

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 952**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/65** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/63** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2004 E 04819624 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016 EP 1692202**

54 Título: **Poliuretano termoplástico que contiene polioles de polímero**

30 Prioridad:

**01.12.2003 DE 10356612**

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

**05.05.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MALZ, HAUKE;  
BERGER, ELKE;  
ZASCHKE, BERND y  
SEIBELT, SYLVIA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 568 952 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Poliuretano termoplástico que contiene polioles de polímero

5 La invención se refiere a poliuretanos termoplásticos (denominados en lo sucesivo como TPU), obtenibles por reacción de poliisocianatos con agentes de alargamiento de cadena y polioles de polímero, en donde para la producción del polioliol de polímero se emplea como polioliol de soporte un polieterpolioliol difuncional con grupos OH primarios exclusivamente y un peso molecular promedio de 500 a 2000.

Los polioles de polímero son conocidos a partir del estado de la técnica. DE-A-27 28 284 describe un preparado de polioliol de polímero, que es extremadamente estable y filtrable y puede ser producido sin alquilmcaptano, como agente de transferencia de cadena (moderador).

10 Además a partir de las DE-A-27 08 267 y DE-A-27 08 268 se saben producir elastómeros de poliuretano para el mejoramiento de las propiedades de separación y obtención de forma final con un polioliol "injerto" a base de poli(oxipropileno)-poli(oxietileno)glicol.

15 Los materiales sintéticos termoplásticos están ampliamente distribuidos en la técnica y se encuentran en forma de placas, láminas, cuerpos moldeados, recipientes, revestimientos, empaques y similares. Los poliuretanos termoplásticos pertenecen al grupo de los polímeros de bloque segregados, es decir ellos consisten en dos bloques de polímero unidos mutuamente, o fases, las denominadas fase dura y fase blanda. Los TPU son producidos en general a partir de un isocianato, un agente de alargamiento de cadena y un polioliol preferiblemente difuncional. Las cantidades de polioliol y agente de alargamiento de cadena por un lado e isocianato por el otro lado son ajustadas comúnmente de modo que la relación de grupos isocianato a grupos hidroxilo es aproximadamente 1. La relación de grupos isocianato y grupos hidroxilo es denominada también número característico. Aquí un número característico > 20 1000 describe un exceso de isocianato, un número característico < 1000 describe un exceso de grupos hidroxilo. Los agentes de alargamiento de cadena e isocianato forman para un TPU en general la fase dura, el polioliol e isocianato forman la fase blanda.

25 Los TPU poseen muchas propiedades químicas y mecánicas, que los hacen materiales adecuados para las aplicaciones arriba mencionadas. Así, los TPU son muy flexibles, poseen una elevada resistencia a la rotura, elevada resistencia a la tracción, buena resistencia al desgarre progresivo, bajo desgaste, buena flexibilidad en frío, buena estabilidad a las sustancias químicas y buena estabilidad a la hidrólisis. Mediante el uso focalizado de los componentes de partida pueden optimizarse además estas propiedades aún para una determinada aplicación deseada, mediante lo cual son obtenibles TPU en un rango de 80 Shore A a 74 Shore D. No obstante, si se eleva la dureza Shore, aumenta simultáneamente la temperatura de vidrio de la fase blanda. Con ello desciende también la flexibilidad en frío, lo cual es indeseable en una serie total de aplicaciones.

35 Para TPU blandos por el contrario el material tiende al bloqueo, es decir los granulados pueden adherirse mutuamente, o también láminas y cables que están enrollados, pueden desenrollarse de nuevo sólo muy difícilmente. Para reducir la adherencia se añaden a un ensayo los hoy denominados concentrados para dar opacidad. Son concentrados para dar opacidad por ejemplo mezclas de TPU con otro plástico, por ejemplo poliestireno. Esto conduce entonces también a que las láminas de TPU ya no son transparentes, lo cual es importante para muchas aplicaciones. Además, antes del procesamiento tiene que mezclarse el concentrado con el TPU, lo cual representa otra operación. Frecuentemente esto no es posible desde el punto de vista operacional. Frecuentemente las láminas, en las cuales el TPU fue mezclado con otro plástico por ejemplo por un concentrado 40 que da opacidad, tienden a la fractura blanca. Fractura blanca significa que la lámina en un pliegue exhibe una línea blanca irreversible. La eliminación de este deterioro visible es un criterio de calidad distintivo.

Con ello el objetivo de la invención consistió en producir un TPU, que obteniendo las propiedades típicas de TPU como resistencia a la tracción, alargamiento de rotura, desgaste y resistencia al desgarre progresivo, posee 45 adicionalmente una mejorada flexibilidad en frío, no presenta bloqueo, y al respecto es tan transparente como es posible.

El objetivo pudo ser logrado mediante un poliuretano termoplástico, el cual puede ser obtenido mediante reacción de isocianato con un polioliol de polímero especial.

Con ello, es objetivo de la invención un poliuretano termoplástico, obtenible por reacción de

a) isocianatos, preferiblemente diisocianatos, con

50 b) agentes de alargamiento de cadena y

c) polioles de polímero, en donde para la producción del polioli de polímero se emplea como polioli de soporte un polieterpolioli difuncional que tiene exclusivamente grupos OH primarios y un peso molecular promedio aritmético de 500 a 2000, y

d) dado el caso polioles con un peso molecular de 400 a 3000 g/mol y una funcionalidad promedio de 1,8 a 2,3.

5 Los poliuretanos termoplásticos son poliuretanos que, cuando son calentados y enfriados repetidamente en el rango de temperatura típico para procesamiento y uso del material, permanecen termoplásticos. Se entiende aquí por termoplástico la propiedad de poliuretano de repetidamente ablandarse en el calor y endurecerse en el enfriamiento en un rango de temperatura típico para el poliuretano entre 150°C y 300°C, y en el estado ablandado repetidamente por fusión como pieza moldeada, extrudido o parte conformada, poder tomar forma hasta productos semiterminados u objetos.

