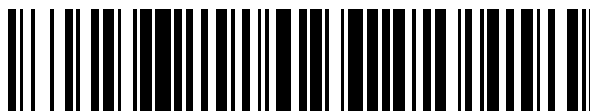


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 480 515**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2008 E 08717991 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2139934**

54 Título: **Procedimiento para la reacción de poliuretanos termoplásticos con compuestos que presentan grupos isocianato**

30 Prioridad:

27.03.2007 EP 07105042

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

28.07.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

HILMER, KLAUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 480 515 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

Procedimiento para la reacción de poliuretanos termoplásticos con compuestos que presentan grupos isocianato

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliuretanos reticulados con una dureza Shore A entre 55 y 85, preferentemente entre 60 y 80, por reacción de poliuretanos termoplásticos, preferentemente con una dureza Shore A entre 55 y 65, con compuestos que presentan grupos isocianato, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un prepolímero que representa el producto de reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular entre 500 g/mol y 10000 g/mol, preferentemente entre 2000 g/mol y 8000 g/mol y el prepolímero presenta una temperatura de transición vítrea Tg medida mediante DSC conforme a la norma DIN EN ISO 11357-1 inferior a -35 °C. Además la invención se refiere a productos de poliadición de poliisocianato, en particular fibras, tubos flexibles, camisas de cables, perfiles, 10 cuerpos de moldeo y láminas que puedan obtenerse por el procedimiento conforme a la invención.

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

15 Los TPU son materiales semicristalinos y pertenecen a la clase de los elastómeros termoplásticos. Es característico de los elastómeros de poliuretano la estructura segmentada de las macromoléculas. Debido a las distintas densidades de energía de cohesión de estos segmentos tiene lugar en el caso ideal una separación de fases en zonas cristalinas "duras" y amorfas "blandas". La estructura bifásica resultante determina el perfil de propiedades del TPU.

20 Para la mejora del perfil de propiedades del TPU es conocido por la literatura introducir reticulación en el TPU, que conduce con ello a que aumente la resistencia, mejore la termoestabilidad, se reduzca la deformación residual por tracción y compresión y mejoren las estabildades frente a medios de todo tipo, la capacidad de recuperación y el comportamiento plástico.

25 Como procedimiento para la reticulación son conocidos entre otros la reticulación por UV o haz de electrones, reticulación a través de grupos siloxano y la configuración de reticulaciones por adición de isocianatos al TPU fundido. La reacción de un TPU preferentemente en estado fundido con compuestos que presentan grupos isocianato se denomina también reticulación de prepolímero y es conocida en general por los documentos US 4,261,946, US 4,347,338, DE-A 41 15 508, DE-A 44 12 329, EP-A 922 719, GB 2,347,933, US 6,142,189, EP-A 1 158 011, EP-A 1 692 203 y WO 2005/053938. A este respecto la reticulación conduce a un aumento de la dureza del producto, que justamente no se desea para aplicaciones como substitutivo de goma. Este aumento de la 30 dureza puede compensarse solo limitadamente utilizando tipos de TPU más blandos, pues los tipos de TPU muy blandos necesarios presentan un comportamiento de cristalización muy malo y apenas pueden procesarse.

35 Era por consiguiente objetivo de la invención desarrollar procedimientos para la preparación de un poliuretano termoplástico originalmente reticulado que presentara una baja dureza y además poseyera un comportamiento de solidificación muy bueno y una buena resistencia. El producto que pudiera obtenerse debería poderse utilizar como substitutivo de goma y poseer las altas resistencias habituales del TPU con una baja deformación residual por compresión así como mayor temperatura de utilización.

Este objetivo ha podido conseguirse mediante el procedimiento descrito al principio. Son además objeto de la presente invención productos de poliadición de poliisocianato, en particular poliuretano reticulado con una dureza Shore A entre 60 y 80 que puedan obtenerse por el procedimiento conforme a la invención.

40 El procedimiento conforme a la invención así como los productos que pueden obtenerse así se caracterizan porque el prepolímero dosificado, que en su forma preferida presenta grupos isocianato y por consiguiente puede servir directamente para la reticulación, presenta un elevado contenido de fase blanda y así puede compensarse el aumento de la dureza por la reticulación.. De este modo, partiendo de poliuretano termoplástico pueden obtenerse productos blandos que no serían manipulables sin reticulación. Mediante las reticulaciones el comportamiento 45 termoplástico típico se modifica claramente y las temperaturas de uso son claramente mayores (según el grado de reticulación hasta de 180 °C. La baja deformación residual por compresión así como las elevadas resistencias mecánicas típicas de los TPU proporcionan enormes ampliaciones de las posibilidades de utilización.

50 La temperatura de transición vítrea Tg conforme a la invención del prepolímero se alcanza mediante la utilización de los polioles con un peso molecular entre 500 g/mol y 5000 g/mol en la preparación del prepolímero. Mediante la utilización de estos polioles de alto peso molecular los prepolímeros presentan un elevado contenido de fase blanda y mediante la síntesis preferida con dioles ramificados se baja correspondientemente la tendencia a la cristalización del prepolímero.

