

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 020**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08J 9/16 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2014 PCT/EP2014/055635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14147194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2014 E 14712267 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2976389**

54 Título: **Composición de polímero a base de poliuretano**

30 Prioridad:

20.03.2013 EP 13160144

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

01.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SPIES, PATRICK;
BRAUN, FRANK y
PRISSOK, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 684 020 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 polímero a base de poliuretano

5 La invención se refiere a una composición de polímero, en particular para aplicaciones para moldeo por inyección, a base de poliuretanos termoplásticos (TPU), un procedimiento para su fabricación, cuerpos moldeados obtenibles a partir de la composición de polímero, así como su uso en la construcción de automóviles, la fabricación de zapatos para aplicaciones de transporte y tiempo libre, en la agricultura y pesca.

10 Los poliuretanos termoplásticos para aplicaciones para moldeo por inyección son conocidos. Pueden ser procesados en instalaciones corrientes de moldeo por inyección, extrusión, y moldeo por soplado y se distinguen por ejemplo por sobresalientes elasticidad, transparencia, resistencia a la abrasión y resistencia a las sustancias químicas. Los TPU encuentran por ello aplicación en la construcción de automóviles, la fabricación de zapatos para aplicaciones de transporte y tiempo libre, en la agricultura y pesca.

15 Para algunas aplicaciones es deseable una mezcla de TPU con otros polímeros, como poliestireno, por ejemplo para hacer opaco el TPU, para mejorar las propiedades de la superficie para aplicaciones especiales o hacer rígido el material. Sin embargo, los TPU son miscibles sólo de modo limitado con poliestireno y otros polímeros que polimerizan por radicales. Si el TPU está compuesto con más de 15 % en peso, entonces en el moldeo por inyección ocurre una deslaminación y con ello un drástico deterioro de las propiedades. La deslaminación puede hacerse visible en el microscopio de malla de electrones. En la figura 1 se muestra una fotografía REM de un compuesto de 60 % en peso de poliestireno y 40 % en peso de TPU (Elastollan® 1170A). El poliestireno aparece oscuro en la fotografía (contraste con RuO₄)

20 Por ello, fue deseable encontrar procedimientos mediante los cuales se pudieran obtener composiciones de TPU con una elevada proporción de poliestireno.

En el documento WO 2010/010010 se describen mezclas de polímeros termoplásticos a base de poliuretano termoplástico y polimerizado de estireno, espumas fabricadas a partir de ellos y procedimientos de fabricación relacionados.

25 En el documento JP-A 1980-080440 se describe un procedimiento para la fabricación de una composición de polímero, en la que 20 a 80 % en peso de partículas de elastómero de TPU y 80 a 20 % en peso de un monómero de estireno o éster de metacrilato, son suspendidos y polimerizados en un medio acuoso.

30 El documento JP-A 2007-231068 divulga partículas de TPU expandibles modificadas con estireno, que contienen 100 partes en peso de TPU y 20 a 300 partes en peso de un polímero de estireno, en las que partículas de polímero de estireno de un tamaño de 0,5 µm o menos están dispersas en el TPU.

Aunque con los materiales conocidos ya se alcanzan buenos resultados, queda un amplio espacio para mejoramientos, por ejemplo que se relacionan con la elasticidad y transparencia de tales materiales.

Por ello, fue objetivo desarrollar materiales a base de TPU, los cuales en particular para elevadas proporciones de poliestireno exhibieran aún una elasticidad y transparencia comparables con las de TPU.

35 Se encontró que a partir de TPU y un polímero obtenible mediante polimerización por radicales, se fabrican polímeros con las propiedades ventajosas deseadas, cuando el TPU usado exhibe un punto de ablandamiento Vicat de menos de 80°C (de acuerdo con ISO 306/A50) y el polímero obtenible mediante polimerización por radicales está unido al TPU como polímero injerto, de peine o copolímero.

