

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 244**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| A63B 71/02 | (2006.01) |
| B32B 27/06 | (2006.01) |
| B32B 27/40 | (2006.01) |
| B32B 3/26 | (2006.01) |
| A63B 71/06 | (2006.01) |
| C08G 18/48 | (2006.01) |
| C08G 18/76 | (2006.01) |
| B29D 28/00 | (2006.01) |
| C08G 18/32 | (2006.01) |
| C08G 18/66 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2013 PCT/EP2013/071203**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14057057**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2013 E 13776470 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2906609**

54 Título: **Dispositivo de intercepción de poliuretano termoplástico**

30 Prioridad:

10.10.2012 EP 12187967

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

05.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHERZER, DIETRICH;
SCHOLZ, GUENTER y
MORITZ, ECKEHARD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 596 244 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

Dispositivo de intercepción de poliuretano termoplástico

Es objetivo de la invención un dispositivo de intercepción a base de poliuretano termoplástico.

5 Por un largo tiempo se han conocido redes de polímeros para por ejemplo instalaciones de fútbol o tenis. Así, el documento DE 3037928 A1 describe una red a base de materiales sintéticos con espacios libres, que se fijan mediante tratamiento con calor y se usan en particular como redes para fútbol y tenis.

También el documento DE 203 00 540 describe una red para la protección de entrada al recinto en juegos de bola.

10 Es común que las redes conocidas a partir del estado de la técnica sean construidas primordialmente para la intercepción de bolas, que tienen una superficie grande y con ello ejercen una carga puntual relativamente baja sobre la red. Como otra desventaja, estas redes consisten en materiales coloreados, lo cual perjudica por ejemplo la observación y/o toma de película a través de estas redes, como por ejemplo en la red de fútbol o redes para relajamiento en carreras de esquí.

15 Las redes conocidas hasta ahora a base de polímeros comunes en el mercado, son completamente inadecuadas para el uso para masas con elevada densidad que se mueven muy rápidamente, como son comunes por ejemplo en lanzamiento de disco o lanzamiento de esfera.

En particular para estos tipos de deportes no existe hasta ahora ninguna alternativa a las mallas metálicas de apariencia generalmente muy negativa, que aíslan a los deportistas y presentan problemas para la toma de fotos y películas. También en otros campos los dispositivos de intercepción son frecuentemente por lo menos parcialmente opacos, lo cual aísla por ejemplo a un deportista del espectador o del fotógrafo.

20 Por ello, el objetivo de la presente invención consiste en construir dispositivos de intercepción, que por un lado exhiban muy buena estabilidad mecánica, en particular elevada resistencia al desgarre, buena resistencia al desgarre progresivo, bajo profundidad de muesca y alta resistencia a los golpes, para ser adecuados también para masas pequeñas con elevada densidad que también se mueven muy rápidamente. Adicionalmente, los dispositivos de intercepción deberían ser flexibles en una ventana de temperatura muy amplia, para poder ser empleados por ejemplo en los deportes de verano e invierno.

25 De modo sorprendente pudieron lograrse estos objetivos mediante un dispositivo de intercepción para personas y/u objetos en movimiento, a base de poliuretano termoplástico transparente. El poliuretano termoplástico es obtenido mediante la reacción en cada caso de por lo menos uno de los siguientes materiales de partida:

(a) Isocianato

30 (b) compuesto reactivos frente a isocianato, que exhibe un promedio aritmético de peso molecular (Mn) entre 500 g/mol y 10×10^3 g/mol

(c) agente de alargamiento de cadena, que exhibe un promedio aritmético de peso molecular entre 50 g/mol y 499 g/mol,

así como dado el caso:

35 (d) catalizador

(d) agentes auxiliares comunes y/o

(e) aditivos,

40 en el que el poliuretano termoplástico usado para el dispositivo de intercepción es transparente. Más preferiblemente el poliuretano termoplástico tiene, para un espesor h de 8,2 mm, un número de transparencia T menor o igual a 3,2. El número de transparencia es determinado según DIN 55988 de acuerdo con la publicación del 1 de abril de 1989, en la que se determina el índice 1 sin corrección.

45 El dispositivo de intercepción de acuerdo con la invención es una lámina, dado el caso con una parte de red, o una red, como se describe en detalle a continuación. Estas láminas o redes son aplicadas en la posición deseada mediante dispositivos de retención, por ejemplo barras y/o dispositivos de tensión, para interceptar partes móviles, preferiblemente objetos o personas. En esta forma de realización de acuerdo con la invención, el dispositivo de intercepción comprende una lámina o una red de poliuretano termoplástico transparente, como se cita en detalle posteriormente, y dispositivos de retención. Además, la lámina o la red se sujetan de modo bidimensional entre los dispositivos de retención. Preferiblemente los objetos o personas móviles son deportistas y/o útiles deportivos. Los