El prepolímero utilizado puede presentar en una forma de realización preferida grupos isocianato libres y sirven por consiguiente directamente para la reticulación. Pero como alternativa también es posible que el prepolímero conforme a la invención presente grupos reactivos frente a isocianatos y se haga reaccionar junto con isocianatos con el TPU. El prepolímero puede presentar por consiguiente conforme a la invención preferentemente grupos hidroxilo, en la forma de realización especialmente preferida el prepolímero presenta grupos isocianato, en particular el prepolímero posee un contenido de NCO entre el 1,5 y el 6%. En tanto el prepolímero conforme a la invención presente grupos isocianato, el prepolímero en el sentido de este documento y las realizaciones siguientes debe considerarse como compuesto que presenta grupos isocianato con el que se hace reaccionar el TPU.

La preparación del prepolímero conforme a la invención puede realizarse por procedimientos generalmente conocidos, realizándose la reacción con especial preferencia con un exceso de isocianato, de modo que el prepolímero presenta grupos isocianato libres. La reacción puede realizarse en aparatos habituales, por ejemplo en tanques agitados a temperaturas entre 40 y 80 °C.

Como isocianatos (a) para la preparación del prepolímero pueden utilizarse isocianatos generalmente conocidos, p.ej. isocianatos, preferentemente diisocianatos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y 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 (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-dicrolohexilmetano-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difenilmetanodiisocianato.

Como compuestos (b) reactivos frente a isocianatos con un peso molecular entre 500 g/mol y 10000 g/mol, preferentemente entre 500 g/mol y 8000 g/mol para la preparación del prepolímero conforme a la invención pueden utilizarse poliésteres, poliéteres y/o polidolcarbonatos generalmente conocidos, que habitualmente también se agrupan bajo el término de "polioles", preferentemente con una funcionalidad media de 1,8 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular de 2. Preferentemente el prepolímero se basa en polidolésteres como compuestos (b) reactivos frente a isocianatos con un peso molecular entre 500 g/mol y 8000 g/mol.

Los polidolésteres para la preparación del prepolímero pueden basarse en ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 4 a 8 átomos de carbono, conocidos generalmente para la preparación de polidolésteres y alcoholes polihidroxílicos. Son ejemplos de alcoholes polihidroxílicos alcanodiolos con 2 a 10, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, como etanodiol, propanodiol-1,3, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, decanodiol-1,10, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, propanodiol-1,2 y dialquileneterglicoles como dietilenglicol y dipropilenglicol. Según las propiedades deseadas los alcoholes polihidroxílicos pueden usarse solos o dado el caso en mezclas entre sí. Para mantener la temperatura de transición vítrea Tg del prepolímero lo más baja posible puede ser ventajoso para la preparación del prepolímero utilizar polidoléster basado en dioles de cadenas ramificadas, estando basado el polidoléster con especial preferencia en 3-metilpentano-1,5-diol. Con especial preferencia el polidoléster se basa en al menos dos dioles distintos, en particular se utilizan polidolésteres que se basan en distintos dioles, es decir polidolésteres que se preparan por condensación de ácidos dicarboxílicos con una mezcla de al menos dos dioles distintos.

Como ácidos dicarboxílicos se consideran por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido succínico, ácido glutárico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico y preferentemente ácido adípico y ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse solos o como mezclas, p.ej. en forma de una mezcla de ácido succínico, glutárico y adípico. Igualmente pueden utilizarse mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos. Para la preparación de los poliésteres puede ser ventajoso dado el caso usar en lugar de los ácidos dicarboxílicos los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos, como ésteres de ácidos dicarboxílicos con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alcohol, anhídridos de ácidos dicarboxílicos o cloruros de ácidos dicarboxílicos. Con especial preferencia el polidoléster se basa en ácido adípico.

En el procedimiento conforme a la invención pueden utilizarse preferentemente mezclas de prepolímeros. Se hace reaccionar el poliuretano termoplástico con una mezcla de compuestos que presentan grupos isocianato, presentando la mezcla una funcionalidad isocianato entre 2,1 y 3. A este respecto la mezcla de compuestos que presentan grupos isocianato posee preferentemente un contenido de NCO entre el 4 y el 17%.

Con especial preferencia se utilizan por 100 partes en peso de poliuretano termoplástico

5 a 20 partes en peso de prepolímero que presenta grupos isocianato con una temperatura de transición

- vítrea Tg medida mediante DSC conforme a la norma DIN EN ISO 11357-1 inferior a -35 °C que es el producto de reacción de (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular entre 500 g/mol y 8000 g/mol,
- 5 1 a 10 partes en peso de prepolímero que presenta grupos isocianato que es el producto de reacción de (a) diisocianatos y (b) dioles con un peso molecular entre 62 g/mol y 499 g/mol,
- 1 a 15 partes en peso de prepolímero que presenta grupos isocianato trifuncional, es decir prepolímero que presenta tres grupos isocianato por molécula que es el producto de reacción de (a) triisocianatos y dioles.

10 Esta mezcla especialmente preferida que contiene el prepolímero conforme a la invención ofrece la ventaja de que con un pequeño aumento de la dureza y buen comportamiento de solidificación se alcanzan buena resistencia a la deformación térmica y baja deformación residual por compresión.