15 Los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención son preferiblemente transparentes al contacto. En esta relación, transparente al contacto significa que pueden leerse bien unos caracteres del tamaño de letra 3 (letra tipo Arial) en el color negro a través de una placa de TPU de más de dos 2 mm de espesor, preferiblemente más de 4 mm de espesor, en particular preferiblemente más de 8 mm de espesor, cuando la placa está directamente sobre los caracteres. También se habla aquí de transparencia al contacto.

20 Para la producción de los TPUs de acuerdo con la invención pueden emplearse como isocianatos orgánicos (a) isocianatos, preferiblemente diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos generalmente conocidos. Son ejemplos de ello tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianato-1,4, pentametilendiisocianato-1,5, butilen-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (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'-díciclohexilmetano-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidilendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o fenilendiisocianato o mezclas de ellos. Se usan preferiblemente 4,4'MDI y HDI, en particular 4,4'MDI.

30 Como agentes de alargamiento de cadena (b) pueden usarse compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos generalmente conocidos, con un peso molecular de 50 a 399 g/mol, preferiblemente 60 a 350 g/mol. Los agentes de alargamiento de cadena son preferiblemente compuestos difuncionales. Son ejemplos de ello las diaminas y/o alcanodioles con 2 a 10 átomos de C en el radical alquileo, en particular pueden emplearse 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de C, preferiblemente los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, en donde también pueden emplearse mezclas de los agentes de alargamiento de cadena. De modo particular se usa preferiblemente 1,4 butanodiol.

35 Los componentes (c) necesarios para la producción de los TPUs de acuerdo con la invención son polioles de polímero, que son denominados también frecuentemente polioles injertos. En general son polioles de polímero conocidos y disponibles comercialmente. Los polioles de polímero son producidos como fase continua mediante polimerización por radicales de los monómeros, preferiblemente acrilonitrilo, estireno así como dado el caso otros monómeros, un macrómero, un moderador, por uso de un iniciador por radicales, generalmente compuestos azo o peróxido, en un polieterol o bien poliesterol, denominados frecuentemente polioli de soporte. Se mencionan aquí como ejemplos para la producción de polioles de polímero los escritos de patente US 4568705, US 5830944, EP 163188, EP 365986, EP 439755, EP 664306, EP 622384, EP 894812 y WO 00/59971.

40 Es común una polimerización in situ de acrilonitrilo, estireno o preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en la relación de peso 90:10 a 10:90 preferiblemente 70:30 a 30:70.

45 Como polioles de soporte está para el uso compuestos con al menos una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente 2 a 6, y un peso molecular promedio de 300 a 8000, preferiblemente de 300 a 5000g/mol.

50 Los macrómeros, también denominados estabilizantes, son polieteroles lineales o ramificados con pesos moleculares  $\geq 1000$  g/mol, que contienen por lo menos un grupo olefinicamente insaturado terminal, con capacidad para reaccionar. Los grupos etilénicamente insaturados pueden ser insertados en un polioli ya existente por reacción con anhídridos de ácido carboxílico, como anhídrido maleico, ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato así como derivados de isocianato, como 3-isopropenil-1,1-dimetilbencil-isocianato, isocianato-etilmetacrilato. Otra ruta es la producción de un polioli mediante alcoxidación de óxido de propileno y óxido de etileno con el uso de moléculas iniciadoras con grupos hidroxilo y una insaturación etilénica. En las patentes US 4390645, US 5364906, EP 0461800, US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 y US 6013731 se describen ejemplos de tales macrómeros.

5 Durante la polimerización por radicales se incorporan los macrómeros en la cadena de copolímero. Mediante ello se forman copolímeros de bloque con un bloque de poliéter y un bloque poli-acrilonitrilo-estireno, el cual en la superficie límite de la fase continua y fase dispersa actúa como promotor de fases y reprime la aglomeración de las partículas de poliol de polímero. Comúnmente la cantidad de los macrómeros es de 1 a 15 % en peso, preferiblemente 3 a 10 % en peso, referida al peso total del monómero empleado para la producción del poliol de polímero.

10 Para la producción de polioles de polímero se emplean comúnmente moderadores, también denominados transmisores de cadena. Mediante la transmisión de cadena del radical que crece, los moderadores reducen el peso molecular de los copolímeros que se forman, mediante lo cual se reduce el entrecruzamiento entre las moléculas de polímero, lo cual influye en la viscosidad y la estabilidad de la dispersión así como la capacidad para ser filtrados de los polioles de polímero. Comúnmente la cantidad de moderadores es de 0,5 a 25 % en peso, referida al peso total de los monómeros usados para la producción del poliol de polímeros. Los moderadores que son empleados comúnmente para la producción de polioles de polímero son alcoholes, como 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, tolueno, mercaptanos, como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, 2-etilhexiltioglicolato, metiltioglicolato, ciclohexilmercaptopano así como compuestos de enoléter, morfolina y a- (benzoiloxi)estireno. Preferiblemente se usan alquilmercaptopanos.

20 Para la iniciación de la polimerización por radicales se usan comúnmente compuestos de peróxido o azo, como dibenzoil-peróxido, lauroilperóxido, t-amilperoxi-2-etilhexanoato, di-t-butilperóxido, diisopropil peróxido carbonato, t-butil peroxi-2-etilhexanoato, t-butilperpivalato, t-butilperneo-decanoato, t-butilperbenzoato, t-butil percrotonato, t-butil perisobutirato, t-butilperoxi-1-metilpropanoato, t-butilperoxi-2-etilpentanoato, t-butilperoxioctanoato y di-t-butilperftalato, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)-(AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanecarbonitrilo). La cantidad de los iniciadores es comúnmente de 0,1 a 6 % en peso, referida al peso total de los monómeros usados para la producción de poliol de polímero.

25 La polimerización por radicales para la producción de polioles de polímero es ejecutada, debido a la velocidad de reacción de los monómeros así como el tiempo de vida media de los iniciadores, comúnmente a temperaturas de 70 a 150°C y una presión de hasta 20 bar. Las condiciones preferidas de reacción para la producción de polioles de polímero son temperaturas de 80 a 140°C a una presión desde presión atmosférica hasta 15 bar.