- dispositivos de intercepción son en particular vallas de intercepción o de seguridad, que delimitan un campo deportivo del espacio de espectadores o deberían impedir la desviación de deportistas y/o útiles deportivos de un ámbito de acción preferido. Los utensilios deportivos preferidos para los cuales se usan los dispositivos de intercepción son proyectiles, bolas o discos. Preferiblemente se usan los dispositivos de intercepción para balas de fusil de aire comprimido, proyectiles de bajo calibre, flechas, cuchillos y jabalinas. Los dispositivos de intercepción son usados preferiblemente también para bolas pequeñas y objetos redondos que vuelan rápido, de modo particular preferiblemente bolas de golf, bolas de fútbol de mesa, bolas de cricket, bolas de hockey, petanca o bolas para lanzamiento de martillo o lanzamiento largo de piedra. Preferiblemente el dispositivo de intercepción es usado también para discos que vuelan rápido como lanzamiento de disco, discos de hockey sobre hielo o discos de mesa.
- 10 Preferiblemente el dispositivo de intercepción es una red consistente en trabillas y agujeros. En otra forma de realización, el dispositivo de intercepción es una lámina. En otra forma preferida de realización un dispositivo de intercepción contiene por lo menos un área en el cual él está formado como lámina y otra área en la cual el dispositivo de intercepción está formado como red, como se describe en detalle a continuación.
- 15 La producción de láminas es descrita por ejemplo en Polyurethan Handbook, editado por Günter Oertel, 2ª edición de la editorial Carl Hanser, Munich, 1994. La producción de láminas ocurre preferiblemente por calandrado, al respecto en una primera etapa se funden granulados TPU adecuados, dado el caso se mezclan sustancias auxiliares y/o aditivos y por ejemplo se procesan mediante rodillos hasta dar láminas.
- 20 En otra forma preferida de realización, el dispositivo de intercepción es una red, que consiste en espacios libres y trabillas. La cantidad de espacios libres en la red está preferiblemente entre 1 % y 99 %, más preferiblemente entre 10 % y 98 %, más preferiblemente entre 25 % y 97 % y de modo particular preferiblemente entre 50 % y 95 %.
- Al respecto, la cantidad del espacio libre se determina de modo que se extiende en un plano el dispositivo de intercepción, de modo que un múltiplo de una unidad básica que se repite, preferiblemente 10 x 10, de tales unidades que forman la estructura de la red es iluminado en el ángulo de 90 ° a este plano con una luz paralela y la proyección de sombra representa la cantidad de trabillas, la cual con los espacios libres totaliza 100 %.
- 25 La producción de las redes es conocida. Por un lado se tejen redes a partir de hilos individuales hasta formar cuerdas, las cuales son entonces nuevamente anudadas o entretejidas hasta dar redes. Las cuerdas entretejidas a partir de hilos individuales tienen, desde el punto de vista mecánico, como ventaja que son muy flexibles y, dependiendo de la estructura, pueden interceptar de modo particular mucha energía. Aparte de este método clásico de producción, los poliuretanos termoplásticos son adecuados en particular para la producción de redes mediante adhesión de cuerdas, la cual puede ocurrir por un lado con adhesivos adecuados, en particular aquellos a base de poliuretano o mediante suministro de energía, preferiblemente sólo en las posiciones de unión, lo cual es denominado también como soldadura. Preferiblemente el suministro de energía es elegido de modo que el poliuretano termoplástico es calentado un poco por encima del punto de fusión. El suministro de energía ocurre preferiblemente mediante radiación, por ejemplo radiación infrarroja, por microondas, por láser o por calentamiento térmico. Él puede ocurrir mediante dispositivo adecuado pero también sólo por la presión construida rápidamente entre dos hilos o cuerdas ubicadas una sobre otra.
- 30
- 35 Así mismo es adecuado cualquier otro suministro de energía, que provoca una fusión o unión por fusión de poliuretano termoplástico. La energía suministrada es ajustada de modo que no se cortan las cuerdas, pero simultáneamente funde el poliuretano termoplástico de modo que después del enfriamiento, dos cuerdas a base de poliuretano termoplástico están unidas fijamente una a otra, y conducen a una estructura de red con resiliencia mecánica duradera. Esto tiene como ventaja que en una primera etapa de la producción de la red se preparan sólo cuerdas individuales, las cuales en una segunda etapa son unidas en cualquier forma de red, preferiblemente unidas térmicamente.
- 40
- 45 En una forma de realización, la estructura de la red surge por colocación más o menos ordenada de hilos o cuerdas y subsiguiente adhesión o soldadura. En otra forma de realización, los hilos o fibras se disponen de modo que se repite una forma básica geométrica que es preferiblemente rectangular o trapezoidal.
- En una forma de realización, se producen las cuerdas directamente por extrusión y no consisten en varios hilos. En una forma preferida de realización, el corte transversal de las cuerdas está nivelado en una dirección. Más preferiblemente, la cuerda es una tira. Preferiblemente se producen estas tiras cortando una lámina en pistas o cintas. Es ventaja de este método la producción simplificada y/o barata, pero en particular la elevada transparencia de las cuerdas producidas a partir de una lámina. Los hilos, cuerdas o cintas usados aquí para la producción de la red son denominados también como trabilla de la red.
- 50
- 55 En una forma de realización alternativa preferida, el dispositivo de intercepción es una lámina transparente a base de poliuretano termoplástico, preferiblemente poliuretano transparente termoplástico, como se cita en detalle en este documento. Una lámina se produce de modo particularmente simple, tiene una transparencia muy alta y exhibe

la más baja permeabilidad a objetos pequeños.