15 Mediante la reacción del TPU con compuestos que presentan grupos isocianato se consigue que estos grupos isocianato durante y/o después de la mezcla de los componentes en estado frío o caliente de los componentes conformen reticulaciones en forma de por ejemplo estructuras de uretano, alofanato, uretdiona y/o isocianurato así como eventualmente enlaces urea y biuret. La formación de las reticulaciones puede favorecerse dado el caso mediante adición de catalizadores que son conocidos generalmente para este fin, por ejemplo acetatos y/o formiatos alcalinos. Además se produce una reticulación a través de grupos reactivos frente a isocianatos libres, p.ej. grupos hidroxilo o grupos amino primarios o secundarios, en particular grupos hidroxilo, del polímero de TPU lineal. Estos grupos reactivos pueden estar presentes ya en el granulado de TPU, pero se forman también en la extrusora en la masa fundida del TPU, p.ej. por disociación termodinámica del cordón del polímero en condiciones de procesamiento o también en el almacenamiento o acondicionamiento térmico del material rico en isocianato.

20 La reacción del TPU con los compuestos que presentan grupos isocianato y el prepolímero conforme a la invención que preferentemente presenta grupos isocianato puede realizarse por procedimientos generalmente conocidos en condiciones habituales para ella. Preferentemente se funde el poliuretano termoplástico granulado en una extrusora, y en estado fundido se mezcla con el prepolímero así como con los compuestos que presentan grupos isocianato y se les hace reaccionar. Con especial preferencia el prepolímero conforme a la invención mediante la reacción se une covalentemente al TPU.

25 Se alimenta poliuretano termoplástico granulado a través de un medio auxiliar de alimentación, es decir una zona de entrada con acción transportadora, a una extrusora, p.ej. extrusoras de doble husillo, o a un aparato de fundición inyectada, preferentemente a una extrusora, y en la extrusora o en el aparato de fundición inyectada, preferentemente en la extrusora, se mezcla con compuestos que presentan grupos isocianato y preferentemente reaccionan ya en la extrusora. Es también preferido el procesamiento en aparatos de fundición inyectada. A este respecto preferentemente puede dosificarse el prepolímero en el aparato de fundición inyectada después de la preparación de la masa fundida y hacerlos reaccionar.

30 Preferentemente se procesan por consiguiente el poliuretano termoplástico con los compuestos que presentan grupos isocianato mediante fundición inyectada, en particular se mezclan y se inyectan en un molde. Preferentemente en fundición inyectada de varios componentes, preferentemente fundición inyectada de dos componentes, se inyecta el poliuretano termoplástico con los compuestos que presentan grupos isocianato a un plástico. Preferentemente el plástico al que se inyecta el poliuretano termoplástico en mezcla con los compuestos que presentan grupos isocianato es poliamida. A este respecto se prefiere que la poliamida esté reforzada con fibra de vidrio.

35 Al usar un medio auxiliar de alimentación a través del que se alimenta el TPU y los compuestos que presentan grupos isocianato a la extrusora o al aparato de fundición inyectada, se consigue introducir el granulado de TPU sólido junto con los compuestos que presentan grupos isocianato, preferentemente líquidos o viscosos a 15 °C, preferentemente líquidos, en la extrusora o el aparato de fundición inyectada de forma rápida y segura. Como a través de la longitud de la extrusora aumenta habitualmente la presión de la masa fundida, los compuestos que presentan grupos isocianato se introducen en la extrusora preferentemente en un punto en el que la presión de la masa fundida es inferior a 20 MPa. Los compuestos que presentan grupos isocianato se introducen junto con los poliuretanos termoplásticos granulados a través del medio auxiliar de alimentación en la extrusora o el aparato de fundición inyectada, es decir se usa el mismo medio auxiliar de alimentación para el TPU y los compuestos que presentan grupos isocianato.

40 La extrusora puede ser una extrusora generalmente conocida, como las que se conocen en general por ejemplo para la extrusión de TPU, p.ej. una extrusora de uno o preferentemente dos ejes, con especial preferencia de un eje con medio auxiliar de alimentación, en particular medio auxiliar de alimentación acanalado. Además las configuraciones especialmente preferidas conforme a la presente invención conducen a un entremezclado

especialmente efectivo y económico y a la reacción del TPU y los compuestos que presentan grupos isocianato.

Los medios auxiliares de alimentación para extrusoras son generalmente conocidos para el técnico en el campo de la extrusión y se han descrito muchas veces. Preferentemente se trata en el caso del medio auxiliar de alimentación de una zona de alimentación acanalada. Medios auxiliares de alimentación acanalados, extrusoras con manguitos acanalados o extrusoras con zonas de alimentación acanaladas son generalmente conocidos para el técnico en el campo de la extrusión y se han descrito muchas veces, así p.ej. en "Der Extruder im Extrusionsprozess – Grundlage für Qualität und Wirtschaftlichkeit", VDI-verlag GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3, páginas 13 a 27. Es característico de una zona de alimentación acanalada la presencia de acanaladuras longitudinales en la pared del cilindro, presentes substancialmente paralelas a la extensión longitudinal del husillo en la zona de alimentación de la extrusora, que habitualmente discurren cónicamente, visto en la dirección de transporte, hacia el final de la zona de alimentación. Conforme a la invención estas acanaladuras conducen a pesar de la dosificación de un componente líquido a la extrusora a un transporte axial claramente mejorado del TPU y los compuestos que presentan grupos isocianato a través del husillo en la extrusora.