30 Los polioles de polímero son producidos en métodos continuos, usando recipientes con agitación con alimentación y descarga continuas, cascadas de recipientes con agitación, reactores de tubos y reactores en circuito con alimentación y descarga continuas, o en métodos discontinuos, por medio de un reactor en lote o un reactor de semi-lote.

Los polioles de polímero pueden ser empleados solos como también en mezcla con un componente (d), que contiene polioles con un peso molecular promedio aritmético de 400 a 3000 g/mol, preferiblemente 500 a 1500 g/mol y una funcionalidad promedio de 1,8 a 2,3, preferiblemente 1,9 a 2,1, de modo particular preferiblemente 2,0.

35 Es un rasgo esencial de la presente invención que para la producción del poliol de polímero (c) se usa como poliol de soporte un polieterpoliol difuncional que tiene exclusivamente grupos OH primarios y un peso molecular promedio aritmético de 500 a 2000 g/mol, preferiblemente 750 a 1500 g/mol, de modo particular preferiblemente 800 a 1200 g/mol.

40 En una forma preferida de operar se emplea para la producción del poliol de polímero (c) como poliol de soporte politetrahidrofurano (PTF), comúnmente con un peso molecular promedio aritmético de 500 a 2000 g/mol, preferiblemente 750 a 1500 g/mol, de modo particular preferiblemente 800 a 1200 g/mol, en particular de aproximadamente 1000 g/mol.

45 Son por ejemplo monómeros olefínicos adecuados para la producción de la fracción de sólidos del poliol de polímero, estireno, acrilonitrilo, acrilato y/o acrilamida. En una forma preferida de operar se emplean como monómeros olefínicos acrilonitrilo, estireno, en particular estireno y acrilonitrilo en una relación entre 1:1 a 3:1. Además, preferiblemente para la polimerización se añade un macrómero. Dado el caso, la polimerización es ejecutada además usando un moderador y usando un iniciador por radicales.

50 En una forma preferida de operar, la fracción de sólidos contiene acrilonitrilo, estireno y macrómero, donde la cantidad de acrilonitrilo es 10 a 50 % en peso y preferiblemente 25 a 35 % en peso, la cantidad de estireno es 30 a 90 % en peso, preferiblemente 55 a 70 % en peso y la cantidad de macrómero es 1 a 10 % en peso, preferiblemente 3 a 6 % en peso, referida al peso total de la cantidad de sólidos del poliol de polímero (c).

En una forma preferida de operar, el poliol de polímero (c) exhibe una cantidad de sólidos de 20 a 50 % en peso, preferiblemente 25 a 45, de modo particular preferiblemente 30 a 40 % en peso, referida al peso total del poliol de polímero.

Preferiblemente los polioles (d) son polieterpolioles con una funcionalidad de 1,8-2,3, preferiblemente 1,9-2,1 en particular de 2. De modo particular preferiblemente se usa poli-TF, en particular con un peso molecular promedio aritmético de aproximadamente 1000 g/mol.

5 Aparte de los componentes a) a d) a algunos poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención pueden añadirse aún los componentes e) a g). Estos componentes pueden ser añadidos bien sea ya a la reacción de a) a d) o justo al poliuretano resultante.

10 Como componente e) pueden emplearse catalizadores. Los catalizadores adecuados aceleran la reacción entre los grupos NCO de los isocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes de polioliol (b), (c) y dado el caso (d). En general se trata aquí de compuestos conocidos del estado de la técnica y comunes, por ejemplo aminas terciarias compuestos metálicos orgánicos como ésteres carboxílicos de titanio, compuestos de hierro como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo dioctoato de estaño o dilaurato de estaño. Los catalizadores pueden ser usados individualmente o en combinación y son usados comúnmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del peso total de los componentes (b), (c) y dado el caso (d). De modo particular se prefiere el uso de dioctoato de estaño como catalizador.

15 Como componente f) pueden emplearse estabilizantes. Los estabilizantes son sustancias que contienen un grupo activo que protege un plástico o una mezcla de plásticos contra la influencia dañina del ambiente. Son ejemplos de influencias negativas del ambiente la oxidación por calor, deterioro por radiación UV, deterioro por ozono, gases nitrosos, gases ácidos y lluvia ácida, humedad del ambiente. Debido a la importancia para la calidad de un plástico, están entre tanto comercialmente disponibles muchos estabilizantes y se da un vistazo en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munich, 2001 ([1]), p.98-p.136.

20 Como componente f) se emplean en particular antioxidantes fenólicos. En *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich, 2001, p.98-107 y p116-p.121 se dan ejemplos de antioxidantes fenólicos.

25 Se prefieren antioxidantes fenólicos, cuyo peso molecular es mayor a 700 g/mol. Un ejemplo de un antioxidante fenólico usado preferiblemente es pentaeritritil-tetrakis (3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato) (Irganox® - 1010). Los antioxidantes fenólicos son usados en general en concentraciones de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 - 2 % en peso, en particular 0,5 - 1,5 % en peso.

30 Si se exponen los TPU a radiación ultravioleta, entonces frecuentemente no es suficiente una estabilización que contiene sólo estabilizantes fenólicos. Por esta razón, los TPUs de acuerdo con la invención que son expuestos a la luz UV, son estabilizados adicionalmente preferiblemente con una sustancia que absorbe UV. Las sustancias que absorben UV son moléculas que absorben luz UV rica en energía y disipan la energía. Las sustancias corrientes que absorben UV, que encuentran aplicación en la técnica, pertenecen por ejemplo al grupo de los ésteres de ácido cinámico, los difenilcianacrilatos, la formamida, los bencilidenmalonatos, los diarilbutadienos, triazinas así como los benzotriazoles. En *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich, 2001, páginas 116-122 se encuentran ejemplos de sustancias comerciales que absorben UV.