40 Por ello, es objetivo de la invención una composición de polímero, en particular para aplicaciones para moldeo por inyección, que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico (TPU) con una temperatura Vicat, medida de acuerdo con ISO 306/A50, de menos de 80°C y 5 a 95 % en peso de por lo menos un polímero obtenible mediante polimerización por radicales, referido a la suma de TPU y el polímero obtenible mediante polimerización por radicales, en la que el polímero obtenible mediante polimerización por radicales está unido al TPU como polímero injerto, de peine o copolímero y en la que el TPU contiene grupos funcionales que bajo las condiciones típicas de una polimerización por radicales forman un polímero injerto, de peine o copolímero con los monómeros polimerizables por radicales del polímero obtenible mediante polimerización por radicales,

45 en la que se exceptúan partículas expandibles de polímero, que contienen por lo menos un poliuretano termoplástico (TPU) con una temperatura Vicat (de acuerdo con ISO 306/ASO) de menos de 80°C y 5 a 95 % en peso de por lo menos un polímero obtenible mediante polimerización por radicales, referido a la suma de TPU y el polímero obtenible mediante polimerización por radicales, en la que el polímero de estireno está unido al TPU como polímero injerto, de peine o copolímero, como se proponen en el antiguo documento EP 2 682 427 no divulgado.

Así mismo, es objetivo de la invención una parte moldeada obtenida mediante moldeo por inyección de una composición de polímero de acuerdo con la invención, así como su uso como aislamiento para cables así como material para la fabricación de cables de arrastre, mangueras neumáticas, mangueras de espiral, correas de transmisión, mangueras de alimentación y mangueras hidráulicas (coberturas superiores).

5 Además, es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de la composición de polímero de acuerdo con la invención, que comprende las etapas:

10 a) dispersión en un medio acuoso de uno o varios TPU con una temperatura Vicat de menos de 80°C, 5 a 95 % en peso de uno o varios monómeros que pueden formar polímeros por radicales y dado el caso comonómeros, referido a la suma de TPU y los mencionados monómeros, un iniciador de polimerización, agente de dispersión y dado el caso otros aditivos y/o sustancias auxiliares de polimerización, a una temperatura en la cual no ocurre de manera sustancial polimerización de los monómeros que pueden formar polímeros por radicales, en la que el TPU contiene grupos funcionales que bajo las condiciones típicas de una polimerización por radicales forman un polímero injerto, de peine o copolímero, con los monómeros que pueden formar polímeros por radicales;

15 b) dado el caso agitación de la dispersión obtenida por una a 24 h a una temperatura en la cual no tiene lugar de manera sustancial una polimerización de los monómeros que pueden formar polímeros por radicales libres, y

c) polimerización de los monómeros que pueden formar polímeros por radicales, en forma de un polímero injerto, de peine o copolímero, sobre el TPU.

Así mismo, es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de una composición de polímero, en particular para aplicaciones para moldeo por inyección, que comprende las etapas

20 a) disolución de uno o varios TPU con una temperatura Vicat de menos de 80°C y dado el caso otros aditivos y/o sustancias auxiliares de polimerización, en un solvente adecuado para TPU, preferiblemente THF o dioxano;

b) calentamiento de la solución a una temperatura en la cual tiene lugar la polimerización de los monómeros que se añaden en la etapa c),

25 c) adición de 5 a 95 % en peso de uno o varios monómeros que pueden formar polímeros por radicales (referido a la suma de TPU y el o los monómeros que pueden formar polímeros por radicales) así como de uno o varios iniciadores de polimerización.

Los poliuretanos termoplásticos (TPU) y procedimientos para su fabricación son conocidos.

30 De acuerdo con la invención se usan tipos de TPU con una temperatura Vicat de menos de 80°C, preferiblemente de 60 a 79°C, de modo particular preferiblemente de 60 a 75°C. La temperatura Vicat se refiere - como es evidente para el experto - al TPU, no a la combinación de TPU y polímero.

Al respecto, la temperatura Vicat es determinada de acuerdo con DIN EN ISO 306 según el procedimiento A50, es decir con una fuerza de 10 N y una rata de calentamiento de 50°C/h.