Además se prefiere un dispositivo de intercepción, en el cual de una lámina se toman espacios libres de modo que de esta forma surge una red. Básicamente, ya en la producción de la lámina pueden dejarse espacios libres para el dispositivo de intercepción. Preferiblemente, justo después de la producción de una lámina plana se dejan los espacios libres en ésta. De este modo, la lámina remanente, que exhibe preferiblemente una estructura de red, tiene una transparencia particularmente buena.

Preferiblemente los espacios libres se repiten de manera homogénea en la lámina o bien la red producida a partir de ella. Ellos pueden ser aplicados en lámina mediante estampación, corte, fusión y todos los otros métodos adecuados para la producción subsiguiente de espacios libres. Se entiende por corte, aparte del corte con dispositivos mecánicos, también el corte con láser o chorro de agua.

En una forma preferida de realización se forman varios espacios libres y/o se disponen uno respecto a otro de modo que por observación distante surge un patrón, cuadro, símbolo o similar.

En otra forma preferida de realización, la lámina a partir de la cual se produce el dispositivo de intercepción, se imprime con elementos de un cuadro y/o texto. La posibilidad de imprimir la lámina o la red es una ventaja adicional que exhibe en particular un dispositivo de intercepción producido a partir de una lámina.

La impresión puede ocurrir por una parte sobre una lámina de poliuretano termoplástico convencional, pero en una forma preferida de realización ocurre también sobre el poliuretano termoplástico transparente. De este modo puede usarse la transparencia de la lámina, para observar por ejemplo un deportista, pero también puede aplicarse simultáneamente por ejemplo también publicidad. Un método adecuado de modo particular para combinar la transparencia del dispositivo de intercepción y la expresión, es la serigrafía puesto que mediante ella perdura de manera extensiva la transparencia.

En una forma preferida de realización, la red o la lámina del dispositivo de intercepción es producida exclusivamente a partir de poliuretano termoplástico. Con ello, la red o la lámina del dispositivo de intercepción no forma laminado con otros polímeros.

En otras formas preferidas de realización se dota el poliuretano termoplástico con materiales que mejoran más la tenacidad del material. En una forma preferida de realización, este material tiene una estructura de red, que disminuye solo muy poco la transparencia de poliuretano termoplástico. La estructura de red es ajustada al tamaño de los objetos y/o personas que van a ser interceptados. En una forma preferida de realización, el material de esta estructura de red que fortalece el poliuretano termoplástico, es metálico. Preferiblemente el metal es rodeado completamente por el poliuretano termoplástico.

El poliuretano termoplástico usado para el dispositivo de intercepción es obtenido mediante la reacción de por lo menos en cada caso uno de los siguientes materiales de partida: Isocianato (a) orgánico, compuestos (b) reactivos frente a isocianato, agente (c) de alargamiento de cadena, así como dado el caso catalizador (d), agentes auxiliares (e) comunes y/o aditivos (f).

A continuación se presentan a manera de ejemplo los componentes de partida y métodos para la producción de los poliuretanos.

Como isocianatos (a) orgánicos pueden usarse en general isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos conocidos, por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametilendiisocianato, 2-metil-pentametileno-1,5 diisocianato, 2-etil-butileno-1,4 diisocianato, pentametileno-1,4 diisocianato, butileno-1,4 diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), meta-tetrametilxilileno diisocianatos (TMXDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-di-isocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetano-diisocianato (H12MDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato (TDI), 3,3'-dimetildifenil-diisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato, 1,6-hexametileno-diisocianato (HDI) y/o fenilendiisocianato.

Preferiblemente se usan diisocianatos alifáticos, más preferiblemente los mencionados anteriormente, en particular se prefiere 1,6-hexametileno-diisocianato (HDI), y/o 4,4'-díciclohexilmetano-diisocianato (H12MDI), este último está presente preferiblemente en mezcla con 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetano-diisocianato.

Como compuestos (b) reactivos frente a isocianatos pueden usarse los compuestos conocidos en general reactivos frente a isocianatos, por ejemplo poliesteroles, polieteroles y/o policarbonatodiolos, que son condensados comúnmente todos también bajo el concepto "polioles", con promedio aritmético de pesos moleculares entre 500 g/mol y 10×10^3 g/mol, preferiblemente entre $0,5 \times 10^3$ g/mol y 2×10^3 g/mol, en particular entre $0,8 \times 10^3$ g/mol y $1,5 \times 10^3$ g/mol, y preferiblemente una funcionalidad promedio respecto a isocianatos de 1,8 a 2,3, preferiblemente 1,9 a 2,2, en particular 2. La funcionalidad indica el número de los grupos reactivos con isocianato, por molécula.