Preferentemente las acanaladuras presentan una profundidad que asciende a entre el 10% y el 90% del diámetro medio de las partículas del TPU, es decir, la profundidad de las acanaladuras es claramente menor que el diámetro de partícula medio del TPU granulado. Con especial preferencia las acanaladuras presentan una profundidad entre 1 mm y 8 mm, preferentemente entre 2 mm y 5 mm. La zona de alimentación acanalada posee preferentemente una longitud de entre 2 veces y 4 veces el diámetro del husillo. Preferentemente la zona de alimentación acanalada presenta entre 4 y 32, con especial preferencia entre 4 y 16 acanaladuras, que preferentemente se extienden paralelamente o en forma de espiral, preferentemente paralelamente al eje longitudinal de la extrusora.

Como husillos pueden utilizarse los husillos generalmente conocidos, p.ej. husillos de 3 ó 5 zonas. Resultan ventajas especiales en el presente procedimiento si se utiliza una extrusora que presente un husillo de barrera. Los husillos de barrera son generalmente conocidos en la extrusión, p.ej. por "Der Extruder im Extrusionsprozess – Grundlage für Qualität und Wirtschaftlichkeit", VDI-verlag GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3, páginas 107 a 125, páginas 139 a 143. De manera inesperada y sorprendentemente para el técnico en la materia los husillos de barrera conducen justamente en la dosificación de sólido-líquido preferida, en particular en la mezcla y reacción de TPU y compuestos que presentan grupos isocianato, a ventajas especiales que consisten en que los componentes líquidos pasan rápidamente por encima de la nervadura de barrera en el lecho de masa fundida del husillo y de este modo no pueden dañarse térmicamente ni influir sobre la fusión de los granulados. La reacción se realiza entonces preferentemente partiendo de un contenido de isocianato muy alto que disminuye lentamente, pues la masa fundida fluye continuamente por encima de la barrera. De este modo el proceso se puede controlar especialmente bien.

La temperatura de la masa fundida en la extrusora o en el aparato de fundición inyectada, preferentemente en la extrusora, asciende habitualmente a entre 150 °C y 240 °C, preferentemente entre 180 °C y 230 °C.

El tiempo de permanencia del TPU en la extrusora asciende preferentemente a entre 120 s y 600 s.

El producto del procedimiento conforme a la invención puede procesarse por procedimientos generalmente conocidos para obtener cuerpos de moldeo de todo tipo, láminas, tubos flexibles, revestimientos de cables, artículos de fundición inyectada o fibras. La temperatura de procesamiento en la fabricación de las láminas, cuerpos de moldeo o fibras asciende preferentemente a 150 a 230 °C, con especial preferencia a 180 a 220 °C. Un procesamiento de la mezcla para dar las láminas, cuerpos de moldeo y/o fibras se realiza preferentemente inmediatamente después o durante la mezcla de los componentes, pues un procesamiento termoplástico de los productos de poliadición de poliisocianato para dar láminas, cuerpos de moldeo o fibras se lleva a cabo preferentemente antes y/o durante la conformación de las reticulaciones.

Mediante un subsiguiente acondicionamiento térmico/almacenamiento de los productos del procedimiento de la extrusión, la fundición inyectada o el hilado de masa fundida, por ejemplo de los cuerpos de moldeo, láminas o fibras, a una temperatura de por ejemplo 120 a 80 °C durante un periodo de habitualmente al menos 2 horas, preferentemente de 12 a 48 horas, a temperatura ambiente, al ir todo correspondientemente más lentamente, pueden configurarse reticulaciones de alofanato, uretdiona y/o isocianurato por los grupos isocianato presentes en exceso en los productos de poliadición de poliisocianato. Estas reticulaciones conducen a las muy ventajosas propiedades de los productos en lo relativo a la estabilidad térmica y al comportamiento de histéresis tras carga.

Como TPU pueden utilizarse TPU generalmente conocidos. Preferentemente el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore A entre 55 y 85, con especial preferencia entre 60 y 80. Los TPU pueden utilizarse en el

procedimiento conforme a la invención en forma habitual, por ejemplo como granulado o pellas, preferentemente granulado. Los TPU son generalmente conocidos y se han descrito muchas veces.

Los procedimientos para la preparación de TPU son generalmente conocidos. Por ejemplo, los poliuretanos termoplásticos pueden prepararse por reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 500 a 10000 y dado el caso (c) alargadores de cadena con un peso molecular de 50 a 499 dado el caso en presencia de d) catalizadores y/o (e) coadyuvantes y/o aditivos habituales. A continuación se expondrán a modo de ejemplo los componentes de partida y procedimientos para la preparación de los TPU preferidos. Los componentes (a), (b) así como dado el caso (c), (d) y/o (e) usados habitualmente en la preparación de los TPU se describirán a continuación a modo de ejemplo:

10 a) Como isocianatos orgánicos (a) pueden utilizarse isocianatos, preferentemente diisocianatos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos generalmente conocidos, 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-
15 diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difenilmetanodiisocianato y/o fenilendiisocianato.

