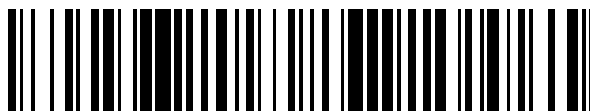


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 038**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
D01F 6/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2014** **PCT/EP2014/065147**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015** **WO15007731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014** **E 14744488 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 3022244**

54 Título: **Composición de prepolímero de isocianato y poliuretano reticulado preparado a partir de la misma**

30 Prioridad:

16.07.2013 WO PCT/CN2013/000853

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHEN, BIN-ERIK;
ZHUANG, WEI;
YIN, DEHUI;
YAMAMOTO, ETSUHIRO y
SUZUKI, YASUYUKI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 635 038 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

Composición de prepolímero de isocianato y poliuretano reticulado preparado a partir de la misma

Campo tecnológico

- 5 La invención se refiere a una composición de prepolímero de isocianato y composición de poliuretano termoplástico reticulado preparado a partir de la misma, especialmente en forma de fibra elástica hilada por fusión, y a procedimientos para preparar dicha composición de prepolímero de isocianato y composición de poliuretano reticulado.

Técnica anterior

- 10 Los poliuretanos termoplásticos (TPU) tienen muchas aplicaciones industriales debido a sus buenas propiedades mecánicas y procesamiento económico. Modificando las composiciones de TPU, puede lograrse una amplia variedad de propiedades. Para mejorar el perfil de propiedades de TPU, se sabe que puede introducirse agente de reticulación en los TPU de modo que se conduce a un incremento en resistencia.

- 15 El documento WO 2008/116801 A1 da a conocer un método para la reacción de poliuretano termoplástico con compuestos que tienen grupos isocianato. El documento EP 1 078 944 se refiere a la síntesis de poliuretanos termoplásticos usando adicionalmente isocianatos con tres grupos isocianato reactivos que tienen una estructura de tipo uretoneimina. El documento WO 2005/054 322 da a conocer un método para hacer reaccionar poliuretano termoplástico con isocianato que contiene tres grupos isocianato. La reacción de un poliuretano termoplástico, preferiblemente en estado fundido, con compuestos que tienen grupos isocianato se conoce como reticulación de prepolímero y también se conoce en términos generales a partir de los documentos US 4261946, US 4347338, DE 41 15 508 A1, DE 44 12 329A1, EP 922 719A1, GB 2347933, US 6142189, EP 1 158 011 A1, EP 1 692 203 A1 y WO 2005/053 938.

- 25 El documento US 2010/0105842 A1 da a conocer un procedimiento para hacer reaccionar poliuretanos termoplásticos con compuestos que tienen grupos isocianato en presencia de un prepolímero muy específico. El documento CN 100390216 da a conocer un poliéter-uretano termoplástico para preparar fibras elásticas en el que se mezcla un agente de reticulación distinto de poliéter con un polímero.

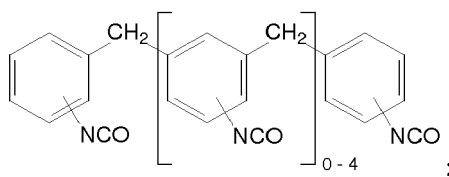
- 30 El TPU reticulado existente generalmente comprende el producto de reacción de un poliuretano termoplástico, un prepolímero de isocianato que puede prepararse a partir de la reacción de diisocianato y poliol. El documento CN 101205289A dado a conocer un método para producir prepolímero de isocianato con una funcionalidad isocianato promedio ($\bar{F}_n$) de > 2 añadiendo tri-ol o tetra-ol, tal como glicerol. Ha de observarse que tales procedimientos producirían prepolímeros de isocianato de alta viscosidad, que se ha encontrado que son perjudiciales para las propiedades tales como la procesabilidad y la aplicabilidad de dicho prepolímero y TPU reticulado preparado a partir del mismo. El documento EP 0 922 719 A1 dado a conocer un prepolímero de isocianato con funcionalidad = 2, y usando este prepolímero de isocianato, el TPU reticulado mostró una temperatura HDT mayor.

Contenidos de la invención

- 35 Por tanto, fue un objeto de la presente invención desarrollar una composición de prepolímero con funcionalidad de > 2 con propiedades mejoradas, especialmente una viscosidad reducida. Por tanto, la invención proporciona una composición de prepolímero de isocianato que comprende:

un prepolímero de isocianato;

- 40 poliisocianato de polimetileno-polifenilo (PMDI) con una estructura química mostrada a continuación, más preferiblemente el PMDI es una mezcla de compuestos que tienen una fórmula tal como se muestra a continuación, también denominada mezcla de PMDI o PMDI



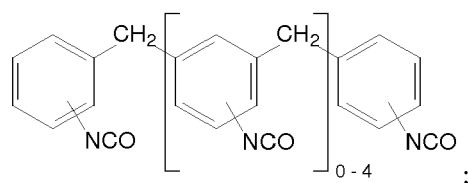
y opcionalmente,

un plastificante.

La invención proporciona además un procedimiento para preparar una composición de prepolímero de isocianato que comprende mezclar los siguientes componentes:

un prepolímero de isocianato;

- 5 PMDI con una estructura química mostrada a continuación, más preferiblemente el PMDI es una mezcla de compuestos que tienen una fórmula tal como se muestra a continuación



y opcionalmente,

un plastificante.

- 10 En una realización preferida, si el plastificante está presente en dicha composición, el prepolímero de isocianato se mezcla primero con el plastificante, y después la mezcla resultante se mezcla con el PMDI, más preferiblemente con la mezcla de PMDI tal como se indica anteriormente.

- 15 Otro objeto de la presente invención era proporcionar una composición de poliuretano termoplástico reticulado, con propiedades mejoradas, especialmente la resistencia a alta temperatura. La invención proporciona una composición de poliuretano termoplástico reticulado que comprende el producto de reacción de los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y opcionalmente,

una sustancia complementaria.

- 20 En una realización preferida, la composición de poliuretano termoplástico reticulado está en forma de fibra elástica hilada por fusión.

Además, la invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado, que comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y opcionalmente,

- 25 una sustancia complementaria.

La invención proporciona además un uso de PMDI y/o un plastificante en la preparación de composición de prepolímero de isocianato o composición de poliuretano termoplástico reticulado.

- 30 En la presente invención, lo más preferiblemente, el prepolímero de isocianato es el producto de reacción entre 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) y un poliéster poliál a base de ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano.

Según la invención, la composición de prepolímero de isocianato muestra una viscosidad sustancialmente reducida. La composición de poliuretano termoplástico reticulado también muestra una resistencia a alta temperatura mejorada. El producto tiene las altas resistencias habituales de TPU combinadas con un ajuste de tensión menor y una mayor temperatura de uso, que es importante para las fibras elásticas.

- 35 **Modo de llevar a cabo la invención**

Para el fin de la invención, a menos que se indique de otro modo, todas las operaciones y mediciones se llevan a

cabo a temperatura ambiente y a la presión atmosférica.

Para el fin de la invención, "composición de prepolímero de isocianato" se refiere a una mezcla o combinación de un prepolímero de isocianato, PMDI y opcionalmente un plastificante.

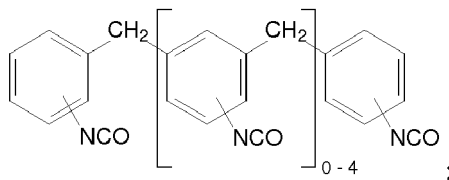
- 5 Para el fin de la invención, "composición de poliuretano termoplástico reticulado" se refiere a un producto preparado haciendo reaccionar un poliuretano termoplástico y la composición de prepolímero de isocianato según la invención, independientemente de la naturaleza termoplástica o termoestable del producto resultante.

Para el fin de la invención, a menos que se indique de otro modo, el peso molecular de un material polimérico se refiere al peso molecular promedio en número, medido por medios de cromatografía de permeación en gel (GPC) según la norma DIN 55672-1:2007, con tetrahidrofurano como eluyente y PMMA como patrón de calibración.

- 10 La composición de prepolímero de isocianato de la presente invención comprende:

un prepolímero de isocianato;

PMDI con una estructura química tal como se muestra a continuación, más preferiblemente el PMDI es una mezcla de compuestos que tienen una fórmula tal como se muestra a continuación



- 15 y opcionalmente,

un plastificante.

- 20 En realizaciones preferidas, la razón en peso del prepolímero de isocianato con respecto al plastificante puede oscilar entre aproximadamente 1:0,2 y 1:0,05, la razón en peso del prepolímero de isocianato con respecto al PMDI puede oscilar entre aproximadamente 1:0,1 y aproximadamente 1:5, preferiblemente entre aproximadamente 1:0,2 y aproximadamente 1:3, más preferiblemente entre aproximadamente 1:0,3 y aproximadamente 1:2, más preferiblemente entre aproximadamente 1:0,3 y aproximadamente 1:1,5, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 1:0,33 y 1:1.

