materiales obtenidos en el ejemplo 3

Isocianato adicionado	Adición de isocianato en porcentaje de peso respecto del rendimiento de la extrusora	Acondicionamiento térmico	Adición a DMF	Fracciones solubles (%)
-	0	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	100
(b)	2.5	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	8
(a)	2.5	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	54
(b)	4	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	1
(a)	4	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	33
(c)	4	20h a 100°C	Dibutilamina 1 %	100
-	0	20h a 100°C		100
(b)	2.5	20h a 100°C		2
(a)	2.5	20h a 100°C		2
(b)	4	20h a 100°C		2
(a)	4	20h a 100°C		2
(c)	4	20h a 100°C		40
-	0		Dibutilamina 1 %	100
(b)	2.5		Dibutilamina 1 %	88
(a)	2.5		Dibutilamina 1 %	100
(b)	4		Dibutilamina 1 %	15
(a)	4		Dibutilamina 1 %	82
(c)	4		Dibutilamina 1 %	100
-	0			100
(b)	2.5			15
(a)	2.5			7
(b)	4			3
(a)	4			3
(c)	4			45

La reticulación con el isocianato (c) transcurrió mediante alofanatos solubles en DMF con dibutilamina. Es conocido que estos alofanatos pueden disociarse de manera reversible a temperaturas por encima de 150-160°C. Los puntos de reticulación obtenidos mediante el uso de las mezclas de isocianato (a) y (b) no fueron atacados, o fueron atacados menos, por dibutilamina y por esto eran más estables que con el isocianato (c). Por esto, la reticulación

con una mezcla de isocianato bi- y trifuncional representa un nivel cualitativamente superior de la reticulación. Con la mezcla de isocianato (b) se logró la reticulación estable porque esta mezcla contenía la fracción más alta de isocianato trifuncional.

Ejemplo 5

- 5 La mezcla (b) se dosificó en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezcla – barrera, cuya región de ingreso fue adaptada a las ranuras, a un Elastollan® E 1154D. Se obtuvieron extrudidos homogéneos con superficie tersa.

Ejemplo 6

- 10 Las muestras del ejemplo 5 (2-4g) se revolvieron en DMF (50 ml) por 14 horas. Después se determinaron las fracciones solubles para las muestras.

Tabla 3: Fracciones solubles de los materiales obtenidos en el ejemplo 5

Isocianato adicionado respecto del rendimiento de la extrusora	Adición de isocianato en porcentaje de peso	Acondicionamiento térmico	Adición a DMF	Fracciones solubles (%)
-	0	20h a 100°C	Dibutilamina 1%	100
(b)	5	20h a 100°C	Dibutilamina 1%	23
-	0	20h a 100°C		100
(b)	5	20h a 100°C		2

Los materiales de TPU con dureza Shore alta pueden reticularse con el método usado.

Ejemplo 7

- 15 La mezcla (b) se dosificó en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezcla-barrera, cuya región de ingreso se adaptó a las ranuras, a un Elastollan® E 1180A. Se obtuvieron los materiales 1 y 2 con las propiedades representadas en la Tabla 4. El material reticulado mostró deformación residual mejorada a la tracción.

20 Tabla 4: Propiedades mecánicas de los materiales reticulados (adicionado 5% de isocianato) en comparación con el material estándar (adicionado 0% de isocianato)

	Adición de isocianato (b) en porcentaje de peso respecto del rendimiento de la extrusora	Durezas Shore A	Resistencia a la tracción (MPa)	Estiramiento hasta desgarre (%)	Deformación residual por tracción (%)
Material 1	0	80	44,9	549	35
Material 2	5	82	33,3	353	12

Ejemplo 8

Las muestras según el ejemplo 7 se sometieron a un ensayo de hot set (pruebas en caliente) (de conformidad con DIN EN 60811-2-1). Las muestras se cargaron en una sección transversal de 20 mm² a 180°C con un peso de 400g.