35 En una forma preferida de operar, la sustancia que absorbe UV exhibe un peso molecular promedio aritmético mayor a 300 g/mol, en particular mayor a 390 g/mol. Además, las sustancias preferidas que absorben UV empleadas deberían exhibir un peso molecular no mayor a 5000 g/mol, de modo particular preferiblemente no mayor 2000 g/mol.

40 Como sustancias que absorben UV es particularmente adecuado el grupo de los benzotriazoles. Son ejemplos de benzotriazoles particularmente adecuados Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571, así como Tinuvin® 384. Comúnmente se dosifican las sustancias que absorben UV en cantidades de 0,01 a 5 % en peso, referidas a la masa total de TPU, preferiblemente 0,1 a 2,0 % en peso, en particular 0,3 a 0,75 % en peso.

45 Frecuentemente no es suficiente un estabilizante UV descrito arriba a base de un antioxidante y una sustancia que absorbe UV, para garantizar buena estabilidad de los TPU de acuerdo con la invención contra la influencia de deterioro de la radiación UV. En estos casos pueden añadirse a los TPU de acuerdo con la invención, a los componentes f) preferiblemente adicionalmente al antioxidante y sustancia que absorbe UV, aún un estabilizante a la luz de amina impedida (HALS). La actividad de los compuestos HALS descansa en su capacidad de formar radicales nitroxilo, que interfieren en el mecanismo de oxidación de polímeros. Los HALS sirven como estabilizantes a UV altamente eficientes para la mayoría de polímeros.

50 Los compuestos HALS son conocidos en general y disponibles comercialmente. En *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, Hanser Publishers, Munich, 2001, pp. 123-136 se encuentran ejemplos de estabilizantes HALS comercialmente disponibles.

Como Estabilizantes a la Luz de Amina Impedida se toman preferiblemente estabilizantes a la luz de amina impedida en los cuales el peso molecular promedio aritmético es mayor a 500 g/mol. Además, el peso molecular de los compuestos HALS preferidos no debería ser mayor a 10000 g/mol, de modo particular preferiblemente no ser mayor a 5000 g/mol.

5 De modo particular los Estabilizantes a la Luz de Amina Impedida preferidos son bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) sebacato (Tinuvin ® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG) y, el producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622). En particular se prefiere el producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622), cuando el contenido de titanio del producto es < 150 ppm, preferiblemente < 50 ppm en particular preferiblemente < 10 ppm.

10 Como componente g) pueden emplearse otros aditivos, que son añadidos a los TPU de acuerdo con la invención, para "hacer a la medida" determinadas propiedades. A ellos pertenecen agentes auxiliares de procesamiento; agentes de formación de núcleo, plastificantes.

15 Para el desarrollo de la receta para un TPU de acuerdo con la invención, se procede en general como sigue. Se toma una cantidad fija de isocianato a) ( $X_{iso}$  en g). Mediante ello se determina la cantidad estequiométrica de isocianato ( $N_{iso}$ )

$$(N_{iso} = X_{iso} / M_{iso}) \quad \text{Igualdad 1}$$

$M_{iso}$  = peso molecular de isocianato en g/ mol

$N_{iso}$  = cantidad de isocianato en Mol

20 La relación de componentes de polioliol (polioliol d) + polioliol de polímero c)) a agente de alargamiento de cadena determina la dureza del TPU. Para el ajuste de la dureza de los TPU, el agente de alargamiento de cadena b) y el componente de polioliol pueden variar en relaciones molares relativamente amplias. Se han establecido relaciones molares del componente de polioliol a la totalidad de agentes de alargamiento de cadena que van a ser empleados (b), de 10: 1 a 1 : 10, en particular de 1 : 1 a 4 : 1, en donde con creciente contenido de agente de alargamiento de cadena, aumenta la dureza de los TPU. Cuánto agente de alargamiento de cadena sea necesario para alcanzar una determinada dureza Shore, es suficientemente conocido por los expertos, pero puede de otro modo ser determinado rápidamente mediante pocos experimentos. Si se determina la cantidad de agente de alargamiento de cadena requerido ( $X_{kv}$  en g), entonces surge la cantidad estequiométrica de agente de alargamiento de cadena de:

$$N_{kv} = X_{kv} / M_{kv} \quad \text{Igualdad 2}$$

$M_{kv}$  = Masa molar de agente de alargamiento de cadena en g/mol

30  $N_{kv}$  = cantidad de agente de alargamiento de cadena en mol

La cantidad estequiométrica NPO de componente de polioliol sigue entonces de modo correspondiente la ecuación:

$$N_{PO} = N_{iso} - N_{kv} \quad \text{Igualdad 3}$$

NPO se compone de las dos cantidades estequiométricas de componente de polioliol de polímero c) (NPOC) y componente de polioliol d) (NPOD).

35  $N_{PO} = N_{POC} + N_{POD}$  Igualdad 4

Dependiendo de qué tan alta deba ser ahora la cantidad de sólidos en las partículas de polímero en el TPU, pueden variarse las cantidades estequiométricas de componente de polioliol d) y componente de polioliol de polímero c). La multiplicación de  $N_{POC}$  y  $N_{POD}$  con los respectivos pesos moleculares  $M_{POC}$  y  $M_{POD}$  da entonces la cantidad de polioliol d) o bien polioliol de polímero c) que van a ser usados.

40 Puesto que un polioliol de polímero no es de facto una sustancia pura con masa molar definida, sino una mezcla de dos polímeros, por razones de simplicidad para la determinación de la masa molar  $M_{POD}$  se procede de modo que se determina el número OH del polioliol de polímero c) y entonces del número OH se calcula un peso molecular ficticio.

$$M_{POD} = 56100 * 2 / \text{Número OH} \quad [\text{Igualdad 5}]$$

5 Los cálculos arriba citados aplican estrictamente sólo para TPU con un número característico de 1000, es decir la relación de isocianato a polioliol es 1. Si debiera conducirse con un número característico diferente a 1000, entonces la cantidad de isocianato  $X_{iso}$  debe multiplicarse por Número Característico/1000 y así se determina una cantidad de isocianato ( $X'_{iso}$ ). Esta cantidad de isocianato es usada entonces para el ensayo. Comúnmente se trabaja en la producción de los TPU con números característicos entre 600 y 1200, preferiblemente 900-1100.