Preferiblemente se usan polieterpolioles, por ejemplo aquellos a base de sustancias iniciadoras conocidas en general y óxidos de alquileo comunes, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, preferiblemente polieteroles base de óxido 1,2 de propileno y óxido de etileno y en particular polioxitetrametilenglicoles (PTHF). Los polieteroles exhiben como ventaja que poseen una mayor estabilidad a la hidrólisis que los poliesteroles. Además, como polieteroles pueden usarse los denominados polieteroles de baja insaturación. En el marco de esta invención, se entiende por polioles de baja insaturación en particular polieteralcoholes con un contenido de compuestos insaturados inferior a 0,02 meq/g, preferiblemente inferior a 0,01 meq/g. Tales polieteralcoholes son producidos comúnmente por adición de óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de ellos, sobre los dioles o trioles descritos anteriormente en presencia de catalizadores altamente reactivos. Tales catalizadores altamente reactivos son por ejemplo hidróxido de cesio y catalizadores de cianuro multimetálicos, también denominados catalizadores DMC. Un catalizador DMC usado frecuentemente es el hexacianocobaltato de zinc. El catalizador DMC puede ser dejado después de la transformación en el polieteralcohol, comúnmente es eliminado, por ejemplo mediante sedimentación o filtración. En lugar de un poliol pueden usarse también mezclas de diferentes polioles.

De modo particular preferiblemente el poliuretano termoplástico se basa en politetrametilenglicol (PTHF) como compuesto (b) reactivo frente a isocianato, de modo particular preferiblemente con promedio aritmético de peso molecular entre $0,8 \times 10^3$ g/mol y $1,5 \times 10^3$ g/mol.

De modo particular preferiblemente los componentes constituyentes a) a c) son compuestos difuncionales, es decir diisocianatos (a), polioles (b) difuncionales, preferiblemente polieteroles y agentes difuncionales de alargamiento de cadena (c), preferiblemente dioles.

Como agentes (c) de alargamiento de cadena pueden usarse compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos en general con un peso molecular de 50 g/mol a 499 g/mol, preferiblemente con 2 grupos reactivos frente a isocianato, preferiblemente alcanodioles con 2 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilen glicoles, preferiblemente se usa butanodiol y/o propanodiol, es decir se usa butanodiol o propanodiol como sustancia individual o en una mezcla que contiene al menos estos dos agentes de alargamiento de cadena.

En una forma preferida de realización, como agente (c1) principal de alargamiento de cadena se usa preferiblemente un alcanodiol de cadena recta o ramificada con 2 a 6 átomos de carbono y como coagente (c2) de alargamiento de cadena se usa uno o varios alcanodioles de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, en la que el agente (c1) principal de alargamiento de cadena y el coagente (c2) de alargamiento de cadena se diferencian en el número de átomos de carbono y/o isómeros estructurales. De modo particular se prefiere como agente (c1) principal de alargamiento de cadena el 1,4-butanodiol, el cual reacciona con el por lo menos un coagente (c2) de alargamiento de cadena y el isocianato (a), el cual es preferiblemente 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), y/o 4,4'-dicianodifenilmetano-diisocianato (H12MDI), así como uno de los polioles mencionadas anteriormente, el cual es preferiblemente PTHF.

De modo particular preferiblemente el coagente (c2) de alargamiento de cadena a 1,3-propanodiol y/o 1,6-hexanodiol, de modo particular preferiblemente 1,3-propanodiol.

La relación de la cantidad de sustancia n1 del agente (c1) principal de alargamiento de cadena a la cantidad total (n) de sustancia de todos los agentes de alargamiento de cadena usados, es calculada como $n1 / n$ y está preferiblemente entre 0,80 y 0,999.

La cantidad de sustancia de un agente de alargamiento de cadena es el peso del agente de alargamiento de cadena usado e indicado por ejemplo en [g] u otra unidad adecuada en peso. La cantidad total (n) de sustancia de todos los agentes de alargamiento de cadena usados surge con ello de la suma de los pesos individuales de todos los agentes de alargamiento de cadena usados.

Además, preferiblemente el poliuretano termoplástico usado para la producción del dispositivo de intercepción tiene una fracción de fase dura mayor a 0,40, de modo particular preferiblemente mayor 0,5, en la que la fracción de fase dura está definida por la siguiente fórmula:

$$\text{Fracción de fase dura} = \frac{k}{\sum_{x=1}^k \{ [(m_{KVx} / M_{KVx}) * M_{Iso} m_{KVx}] \} / m_{ges}}$$

con los siguientes significados:

50 M_{KVx} : masa molar del agente de alargamiento de cadena x en g/mol

m_{Kv_x} : masa del agente de alargamiento de cadena x en g

M_{iso} : masa molar del isocianato usado en g/mol

m_{ges} : masa total de todos los materiales de partida en g

k: número del agente de alargamiento de cadena.

- 5 Los diisocianatos (a), compuestos (b) reactivos frente a isocianatos, y agentes (c) de alargamiento de cadena son mencionados en cada caso individualmente como componente constituyente, conjuntamente como componentes constituyentes.

10 Otro objetivo de la invención es el uso de los poliuretanos termoplásticos mencionados anteriormente para la producción de dispositivos de intercepción, en particular de los dispositivos de intercepción mencionados anteriormente, más preferiblemente para los usos allí mencionados.