Tabla 5: Ensayo hot test de conformidad con DIN EN 60811-2-1

	1.Medición	2.Medición
	%	%
Material 1	destrozado	destrozado
Material 2	80	40

5

Ejemplo 9

La temperatura de ablandamiento de los materiales obtenidos en el ejemplo 8 se determinó mediante análisis mecánico térmico (TMA) de acuerdo con DIN ISO 11359 (condiciones de medición: rata de calentamiento 20K/min, geometría de las muestras: espesor 2 mm, diámetro 8 mm, carga aplicada: 0,5N con plaquetas de cuarzo de 6 mm). El almacenamiento de una pieza de moldeo que se compone del material 2 a 210 °C durante 30 minutos tuvo como consecuencia una baja deformación, mientras que el material 2 a esta temperatura se fundió completamente.

10

Tabla 6: punto de ablandamiento determinado mediante TMA

	Temperatura de ablandamiento (°C)
Material 1	160
Material 2	220

Ejemplo 10

La mezcla (a) se dosificó en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezcla – barrera, cuya región de ingreso se adaptó a las ranuras, a un Elastollan® E 1195A. El TPU mostró un nivel más elevado en el comportamiento de tensión/estiramiento de acuerdo con DIN 53504.

Tabla 7: valores de tensión/estiramiento a temperatura ambiente

Adición de isocianato (a) en porcentaje de peso respecto del rendimiento de la extrusora	Sigma 5 en MPa	Sigma 20 en MPa	Sigma 100 en MPa	Sigma 200 en MPa	Sigma 300 en MPa
0	2.2	5.5	9.9	13.4	20.0
5	2.4	5.8	11.8	18.7	32.9

Ejemplo 11

La mezcla (b) se dosificó en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezclado-barrera, cuya región de ingreso se adaptó a las ranuras, a un Elastollan® E 1195A. La resistencia

20

específica al paso que tienen los materiales obtenidos se determinó según DIN IEC 60093. El TPU reticulado mostró una elevada resistencia al paso específica.

Tabla 8: resistencia específica de TPUs reticulados

Adición de isocianato (b) en porcentaje de peso respecto del rendimiento de la extrusora	Ohm*cm	Observación
4	4,8E+11	2h sal-agua de grifo (1%) a 70 °C
6	6,2E+11	2h sal-agua de grifo (1 %) a 70 °C
0	9,5E+10	2h sal-agua de grifo (1%) a 70 °C

5 **Ejemplo 12**

La mezcla (b) se dosificó en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un anillo con sección de mezclado – barrera, cuya región de ingreso se adaptó a las ranuras, a un Elastollan® EC 78A. El material se almacenó en xileno y luego se determinó el peso en porcentaje después de hincharse en un proporción al peso de partida. Para los materiales reticulados se observó un bajo hinchamiento.

10 Tabla 9: comportamiento de hinchamiento de Elastollan® EC 78A

Tiempo de hinchamiento en h	Porcentaje de peso de isocianato (b) dosificado		
	0	4	8
0,5	147,31	123,58	122,62
1	166,75	133,57	129,58
2	176,38	142,88	136,59
3	179,72	143,79	139,62
4	181,08	145,11	139,35
5	180,21	144,39	140,39
8	180,79	145,07	140,74

Ejemplo 13

La mezcla (b) se dosificó en una extrusora con zona de ingreso, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezcla – barrera, cuya región de ingreso se adaptó a las ranuras, a un Elastollan® E 1195A. El material se almacenó en xileno y luego se determinó en porcentaje el peso en proporción al peso de partida. Para los materiales reticulados se observó un bajo hinchamiento.

15

ES 2 377 745 T3

Tabla 9: comportamiento de hinchamiento de Elastollan® E 1195A reticulado

Tiempo de hinchamiento en h	Porcentaje de peso de isocianato dosificado		
	0	4	8
0,5	126,44	115,48	113,72
1	142,34	124,25	120,18
2	150,43	133,87	128,08
3	151,84	136,45	131,08
4	151,40	138,50	132,53
5	151,91	138,72	133,02
8	151,58	138,50	134,61

Ejemplo 14

- 5 La mezcla (a) se dosificó en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezcla-barrera, cuya región de ingreso se adaptó a las ranuras, a un Elastollan® EC 78A. Se midieron las siguientes propiedades mecánicas.