La composición de poliuretano termoplástico reticulado de la presente invención comprende el producto de reacción de los siguientes componentes:

- 25 un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y opcionalmente,

una sustancia complementaria.

En una realización específica, la composición de poliuretano termoplástico reticulado de la presente invención comprende el producto de reacción de los siguientes componentes:

- 30 un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y

una sustancia complementaria.

En una realización específica, la composición de poliuretano termoplástico reticulado de la presente invención consiste esencialmente en el producto de reacción de los siguientes componentes:

- 35 un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y opcionalmente,

una sustancia complementaria.

En el contexto de esta realización, "consiste esencialmente en" tiene el significado de que más del 50% en peso de la composición de poliuretano termoplástico se deriva de dichos componentes, más preferiblemente más del 75% en peso, más preferiblemente más del 90% en peso y lo más preferiblemente más del 97% en peso.

- 5 En una realización específica adicional, la composición de poliuretano termoplástico reticulado de la presente invención consiste en el producto de reacción de los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y opcionalmente,

una sustancia complementaria.

- 10 En una realización preferida, la composición de poliuretano termoplástico reticulado está en forma de fibra elástica hilada por fusión. En realizaciones preferidas, la sección transversal de la fibra es redonda, elíptica, triangular, cuadrada, o en forma de Y dependiendo del diseño de la tobera para hilar. En otras realizaciones preferidas, la fibra es de múltiples filamentos. La densidad de línea de la fibra está entre 15 denier y 1000 denier, se prefiere de 15 denier a 70 denier, lo más preferido de 20 denier a 40 denier. Denier es una unidad para describir la densidad de línea de la fibra, 20 denier significa que la fibra de 9.000 m de longitud tiene 20 g de peso.
- 15

Además, la invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado, que comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y opcionalmente,

- 20 una sustancia complementaria.

En una realización específica, el procedimiento para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado de la invención comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y

- 25 una sustancia complementaria.

En realizaciones preferidas, la razón en peso de la composición de prepolímero de isocianato con respecto a la composición de poliuretano termoplástico oscila entre aproximadamente 1:0,01 y 1:0,5, preferiblemente entre aproximadamente 1:0,02 y 1:0,4, más preferiblemente entre aproximadamente 1:0,04 y 1:0,2, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 1:0,05 y 1:0,15.

- 30 En una realización preferida, si el plastificante está presente en dicha composición, el prepolímero de isocianato se mezcla primero con el plastificante, que se denomina mezcla resultante o mezcla 1, y después, en una segunda etapa la mezcla resultante (mezcla 1) se mezcla con el PMDI, respectivamente la mezcla de PMDI, que da como resultado una mezcla 2 y entonces en una tercera etapa se añade el poliuretano termoplástico a la mezcla 2 y se mezcla dando como resultado una mezcla 3. En una realización incluso más preferida, el plastificante se mezcla con los materiales de partida del prepolímero de isocianato.
- 35

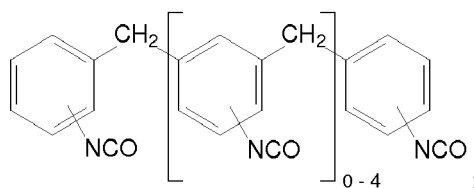
En la presente invención, lo más preferiblemente, el prepolímero de isocianato es el producto de reacción entre 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) y un poliéster poliál a base de ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano.

Los componentes anteriores y el procesamiento se describirán a continuación:

- 40 Una realización preferida (1) de esta invención es una composición de prepolímero de isocianato que comprende:

un prepolímero de isocianato;

poliisocianato de polimetileno-polifenilo (PMDI) con una estructura química mostrada a continuación, más preferiblemente el PMDI es una mezcla de compuestos que tienen una fórmula tal como se muestra a continuación:



y opcionalmente, un plastificante.

5 Otra realización preferida (2) de esta invención es la composición de prepolímero de isocianato según la realización (1), en la que el prepolímero de isocianato es el producto de reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos que son reactivos frente a isocianatos y tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de desde 0,5 kg/mol hasta 10 kg/mol.

10 Otra realización preferida (3) es la composición de prepolímero de isocianato según la realización (1) o (2), en la que el prepolímero de isocianato es el producto de reacción de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) con un poliéster polioli a base de ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y/o trimetilolpropano, la razón molar de dicho poliéster polioli con respecto a dichos diisocianatos está entre 1:1 y 1:3, preferiblemente entre 1:1,5 y 1:2,5, más preferiblemente es 1:2.

15 Otra realización preferida (4) es la composición de prepolímero de isocianato según las realizaciones (1), (2) o (3), en la que el prepolímero de isocianato es el producto de reacción entre 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y un poliéster polioli a base de ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano, en la que la razón de 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano debería provocar que el poliéster polioli tuviese una funcionalidad promedio de > 2, preferiblemente de entre 2,1 y 3, más preferiblemente entre 2,1 y 2,7, más preferiblemente entre 2,2 y 2,5 y lo más preferiblemente entre 2,3 y 2,5.

20 Otra realización preferida (5) es la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las realizaciones (1), (2), (3) o (4), en la que el PMDI, más preferiblemente la mezcla de PMDI, tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4, más preferiblemente de 2,5 a 3.

25 Otra realización preferida (6) es la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las realizaciones (1), (2), (3), (4) o (5), en la que el PMDI, preferiblemente la mezcla de PMDI, se selecciona de Lupranate® M20S, M20R y la mezcla de los mismos.

Otra realización preferida (7) es la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las realizaciones (1), (2), (3), (4), (5) o (6), en la que dicho prepolímero tiene una funcionalidad isocianato promedio de más de 2, preferiblemente de entre 2,1 y 3, más preferiblemente entre 2,1 y 2,7, preferiblemente entre 2,2 y 2,7 y lo más preferiblemente entre 2,3 y 2,5.

30 Un procedimiento preferido (1) para preparar la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las realizaciones (1), (2), (3), (4), (5), (6) o (7), comprende mezclar el prepolímero de isocianato, el PMDI, preferiblemente la mezcla de PMDI, y opcionalmente, el plastificante.

35 Otro procedimiento preferido (2) para preparar la composición de prepolímero de isocianato es el procedimiento (1), en el que el PMDI, preferiblemente la mezcla de PMDI, y/o el plastificante se mezcla con los materiales de partida del prepolímero de isocianato, o si el plastificante está presente en dicha composición, el prepolímero de isocianato se mezcla primero con el plastificante, y después con el PMDI, preferiblemente la mezcla de PMDI.

Otra realización preferida (10) de la invención es una composición de poliuretano termoplástico reticulado, que comprende esencialmente el producto de reacción de los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

40 la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; y opcionalmente,

una sustancia complementaria.

Otra realización preferida (11) es una composición de poliuretano termoplástico reticulado según la realización (10), que está en forma de fibra, más preferiblemente esta fibra se hilta por fusión, e incluso más preferiblemente también

es elástica, es decir, una fibra elástica hilada por fusión.

Un procedimiento preferido (12) para preparar la composición de poliuretano termoplástico reticulado según la realización (10) o (11), que comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

- 5 la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; y opcionalmente, una sustancia complementaria.

10 Otro procedimiento preferido (13) para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado según la realización (10) o (11) es el procedimiento (12), en el que el PMDI, y/o el plastificante se añade al poliuretano termoplástico, el prepolímero de isocianato y/o una mezcla del prepolímero de isocianato y el poliuretano termoplástico.

15 Otro procedimiento preferido (14) para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado según la realización (10) o (11) es el procedimiento (12) o (13), en el que el PMDI y/o el plastificante se mezcla con los materiales de partida del prepolímero de isocianato, o si el plastificante está presente en dicha composición, el prepolímero de isocianato se mezcla primero con el plastificante, y después con el PMDI. Los materiales de partida se usan para definir todos los materiales que se usan para producir el prepolímero.

Otro procedimiento preferido (15) para preparar un poliuretano termoplástico reticulado según la realización (10) o (11), incluye las siguientes etapas:

- (1) fundir un poliuretano termoplástico en una extrusora a una temperatura de 180°C a 220°C;
- 20 (2) añadir la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las realizaciones (1) a (7) al poliuretano termoplástico fundido y mezclar la mezcla resultante para formar una masa fundida; y
- (3) extruir la masa fundida a través de una tobera para hilar calentada a de 190°C a 230°C para obtener una fibra elástica hilada por fusión.

Otro procedimiento preferido (16) para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado según las realizaciones (10) o (11) es el procedimiento (15), que incluye además las siguientes etapas posteriores:

- 25 (4) pulverizar aceite de acabado sobre la fibra, el aceite es preferiblemente aceite mineral y/o aceite de silicona;
- (5) enrollar la fibra a través de un rodillo a una velocidad de línea en m/min de 100 a 1000 m/min; y
- (6) almacenar las fibras durante al menos 15 h a 80°C.