De modo particular se prefiere además un dispositivo de intercepción producido de poliuretano termoplástico que exhibe una resistencia al choque con probeta entallada según Charpy a - 30 °C según DIN EN ISO 179-1/ 1eA mayor 10 kJ/m², preferiblemente mayor a 15 kJ/m².

15 Preferiblemente como catalizadores (d) se añaden aquellos que en particular aceleran la reacción entre los grupos NCO de los isocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los polioles de los componentes (b) y (c). Los catalizadores (d) pueden ser añadidos individualmente como también en mezcla mutua. Preferiblemente los catalizadores son compuestos organometálicos, como sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, preferiblemente dioctoato de estaño-(II), dilaurato de estaño-(II), dibutylestanoilacetato y dibutylestanoilaurato, o sales de bismuto. En las sales de bismuto, el bismuto está presente preferiblemente en los estados de oxidación 2 o 3, en particular en los estados de oxidación 3. como ácidos carboxílicos se usan preferiblemente ácidos carboxílicos con 6 a 14 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente con 8 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos de sales preferidas de bismuto neodecanoato de bismuto(III), 2-etilhexanoato de bismuto(III) y octanoato de bismuto. Otros catalizadores preferidos son aminas terciarias como tetrametilendiamina, N-metilmorfolina, dietilbencilamina, trietilamina, dimetilciclohexilamina, diazabicyclooctano, N,N'-dimetilpiperacina, N-metil,N'-(4-N-dimetilamino-) butilpiperacina, N,N,N',N",N"- pentametildietilendiamina o similares. Además, como catalizadores entran en consideración: amidas, como por ejemplo 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotriacinas, en particular tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriacina, hidróxido de tetraalquilamonio, como por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio, y alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales. Dependiendo de la reactividad que se quiera ajustar, los catalizadores (d) alcanzan para la aplicación cantidades de 0,001 % en peso a 0,5 % en peso, referidas al peso total del poliuretano termoplástico.

35 Aparte de los catalizadores (d) pueden añadirse a los componentes constituyentes (a) a (c) también sustancias auxiliares (e) comunes y/o (f) aditivos. Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad superficial, agentes para formación de núcleo, agentes lubricantes y para facilitar el retiro del molde, colorantes y pigmentos, antioxidantes, por ejemplo agentes contra la hidrólisis, luz, calor o decoloración, materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, ignífugos, agentes de refuerzo y plastificantes, desactivadores de metales.

40 En una forma preferida de realización, bajo los componentes (e) están también agentes protectores contra la hidrólisis como por ejemplo carbodiimidas poliméricas y de bajo peso molecular. Preferiblemente el poliuretano termoplástico contiene triazol y/o derivados de triazol y antioxidantes en una cantidad de 0,1 % en peso a 5 % en peso referida al peso total de poliuretano termoplástico. Como antioxidantes son adecuadas en general sustancias que inhiben o impiden procesos oxidativos indeseados en el poliuretano que va a ser protegido. En general, son antioxidantes obtenibles comercialmente. Son ejemplos de antioxidantes los fenoles con impedimento estérico, aminas aromáticas, tiosinergistas y compuestos organofosforados de fósforo trivalente para estabilizantes contra la luz, y estabilizantes contra la luz de aminas impedidas. En *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, editorial Hanser Publishers, Munich, 2001 ([1]), pp. 98-107 y pp.116-121 se encuentran ejemplos de fenoles con impedimento estérico. En [1] pp.107-108 se encuentran ejemplos de aminas aromáticas. En [1], pp.104-105 y pp.112-113 se indican ejemplos de tiosinergistas. En [1], pp.109-112 se encuentran ejemplos de fosfitos. En [1] se indican ejemplos de estabilizantes contra la luz de aminas impedidas, pp.123-136.

50 En una forma preferida de realización los antioxidantes, en particular los antioxidantes fenólicos exhiben una masa molar mayor a $0,35 \times 10^3$ g/mol, de modo particular preferiblemente mayor a $0,7 \times 10^3$ g/mol y simultáneamente una masa molar máxima inferior 10×10^3 g/mol, preferiblemente inferior a 3×10^3 g/mol. Además, los antioxidantes poseen preferiblemente un punto de fusión inferior a 180 °C. Además preferiblemente se usan los antioxidantes que son amorfos o líquidos. Así mismo, pueden usarse también mezclas de dos o más antioxidantes.

En el documento WO 2003/031506 A1 y los correspondientes pasajes de literatura, por ejemplo Polyurethane Handbook, 2ª edición de Günter Oertel, editorial Hanser, Munich, se encuentran estabilizantes adecuados frente a la luz y combinaciones de ellos.

Aparte de los componentes a), b) y c) mencionados y dado el caso d), e) y f) se usan preferiblemente también reguladores de cadena, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular de $0,031 \times 10^3$ g/mol a 3×10^3 g/mol. Tales reguladores de cadena son compuestos que exhiben solamente un grupo funcional reactivo frente a isocianatos, como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Mediante tales reguladores de cadena puede ajustarse de manera focalizada un comportamiento de fluidez de los poliuretanos termoplásticos. Los reguladores de cadena pueden ser usados en general en una cantidad de 0 partes en peso a 5 partes en peso, preferiblemente 0,1 parte en peso a 1 parte en peso, referida a 100 partes en peso del componente b), es decir del poliol y caen por definición, es decir para eventuales cálculos de fracciones de cantidad, bajo los componentes (c), es decir los agentes de alargamiento de cadena.