35 En la fabricación del TPU (véase abajo) puede alcanzarse una temperatura Vicat de acuerdo con la invención, según métodos conocidos por los expertos, por ejemplo mediante uso de los correspondientes elementos de monómero.

Los tipos de TPU usados de acuerdo con la invención tienen preferiblemente una dureza Shore A en el intervalo de 50 a 100, de modo particular preferiblemente de 65 a 85 (medida de acuerdo con DIN 53505).

40 El intervalo de fusión (transición vítrea) está preferiblemente en el intervalo de -20°C a -60°C. Es medido preferiblemente por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC), en particular con una rata de calentamiento de 10 °C/min., por ejemplo según ISO 11357/-1/-2.

Preferiblemente la elongación de ruptura de acuerdo con DIN 53504-S2 es de > 550 %.

45 Como otro rasgo esencial de la invención, aparte de la temperatura Vicat indicada, los TPU usados de acuerdo con la invención tienen que contener grupos funcionales, que bajo las condiciones típicas de una polimerización por radicales de, por ejemplo, estireno (T= 100-140°C; 0.1-3 % en peso de iniciador de peróxido como dicumil peróxido), forman un polímero injerto, de peine o copolímero con los monómeros que pueden formar polímeros por radicales. En una primera variante, esto es alcanzado mediante uso de un componente de di- o monoisocianato con átomos de hidrógeno que pueden ser retirados, como 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano-diisocianato (MDI) así como sus mezclas, para la fabricación de los TPU de forma básicamente conocida (véase abajo).

En una segunda variante, para la fabricación de los TPU según formas conocidas (véase abajo) se añaden

monómeros que pueden formar polímeros por radicales, con grupos (grupos alcohol, epóxido, amino) que pueden llegar a una reacción de poliadición con isocianatos. Al respecto, como monómeros se prefieren de modo particular los siguientes compuestos: hidroxietilmetacrilato; 1,2- y 1,3-dihidroxipropilmetacrilato; glicidilmetacrilato, orto-, meta- y para-hidroxiestireno, meta- y para-aminoestireno, metacrilamida, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol y/o polibutadienodiol.

Los TPU y procedimientos para su fabricación son frecuentemente descritos, por ejemplo Gerhard W. Becker y Dietrich Braun, Kunststoff Handbuch, volumen 7 "Polyurethane", editorial Carl Hanser Múnich, Viena 1993.

Todas las masas molares mencionadas en este escrito, indicadas en [kg/mol], comprenden el promedio aritmético de masa molar.

En formas preferidas de realización, se fabrican TPU mediante reacción de una mezcla de isocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos, preferiblemente con un peso molecular de 0,5 kg/mol a 10 kg/mol y dado el caso agentes (c) de alargamiento de cadena, preferiblemente con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol.

En otras formas preferidas de realización, para la fabricación de TPU se añade a la mezcla además por lo menos un regulador (c1) de cadena, un catalizador (d) y dado el caso por lo menos un agente de relleno, sustancia auxiliar y/o aditivo. Los grupos de sustancias denominados con las minúsculas, dado el caso adicionalmente con número, son llamados también como componentes.

Los componentes (a), (b), (c), (c1), (d) y (e) usados comúnmente para la fabricación de los TPU son descritos a continuación a modo de ejemplo y comprenden los siguientes grupos de sustancias: isocianatos (a), compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos, agentes (c) de alargamiento de cadena, reguladores (c1) de cadena, catalizadores (d) y/o por lo menos una sustancia de relleno, auxiliar y/o aditivo corriente.

Para la fabricación de TPU se requiere en todos los casos una mezcla de isocianatos (a) y compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos. La adición adicional de los componentes (c), (c1), (d) y (e) es opcional y puede ocurrir de manera individual o en todas las variaciones posibles. Al respecto, componente significa en cada caso una sustancia individual o una mezcla de las sustancias pertenecientes a este componente.

Los componentes isocianatos (a), compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos, y agentes (c) de alargamiento de cadena y, en tanto se usen, también reguladores (c1) de cadena son aludidos como componentes estructurales.