De modo sorprendente se ha mostrado que para un número característico mayor a 1000, las propiedades mecánicas del TPU de acuerdo con la invención son claramente mejores que con números característicos inferiores a 1000. De allí que de modo particularmente preferido se trabaja con un número característico de 1005-1050, en particular 1005-1025.

10 Es además objetivo de la invención un método para la producción de poliuretanos termoplásticos mediante reacción de

a) isocianatos, preferiblemente diisocianatos, con

b) agentes de alargamiento de cadena y

15 c) polioliol de polímero, en donde para la producción del polioliol de polímero se emplea como polioliol de soporte un polieterpolioliol difuncional que tiene exclusivamente grupos OH primarios y un peso molecular promedio aritmético de 500 a 2000, y

d) dado el caso un polioliol con un peso molecular de 400 a 3000 g/mol y una funcionalidad promedio de 1,8 a 2,3, preferiblemente 1,9 a 2,1, en particular de 2.

20 Para formas preferidas de ejecución de los componentes usados en el método de acuerdo con la invención, aplican las explicaciones hechas previamente para los TPU de acuerdo con la invención.

La producción de los TPUs de acuerdo con la invención ocurre preferiblemente de modo continuo, por ejemplo con extrusores de reacción o el método de banda según un disparo o el método del prepolímero. De modo alternativo el método puede ocurrir también de modo discontinuo según el proceso conocido de prepolímero.

25 En el método del extrusor se introducen los componentes constituyentes (a), (b), (c), así como dado el caso (d), (e), (f) y/o (g) individualmente o como mezcla en el extrusor, por ejemplo se hacen reaccionar a temperaturas de 100 a 280°C, preferiblemente 140 a 250°C, se realiza extrusión, se enfría y se forman gránulos del TPU obtenido.

30 Si la producción de los TPU de acuerdo con la invención ocurre en el laboratorio, entonces se procede comúnmente de modo que se calientan los componentes de polioliol, es decir el polioliol de polímero c) y dado el caso del polioliol d) junto con el agente de alargamiento de cadena b) en una cubeta de hojalata a aproximadamente 85°C. Cuando se alcanza la temperatura entonces se dosifican dado el caso catalizadores e), aditivos f) y otras sustancias auxiliares g) y se homogeneiza. Después de ello ocurre la adición del isocianato a) bajo agitación. La temperatura en un recipiente de reacción se eleva por la reacción de poliadición que inicia. A 110°C se pesa el contenido de la cubeta de hojalata en un platillo plano de teflón, cuya temperatura se acondiciona por aproximadamente 10 min a aproximadamente 125°C. A continuación se almacena la corteza así producida por 15 h a 80°C. Después de la  
35 granulación puede procesarse nuevamente por métodos comunes el TPU de acuerdo con la invención así producido.

40 De modo sorprendente se ha mostrado que el TPU de acuerdo con la invención es transparente al contacto, cuando el coeficiente  $K_b$  del índice de refracción de un TPU's de la misma receta base sin partículas de polímero y el producto de adición ponderado por mol del índice de refracción de los homopolímeros del prepolímero está entre 0,99 y 1,01, preferiblemente entre 0,995 y 1,005.

45 Además, es objetivo de la invención el uso de TPU transparentes al contacto de acuerdo con la invención, para la producción de láminas y fibras. Además encuentran aplicación para usos en automóviles en la cabina, como cojines y materiales relacionados, tableros de instrumentos o bolsas de aire, o para aplicaciones en el ámbito exterior de automóviles para neumáticos, parachoques o listones protectores. Además encuentran aplicación para revestimientos de cables, carcasas, suelas para zapatos, dispersiones, lacas o colores.

Preferiblemente el TPU de acuerdo con la invención encuentra aplicación como lámina, por ejemplo como lámina de cobertura para esquís, como cobertura para cables, como objetos moldeados por inyección, por ejemplo como zapatos para esquí, y/o como tamiz.

Con ello es objetivo también de la invención un esquí, que contiene los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención. Además es objetivo de la invención un zapato para esquí, que contiene los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención. La invención debería ilustrarse por los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

- 5 Producción del polioli de polímero, que es empleado en los ejemplos 1 a 9:

La producción del polioli de polímero ocurrió según el método de semilla de semilote.

#### a) Producción de la semilla:

10 En un autoclave de 2 litros con mecanismo de agitación, serpentines de enfriamiento ubicados dentro y manta eléctrica de calentamiento se colocaron 357,12 g de un polioxipropileno polioxietilenglicol como polioli vehículo junto con 23,81 g de un macrómero (semiéster de ácido fumárico propoxilado con un polioxipropileno polioxietilenglicol iniciado con glicerina), y transformó en inerte. a continuación ocurrió un aumento de presión con ayuda de sobrepresión de nitrógeno a 1 bar y calentamiento a la temperatura de síntesis de 125°C. la parte restante de la mezcla de reacción, consistente en más polioli vehículo, iniciador V 601 (Compañía Wako Chemicals GmbH), los monómeros acrilonitrilo/estireno en la relación 1 : 2 y el moderador de reacción 1-dodecanotiol, fueron colocados en dos recipientes de dosificación. la síntesis de los polioles de polímero ocurrió por transferencia de las materias primas desde los recipientes de dosificación con velocidad constante de dosificación mediante un mezclador en línea estático, al reactor. La duración de dosificación para la mezcla monómero-moderador (209,98 g de acrilonitrilo, 420,02 g de estireno, 6,62 g de 1-dodecanotiol) fue de 150 minutos, mientras la mezcla polioli-Iniciador (379,52 g polioli vehículo) fue dosificada por 165 minutos en el reactor. Después de otros 10 minutos de tiempo adicional de reacción a la temperatura de reacción, se transfirió el polioli de polímero crudo por la válvula de descarga del suelo en un matraz de vidrio. A continuación se liberó el producto a una temperatura de 135°C bajo vacío (< 0,1 mbar) de los monómeros que no reaccionaron y otros compuestos volátiles. A continuación se estabilizó el producto final con 500 ppm de Irganox® 1135 (Compañía CIBA Spezialitätenchemie Lampertsheim GmbH). la semilla tenía una viscosidad de 5170 mPa·s para un contenido de sólidos de 45,76 %