Para el ajuste de la dureza de los TPUs, los componentes constituyentes (b) poliol y (c) agente de alargamiento de cadena pueden variar en relaciones molares relativamente amplias. Se han probado relaciones molares de componente (b) a los agentes (c) de alargamiento de cadena que van a ser usados en total, de 10 : 1 a 1 : 10, en particular de 1 : 1 a 1 : 4, en las que la dureza del TPU aumenta con el contenido creciente de agente (c) de alargamiento de cadena.

Preferiblemente se usan poliuretanos termoplásticos que tienen una dureza de 60 Shore A a 60 Shore D, la dureza están preferiblemente entre 70 Shore A y 55 Shore D y de modo muy particular preferiblemente la dureza está entre 90 Shore A y 95 Shore A, en la que la dureza Shore es determinada preferiblemente según DIN 53505.

La transformación de los componentes constituyentes citados anteriormente puede ocurrir con indicadores comunes. El indicador está definido mediante la relación de los grupos isocianato de componente (a) usados en total en la reacción, a los grupos reactivos frente a isocianatos, es decir los hidrógenos activos de los componentes (b) y (c), es decir los polioles y agentes de alargamiento de cadena. Para un índice de 1000, un grupo isocianato del componente (a) consume un átomo activo de hidrógeno, es decir una función reactiva frente a isocianatos de los componentes (b) y (c). Para índices superiores a 1000, están presentes más grupos isocianato que grupos OH. La producción de los poliuretanos termoplásticos ocurre preferiblemente a un índice entre 950 y 1050, de modo particular preferiblemente a un índice entre 970 y 1010, en particular entre 980 y 995.

Formas preferidas de realización contienen como aditivos (f) polvos o materiales en fibras orgánicos e inorgánicos, así como mezclas de ellos. Preferiblemente estos aditivos están presentes como fibras. Son ejemplos de aditivos orgánicos madera, lino, cáñamo, ramio, yute, cuero, fibra de pita, algodón, celulosa o fibras de aramida. Son ejemplos de aditivos inorgánicos silicatos, barita, fibra de vidrio, zeolitas, fibras de carbono y vidrio, metales, óxidos metálicos o materiales inorgánicos en polvo, como tiza, creta, caolín $(Al_2(Si_2O_5)(OH)_4)$, hidróxido aluminio, hidróxido de magnesio, nitrito de aluminio, silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, sulfato de calcio, ácido silícico, cuarzo en polvo, aerosil, tierra arcillosa, mica o wollastonita.

Formas preferidas de realización contienen aditivos fibrosos con una longitud de fibra de 0,1 μ m a 100 μ m, más preferiblemente en el intervalo de 1 μ m a 50 μ m. Preferiblemente el contenido de materiales está entre 5 % en peso a 80 % en peso.

Los métodos para producción de poliuretanos termoplásticos, denominados en este documento también como TPU, son conocidos en general. En general los TPU son producidos por reacción de en cada caso por lo menos (a) un isocianato con (b) un compuesto reactivo frente a isocianato y (c) agente de alargamiento de cadena dado el caso en presencia de (d) un catalizador y/o (e) un agente auxiliar y/o (f) un aditivo en los que los componentes individuales y el poliuretano producido a partir de ellos tienen la especificación citada anteriormente.

La producción del TPU puede ocurrir según los métodos conocidos, de modo continuo por ejemplo con extrusores de reacción o el método de banda, según el método de un disparo o de modo discontinuo según el proceso conocido de prepolímero. En estos métodos pueden mezclarse sucesivamente o simultáneamente los componentes (a), (b) que están para la reacción y dado el caso (c), (d), (e) y/o (f), en los que la reacción comienza de inmediato. Estos métodos son descritos también en los documentos US 3,233,025 o EP 1 846 465 B1. En el método del extrusor se introducen en éste los componentes constituyentes (a), (b) así como dado el caso (c), (d), (e) y/o (f) individualmente o como mezcla, se hacen reaccionar preferiblemente a temperaturas de 100 a 280 °C, preferiblemente 140 a 250 °C, se realiza extrusión al TPU obtenido, se enfría y forman gránulos. Este granulado es procesado preferiblemente mediante extrusión hasta dar láminas, hilos o cuerdas necesarios para el dispositivo de intercepción.

En un método alternativo se producen primero prepolímeros, es decir productos de adición de diisocianatos y poliol, dado el caso agente de alargamiento de cadena cuyo promedio aritmético de peso molecular está claramente por

debajo del del polioliol que reaccionó. Frecuentemente éstos productos pueden ser procesados y/o almacenados mejor.