20 b) Como compuestos (b) reactivos frente a isocianatos pueden utilizarse los compuestos reactivos frente a isocianatos generalmente conocidos, por ejemplo poliolésteres, polioléteres y/o polidicarbocarbonatos, que habitualmente también se agrupan bajo el término de "polioles", con pesos moleculares de 500 a 8000, preferentemente de 600 a 6000, en particular de 800 a 4000, y preferentemente con una funcionalidad media de 1,8 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular de 2. Preferentemente se utilizan polioléteres, con especial preferencia aquellos polioléteres basados en polioxitetrametilenglicol. Los polioléteres presentan la ventaja de que poseen una mayor estabilidad frente a la hidrólisis que los poliolésteres.

25 c) Como alargadores de cadena (c) pueden utilizarse compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos generalmente conocidos con un peso molecular de 50 a 499, preferentemente compuestos 2-funcionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 12 átomos de C en el resto alquileo, en particular butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de C, preferentemente correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, pudiendo utilizarse
30 también mezclas de los alargadores de cadena.

d) Catalizadores adecuados que aceleran en particular 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 conocidas por el estado de la técnica y habituales, como p.ej. trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares así como en particular
35 compuestos organometálicos como ésteres del ácido titánico, compuestos de hierro como p.ej. acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, p.ej. diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se utilizan habitualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico (b).

40 (e) Además de catalizadores (d) a los componentes estructurales (a) a (c) se les pueden añadir también coadyuvantes habituales (e). Son de mencionar por ejemplo sustancias tensioactivas, cargas, agentes ignífugos, agentes de nucleación, estabilizadores frente a oxidación, agentes deslizantes y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, estabilizadores, p.ej. frente a la hidrólisis, la luz y el calor. Como agentes protectores frente a la hidrólisis se usan preferentemente oligómeros y/o polímeros de carbodiimidias alifáticas o
45 aromáticas.

Datos más detallados sobre los coadyuvantes y aditivos anteriormente indicados pueden obtenerse de la literatura especializada, p.ej. de *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich 2001. Todos los pesos moleculares indicados en esta publicación presentan la unidad [g/mol]. Para el ajuste de la dureza de los TPU pueden variarse los componentes estructurales (b) y (c) en relaciones molares relativamente amplias.
50 Se han acreditado relaciones molares entre componente (b) y alargadores de cadena (c) a utilizar en total de 10:1 a 1:10, en particular de 1:1 a 1:4, aumentando la dureza de los TPU al aumentar el contenido de (c). La reacción puede realizarse con índices habituales, preferiblemente con un índice de 60 a 120, con especial preferencia con un índice de 80 a 110. El índice está definido por la relación entre los grupos isocianato del componente (a) utilizados en total en la reacción y los grupos reactivos frente a isocianato, es decir, los hidrógenos activos, de los
55 componentes (b) y (c). Con un índice de 100 a un grupo isocianato del componente (a) le corresponde un átomo

de hidrógeno activo, es decir una función reactiva frente a isocianatos, de los componentes (b) y (c). Con índices superiores a 100 están presentes más grupos isocianato que grupos OH. La preparación de los TPU puede realizarse por los procedimientos conocidos en continuo, por ejemplo con extrusoras de reacción o por el procedimiento de cinta transportadora one-shot o el procedimiento del prepolímero o discontinuamente por el procedimiento del prepolímero conocido. En este procedimiento los componentes que se llevan a la reacción (a), (b) y dado el caso (c), (d) y/o (e) se mezclan entre sí sucesiva o simultáneamente, comenzando la reacción inmediatamente. En el procedimiento en extrusora los componentes estructurales (a), (b) así como dado el caso (c), (d) y/o (e) se introducen por separado o como mezcla en la extrusora, se hacen reaccionar p.ej. a temperaturas de 100 a 280 °C, preferentemente de 140 a 250 °C, el TPU obtenido se extruye, se enfría y se granula o se enfría en la granulación.

Con especial preferencia los TPU conforme al documento WO 03/014179 pueden utilizarse para la reacción conforme a la invención, es decir con el prepolímero. Las realizaciones siguientes hasta los ejemplos se refieren a estos TPU especialmente preferidos. Estos TPU especialmente preferidos pueden obtenerse preferentemente por reacción de (a) isocianatos con (b1) polidiolésteres con un punto de fusión mayor que 150 °C, (b2) polidiolésteres y/o polidiolésteres respectivamente con un punto de fusión menor que 150 °C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol así como dado el caso (c) dioles con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol. Son especialmente preferidos a este respecto poliuretanos termoplásticos en los que la relación molar entre los dioles (c) con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol y el componente (b2) es menor que 0,2, con especial preferencia de 0,1 a 0,01.

Por la expresión "punto de fusión" debe entenderse en este documento en este contexto con los TPU especialmente preferidos el máximo del pico de fusión de una curva de calentamiento que se midió con un aparato de DSC comercial (p.ej. DSC / Cia. Perkin Elmer).

Los pesos moleculares indicados en este documento representan los pesos moleculares promedio en número en [g/mol].