30 Otra parte de la invención es el uso de PMDI tal como se define en esta descripción y/o un plastificante tal como se define en esta descripción en la preparación de una composición de prepolímero de isocianato tal como se define en esta descripción o una composición de poliuretano termoplástico reticulado tal como se define en esta descripción.

Composición de poliuretano termoplástico

En la presente invención, el poliuretano termoplástico comprende los siguientes componentes:

- (a) uno o más diisocianatos orgánicos,
- (b) uno o más compuestos reactivos frente a isocianato,
- 35 (c) uno o más agentes de extensión de cadena, preferiblemente que tienen un peso molecular de desde 60 g/mol hasta 499 g/mol, y
- (d) opcionalmente al menos un catalizador, y/o
- (e) opcionalmente al menos un agente auxiliar, y/o
- (f) opcionalmente al menos un aditivo.

La composición de poliuretano termoplástico tiene un peso molecular promedio en número entre $8 \cdot 10^4$ g/mol y $1,8 \cdot 10^5$ g/mol, más preferiblemente de $1,0 \cdot 10^5$ g/mol a $1,5 \cdot 10^5$ g/mol.

Los componentes (a), (b), (c) y componentes (d), (e) y (f) opcionales usados en la invención se describen a modo de ejemplo a continuación.

5 Isocianato

Los diisocianatos orgánicos (a) adecuados y preferidos son isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos habituales. Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen pero no se limitan a diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de heptametileno y/o diisocianato de octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de butilenos, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HMDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de 1-metilciclohexano, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato de naftileno (NDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, 3,3'-diisocianato de dimetildifenilo, 1,2-diisocianato de difeniletano, diisocianato de fenileno, y cualquier combinación de los mismos. El diisocianato es o bien un único diisocianato o bien una mezcla de diisocianatos.

El 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), y 4,4'-, 2,4'-y/o 2,2'-diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI) son cada uno realizaciones preferidas. Se prefieren particularmente el 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

En una realización particularmente preferida, el diisocianato orgánico (a) es una mezcla de isocianatos que comprende al menos el 90% en peso, más preferiblemente al menos el 95% en peso, de manera adicionalmente preferible al menos el 98% en peso de 4,4'-diisocianatos de difenilmetano (4,4'-MDI), y lo restante son otros diisocianatos, preferiblemente 2,2'- y/o 2,4'-diisocianato de difenilmetano.

Poliol

Los compuestos (b) que son reactivos frente a isocianato son preferiblemente alcoholes polihidroxilados, poliésteroles (es decir, poliéster polioles), poliéteroles (es decir, poliéter polioles), y/o policarbonato dioles, para los cuales también se usa habitualmente el término colectivo "polioles". Los pesos moleculares promedios en número (Mn) de estos polioles son de desde 0,5 kg/mol hasta 8 kg/mol, preferiblemente desde 0,6 kg/mol hasta 5 kg/mol, muy preferiblemente desde 0,8 kg/mol hasta 3 kg/mol, en particular desde 1 kg/mol hasta 2 kg/mol.

Preferiblemente, estos polioles además tienen solo grupos hidroxilo primarios. Los polioles son de manera particularmente preferible polioles terminados en hidroxilo lineales. Debido al propio método de producción, estos polioles a menudo comprenden pequeñas cantidades de compuestos no lineales. Por tanto, frecuentemente también se denominan "polioles esencialmente lineales".

El poliol es o bien un único poliol o bien una mezcla de polioles. En otra realización preferida, el poliol es una mezcla de dos o más polioles. En una realización preferida, es una mezcla de poliéster polioles y otros polioles tales como poliéter polioles, poliéter polioles y/o policarbonato dioles como compuestos (b). Se prefieren más los poliéster polioles, y una mezcla de uno o más poliéter polioles.

En el caso de una mezcla de polioles, se usa al menos un poliéster poliol en una cantidad de más del 40% en peso, preferiblemente más del 60% en peso, más preferiblemente más del 80% en peso, y lo más preferiblemente más del 90% en peso, basándose en el peso total de la mezcla.

Los poliéter dioles, poliéster dioles y policarbonato dioles en la invención son los conocidos y usados habitualmente en la preparación de TPU.

Los poliéster dioles pueden ser a base de ácidos dicarboxílicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, que se conocen generalmente para la preparación de poliéster dioles y alcoholes polihidroxilados.

Los ejemplos preferidos de alcoholes polihidroxilados son alcanodiolos que tienen de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6, átomos de carbono, por ejemplo etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, y éteres de dialquilen glicol tales como dietilenglicol y dipropilenglicol. Otros ejemplos de alcoholes polihidroxilados son 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol y trimetilolpropano. Dependiendo de las propiedades deseadas, los alcoholes polihidroxilados pueden usarse o bien solos o, si procede, en mezclas que contienen los mismos. Para mantener la

temperatura de transición vítrea T_g del polioliol muy baja, puede ser ventajoso usar un poliéster diol a base de dioles ramificados, de manera particularmente preferible a base de 3-metil-1,5-pentanodiol y 2-metil-1,3-propanodiol. El poliéster diol es de manera particularmente preferible a base de al menos dos dioles diferentes, es decir, poliéster dioles que se preparan mediante la condensación de ácidos dicarboxílicos con una mezcla de al menos dos dioles diferentes. En caso de una mezcla de dioles de los que al menos uno es un diol ramificado, por ejemplo 2-metil-1,3-propanodiol, la cantidad de dioles ramificados es más del 40% en peso, preferiblemente más del 70% en peso, más preferiblemente más del 90% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de dioles.

Los ácidos dicarboxílicos preferidos son, por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y preferiblemente ácido adípico y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse individualmente o como mezclas, por ejemplo en forma de mezcla de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico. Asimismo, pueden usarse las mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos. Para preparar los poliésteroles, puede ser ventajoso usar los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes tales como ésteres dicarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alcohol, anhídridos dicarboxílicos o cloruros de ácido dicarboxílico en lugar de los ácidos dicarboxílicos. El poliéster diol es de manera particularmente preferible a base de ácido adípico. En aún otra realización, se prefieren poliéster polioles a base de ϵ -caprolactona.

Los poliéster polioles preferidos tienen un peso molecular promedio en número (M_n) que oscila entre 0,5 y 3 kg/mol, preferiblemente entre 0,8 kg/mol y 2,5 kg/mol, más preferiblemente entre 1 kg/mol y 2 kg/mol, y en particular es 1 kg/mol.

Los poliéster polioles adecuados pueden prepararse haciendo reaccionar uno o más óxidos de alquileo que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo con una molécula de material de partida que contiene dos átomos de hidrógeno activos. Los óxidos de alquileo típicos son óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epiclorohidrina, y óxido de 1,2- y 2,3-butileno. Preferiblemente, se utilizan óxido de etileno y mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alterna en sucesión o como mezclas. Las moléculas de material de partida típicas son, por ejemplo agua, aminoalcoholes tales como N-alquildietanolaminas, y dioles, preferiblemente tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. También es posible usar mezclas de moléculas de material de partida. Los poliéster polioles preferidos incluyen productos de polimerización de tetrahidrofurano que contienen grupos hidroxilo.

Preferiblemente, se usan politetrahidrofurano que contiene grupos hidroxilo, y copoliéster polioles del óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno en los que más del 50 por ciento de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios, preferiblemente desde el 60 hasta el 80 por ciento, y en los que al menos parte del óxido de etileno es un bloque en posición terminal.

El poliéster polioliol más preferido es politetrahidrofurano que contiene grupos hidroxilo que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de desde 0,6 kg/mol hasta 3 kg/mol, preferiblemente desde 0,8 kg/mol hasta 2,5 kg/mol, más preferiblemente desde 1 kg/mol hasta 2 kg/mol.

Dicho polioliol preferido es una mezcla de al menos un poliéster polioliol y al menos un poliéster polioliol.

Los ejemplos de poliéster polioles incluyen pero no se limitan a aquellos a base de materiales de partida generalmente conocidos y óxidos de alquileo habituales.

Los polioles según la invención pueden o bien reaccionar con isocianatos para producir prepolímero de isocianato o bien reaccionar con prepolímeros de isocianato para producir TPU.

Los polioles preferidos usados para que reaccionen con isocianatos para producir prepolímero de isocianato tienen una funcionalidad promedio mayor de 2, preferiblemente de entre 2,1 y 3, más preferiblemente entre 2,1 y 2,7, y lo más preferiblemente entre 2,2 y 2,5. Además, los polioles adecuados usados para que reaccionen con prepolímeros de isocianato para producir TPU tienen preferiblemente una funcionalidad promedio de desde 1,8 hasta 2,3, preferiblemente desde 1,9 hasta 2,2, en particular 2. El término "funcionalidad" significa el número de grupos que reacciona con isocianato en condiciones de polimerización.