En formas preferidas de realización, como isocianatos (a) orgánicos se usan isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, más preferidos diisocianatos. Son ejemplos de diisocianatos preferidos tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metilpentametilen-1,5 diisocianato, 2-etilbutilen-1,4 diisocianato, pentametilen-1,5 diisocianato, butilen-1,4 diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexandiisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexanodiisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetanodiisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetildifenildiisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y fenilendiisocianato.

De modo particular se prefieren 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato (MDI) así como sus mezclas. Los diisocianatos orgánicos pueden ser reemplazados dado el caso en cantidades menores, por ejemplo en cantidades de hasta 3 % molar, con preferencia hasta 1 % molar, referidas al diisocianato orgánico, por un poliisocianato trifuncional o con funcionalidad superior, en la que sin embargo su cantidad tiene que estar limitada de modo que aún se obtengan poliuretanos que pueden ser procesados de modo termoplástico. Una cantidad mayor de tales isocianatos que tienen más de dos funcionalidades es compensada de manera conveniente mediante el uso de compuestos que tienen menos de dos funcionalidades con átomos reactivos de hidrógeno, de modo que se evite un entrecruzamiento químico muy amplio del poliuretano.

En formas preferidas de realización, como compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos se usan polieteroles, poliesteroles, y/o policarbonatodiolos, que comúnmente son agrupados también bajo el concepto de "polioles".

El TPU es fabricado preferiblemente a partir de polieteralcohol, de modo particular preferiblemente se usa polieterdiol.

Los polieterdiolos adecuados pueden ser fabricados según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileno con hidróxido alcalinos, como hidróxido de sodio o potasio, o alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores y con adición de por lo menos una molécula iniciadora que contiene 2 a 3, con preferencia 2, átomos reactivos de hidrógeno, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis como catalizadores de uno o varios óxidos de alquileno con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileno. Son óxidos de alquileno adecuados por

ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno y en particular preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileno pueden ser usados individualmente, sucesivamente de modo alternante o como mezclas. Como moléculas iniciadoras entran en consideración por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico y con preferencia alcoholes divalentes que contienen unidos dado el caso puentes de éter, como por ejemplo etanodiol, propano-1,2 diol, butano-1,4 diol, dietilenglicol, hexano-1,6-diol y 2-metilpentano-1,5 diol. Las moléculas iniciadoras pueden ser usadas individualmente o como mezclas. En particular son adecuados y preferidos los politetrahidrofuranos (PTHF) que tienen grupos hidroxilo.

Los polieteroles esencialmente lineales poseen comúnmente promedios de peso molecular de 500 a 8000, con preferencia 600 a 6000, en los que el PTHF exhibe un promedio preferido de peso molecular de 500 a 2500, en particular de 800 a 2000. Pueden usarse tanto individualmente como también en forma de mezclas mutuas.

Un polieterdiol preferido de modo particular es politetrahidrofurano. Preferiblemente se usan los polieteralcoholes y politetrahidrofuranos con un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol. Los polieteralcoholes son usados individualmente o también como mezcla de diferentes polieteralcoholes.

En formas alternativas de realización, se fabrica TPU a partir de poliesteralcohol. En una forma preferida de realización se usa aquí poliesterdiol. Un poliesterdiol preferido es fabricado a partir de ácido adípico y butano-1,4-diol. Las formas preferidas de realización de los poliesteralcoholes exhiben un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol.

En formas más preferidas de realización, estos polioles tienen pesos moleculares de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol, preferiblemente 0,6 kg/mol a 6 kg/mol, en particular 0,8 kg/mol a 4 kg/mol, y en formas de realización más preferidas tienen un promedio de funcionalidad de 1,8 a 2,3, más preferiblemente 1,9 a 2,2, en particular 2. En una forma de realización preferida de modo particular, el polioliol es un poliesteralcohol, sintetizado preferiblemente a partir de politetrahidrofurano, y en una forma más preferida de realización tiene un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol.