Estos poliuretanos termoplásticos especialmente preferidos pueden prepararse preferentemente haciendo reaccionar un poliéster termoplástico preferentemente de alto peso molecular, preferentemente semicristalino, con un diol (c) y a continuación haciendo reaccionar el producto de reacción de (i) que contiene (b1) polidioléster con un punto de fusión mayor que 150 °C así como dado el caso (c) diol junto con (b2) polidiolésteres y/o polidiolésteres respectivamente con un punto de fusión menor que 150 °C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol así como dado el caso otros (c) dioles con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol con (a) isocianato dado el caso en presencia de (d) catalizadores y/o (e) coadyuvantes.

Preferentemente en la reacción (ii) la relación molar entre los dioles (c) con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol y el componente (b2) es menor que 0,2, preferentemente de 0,1 a 0,01.

Mientras que mediante el paso (i) se proporcionan las fases duras mediante los poliésteres utilizados en el paso (i) para el producto final, mediante la utilización del componente (b2) en el paso (ii) se realiza la síntesis de las fases blandas. La enseñanza técnica preferida radica en que se funden poliésteres con una estructura de fase dura marcada, de buena cristalización, preferentemente en una extrusora de reacción y se degradan primeramente con un diol de bajo peso molecular dando poliésteres más cortos con grupos hidroxilo libres. De este modo se mantiene la originalmente alta tendencia a la cristalización del poliéster y puede aprovecharse a continuación para obtener, con una reacción de transcurso rápido, TPU con las propiedades ventajosas, como son aquí valores de resistencia a la tracción altos, bajos valores de abrasión y debido al alto y estrecho intervalo de fusión altas resistencias a la deformación térmica y baja deformación residual por compresión. Por consiguiente, conforme al procedimiento preferido poliésteres termoplásticos preferentemente de alto peso molecular, semicristalinos se degradan con dioles de bajo peso molecular (c) en condiciones adecuadas en un breve tiempo de reacción dando polidiolésteres (b1) que cristalizan rápidamente, que a su vez entonces se integran con otros polidiolésteres y/o polidiolésteres y diisocianatos en cadenas poliméricas de alto peso molecular.

A este respecto el poliéster termoplástico utilizado, es decir antes de la reacción (i) con el diol (c), presenta preferentemente un peso molecular de 15000 g/mol a 40000 g/mol así como preferentemente un punto de fusión mayor que 160 °C, con especial preferencia de 170 °C a 260 °C.

Como producto de partida, es decir como poliéster, que en el paso (i) se hace reaccionar, preferentemente en estado fundido, con especial preferencia a una temperatura de 230 °C a 280 °C, preferentemente durante un periodo de 0,1 min a 4 min, con especial preferencia de 0,3 min a 1 min, con el o los diol(es) (c), pueden utilizarse poliésteres termoplásticos generalmente conocidos, preferentemente de alto peso molecular, preferentemente semicristalinos, por ejemplo en forma granulada. Los poliésteres adecuados se basan por ejemplo en ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido láctico y/o ácido tereftálico

así como dialcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo etanodiol-1,2, butanodiol-1,4 y/o hexanodiol-1,6.

5 Con especial preferencia como poliéster se utiliza poli-ácido L-láctico y/o poli(tereftalato de alquileno), por ejemplo poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), en particular poli(tereftalato de butileno).

La preparación de estos ésteres a partir de las sustancias de partida mencionadas es generalmente conocida para el técnico en la materia y está descrita muchas veces. Poliésteres adecuados además pueden obtenerse comercialmente.

10 El poliéster termoplástico se funde preferentemente a una temperatura de 180 °C a 270 °C. La reacción (i) con el diol (c) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 230 °C a 280 °C, preferentemente de 240 °C a 280 °C.

15 Como diol (c) pueden utilizarse en el paso (i) para la reacción con el poliéster termoplástico y dado el caso en el paso (ii) dioles generalmente conocidos con un peso molecular de 62 a 500 g/mol, por ejemplo los mencionados más adelante, p.ej. etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, preferentemente butano-1,4-diol y/o etano-1,2-diol.

La relación en peso entre poliéster termoplástico y diol (c) en el paso (i) asciende habitualmente a 100:1 a 100:10, preferentemente a 100:1,5 a 100:8.

20 La reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso de reacción (i) se lleva a cabo preferentemente en presencia de catalizadores habituales, por ejemplo aquellos que se describen más adelante. Preferentemente para esta reacción se utilizan catalizadores basados en metales. Preferentemente la reacción en el paso (i) se conduce en presencia de 0,1 a 2% en peso de catalizadores, referido al peso del diol (c). La reacción en presencia de tales catalizadores es ventajosa para poder llevar a cabo la reacción en el corto tiempo de permanencia del que se dispone en el reactor, por ejemplo una extrusora de reacción.

25 Como catalizadores se consideran por ejemplo para esta reacción: ortotitanato de tetrabutilo y/o dioctoato de estaño (II), preferentemente dioctoato de estaño.

30 El polidioléster (b1) como producto de reacción de (i) presenta preferentemente un peso molecular de 1000 g/mol a 5000 g/mol. El punto de fusión del polidioléster como producto de reacción de (i) asciende preferentemente a 150 °C a 260 °C, en particular a 165 °C a 245 °C, es decir, que el producto de reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso (i) contiene compuestos con el punto de fusión indicado que se utilizan en el siguiente paso (ii).