Adición de isocianato (b) en porcentaje de peso	Módulo E	Shore A	Resistencia a tracción en MPa	Estiramiento hasta desgarre en %	Deformación residual por tracción en %
0	17	78	54	570	8
6	18	80	54	390	2

El TPU reticulado mostró una baja deformación residual a la tracción.

Ejemplo 15

- 10 La mezcla (b) se dosificó en una extrusora con zona de ingreso ranurada, I/D 25-32, y un tornillo con sección de mezcla – barrera, cuya región de ingreso se adaptó a las ranuras, a un Elastollan® E 1195A.

En comparación con un material estándar Elastollan® E 1195A, para el material reticulado se encontró una mayor resistencia al deslizamiento según la DIN EN ISO 899.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la reacción de (i) poliuretanos termoplásticos con (ii) compuestos que tienen grupos isocianatos, caracterizado porque como (ii) compuestos que tienen grupos isocianato se emplean (iia) compuestos con al menos tres grupos isocianato a base de isocianatos alifáticos y (iib) compuestos con dos grupos isocianato a base de isocianatos aromáticos.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como (iia) se emplea un isocianurato con tres grupos isocianato.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como (iia) se emplea un isocianurato con un contenido de NCO entre 20 % y 25 % y una viscosidad a 23°C entre 2500 mPas y 4000 mPas.
- 10 4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como (iib) se emplea MDI, un 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato modificado con carbodiimida (MDI) y/o un prepolímero a base de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI).
- 15 5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como (iib) se emplea un prepolímero a base de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato MDI, alcandiol con un peso molecular entre 60 g/mol y 400 g/mol y poliéter-diol con un peso molecular entre 500 g/mol y 4000 g/mol.
6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el prepolímero tiene viscosidad a 25°C entre 500 mPas y 800 mPas y un contenido de NCO entre 20 % y 25 %.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se emplean (iia) y (iib) en una proporción de peso (iia): (iib) entre 1 : 1 y 1 : 10.
- 20 8. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque por 100 partes en peso de (i) poliuretano termoplástico se emplean entre 1 y 10 partes en peso (ii) de compuestos que tienen grupos isocianato.
9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se funde en una extrusora el (i) poliuretano termoplástico preferiblemente granulado y se mezcla en estado fundido con (ii) compuestos que tienen grupos isocianato y se hace reaccionar.
- 25 10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque mediante una ayuda de ingreso se introducen a una extrusora (i) poliuretano termoplástico granulado junto con (ii) compuestos que tienen grupos isocianato.
11. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque la extrusora tiene un tornillo de barrera.
12. Productos de poliadición-poliisocianatos que pueden obtenerse mediante un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