5 En el método de banda se dosifican en una cabeza de mezcla los componentes individuales para la producción del poliuretano termoplástico, y la mezcla líquida transcurre directamente sobre una banda que circula ubicada debajo de ella, sobre la cual reacciona al perfil de temperatura fijo ajustado. El polímero curado que se encuentra sobre la banda es denominado también como corteza. Según EP 0 922 552 B1 el material que reaccionó hasta el polímero puede ser añadido en el extremo de la banda directamente a un extrusor, para la conversión en un granulado. De modo alternativo, en una primera etapa se transforma la corteza en gránulos, se calienta nuevamente en un extrusor separado, se mezcla y se lleva nuevamente a la forma de granulado. La transformación del material de corteza es ventajosa para la homogenización del material generado. Para la optimización de la homogeneidad, el proceso puede ser repetido varias veces.

15 Preferiblemente en la reacción y/o en la incorporación de las adiciones y/o temperatura de sustancias auxiliares persiste de 100 °C a 280 °C, preferiblemente 140 °C a 250 °C. El poliuretano termoplástico obtenido es enfriado y transformado en gránulos y así utilizado para la producción adicional de los hilos, cuerdas o bandas para el dispositivo de intercepción. Estas son producidas en extrusores comunes en el mercado. Para la producción de bandas o láminas se utilizan preferiblemente también instalaciones para láminas sopladas o planas así como en particular calandrado para la producción de láminas.

20 Para demandas superiores sobre la resistencia, preferiblemente se incorporan directamente fibras de refuerzo en los extrusores de composición. De modo alternativo se aplica o comprime directamente después del procesamiento en fundido, el fundido caliente que escapa de una tobera de extrusión, inmediatamente sobre un tejido o red concurrentes. En una forma de realización alternativa así mismo preferida, se aplican bandas o láminas listas sobre un tejido de plástico o metal. Este último ocurre por método térmico y/o de compresión.

Ejemplos:

Ejemplo 1

25 A la primera carcasa de un extrusor de dos husos tipo ZSK 92 de la compañía Werner & Pfleiderer, Stuttgart con una carga de procedimiento de 48 D y un juego radial de huso de 0,6 mm, se dosificaron una mezcla del polioliol, el agente de alargamiento de cadena, dado el caso el estabilizante de hidrólisis, antioxidante y/o agente protector contra la luz con una temperatura de alimentación de 150°C por un lado así como en la primera carcasa por separado de ellos el isocianato con una temperatura de alimentación de 65°. El número de rotaciones del doble huso fue de 280 min⁻¹. El valor de ajuste de temperatura de la carcasa corriente abajo está en el primer tercio del huso en 200°C, en el segundo tercio del huso en 170°C y en el tercer y último tercio del huso en 190°C. La emisión fue 850 kg/h.

35 Después de la separación del material fundido mediante granulación bajo agua y secado centrífugo integrado, se realizó secado final al granulado a aproximadamente 80 a 90°C y a continuación se le dio forma mediante un separador hasta dar lámina de 1,5 mm de espesor, a partir de la cual con una herramienta de troquelado se troqueló un dispositivo de intercepción con forma de red

40 En los siguientes ejemplos se citan los materiales base para la producción del granulado según el Ejemplo 1, a partir de los cuales en una segunda etapa se realiza el calandrado de láminas para la producción de redes de intercepción. Las recetas de los ejemplos son ejemplos. Ellas cubren con y sin protección contra la luz un amplio intervalo de dureza Shore y pueden modificarse de acuerdo con la invención mediante muchas variantes de poliéster y poliéter, sin perder la idoneidad como red de intercepción.

Ejemplo 2

| | | |
|----|--|-------|
| | Diciclohexilatanodiisocianato (H12MDI) | 31 % |
| | Politetrahidrofurano (PTHF) | 62 % |
| 45 | 1,4-Butanodiol | 5,6 % |
| | Irganox*) 1010 | 1 % |
| | Tinuvin **)622 | 0,2 % |
| | Tinuvin 312 | 0,3 % |

*) antioxidante fenólico con impedimento estérico de la compañía BASF SE

**) agente protector contra la luz, amina con impedimento estérico de la compañía BASF SE

La dureza Shore del material estuvo en aproximadamente 80 A.

Se alcanzaron resultados comparables cuando en la receta se reemplazó 1,4-butanodiol por 1,3-propanodiol o bien se usaron mezclas de 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol.

5 **Ejemplo 3**

| | |
|-----------------------------------|--------|
| 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) | 52,3 % |
| Politetrahidrofurano (PTHF) | 31,4 % |
| Butanodiol-1,4 | 15,8 % |
| Irganox 1010 *) | 0,25 % |

| | |
|------------|--------|
| 10 Octanol | 0,25 % |
|------------|--------|

*) antioxidante fenólico con impedimento estérico de la compañía BASF SE

La dureza Shore del material estuvo en aproximadamente 75 D.