25 b) Producción del polioli de polímero final. Esta ocurrió según el mismo procedimiento que en la producción de semilla. Aparte de 428,59 g de politetrahidrofurano y 18,52 g de macrómero se colocaron en el reactor 132,57 g de la semilla de a) y se calentó a 125°C. Se dosificó una mezcla de 163,32 g de acrilonitrilo, 326,68 g de estireno y 5,15 g de 1-dodecanotiol dentro de un periodo de 150 min, paralelamente a ello durante 165 min una mezcla de 455,46 g de politetrahidrofurano y 2,28 g de iniciador V 601. Después de eliminar los monómeros que no reaccionaron y compuestos volátiles así como de la estabilización con 500 ppm de Irganox 1135 se determinó para el polioli de polímero listo una viscosidad de 3558 mPa·s para un contenido de sólidos de 35,94 %.

### Ejemplo 1

El Ejemplo 1 describe la producción de un TPU en el método de fundición a mano. El polioli de polímero de la serie de ensayos tenía un número OH de 71,8 y un contenido de sólidos de 37 %.

#### 35 Ejemplo 1.1

TPU de la dureza Shore 85 A sin partículas de polímero

40 En este ejemplo se describe la receta base de la serie de ensayos. Los ensayos pertenecen entonces a una receta base cuando los reactivos son iguales y la relación de isocianato (por ejemplo 4,4'MDI) a agente de alargamiento de cadena (por ejemplo 1,4 butanodiol) es idéntica. Se calentaron en una cubeta de hojalata 921,27 g de PTF 1000 a aproximadamente 90°C. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 8,08 g de Irganox® 1010 y 8,08 g de Irganox® 1098 así como de 117,68 g de butanodiol. Se calentó la solución bajo agitación a 80 °C. A continuación se añadieron 572,27 g de 4,4'-MDI y se agitó, hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

#### 45 Ejemplo 1.2

50 Se calentaron a aproximadamente 90°C en una cubeta de hojalata TPU de la receta base del Ejemplo 1.1 con 739,01 g de PTF 1000 5 % de proporción de polímero, así como 216,22 g de polioli de polímero. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 8,08 g de Irganox® 1010 y 8,08 g de Irganox® 1098 así como de 111,79 g de butanodiol. Se calentó la solución bajo agitación a 80 °C. A continuación se añadieron 543,64 g de 4,4'-MDI y se agitó, hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se

acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 1.3**

5 Se calentaron a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata TPU de la receta base del Ejemplo 1.1 con 556,74 g de PTF 1000 10 % de proporción de polímero, así como 432,43 g de poliol de polímero. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 8,08 g de Irganox® 1010, 8,08 g de Irganox® 1098, 10 ml de solución de dioctoato de estaño (al 5% en dioctiladipato) así como de 105,91 g de butanodiol. Se calentó la solución bajo agitación a 80 °C. A continuación se añadieron 515,02 g de 4,4'-MDI y se agitó, hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 1.4**

15 Se calentó a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata TPU de la receta base del Ejemplo 1.1 con 374,48 g de PTF 1000 con 15 % de proporción de polímero, así como 648,65 g de poliol de polímero. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 8,08 g de Irganox® 1010, 8,08 g de Irganox® 1098, 16 ml de solución de dioctoato de estaño (al 5% en dioctiladipato) así como de 100,02 g de butanodiol. Se calentó la solución bajo agitación a 80 °C. a continuación se añadieron 486,39 g de 4,4'-MDI y se agitó, hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 1.5**

20 Se calentó a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata, TPU de la receta base del Ejemplo 1.1 con 192,22 g de PTF 1000 con 20% de proporción de polímero, así como 864,86 g de poliol de polímero. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 8,08 g de Irganox® 1010, 8,08 g de Irganox® 1098, 16 ml de solución de dioctoato de estaño (al 5% en dioctiladipato) así como de 94,13 g de butanodiol. Se calentó la solución bajo agitación a 80 °C. A continuación se añadieron 457,76 g de 4,4'-MDI y se agitó, hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 1.6**

30 Se calentó a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata, TPU de la receta base del Ejemplo 1.1 con 9,95 g de PTF 1000 con 25% de proporción de polímero, así como 1081,08 g de poliol de polímero. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 8,08 g de Irganox® 1010, 8,08 g de Irganox® 1098, 16 ml de solución de dioctoato de estaño (al 5% en dioctiladipato) así como de 88,25 g de butanodiol. Se calentó la solución bajo agitación a 80 °C. A continuación se añadieron 429,13 g de 4,4'-MDI y se agitó, hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

35 Tabla 1

Receta base 1	Ejemplo 1.1	Ejemplo 1.2	Ejemplo 1.3	Ejemplo 1.4	Ejemplo 1.5	Ejemplo 1.6
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,119	1,117	1,115	1,113	1,110	1,109
Dureza Shore A	88	89	90	92	94	94
Dureza Shore D	41	45	47	51	55	56
Resistencia a la tracción (Mpa)	46	55	54	48	42	47
Alargamiento de rotura (%)	420	480	460	440	410	450

Receta base 1	Ejemplo 1.1	Ejemplo 1.2	Ejemplo 1.3	Ejemplo 1.4	Ejemplo 1.5	Ejemplo 1.6
Resistencia al desgarre progresivo (N/mm)	45	58	50	58	66	76
Desgaste (mm <sup>3</sup> ) 35 33 38 41 48 47	35	33	38	41	48	47

### Ejemplo 2

El Ejemplo 2 describe la producción de una lámina de TPU

- 5 Los TPU descritos en el Ejemplo 1 fueron molidos en un molino con un tamiz de 8 mm. Los granulados fueron conducidos a un BRABENDER Plasti Corder con una tobera de ranura ancha (100 mm) a 220°C. Se ajustó un espesor de lámina de 150 µm.