30

Figura 1

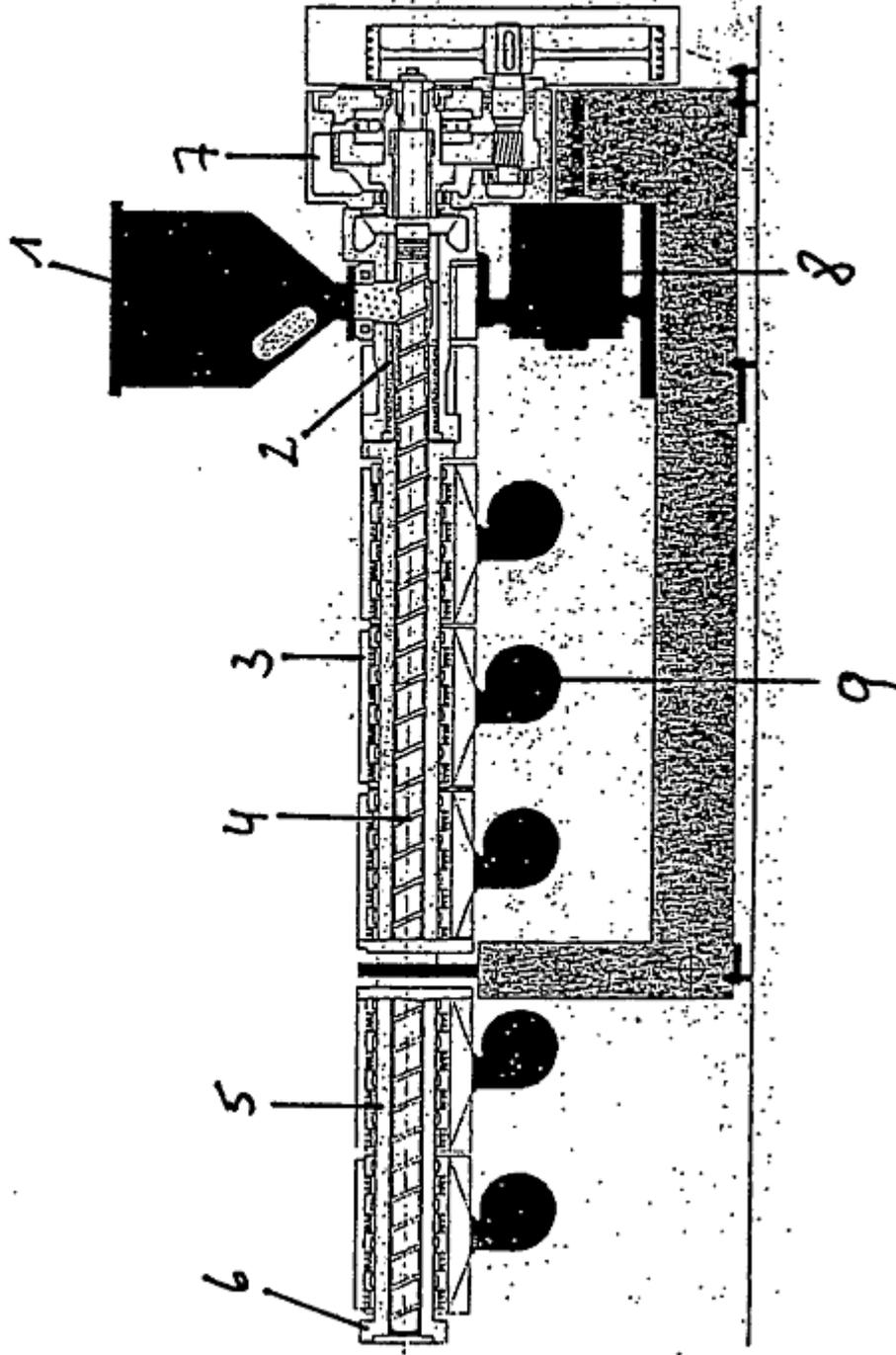


Figura 2

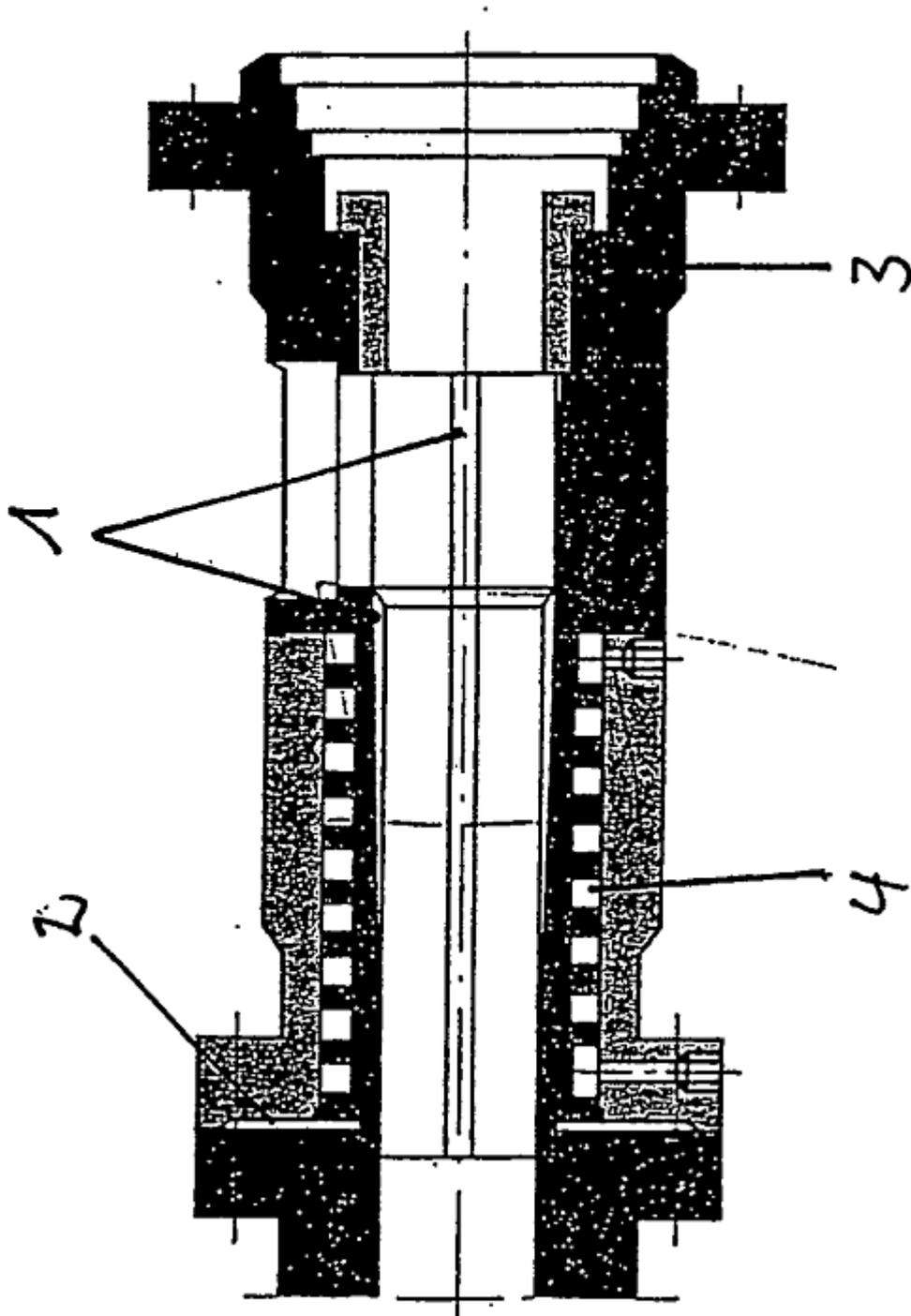
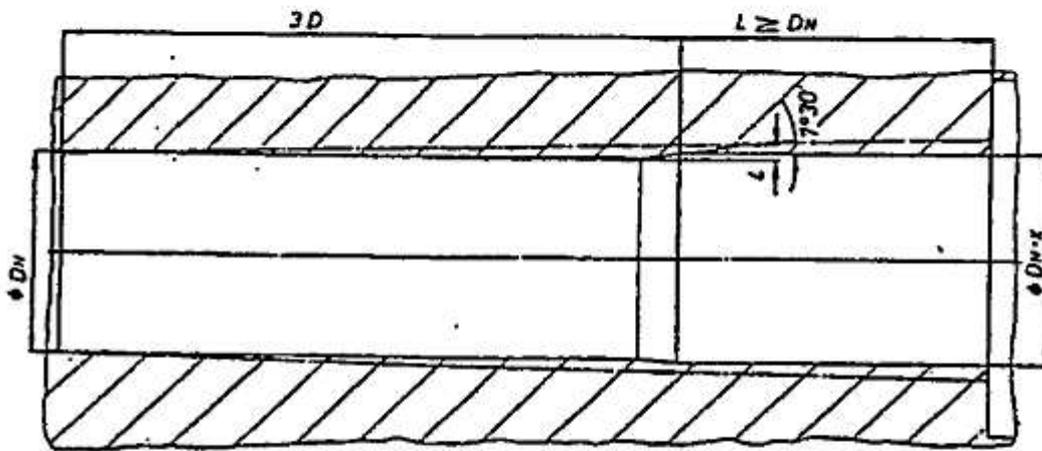


Figura 3



$X = 6 \text{ mm}$ a $DN \leq 50 \text{ mm}$
 $X = 4 \text{ mm}$ a $DN \geq 60 \text{ mm}$

Figure 4