Agente de extensión de cadena

Como agentes de extensión de cadena (c), es posible usar compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos generalmente conocidos que tienen un peso molecular de desde 60 g/mol hasta 499 g/mol, preferiblemente desde 60 g/mol hasta 400 g/mol, más preferiblemente compuestos bifuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono en el radical alquileo, en particular 1,2-etilendiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, y/o dialquilen-, triaquilen-, tetraaquilen-, pentaquilen-, hexaquilen-, heptaquilen-, octaquilen-, nonaquilen- y/o decaquilen-glicoles que tienen de 2 a 8 átomos de

carbono en el resto alquileo, preferiblemente los oligopropilenglicoles y/o polipropilenglicoles correspondientes. En realizaciones preferidas, se usan mezclas de los agentes de extensión de cadena. Se le da preferencia a 1,4-butanodiol, 1,2-etilendiol, 1,6-hexanodiol o una combinación de los mismos como agente de extensión de cadena.

- 5 En una realización preferida, se usa agente de extensión de cadena (c) en una cantidad de desde el 2% hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 5% hasta el 15% en peso, basándose en el peso total de los componentes (a), (b) y (c).

El agente de extensión de cadena es o bien un único agente de extensión de cadena o bien una mezcla de agentes de extensión de cadena.

Catalizador

- 10 Los catalizadores (d) adecuados, que, en particular, aceleran la reacción entre grupos NCO de los diisocianatos orgánicos (a) y los polioles (b) y el componente (c) son aminas terciarias que se conocen y son habituales en la técnica anterior, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, 2-(dimetilaminoetoxi)etanol, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclo[2,2,2]octano y similares, y también, en particular, compuestos de metal orgánicos tales como ésteres titánicos, ésteres carboxílicos de bismuto, ésteres de zinc, compuestos de hierro tales como acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o sales de dialquilestano de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo diacetato de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano o similar. En sales de bismuto, el estado de oxidación del bismuto es preferiblemente de 2 ó 3, más preferiblemente 3.
- 15

- 20 Los ácidos carboxílicos preferidos de ésteres carboxílicos de bismuto tienen de 6 a 14 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos de sales de bismuto son neodecanoato de bismuto(III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto.

Los catalizadores, si se usan, se usan habitualmente en cantidades de desde 0,0001 hasta 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de polioles (b). Se le da preferencia a catalizadores de estaño, en particular dioctoato de estaño.

- 25 Aparte de catalizadores (d), puede añadirse agentes auxiliares (e) y/o aditivos (f) habituales, si se desea, además de componentes (a) a (c).

- 30 Como agentes auxiliares (e), puede mencionarse a modo de ejemplo preferido las sustancias tensioactivas, agentes retardantes de la llama, agentes de nucleación, ceras lubricantes, colorantes, pigmentos, y estabilizadores, por ejemplo frente a oxidación, hidrólisis, luz, calor o decoloración, y como aditivos (f), puede mencionarse a modo de ejemplo preferido las cargas inorgánicas y/u orgánicas y los materiales de refuerzo. Como inhibidores de hidrólisis, se da preferencia a carbodiimidas alifáticas o aromáticas oligoméricas y/o poliméricas. Para estabilizar el TPU de la invención frente al envejecimiento, se añaden estabilizadores al TPU en realizaciones preferidas. Para los fines de la presente invención, los estabilizadores son aditivos que protegen un plástico o una mezcla plástica frente a influencias medioambientales dañinas.

El catalizador es o bien un único catalizador o bien una mezcla de catalizadores.

- 35 Si el TPU de la invención se expone a daño termooxidativo durante el uso, en realizaciones preferidas se añaden antioxidantes. Se da preferencia a antioxidantes fenólicos. Los antioxidantes fenólicos tales como Irganox® 1010 de BASF se dan en Plastics Additive Handbook, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Múnich, 2001, páginas 98-107, página 116 y página 121. Se da preferencia a antioxidantes fenólicos cuyo peso molecular promedio en número está entre $0,6 \times 10^3$ g/mol y 2×10^3 g/mol.

- 40 Un ejemplo del antioxidante fenólico que se usa preferiblemente es una mezcla 1:1 de tetrakis(3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrito y 3,3'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-N,N'-hexametilendipropionamida (Irganox® 1125, de BASF).

- 45 Los antioxidantes fenólicos se usan preferiblemente en concentraciones de desde el 0,1% hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 2% en peso, en particular desde el 0,5% hasta el 1,5% en peso, basándose en el peso total del TPU.

- Los TPU que se exponen a luz UV se estabilizan preferiblemente de manera adicional con un absorbente de UV. Los absorbentes de UV se conocen generalmente como moléculas que absorben luz UV altamente energética y disipan energía. Los absorbentes de UV habituales que se emplean en la industria pertenecen, por ejemplo, al grupo de ésteres cinámicos, acrilatos de difenilciano, formamidinas, malonatos de bencilideno, diarilbutadienos, triazinas y benzotriazoles. Los ejemplos de absorbentes de UV comerciales pueden encontrarse en Plastics Additive Handbook, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001, páginas 116-122.
- 50

En una realización preferida, los absorbentes de UV tienen un peso molecular promedio en número de más de $0,3 \times 10^3$ g/mol, en particular más de $0,39 \times 10^3$ g/mol. Además, los absorbentes de UV que se usan preferiblemente tienen un peso molecular de no más de 5×10^3 g/mol, de manera particularmente preferible no más de 2×10^3 g/mol.

5 Los absorbentes de UV particularmente útiles son benzotriazoles. Los ejemplos de benzotriazoles particularmente adecuados son Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571 y Tinuvin® 384 de BASF SE y también Eversorb® 82 de Everlight Chemical. Los absorbentes de UV se añaden preferiblemente en cantidades de desde el 0,015% en peso hasta el 5% en peso, basándose en el peso total del TPU, preferiblemente desde el 0,15% en peso hasta el 2,0% en peso, en particular desde el 0,25% en peso hasta el 0,5% en peso, basándose en el peso total del TPU.

10 Los estabilizadores frente a UV a base de un antioxidante y absorbentes de UV descritos anteriormente a veces no son suficiente para asegurar una buena estabilidad de TPU frente a la influencia dañina de rayos UV en algunas aplicaciones. En este caso, puede añadirse un estabilizador frente a la luz de aminas impedidas (HALS) además del antioxidante y el absorbente de UV al TPU. La actividad de compuestos de HALS se basa en su capacidad de formar radicales nitroxilo que intervienen en mecanismos de oxidación de polímeros. Los HALS son estabilizadores frente a UV altamente eficaces para la mayoría de los polímeros.

15 Los compuestos de HALS se conocen generalmente y están disponibles comercialmente. Los ejemplos de HALS disponibles comercialmente pueden encontrarse en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, Hanser Publishers, Múnich, 2001, páginas 123-136. Por "estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas", se da preferencia a los estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas que tienen un peso molecular promedio en número de más de 0,5 kg/mol. Además, el peso molecular de compuestos de HALS preferidos no debería ser de
20 más de 10 kg/mol, de manera particularmente preferible no más de 5 kg/mol.

Los "estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas" particularmente preferidos son bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)sebacato (Tinuvin® 765, BASF SE) y el producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622). Se le da una preferencia muy particular al producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622), cuando el
25 contenido de titanio del producto es < 150 ppm, preferiblemente < 50 ppm, en particular < 10 ppm. Los compuestos de HALS se usan preferiblemente en una concentración de desde el 0,01 hasta el 5% en peso, de manera particularmente preferible desde el 0,1 hasta el 1% en peso, en particular desde el 0,15 hasta el 0,3% en peso, basándose en el peso total del TPU.

30 Un estabilizador frente a UV particularmente preferido comprende una mezcla de un estabilizador fenólico, un benzotriazol y un compuesto de HALS en las cantidades preferidas descritas anteriormente.

Los detalles adicionales en cuanto a los agentes auxiliares y aditivos mencionados anteriormente puede encontrarse en la bibliografía especializada, por ejemplo en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001.

35 Aparte de los componentes mencionados a), b), y c) y, si apropiado, los componentes d) y e), también es posible usar reguladores de cadena, que tienen habitualmente un peso molecular promedio en número de 31 g/mol a 3 kg/mol. Estos reguladores de cadena son compuestos que tienen solo un grupo funcional reactivo frente a isocianato, tales como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Los reguladores de cadena de este tipo permiten que se ajuste una reología precisa, particularmente en el caso de los TPU. Los reguladores de cadena pueden usarse generalmente en una cantidad de
40 0 a 5, preferiblemente de 0,1 a 1, parte(s) en peso, basándose en 100 partes en peso de componente b), y en términos de definición se incluyen en el componente (c).