- 10 Cada dos cortes con un tamaño de 4 cm \* 10 cm de las láminas así preparadas fueron colocados uno sobre otro y se comprimieron con un peso de 1 kg a 80°C por 4 h. Mediante ello ocurrió una adherencia de las láminas. A continuación las láminas así unidas mutuamente fueron separadas nuevamente con una máquina de evaluación de tracción (Compañía Zwick, modelo Z010). Las fuerzas que ocurren al respecto son una medida directa de la tendencia de las láminas a bloquearse. Como se toma de la Tabla 2, las láminas de acuerdo con la invención se bloquean menos, comparadas con las correspondientes láminas sin partículas de polímero.

Tabla 2

Muestra	Cantidad de polímero (sólidos)	Resistencia al desgarre progresivo
1.1	0%	4 N/cm
1.3	10 %	2,8 N/cm
1.5	20 %	2,0 N/cm

15

### Ejemplo 3

- 20 Para el hinchamiento se sumergieron láminas del Ejemplo 2 por 1 semana en el plastificante Benzoflex® XP 4030 (Velsicol, EEUU). A continuación se midió el aumento de peso. Para ello, el aumento de peso es una medida directa de qué tan compatible es el plastificante en el TPU. Cuanto mayor es el aumento, mayor compatibilidad. Como se toma en la Tabla 3, la absorción de plastificante en un TPU que contiene poliol de polímero es mejor que la de un TPU de la receta base.

Tabla 3

Lámina	TPU	Cantidad de polímero (sólidos)	Aumento de peso en % (absoluto)
2.1	1.1	0%	58
2.3	1.3	10 %	73
2.5	1.5	20 %	94

**Ejemplo 4**

- Se procesó TPU del Ejemplo 1.5 de modo análogo al Ejemplo 2 hasta dar láminas con un espesor de 200 µm. Para el mejoramiento de la estabilidad a UV se dosificó al respecto una carga de 2 % de un concentrado protector UV (Conc. 2877, Elastogran GmbH). Las láminas fueron expuestas según ISO 4982-2 a una temperatura de tablero negro de 100°C por 100 h. A continuación se determinó el índice de amarillez (YI) en reflexión. De la tabla a 4 es obvio que el TPU de acuerdo con la invención puede ser protegido con concentrados protectores a UV.

Tabla 4

Muestra	Conc. 2877	YI después de 100 h
4.1	-	63
4.2	10 %	17

**Ejemplo 5**

- El Ejemplo 5 describen la producción de un TPU en el método de fundición manual. Se trabajó con el Número Característico 1020. El polioli de polímero de la serie de ensayo tenía un número OH de 68,7 y un contenido de sólidos de 36,46 %.

**Ejemplo 5.1**

TPU de la dureza Shore 54 D sin partículas de polímero

- En este Ejemplo se describe la receta base de la serie de ensayos. Los ensayos pertenecen entonces a una receta base cuando los reactivos son iguales y la relación de isocianato (por ejemplo 4,4'-MDI) a agente de alargamiento de cadena (por ejemplo 1,4 butanodiol) es idéntica.

- Se calentaron a aproximadamente 85 °C en una cubeta de hojalata 535,84 g de PTF 1000 (número OH 113,8) y 166,31 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 6,63 g de Irganox® 1010 y 6,63 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 609,81 g de 4,4'-MDI. Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 5.2**

TPU según receta base 5.1 con una proporción de polímero de 10%

- Se calentaron a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata 262,34 g de PTF 1000 (número OH 113,8), 356,56 g de polioli de polímero así como 148,23 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 6,62 g de Irganox® 1010 y 6,62 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 543,52 g de 4,4'-MDI. Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 5.3**

TPU según receta base 5.1 con una proporción de polímero de 19%

- Se calentaron a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata 16,20 g de PTF 1000 (número OH 113,8), 677,45 g de polioli de polímero así como 131,96 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 6,62 g de Irganox® 1010 y 6,62 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 483,87 g de 4,4'-MDI. Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 6**

El Ejemplo 6 describe la producción de un TPU en el método de fundición a mano. Se trabajó con un Número Característico 1020. El polioli de polímero de la serie de ensayos tenía un número OH de 68,7 y un contenido de sólidos de 36,46 %.

**Ejemplo 6.1**

5 En este ejemplo se describe la receta base de la serie de ensayos. Los ensayos pertenecen entonces a una receta base cuando los reactivos son iguales y la relación de isocianato (por ejemplo 4,4'MDI) y agente de alargamiento de cadena (por ejemplo 1,4 butanodiol) es idéntica.

10 Se calentaron a aproximadamente 85 °C en una cubeta de hojalata 481,20 g de PTF 1000 (número OH 113,8) y 184,45 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 6,63 g de Irganox® 1010 y 6,63 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 647,04 g de 4,4'-MDI. Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano e inicialmente se acondicionó la temperatura por 10 min a 125 °C sobre el plato caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 6.2**

TPU según la receta base 6.1 con una proporción de polímero de 7,5 %

15 Se calentaron a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata 280,53 g de PTF 1000 (número OH 113,8), 267,42 g de polioli de polímero (número OH 68,7; contenido de sólidos: 36,46 %) así como 169,41 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 6,62 g de Irganox® 1010 y 6,62 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 594,29 g de 4,4'-MDI. Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano y se acondicionó la temperatura primero por 10 min a 125 °C sobre la placa caliente, después de 20 ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 6.3**

TPU según la receta base 6.1 con una proporción de polímero de 17 %

25 Se calentaron a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata 26,35 g de PTF 1000 (número OH 113,8), 606,14 g de polioli de polímero (número OH 68,7; contenido de sólidos: 36,46 %) así como 150,37 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 6,62 g de Irganox® 1010 y 6,62 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 527,48 g de 4,4'-MDI. Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano y se acondicionó la temperatura primero por 10 min a 125 °C sobre la placa caliente, después de 30 ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 7**

30 El Ejemplo 7 describe ensayos de batería según DIN EN ISO 179/2. Los datos crudos fueron filtrados con un filtro pasabajos Butteworth de 2º orden con frecuencia límite de 4 kHz. El reconocimiento de ruptura de la ruptura completa ocurrió después de un descenso de fuerza sobre 1 % del máximo. De la tabla 6 se toma que el polioli de polímero de acuerdo con la invención es más flexible en frío que un TPU comparables sin fracción de polioli de polímero.