Ejemplo 4

| | |
|-----------------------------------|--------|
| 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) | 37,6 % |
|-----------------------------------|--------|

| | |
|---------------------------|--------|
| 15 Butanodioladipato 2500 | 49,5 % |
|---------------------------|--------|

| | |
|----------------|--------|
| 1,4 butanodiol | 11,5 % |
|----------------|--------|

| | |
|---------------------|-------|
| Stabaxol P 200 ***) | 0,4 % |
|---------------------|-------|

| | |
|---------|-------|
| Octanol | 0,5 % |
|---------|-------|

| | |
|-----------------|-------|
| Irganox 1010 *) | 0,2 % |
|-----------------|-------|

| | |
|--------------------|--------|
| 20 Tinuvin 622 **) | 0,25 % |
|--------------------|--------|

| | |
|-------------|--------|
| Tinuvin 213 | 0,15 % |
|-------------|--------|

*) antioxidante fenólico con impedimento estérico de la compañía BASF SE

**) agente protector contra la luz, amina con impedimento estérico de la compañía BASF SE

***) agente protector contra la hidrólisis para poliésterpoliuretano termoplástico de la compañía Rhein Chemie

| |
|---|
| 25 La dureza Shore del material estuvo en aproximadamente 95 A. |
|---|

Ejemplo 5

El poliuretano termoplástico de los Ejemplos 1 a 4 tiene, para un espesor de capa h de 8,2 mm, un número de transparencia T inferior o igual a 3,2. El número de transparencia es determinado según DIN 55988 de acuerdo con la publicación de 1 de abril de 1989, en la que el índice 1 es determinado sin corrección.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de intercepción para objetos o personas en movimiento, basado en poliuretano termoplástico que es obtenido por reacción en cada caso de por lo menos uno de los siguientes materiales de partida:

(a) Isocianato

5 (b) compuestos reactivos frente a isocianato, que exhiben un promedio aritmético de peso molecular (Mn) entre 500 g/mol y 10×10^3 g/mol

(c) agente de alargamiento de cadena, que exhibe un peso molecular entre 50 g/mol y 499 g/mol,

10 caracterizado porque el dispositivo de intercepción comprende una lámina o una red del poliuretano termoplástico y dispositivos de sujeción entre los cuales se sujeta en sentido bidimensional la lámina o la red y el poliuretano termoplástico es transparente.

2. Dispositivo de intercepción según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano termoplástico, para un espesor de capa h de 8,2 mm exhibe un número de transparencia T inferior o igual a 3,2 determinado según DIN 55988, en el que el índice 1 es determinado sin corrección.

15 3. Dispositivo de intercepción una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el dispositivo de intercepción se basa en una red que consiste en un trabillas y espacios libres, y/o una lámina.

4. Dispositivo de intercepción según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los espacios libres de la red son formados por eliminación de partes de la lámina.

20 5. Dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dispositivo de intercepción es una red consistente en cuerdas, que están unidas a la estructura de la red y la unión de las trabillas ocurre por adhesión o soldadura.

6. Dispositivo de intercepción las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las trabillas son cintas de lámina.

7. Dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dispositivo de intercepción está impreso con elementos de cuadro o texto.

25 8. Dispositivo de intercepción según la reivindicación 7, caracterizado porque la impresión es serigrafía.

9. Dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el isocianato es alifático.

30 10. Dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto reactivo frente a isocianato es un poliéter, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular de $0,5 \times 10^3$ g/mol a 2×10^3 g/mol.

11. Dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéter es politetrahidrofurano.

12. Dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de alargamiento de cadena es butanodiol, propanodiol o una mezcla de propanodiol y butanodiol.

35 13. Dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliuretano termoplástico exhibe una fracción de fase dura mayor a 0,40, en el que esta fracción de fase dura es calculada por la siguiente fórmula:

$$\text{Fracción de fase dura} = \sum_{x=1}^k \{ [(m_{KVx} / M_{KVx}) * M_{Iso} m_{KVx}] \} / m_{ges}$$

con los siguientes significados:

40 M_{KVx} : masa molar del agente de alargamiento de cadena x en g/mol

m_{KVx} : masa del agente de alargamiento de cadena x en g

M_{Iso} : masa molar del isocianato usado en g/mol

m_{ges} : masa total de todos los materiales de partida en g

k: número del agente de alargamiento de cadena.

- 5 14. Dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de alargamiento de cadena es una mezcla de un agente (c1) principal de alargamiento con una fracción de cantidad de sustancia n1 en la cantidad total de sustancia n del agente de alargamiento de cadena usado y por lo menos otro agente c2 secundario de alargamiento de cadena con una fracción de cantidad de sustancia n2 en la cantidad total n de agente de alargamiento de cadena, así como dado el caso otros agentes cx secundarios de alargamiento de cadena en la fracción de cantidad de sustancia nx, caracterizado porque la relación de la fracción de cantidad de sustancia n1 del agente (c1) principal de alargamiento de cadena a la suma de la fracción de cantidad de sustancia del agente secundario de alargamiento de cadena está entre 0,80 y 0,999.
- 10
15. Uso de poliuretano termoplástico para la producción de un dispositivo de intercepción según una de las reivindicaciones anteriores.
16. producción de dispositivos de intercepción según una de las reivindicaciones 1 a 14 caracterizado porque en cada caso se procesan por lo menos
- 15 (a) un isocianato
- (b) un compuesto reactivo frente a isocianato, que exhibe un promedio aritmético de peso molecular (M_n) entre 500 g/mol y 10×10^3 g/mol
- (c) un agente de alargamiento de cadena, que exhibe un peso molecular entre 50 g/mol y 499 g/mol,
- hasta dar un poliuretano termoplástico y de éste se produce un dispositivo de intercepción.