Para ajustar la dureza del TPU, el componente (b) que es reactivo frente a isocianatos y los agentes de extensión de cadena (c) pueden variarse dentro de un intervalo de razones molares relativamente amplio. Se han encontrado que son útiles las razones molares de componente (b) con respecto al total de agentes de extensión de cadena (c) que
45 van a usarse de desde 10:1 hasta 1:10, en particular desde 1:1 hasta 1:4, aumentando la dureza del TPU con el aumento del contenido de (c).

Los poliuretanos termoplásticos usados como base para los productos finales, también denominados composición de poliuretano termoplástico, también denominados poliuretanos reticulados, preferiblemente tienen una dureza Shore A de generalmente menos de 98 Shore A según la norma DIN 53505, más preferido desde 45 Shore A hasta 95 Shore A, incluso más preferido desde 60 Shore A hasta 90 Shore A, y lo más preferido desde 75 Shore A hasta 90 Shore A.

Preferiblemente, la composición de poliuretano termoplástico de la presente invención tiene una densidad en un intervalo de desde $1,0 \text{ g/cm}^3$ hasta $1,3 \text{ g/cm}^3$. La resistencia a la tracción de la composición de TPU según la norma DIN 53504 es de más de 10 MPa, preferiblemente más de 15 MPa, de manera particularmente preferible más de 20

MPa. La composición de TPU de la invención tiene una pérdida por abrasión según la norma DIN 53516 de generalmente menos de 150 mm³, preferiblemente menos de 100 mm³.

En general, los poliuretanos termoplásticos se preparan haciendo reaccionar (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, que tienen habitualmente un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 0,5 kg/mol hasta 10 kg/mol, preferiblemente desde 0,5 kg/mol hasta 5 kg/mol, de manera particularmente preferible desde 0,8 kg/mol hasta 3 kg/mol, y (c) agentes de extensión de cadena que tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 0,05 kg/mol hasta 0,499 kg/mol, si procede, en presencia de (d) catalizadores y/o (e) aditivos convencionales.

El poliuretano termoplástico puede producirse mediante dos tipos diferentes de procedimientos, concretamente procedimientos de "una etapa" y procedimiento de "dos etapas".

En un procedimiento de una etapa, las materias primas de la composición de poliuretano termoplástico se mezclan entre sí mediante procedimientos conocidos en la técnica o bien de manera continua o bien semicontinua. El procedimiento de una etapa para preparar la composición de TPU de la invención comprende hacer reaccionar el componente (a) con el componente (b) y el componente (c) y opcionalmente el componente (d) y/u opcionalmente el componente (e) y/u opcionalmente el componente (f). Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de desde 70°C hasta 280°C, más preferiblemente desde 80°C hasta 250°C, e incluso más preferiblemente desde 80°C hasta 220°C.

En el procedimiento de dos etapas, la composición de poliuretano termoplástico se produce produciendo en primer lugar prepolímeros de NCO, a base de (a) isocianatos y (b) uno o más compuestos reactivos frente a isocianato, que son preferiblemente (c) uno o más agentes de extensión de cadena que tienen un peso molecular de desde 60 g/mol hasta 499 g/mol. Los prepolímeros de NCO se refieren a productos intermedios de la reacción de poliadición de isocianato con un excedente de grupos NCO. Estos prepolímeros tienen preferiblemente un contenido de NCO de desde el 8% hasta el 27% en peso basándose en el peso del prepolímero. En la segunda etapa, los prepolímeros de NCO reaccionarán entonces con (b) uno o más compuestos reactivos frente a isocianato también denominados polioli, si procede, en presencia de (d) catalizadores y/o (e) aditivos convencionales.

El poliuretano termoplástico producido de un modo tal como se explica de manera resumida anteriormente es termoplástico, lo que significa que las moléculas prácticamente no están reticuladas. Por tanto, el poliuretano termoplástico puede fundirse. Este poliuretano termoplástico se produce normalmente en forma de gránulos, aglomerados o similar. Calentar este poliuretano termoplástico y conformarlo derivará en el producto final.

La reacción que prepara la composición de TPU de la invención puede llevarse a cabo a índices habituales, preferiblemente a un índice de desde 0,6 hasta 1,2, más preferiblemente a un índice de desde 0,8 hasta 1,1. El índice se define por la razón molar de los grupos isocianato totales del componente (a) usado en la reacción con respecto a los grupos que son reactivos frente a isocianatos, es decir, los hidrógenos activos, de los componentes (b) y (c). A un índice de 1,0, existe un átomo de hidrógeno activo, es decir, una función que es reactiva frente a isocianatos, de los componentes (b) y (c) por grupo isocianato de componente (a). A índices superiores a 1,0, están presentes más grupos isocianato que grupos OH.

Prepolímero de isocianato

Para el fin de la presente invención, prepolímero de isocianato se refiere al producto de reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos que son reactivos frente a isocianatos y tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de desde 0,5 kg/mol hasta 10 kg/mol, preferiblemente desde 1 kg/mol hasta 5 kg/mol. Los prepolímeros de isocianato son productos intermedios de la reacción de poliadición de isocianato. En una realización preferida, el prepolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg por debajo de -15°C y una temperatura de fusión por debajo de 70°C medidas por medios de DSC según la norma DIN EN ISO 11357-1.

Los prepolímeros adecuados pueden tener preferiblemente un contenido de NCO de desde 4 hasta 27 partes en peso basándose en el peso del prepolímero. Puede usarse un prepolímero adecuado según la invención en forma de único prepolímero o mezcla de prepolímeros. En una realización de la invención, se usan mezclas de prepolímeros.

El prepolímero de isocianato más preferido es el producto de reacción entre 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) y un poliéster polioli a base de ácido adipico, 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano, siendo la razón molar de dichos poliéster polioles con respecto a dichos diisocianatos de 1:1 a 1:5, preferiblemente de 1:1,2 a 1:3, más preferiblemente de 1:1,5 a 1:2,5, tal como 1:2.

En una realización preferida, la razón de 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano debería provocar que el poliéster polioli tuviese una funcionalidad promedio de > 2, preferiblemente de entre 2,1 y 3, más preferiblemente entre 2,1 y

2,7, lo más preferiblemente entre 2,2 y 2,5.

En la presente invención, el prepolímero de isocianato tiene una funcionalidad isocianato promedio (F_n) de más de 2, preferiblemente de entre 2,1 y 3, más preferiblemente entre 2,1 y 2,7, más preferiblemente entre 2,2 y 2,5, y lo más preferiblemente entre 2,3 y 2,5. En una realización preferida, con el fin de lograr una funcionalidad isocianato de este tipo, en la que el M_n de los poliéster polioles es de 1 kg/mol, la razón molar de 2-metil-1,3-propanodiol/trimetilolpropano puede oscilar entre 53,5/1 y 4,5/1 (F_n = de 2,1 a 3), entre 53,5/1 y 6,8/1 (F_n = de 2,1 a 2,7) o entre 26,3/1 y 9,9/1 (F_n = de 2,2 a 2,5).

Plastificante

Los plastificantes actúan estando embebidos entre las cadenas de polímeros, separándolas (incrementando el "volumen libre"), y por tanto disminuyendo significativamente la temperatura de transición vítrea del plástico y haciéndolo más blando. El plastificante facilita una flexibilidad y durabilidad mejoradas al poliuretano termoplástico reticulado resultante.

Los plastificantes usados en esta invención son ácidos policarboxílicos C_{3-15} , preferiblemente C_{3-10} , y sus ésteres con, alcoholes alifáticos, benzoatos, aceites vegetales epoxidados, sulfonamidas, organofosfatos, glicoles y sus derivados, y poliéteres, C_{2-30} lineales o ramificados.

Los plastificantes preferidos son ácido sebácico, sebacatos, ácido adípico, adipatos, ácido glutárico, glutaratos, ácido ftálico, ftalatos (por ejemplo con alcoholes C_8), ácido azelaico, azelatos, ácido maleico, maleato, ácido cítrico y sus derivados, véase por ejemplo el documento WO 2010/125009, incorporado en el presente documento por referencia. Los plastificantes puede usarse en combinación o individualmente.

Una clase específica de plastificantes preferidos es plastificantes a base de ftalato, tales como ésteres de ftalato de alcoholes C_8 , que son ventajosos para la resistencia frente a agua y aceites. Algunos plastificantes de ftalato preferidos son ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP), usado preferiblemente en materiales de construcción y productos sanitarios, ftalato de diisononilo (DINP), usado preferiblemente en mangueras para jardines, zapatos, juguetes, y materiales de construcción, ftalato de di-n-butilo (DnBP, DBP), ftalato de butil-bencilo (BBzP), usado preferiblemente para cintas transportadoras de alimentos, cuero artificial, y espumas, ftalato de diisodecilo (DIDP), usado preferiblemente para el aislamiento de alambres y cables, revestimiento inferior de coches, zapatos, moquetas, lonas de piscina, ftalato de di-n-octilo (DOP o DnOP), usado preferiblemente en materiales de pavimento, moquetas, tapas de cuaderno, y explosivos detonantes, ftalato de diisooctilo (DIOP), ftalato de dietilo (DEP), y ftalato de diisobutilo (DIBP), ftalato de di-n-hexilo, usado preferiblemente en materiales de pavimento, mangos de herramientas, y partes de automóviles.