35 Tabla 6

Ejemplo	Proporción de sólidos en % en peso	Dureza Shore	Temperatura de ruptura en °C
5.1	0	62	-25,0
5.2	10	65	-20.0
5.3	19	68	-18.5
6.1	0	68	-10-0
6.2	7,5	70	-10.0
6.3	17	72	-10.0

**Ejemplo 8**

El Ejemplo 8 describe la producción de un TPU en el método de fundición manual. El Número Característico varió. El polioli de polímero de la serie ensayos tenía un número OH de 74,65 y un contenido de sólidos de 33,35 %. La proporción de sólidos de las partículas de polímero en el TPU era de 13 %.

5 **Ejemplo 8.1 Número Característico 1000**

10 Se calentaron a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata 24,29 g de PTF 1000 (número OH 113,8), 584,71 g de polioli de polímero (número OH 74,65; contenido de sólidos: 33,35 %) así como 208,50 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 7,58 g de Irganox® 1010 y 7,58 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 682,51 g de 4,4'-MDI. Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano y se acondicionó la temperatura primero por 10 min a 125 °C sobre la placa caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

**Ejemplo 8.2 Número Característico 1010**

15 Se calentaron a aproximadamente 90 °C en una cubeta de hojalata 24,29 g de PTF 1000 (número OH 113,8), 584,71 g de polioli de polímero (número OH 74,65; contenido de sólidos: 33,35 %) así como 208,50 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 7,61 g de Irganox® 1010 y 7,61 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 689,33 g de 4,4'-MDI.

Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano y se acondicionó la temperatura primero por 10 min a 125 °C sobre la placa caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

20 **Ejemplo 8.3 Número Característico 1020**

25 Se calentaron a aproximadamente 90° en una cubeta de hojalata 24,29 g de PTF 1000 (número OH 113,8), 584,71 g de polioli de polímero (número OH 74,65; contenido de sólidos: 33,35 %) así como 208,50 g de butanodiol. A continuación ocurrió bajo agitación la adición de 7,65 g de Irganox® 1010 y 7,65 g de Irganox® 1098. A continuación se añadieron a 80 °C 696,16 g de 4,4'-MDI. Se agitó hasta que la solución fue homogénea. Después se pesó el TPU en un platillo plano y se acondicionó la temperatura primero por 10 min a 125 °C sobre la placa caliente, después de ello por 15 h a 110 °C en el cubículo caliente.

La tabla 7 muestra que el desgaste para un Número Característico >1000 es inferior al de un Número Característico 1000

Tabla 7

Ensayo	Número característico	Desgaste
8.1	1000	61
8.1	1010	55
8.3	1020	55

30

**Ejemplo 9**

El TPU de acuerdo con la invención del Ejemplo 8.2 fue rociado hasta dar una placa de 2 mm de espesor. La placa es transparente el contacto, es decir un escrito del tamaño de letra 3 (letra tipo Arial) puede ser leído a través de la placa. Incluso en 4 placas colocadas una encima de otra, el escrito es legible.

35 La figura 1 muestra un texto del tamaño de escritura 3, 4, y 6 (letras tipo Arial), que fue escaneado a través de la placa de TPU (Hewlett Packard ScanJet ADF, modo de color verdadero). El escrito puede ser escaneado de modo legible a través de la placa.

**REIVINDICACIONES**

1. Poliuretano termoplástico, obtenible por reacción de
  - a) isocianatos con
  - b) agentes de alargamiento de cadena y
  - 5 c) polioles de polímero, en donde para la producción del poliol de polímero se usa como poliol soporte un polieterpoliol difuncional que tiene exclusivamente grupos OH primarios y un peso molecular promedio aritmético de 500 a 2000 y
  - d) dado el caso polioles con un peso molecular de 400 a 3000 g/mol y una funcionalidad media de 1,8 a 2,3.
- 10 2. Poliuretano según la reivindicación 1, caracterizado porque para la producción del poliol de polímero (c) se usa como poliol de soporte, politetrahidrofurano.
- 15 3. Poliuretano según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el poliol de polímero (c), aparte del poliol de soporte incluye una proporción de sólidos, en donde la proporción de sólidos contiene acrilonitrilo, estireno y macrómero, en donde la cantidad de acrilonitrilo es 10 a 50 % en peso, la cantidad de estireno es 30 a 90 % en peso y la cantidad de macrómero es 1 a 10 % en peso, referida al peso total de la proporción de sólidos del poliol de polímero (c).
4. Poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el poliol de polímero (c) exhibe una proporción de sólidos de 20 a 50 % en peso, referida al peso total de poliol de polímero.
5. Poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el poliol de polímero (c) es usado en una cantidad de 30 a 75 % en peso, referida al peso total de poliuretanos termoplásticos.
- 20 6. Poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción es ejecutada para un Número Característico de Isocianato de 1005 a 1025.
7. Poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque es transparente al contacto.
8. Método para la producción de poliuretanos termoplásticos por reacción de
  - a) isocianatos con
  - 25 b) agentes de alargamiento de cadena y
  - c) polioles de polímero, en donde para la producción del poliol de polímero se usa como poliol de soporte un polieterpoliol difuncional que tiene exclusivamente grupos OH primarios y un peso molecular de 500 a 2000, y
  - d) dado el caso un poliol con un peso molecular de 400 a 3000 g/mol y una funcionalidad media de 1,8 a 2,3.
- 30 9. Empleo de un poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de láminas, recubrimientos de cables o cuerpos fundidos por atomización.
10. Esquí que contiene poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 7.