Mediante la reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso (i) se escinde la cadena polimérica del poliéster por el diol (c) por transesterificación. El producto de reacción del TPU presenta por consiguiente grupos hidroxilo libres y se procesa ulteriormente en el otro paso (ii) para dar el producto propiamente dicho, el TPU.

35 La reacción del producto de reacción del paso (i) en el paso (ii) se realiza preferentemente por adición de a) isocianato (a) así como (b2) polidioléteres y/o polidiolésteres respectivamente con un punto de fusión menor que 150 °C y un peso molecular de 501 a 800 g/mol, así como dado el caso otros dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500, (d) catalizadores y/o (e) coadyuvantes al producto de reacción de (i). La reacción del producto de reacción con el isocianato se realiza a través de los grupos terminales hidroxilo que se forman en el paso (i). La reacción en el paso (ii) se realiza preferentemente a una temperatura de 190 °C a 250 °C preferentemente durante un periodo de 0,5 a 5 min, con especial preferencia de 0,5 a 2 min, preferentemente en una extrusora de reacción, con especial preferencia en la misma extrusora de reacción en la que se llevó a cabo también el paso (i). Por ejemplo la reacción del paso (i) puede realizarse en la primera carcasa de una extrusora de reacción habitual y en un lugar posterior, es decir carcasas posteriores, llevarse a cabo, tras la adición de los componentes (a) y (b2), la correspondiente reacción del paso (ii). Por ejemplo pueden usarse los primeros 30 a 50% de la longitud de la extrusora de reacción para el paso (i) y utilizarse los restantes 50 a 70% para el paso (ii).

45 La reacción en el paso (ii) se realiza preferentemente con un exceso de los grupos isocianato en relación a los grupos reactivos frente a isocianatos. Preferentemente en la reacción (ii) la relación entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo asciende a 1:1 a 1,2:1, con especial preferencia a 1,02:1 a 1,2:1.

50 Preferentemente las reacciones (i) y (ii) se llevan a cabo en una extrusora de reacción generalmente conocida. Tales extrusoras de reacción están descritas a modo de ejemplo en las publicaciones corporativas de Werner &

Pfleiderer o en el documento DE-A 2 302 564.

Preferentemente el procedimiento preferido se lleva a cabo del siguiente modo: en la primera carcasa de una extrusora de reacción se dosifica al menos un poliéster termoplástico, p.ej. poli(tereftalato de butileno), y se funde a temperaturas de preferentemente entre 180 °C y 270 °C, preferentemente 240 °C y 270 °C, en una carcasa subsiguiente se añade un diol (c), p.ej. butanodiol, y preferentemente un catalizador de transesterificación, a temperaturas entre 240 °C a 280 °C se degrada el poliéster por el diol (c) dando oligómeros del poliéster con grupos terminales hidroxilo y pesos moleculares entre 1000 y 5000 g/mol, en una carcasa subsiguiente se dosifican isocianato (a) y (b2) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 501 a 8000 g/mol así como dado el caso (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500, (d) catalizadores y/o (e) coadyuvantes y a continuación a temperaturas de 190 °C a 250 °C se lleva a cabo la síntesis que da los poliuretanos termoplásticos preferidos.

Preferentemente en el paso (ii), a excepción de los dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500 contenidos en el producto de reacción de (i), no se alimenta ningún diol (c) con un peso molecular de 62 a 500.

La extrusora de reacción presenta en la zona en la que se funde el poliéster termoplástico preferentemente bloques de amasado neutros y/o de transporte hacia atrás y elementos de transporte hacia atrás, así como en la zona en la que se hace reaccionar el poliéster termoplástico con el diol preferentemente elementos de mezcla de tornillo sin fin, discos dentados y/o elementos de mezcla dentados en combinación con elementos de transporte hacia atrás.

Después de la extrusora de reacción la masa fundida transparente se alimenta habitualmente con una bomba de engranajes a una granulación bajo el agua y se granula.

Los poliuretanos termoplásticos especialmente preferidos muestran masas fundidas monofásicas ópticamente transparentes, que se solidifican rápidamente y que a consecuencia de la fase de poliéster semicristalina forman cuerpos de moldeo de ligeramente opacos a blanco-opacos. El rápido comportamiento de solidificación es una ventaja decisiva en relación a las formulaciones y procedimientos de preparación conocidos para poliuretanos termoplásticos. El rápido comportamiento de solidificación es tan marcado que pueden procesarse incluso productos con durezas de 50 a 60 Shore A por fundición inyectada con tiempos de ciclo inferiores a 35 s. Tampoco en la extrusión, p.ej. en la fabricación de láminas sopladas, se presentan problemas típicos de TPU como pegajosidad o adherencia entre láminas o tubos flexibles.

La proporción del poliéster termoplástico en el producto final, es decir en el poliuretano termoplástico, asciende preferentemente a 5 a 75% en peso. Con especial preferencia los poliuretanos termoplásticos preferidos representan productos de la reacción de una mezcla que contiene de 10 a 70% en peso del producto de reacción de (i), 10 a 80% en peso de (b2) y 10 a 20% en peso de (a), estando referidos los datos de peso al peso total de la mezcla que contiene (a), (b2), (d), (e) y el producto de reacción de (i).