Otra clase preferida de plastificantes se selecciona del grupo de adipatos, sebacatos y maleatos, tales como adipato de bis(2-etilhexilo) (DEHA), adipato de dimetilo (DMAD), adipato de monometilo (MMAD), adipato de dioctilo (DOA), sebacato de dibutilo (DBS), maleato de dibutilo (DBM), y maleato de diisobutilo (DIBM). Se prefieren plastificantes a base de adipato, usados preferiblemente para una aplicación a baja temperatura y alta resistencia a luz ultravioleta.

Otros plastificantes preferidos se seleccionan del grupo de benzoatos, aceites vegetales epoxidados, sulfonamidas, N-etiltoluenosulfonamida (o/p ETSA), isómeros orto y para, N-(2-hidroxipropil)bencenosulfonamida (HP BSA), N-(n-butil)bencenosulfonamida (BBSA-NBBS), organofosfatos, preferiblemente seleccionados de fosfato de tricresilo (TCP), fosfato de tributilo (TBP), glicoles y sus derivados, poliéteres, tales como dihexanoato de trietilenglicol (3G6, 3GH), diheptanoato de tetraetilenglicol (4G7).

Otro grupo de plastificantes preferidos son plastificantes biodegradables, seleccionados preferiblemente de monoglicéridos acetilados, preferiblemente para el uso como aditivos alimenticios, citratos de alquilo, también usado preferiblemente en envolturas para alimentos, productos médicos, cosméticos y juguetes para niños, citrato de trietilo (TEC), citrato de acetiltriethyl (ATEC), citrato de tributilo (TBC), citrato de acetiltributilo (ATBC), especialmente compatible con PVC y copolímeros de cloruro de vinilo, citrato de trioctilo (TOC), usado preferiblemente para chicles y medicamentos de liberación controlada, citrato de acetiltriocetilo (ATOC), usado preferiblemente para tinta de impresión, citrato de trihexilo (THC), usado preferiblemente para medicamentos de liberación controlada, citrato de acetiltriheptilo (ATHC), citrato de butiriltriheptilo, también denominado BTHC, citrato de trihexil-o-butililo, citrato de trimetilo (TMC), éster fenílico del ácido alquilsulfónico (ASE).

Más grupos preferidos de plastificantes usados en combinación con poliuretano termoplástico y prepolímeros según la invención se seleccionan del grupo de ésteres ftálicos, ésteres del ácido cítrico, ésteres del ácido adípico y ésteres del ácido ciclohexanodicarboxílico.

El grupo de plastificantes más preferido es ácido ciclohexanodicarboxílico y sus ésteres, además se prefieren ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, incluso se prefieren adicionalmente ésteres de alquilo teniendo cada

estructura de alquilo entre 3 y 30 átomos de carbono, el plastificante más preferido en combinación con un poliuretano termoplástico y un prepolímero de isocianato según esta invención es éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (de BASF con la marca comercial: DINCH®).

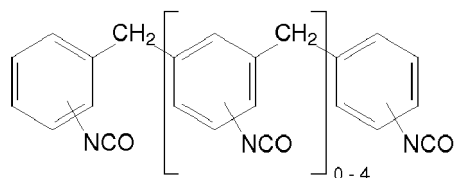
En una realización preferida, el plastificante tiene un punto de ebullición a $1,013 \times 10^5$ Pa de al menos 10°C, más preferido 20°C, y lo preferido al menos 50°C, por encima de la temperatura de fusión del poliuretano termoplástico. El punto de ebullición del plastificante se mide según la norma ASTM D1078-11 a presión de vacío y se corrige hasta el punto de ebullición a $1,013 \times 10^5$ Pa mediante nomograma de presión. El término "punto de fusión" en esta memoria descriptiva significa el máximo del pico de fusión de una curva de calentamiento medido usando un dispositivo de DSC disponible comercialmente (por ejemplo DSC 7 de Perkin-Elmer) según la norma DIN EN ISO 11357-1 a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. La temperatura de vaporización del plastificante es de más de 200°C, más preferida de más de 220°C, incluso más preferida de más de 250°C y lo más preferida por encima de 300°C a $1,013 \times 10^5$ Pa según la norma ASTM D1078-11. Se prefiere que el contenido de agua del plastificante esté por debajo del 0,1% en peso, más preferido por debajo del 0,05% en peso y lo más preferido por debajo del 0,02% en peso. El contenido de agua se determina según la norma ASTM E1064. El plastificante tiene un índice de acidez de menos de 0,1 mgKOH/g medido según la norma ASTM D-1045.

En una realización preferida, el plastificante se mezcla con los materiales de partida del prepolímero de isocianato, de modo que se incluye en el último.

En una realización preferida, la composición de prepolímero según la invención comprende del 1% en peso al 50% en peso del plastificante tal como se explica de manera resumida anteriormente, más preferido del 2% en peso al 20% en peso e incluso más preferido del 4% en peso al 10% en peso, y lo más preferido de aproximadamente el 5% en peso, además se prefiere que el plastificante sea éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (de BASF con la marca comercial: DINCH®).

PMDI

El PMDI, que se ha conocido como un isocianato importante para producir poliuretano, es un poliisocianato de polimetileno-polifenilo tal como se muestra a continuación, más preferiblemente el PMDI es una mezcla de compuestos que tienen una fórmula tal como se muestra a continuación:



El PMDI adecuado para la invención puede estar en forma de homopolímero, copolímero o la mezcla de los mismos. Sin limitación, el PMDI adecuado según la invención tendría una funcionalidad de aproximadamente 2 a 6, preferiblemente de aproximadamente 2 a 4, más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a 3. Los ejemplos de PMDI para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, aquellos disponibles comercialmente de BASF SE con la marca comercial Lupranate®, tal como Lupranate® M20S y M20R.

En una realización preferida, la composición de prepolímero de isocianato comprende del 1% en peso al 56% en peso del PMDI, más preferido del 10% en peso al 50% en peso e incluso más preferido del 25% en peso al 50% en peso.

Sustancia complementaria

Para el fin de la presente invención, la sustancia complementaria se refiere a cualquier sustancia que se añadirá al sistema de reacción de dicho poliuretano termoplástico, dicho prepolímero de isocianato y dicho plastificante, pero no incluye el dicho poliuretano termoplástico, dicho prepolímero de isocianato y dicho plastificante. Tales sustancias incluyen con frecuencia los agentes auxiliares y aditivos usados habitualmente en esta técnica, tal como se muestra en el apartado anterior con el subtítulo "poliuretano termoplástico".

Etapas de procesamiento en la preparación del poliuretano termoplástico reticulado

El poliuretano termoplástico reticulado se prepara haciendo reaccionar los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico; y

la composición de prepolímero de isocianato según la invención.

En una realización específica, el procedimiento para preparar un poliuretano termoplástico reticulado de la invención comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

5 la composición de prepolímero de isocianato según la invención; y

una sustancia complementaria.

En una realización preferida, el poliuretano termoplástico reticulado se forma a partir de

1) un poliuretano termoplástico a base de:

4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4'-MDI),

10 1,4-butanodiol (como agente de extensión de cadena), y

una mezcla de al menos un poliéster polioliol y al menos un poliéter polioliol, que comprende preferiblemente un poliéster polioliol a base de ácido adípico y etilenglicol, y/o 1,4'-butanodiol, y/o 2-metil-1,3-propanodiol; incluso más preferiblemente, el poliéster polioliol comprende 2-metil-1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol y un poliéter polioliol comprende politetrahidrofurano (PTHF), en el que el poliéster polioliol se usa en una cantidad de más del 40% en peso, preferiblemente más del 60% en peso, más preferiblemente más del 80% en peso, y lo más preferiblemente más del 90% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de polioliol; y

2) una composición de prepolímero de isocianato, que comprende:

un prepolímero de isocianato compuesto por 4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4'-MDI) y un polioliol, más preferido un poliéster polioliol, incluso más preferiblemente un poliéster polioliol a base de ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano;

PMDI, por ejemplo Lupranate® M20S o M20R disponible comercialmente de BASF SE; y opcionalmente, un plastificante, preferiblemente éster diisobutírico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (de BASF con la marca comercial: DINCH®).

En la presente invención, la composición de prepolímero de isocianato tiene preferiblemente una funcionalidad isocianato de más de 2, preferiblemente en el intervalo de desde 2,1 hasta 3, más preferiblemente entre 2,1 y 2,7, lo más preferiblemente entre 2,2 y 2,5.