Ejemplo

En un aparato de fundición inyectada de la marca Krauss-Maffei se mezclaron el TPU Elastollan[®] C 65 A 15 HPM (Elastogran GmbH) junto con 18% de una mezcla de prepolímeros que contenía los siguientes componentes

55 de Elastollan[®] PLP 9206 (prepolímero de fase blanda)
20% de Elastollan[®] PLP 9290 (prepolímero de isocianato con alto contenido de isocianato)
25% de Basonat[®] HI 100 (HDI-triisocianato, BASF Sociedad anónima)

a una temperatura de 195 °C y se procesaron dando probetas en forma de caja. Después de un acondicionamiento térmico durante 20 h a una temperatura de 80 °C los productos presentaron las siguientes propiedades

- 1) Deformación residual por compresión tras 72 h/23 °C del 10% frente al 18% en producto no reticulado (DIN ISO 815)
- 2) Deformación residual por compresión tras 24 h/70 °C del 20% frente al 30% en producto no reticulado (DIN ISO 815)
- 3) El producto reticulado muestra una insolubilidad del 98% en una mezcla de fenol/clorobenceno frente a la solubilidad total del producto no reticulado
- 4) Aumento de la dureza de 68 Shore A en C 65 A 15 HPM no reticulado a 70 Shore A en la mezcla anteriormente indicada. En un ajuste comparativo sin prepolímero de fase blanda la dureza aumentó a 77 Shore A (DIN 53505)

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reacción de poliuretanos termoplásticos con compuestos que presentan grupos isocianato, **caracterizado porque**
- 5 - la reacción se lleva a cabo en presencia de un prepolímero que representa el producto de reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular entre 500 g/mol y 10000 g/mol, preferentemente entre 2000 g/mol y 8000 g/mol,
 - y el prepolímero presenta una temperatura de transición vítrea Tg medida mediante DSC conforme a la norma DIN EN ISO 11357-1 inferior a -35 °C,
- 10 - haciéndose reaccionar el poliuretano termoplástico con una mezcla de compuestos que presentan grupos isocianato y presentando esta mezcla una funcionalidad isocianato entre 2,1 y 3,
 y el poliuretano termoplástico se granula y el poliuretano termoplástico granulado sólido se introduce a través de un medio auxiliar de alimentación con los compuestos que presentan grupos isocianato líquidos o viscosos en una extrusora o un aparato de fundición inyectada.
- 15 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el prepolímero presenta grupos hidroxilo.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el prepolímero presenta grupos isocianato.
4. Procedimiento conforme a la reivindicación 3, **caracterizado porque** el prepolímero presenta un contenido de NCO entre el 1,5 y el 6%.
5. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el prepolímero se basa en polidialésteres como compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular entre 500 y 8000 g/mol.
- 20 6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, **caracterizado porque** el polidialéster se basa en dioles de cadena ramificada.
7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, **caracterizado porque** el polidialéster se basa en 3-metilpentano-1,5-diol.
- 25 8. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, **caracterizado porque** el polidialéster se basa en al menos dos dioles distintos.
9. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, **caracterizado porque** se utilizan polidialésteres que se basan en dioles distintos.
10. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, **caracterizado porque** el polidialéster se basa en ácido adípico.
- 30 11. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla presenta un contenido de NCO entre el 4 y el 17%.
12. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el prepolímero mediante la reacción con el TPU se une covalentemente al TPU.
- 35 13. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** por 100 partes en peso de poliuretano termoplástico se utilizan
- 5 a 20 partes en peso de prepolímero que presenta grupos isocianato con una temperatura de transición vítrea Tg medida mediante DSC conforme a la norma DIN EN ISO 11357-1 inferior a -35 °C que es el producto de reacción de (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular entre 500 g/mol y 8000 g/mol,
- 40 1 a 10 partes en peso de prepolímero que presenta grupos isocianato que es el producto de reacción de (a) diisocianatos y (c) dioles con un peso molecular entre 62 g/mol y 499 g/mol,
- 1 a 15 partes en peso de prepolímero que presenta grupos isocianato trifuncional, es decir prepolímero que presenta tres grupos isocianato por molécula, que es el producto de reacción de (a) triisocianatos y dioles.
- 45 14. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poliuretano termoplástico presenta una

dureza Shore A entre 55 y 85.

15. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, para la preparación de poliuretano reticulado con una dureza Shore A entre 60 y 80.

5 16. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poliuretano termoplástico con los compuestos que presentan grupos isocianato se procesa mediante fundición inyectada.

17. Procedimiento conforme a la reivindicación 16, **caracterizado porque** el poliuretano termoplástico con los compuestos que presentan grupos isocianato se inyecta a un plástico en fundición inyectada de varios componentes.

10 18. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el plástico al que se inyecta el poliuretano termoplástico en mezcla con los compuestos que presentan grupos isocianato es una poliamida.

19. Procedimiento conforme a la reivindicación 18, **caracterizado porque** la poliamida está reforzada con fibras de vidrio.

20. Productos de poliadición de poliisocianato que puedan obtenerse por un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 19.

15 21. Poliuretano reticulado con una dureza Shore A entre 60 y 80 que pueda obtenerse por un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 19.