En otra realización preferida, el producto de reacción del poliuretano termoplástico y la composición de prepolímero de isocianato tiene una temperatura de fusión de Kofler a $1,013 \times 10^5$ Pa de más de 180°C, más preferiblemente más de 220°C y lo más preferiblemente más de 250°C. La temperatura de fusión de Kofler se refiere a la temperatura a la que el producto de reacción cambia de sólido a líquido después de que se depositase sobre la banda de metal caliente del banco de Kofler durante 1 min.

En una realización específica, si el plastificante está presente en dicha composición, el prepolímero de isocianato se mezcla primero con el plastificante, y después con el PMDI para formar una mezcla, y entonces la mezcla se mezcla adicionalmente con el poliuretano termoplástico fundido, y la sustancia complementaria opcional.

En una realización específica, si el plastificante está presente en dicha composición, el prepolímero de isocianato se mezcla primero con el plastificante, y después con PMDI para formar una mezcla, y entonces la mezcla se mezcla adicionalmente con el poliuretano termoplástico fundido, y la sustancia complementaria opcional.

En una realización específica adicional, el procedimiento se lleva a cabo en un aparato de moldeo; por tanto, la reacción entre los componentes y el moldeo proceden simultáneamente. En una realización de este tipo, el producto final es un producto moldeado de poliuretano termoplástico reticulado, tal como una película, fibra, recubrimiento, elemento de amortiguación, sello, fuelle, pavimento para construcción o transporte, cable, clavija de cable, cubierta de cable, laminado, perfil, cinta, rodillo, manguera, cable de tracción, suela de zapato, módulo solar, conexiones de clavija, tapicerías en automóviles o limpiaparabrisas, dándole preferencia a partes de automóviles, fibras, películas, cables, mangueras o zapatos, especialmente fibra elástica hilada por fusión.

Además, puede introducirse un agente de expansión químico y/o físico o un gas en la composición de poliuretano

termoplástico de la invención. Los productos espumados se producen de este modo.

En el caso de un producto de fibra elástica hilada por fusión, el procedimiento puede incluir las siguientes etapas:

(1) fundir un poliuretano termoplástico en una extrusora a una temperatura de 180°C a 220°C;

(2) añadir la composición de prepolímero de isocianato según la invención al poliuretano termoplástico fundido y mezclar la mezcla resultante para formar una masa fundida;

(3) extruir la masa fundida con una tobera para hilar calentada a de 190°C a 230°C para obtener una fibra elástica hilada por fusión.

Opcionalmente, el procedimiento incluye además las siguientes etapas posteriores:

(4) pulverizar aceite de acabado sobre la fibra, y el aceite de acabado puede ser aceite mineral y/o aceite de silicona;

(5) enrollar la fibra a través de un rodillo a una velocidad de línea de 100 a 1000 m/min;

(6) almacenar las fibras durante al menos 15 h a 80°C.

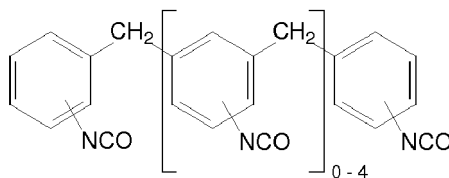
En un procedimiento de este tipo, se calienta la composición de prepolímero de isocianato según la invención y se usa a una temperatura por encima de 20°C para tener una mejor fluidez, la temperatura de la composición de prepolímero de isocianato según la invención debería ser menor de 80°C para evitar reacciones indeseadas, por ejemplo reticulación de alofanato. Por lo que, el factor limitativo es la alta viscosidad del prepolímero de isocianato. Sorprendentemente se ha encontrado ahora que combinando el PMDI y opcionalmente un plastificante con el prepolímero de isocianato para formar una composición tal como se describe anteriormente, la viscosidad de las composiciones de prepolímero de isocianato puede reducirse sustancialmente, y por tanto, pueden obtenerse productos de reacción de poliuretano termoplástico y composiciones de prepolímero de isocianato con propiedades mecánicas mejoradas y mayor resistencia térmica incluso con equipos que no se han diseñado para una aplicación a muy alta presión.

En una realización, el PMDI y/o el plastificante se añade al poliuretano termoplástico, el prepolímero de isocianato y/o una mezcla del prepolímero de isocianato y el poliuretano termoplástico.

En una realización, el poliuretano termoplástico y/o el prepolímero de isocianato se mezcla con el PMDI y/o el plastificante.

De manera más preferida, el PMDI y/o el plastificante se añade a los prepolímeros de isocianato.

Preferiblemente, el plastificante es éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (de BASF con la marca comercial: DINCH®); el PMDI tiene una estructura química tal como se muestra a continuación:



extrusora o máquina de moldeo por inyección para fundir el poliuretano termoplástico. Las temperaturas se ajustan preferiblemente a desde 160°C hasta 280°C, más preferiblemente desde 180°C hasta 250°C, e incluso más preferiblemente desde 180°C hasta 220°C. Los prepolímeros de isocianato se precientan preferiblemente hasta una temperatura de desde 40°C hasta 90°C, más preferida de desde 50°C hasta 80°C, y entonces se añade a la extrusora o máquina de moldeo por inyección para mezclarse con el poliuretano termoplástico fundido. Ha de apreciarse que el PMDI y/o el plastificante se introduce de cualquier modo descrito anteriormente.

Los siguientes ejemplos se pretende que ilustren la invención sin limitación.

Ejemplo 1

Preparación de un poliéster polioli con una funcionalidad promedio de 2,2 y un peso molecular promedio en número de 1 kg/mol.

Se agitaron 657,8 g (4,51 mol) de ácido adípico, 477,5 g (5,31 mol) de 2-metil-1,3-propanodiol y 26,8 g (0,2 mol) de trimetilolpropano a 225°C-230°C en un matraz de tres bocas de 2 litros equipado con un agitador mecánico, un termómetro, y una cabeza de destilación. Después de que la velocidad de destilación descendiese significativamente y la mezcla se volviese transparente, se continuó la destilación a presión reducida (33 kPa) hasta que se obtuvo un índice de acidez de menos de 0,3 mg de KOH/g detectado según la norma ASTM D-1045.

Los siguientes ejemplos 2-8 son para preparar prepolímeros de isocianato y las composiciones de los mismos.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Se añadieron 2000 g de poliéster diol que tenía una masa molecular promedio en número de 2 kg/mol, obtenido a partir de ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol, con los últimos dos en la razón másica de 1:1 (disponible comercialmente de BASF como Lupraphen® 6610/1), a 500 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano con agitación mecánica y se controló la temperatura de mezcla de reacción entre 50°C - 65°C. Después de que se añadiese todo el poliéster diol, se hizo reaccionar la mezcla de reacción a 70°C durante 3 horas adicionales.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

Se mezclaron 12,1 g de trimetilolpropano con 735,5 g de Lupraphen® 6610/1, entonces, se añadió esta mezcla a 252,4 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano con agitación mecánica y se controló la temperatura de mezcla de reacción entre 50°C y 65°C. Después de añadir todo el polioli, se mantuvo la temperatura de mezcla de reacción a 70°C durante 3 horas adicionales.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Se añadieron 600 g de polioli, producido según el ejemplo 1, a 346 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano con agitación mecánica y se controló la temperatura de mezcla de reacción entre 50°C y 65°C. Después de añadir todo el polioli, se mantuvo la temperatura de mezcla de reacción a 70°C durante 3 horas adicionales.

Ejemplo 5 (ejemplo inventivo)

Se mezclaron 519 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano y 157,7 g de éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, a esta mezcla se le añadieron 905,9 g de polioli, producido según el ejemplo 1, con agitación mecánica. Se controló la temperatura de mezcla de reacción entre 50°C y 65°C. Después de añadir todo el polioli, se mantuvo la temperatura de mezcla de reacción a 70°C durante 3 horas adicionales.

Ejemplo 6 (ejemplo inventivo)

Se mezclaron 500 g de composición de prepolímero de isocianato, producida según el ejemplo 5, con 167 g de PMDI (BASF, Lupranate® M20S) a 60°C.

Ejemplo 7 (ejemplo inventivo)

Se mezclaron 500 g de composición de prepolímero de isocianato, producida según el ejemplo 5, con 250 g de poliisocianato de polimetileno-polifenilo (BASF, Lupranate® M20S) a 60°C.

Ejemplo 8 (ejemplo inventivo)

Se mezclaron 500 g de composición de prepolímero de isocianato, producida según el ejemplo 5, con 500 g de

poliisocianato de polimetileno-polifenilo con una funcionalidad de aproximadamente 2,7 (BASF, Lupranate® M20S) a 60°C.

Tabla 1 Viscosidad de prepolímeros de isocianato/composiciones de prepolímero

Ejemplos	2(C)	3(C)	4(C)	5	6	7	8
viscosidad (Pa*s a 75°C)	5,0	8,5	9,0	5,5	2,0	1,3	0,8

Resulta aparente a partir de la tabla 1 que el plastificante reduce la viscosidad de la composición de prepolímero de isocianato y la viscosidad se reduce adicionalmente mediante PMDI adicional (BASF SE, Lupranate® M20S).

Ejemplos 9-15

En estos ejemplos, se produjo fibra elástica hilada por fusión mediante el siguiente procedimiento:

(1) fundir un poliuretano termoplástico, por ejemplo TPU de BASF tales como Elastollan® 2280A10 de BASF que está compuesto por 4,4'-MDI, 1,4-butanodiol, éter glicol de politetrametileno con un peso molecular en número de 1000 g/mol, y Lupraphen® 6610/1, en una extrusora de un solo husillo a una temperatura de 190°C o tal como se indica;

(2) añadir el prepolímero o composición de prepolímero obtenido/a de los ejemplos 2-8 en el TPU fundido de la etapa (1), y mezclarlos para formar una masa fundida;

(3) extruir la masa fundida a través de una tobera para hilar que se calienta a 200°C o tal como se indica para obtener una fibra elástica hilada por fusión;

(4) pulverizar aceite de acabado sobre la fibra, y el aceite de acabado era aceite de silicona;

(5) enrollar la fibra a través de un rodillo a una velocidad de línea de 500 m/min;

(6) almacenar las fibras durante 15 h a 80°C para una mejor capacidad de comparación.

Ejemplo 9 (ejemplo comparativo)

880 g de Elastollan® 2280A10 con 120 g de prepolímero de isocianato del ejemplo 2, con la temperatura de la tobera para hilar de 200°C.

Ejemplo 10 (ejemplo inventivo)

880 g de Elastollan® 2280A10 con 120 g de prepolímero de isocianato del ejemplo 3, con la temperatura de la tobera para hilar de 210°C.

Ejemplo 11 (ejemplo inventivo)

880 g de Elastollan® 2280A10 con 120 g de prepolímero de isocianato del ejemplo 4, con la temperatura de la tobera para hilar de 209°C.

Ejemplo 12 (ejemplo inventivo)

870 g de Elastollan® 2280A10 con 130 g de prepolímero de isocianato del ejemplo 5, con la temperatura de la tobera para hilar de 205°C.

Ejemplo 13 (ejemplo inventivo)

940 g de Elastollan® 2280A10 con 60 g de composición de prepolímero de isocianato del ejemplo 6, con la temperatura de la tobera para hilar de 198°C.

Ejemplo 14 (ejemplo inventivo)

940 g de Elastollan® 2280A10 con 60 g de composición de prepolímero de isocianato del ejemplo 7, con la temperatura de la tobera para hilar de 201°C.

Ejemplo 15 (ejemplo inventivo)

940 g de Elastollan® 2280A10 con 60 g de composición de prepolímero de isocianato del ejemplo 8, con la temperatura de la tobera para hilar de 204°C.

Ejemplo 16 (ejemplo comparativo)

- 5 Una fibra elástica hilada por fusión de 20 D disponible comercialmente en el mercado producida por Jiangsu Nanhuanghai Industry Commerce Co., Ltd.

Tabla 2 Condiciones de procesamiento y propiedades de los productos de fibra

Ejemplos	9(C)-2 ^c	10-3	11-4	12-5	13-6	14-7	15-8	16(C)
Temperatura de la tobera para hilar (°C) ^a	200	210	209	205	204	201	198	N.A.
Temperatura de fusión de Kofler (°C) ^b	198	220	220	215	230	240	250	200
^a las temperaturas de la tobera para hilar pueden variarse debido al diseño de los equipos de hilatura por fusión. ^b la temperatura de fusión de Kofler se refiere a la temperatura a la que la fibra cambia de sólido a líquido después de que se depositase sobre la banda de metal caliente del banco de Kofler durante 1 min. ^c 9-2 se refiere al ejemplo 9 con el prepolímero de isocianato del ejemplo 2.								

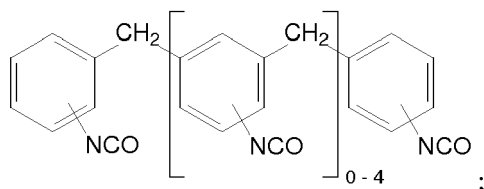
- 10 A partir de la tabla 2, resulta aparente que las fibras con las composiciones de prepolímero de isocianato tal como se requieren por la invención (ejemplos 10 a 15) muestran una resistencia a alta temperatura mejorada con respecto a la fibra compuesta por TPU y prepolímero de isocianato con una funcionalidad = 2. Las fibras dadas a conocer también muestran una resistencia a alta temperatura mejorada con respecto a la fibra elástica hilada por fusión disponible comercialmente.

REIVINDICACIONES

1. Composición de prepolímero de isocianato que comprende:

un prepolímero de isocianato;

poliisocianato de polimetileno-polifenilo (PMDI) con la estructura química mostrada a continuación



y opcionalmente,

un plastificante, en la que dicho prepolímero tiene una funcionalidad isocianato promedio de entre 2,1 y 3.

2. Composición de prepolímero de isocianato según la reivindicación 1, en la que el prepolímero de isocianato es el producto de reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos que son reactivos frente a isocianatos y tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de desde 0,5 kg/mol hasta 10 kg/mol.

3. Composición de prepolímero de isocianato según la reivindicación 1 ó 2, en la que el prepolímero de isocianato es el producto de reacción de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano, y/o 2,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) con un poliéster polioli a base de ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y/o trimetilolpropano, la razón molar de dicho poliéster polioli con respecto a dichos diisocianatos está entre 1:1 y 1:3, preferiblemente entre 1:1,5 y 1:2,5, más preferiblemente es 1:2.

4. Composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el prepolímero de isocianato es el producto de reacción entre 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y un poliéster polioli a base de ácido adípico, 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano, en la que la razón de 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano debería provocar que el poliéster polioli tuviese una funcionalidad promedio de > 2, preferiblemente de entre 2,1 y 3, más preferiblemente entre 2,1 y 2,7, lo más preferiblemente entre 2,2 y 2,5.

5. Composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el PMDI tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4, más preferiblemente de 2,5 a 3.

6. Composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho prepolímero tiene una funcionalidad isocianato promedio de entre 2,1 y 2,7, lo más preferiblemente entre 2,2 y 2,5.

7. Procedimiento para preparar la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende mezclar el prepolímero de isocianato, PMDI, y opcionalmente, el plastificante.

8. Procedimiento para preparar la composición de prepolímero de isocianato según la reivindicación 7, en el que el PMDI y/o plastificante se mezcla con los materiales de partida del prepolímero de isocianato, o si el plastificante está presente en dicha composición de prepolímero, el prepolímero de isocianato se mezcla primero con el plastificante, y después con el PMDI.

9. Composición de poliuretano termoplástico reticulado, que comprende esencialmente el producto de reacción de los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y opcionalmente,

una sustancia complementaria.

10. Composición de poliuretano termoplástico reticulado según la reivindicación 9, que está en forma de fibra.

11. Procedimiento para preparar la composición de poliuretano termoplástico reticulado según la reivindicación 9 ó 10, que comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

un poliuretano termoplástico;

la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y opcionalmente,

una sustancia complementaria.

5 12. Procedimiento para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado según la reivindicación 11, en el que el PMDI y/o plastificante se añade al poliuretano termoplástico, el prepolímero de isocianato y/o una mezcla del prepolímero de isocianato y el poliuretano termoplástico.

10 13. Procedimiento para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado según la reivindicación 11 ó 12, en el que el PMDI y/o plastificante se mezcla con los materiales de partida del prepolímero de isocianato, o si el plastificante está presente en dicha composición, el prepolímero de isocianato se mezcla primero con el plastificante, y después con el PMDI.

14. Procedimiento para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado según la reivindicación 9 ó 10, que incluye las siguientes etapas:

(1) fundir un poliuretano termoplástico en una extrusora a una temperatura de 180°C a 220°C;

15 (2) añadir la composición de prepolímero de isocianato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 al poliuretano termoplástico fundido y mezclar la mezcla resultante para formar una masa fundida; y

(3) extruir la masa fundida a través de una tobera para hilar calentada a de 190°C a 230°C para obtener una fibra elástica hilada por fusión.

15. Procedimiento para preparar una composición de poliuretano termoplástico reticulado según la reivindicación 14, que incluye además las siguientes etapas posteriores:

20 (4) pulverizar aceite de acabado sobre la fibra, preferiblemente el aceite de acabado puede ser aceite mineral y/o aceite de silicona;

(5) enrollar la fibra a través de un rodillo a una velocidad de línea de 100 a 1000 m/min; y

(6) almacenar las fibras durante al menos 15 h a 80°C.

25 16. Uso de PMDI en la preparación de composición de prepolímero de isocianato o poliuretano termoplástico reticulado.