Como agentes (c) de alargamiento de cadena en formas preferidas de realización se usan compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos, que en formas de realización más preferidas tienen un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol. En algunas formas preferidas de realización los agentes (c) de alargamiento de cadena son compuestos con dos grupos funcionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el radical alquileno, en particular butano-1,4 diol, hexano-1,6 diol y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono y los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles. En otras formas de realización, para la fabricación de TPU se usan mezclas de los agentes de alargamiento de cadena.

En algunas formas de realización se usan reguladores (c1) de cadena, comúnmente con un peso molecular de 0,03 kg/mol a 0,5 kg/mol. Los reguladores de cadena son compuestos, que exhiben sólo un grupo funcional frente a los isocianatos. Son ejemplos de reguladores de cadena los alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales, preferiblemente metilamina, y/o polioles monofuncionales. Mediante los reguladores de cadena puede ajustarse de manera focalizada el comportamiento de fluidez de la mezcla, a partir de los componentes individuales. Los reguladores de cadena son usados en formas preferidas de realización en una cantidad de 0 partes en peso a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 partes en peso a 1 partes en peso, referido a 100 partes en peso de los compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos. Los reguladores de cadena son usados como complemento a los agentes de alargamiento de cadena o en lugar de estos.

En otras formas de realización, para la fabricación de TPU se usa por lo menos un catalizador (d), el cual acelera en particular la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los compuestos reactivos frente a los isocianatos, preferiblemente grupos hidroxilo de los componentes (b), (c) y c1 estructurales. En formas preferidas de realización, el catalizador es elegido de entre el grupo de las aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y sustancias similares. En otras formas preferidas de realización, el por lo menos un catalizador es elegido de entre el grupo de los compuestos orgánicos metálicos y es, mencionado a modo de ejemplo, éster de ácido titánico, un compuesto de hierro como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), un compuesto de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctanoato de estaño, dilaurato de estaño o una sal de dialquilo de estaño de un ácido carboxílico alifático como dibutil estaño diacetato, dibutil estaño dilaurato o similares.

En algunas formas de realización, los catalizadores son usados individualmente, en otras formas de realización se usan mezclas de catalizadores. En formas preferidas de realización, el catalizador o la mezcla de catalizadores son usados en cantidades de 0,0001 partes en peso a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de los compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos, preferiblemente compuestos de varios grupos hidroxilo.

Como ejemplos de sustancias auxiliares y/o aditivos (e) se mencionan agentes protectores contra la hidrólisis y agentes ignifugos. Otros aditivos y sustancias auxiliares pueden ser tomados de trabajos estándares como por

ejemplo los mencionados anteriormente Becker y Braun (1996).

Aparte de los catalizadores (d), pero también sin el uso de catalizadores, a los componentes estructurales (a) a (c) y dado el caso (c1) pueden añadirse también agentes protectores contra la hidrólisis como por ejemplo carbodiimidas poliméricas y de bajo peso molecular.

5 Para el ajuste de la dureza Shore de TPU, los componentes (b) y (c) estructurales pueden variar en relaciones molares relativamente amplias. En formas preferidas de realización, la relación molar de componente (b) a la totalidad de agentes (c) de alargamiento de cadena usados, se comporta como 10 : 1 a 1 : 10, preferiblemente 5 : 1 a 1 : 8, más preferiblemente como 1 : 1 a 1 : 4, en la que la dureza de TPU aumenta con el contenido creciente de agente (c) de alargamiento de cadena. De esta forma pueden ajustarse durezas Shore de A44 a D80, de modo particular se prefieren durezas Shore de A44 a A84. Las durezas Shore son determinadas de acuerdo con DIN 10 53505.

En otras formas preferidas de realización, la reacción hasta TPU ocurre con ratas corrientes. La rata está definida por la relación de la totalidad de grupos isocianato del componente (a) usado en la reacción, a los grupos reactivos frente a los isocianatos, es decir los hidrógenos activos de los componentes (b) y (c). Para una rata de 100, a un grupo isocianato del componente (a) corresponde un átomo activo de hidrógeno, es decir una función reactiva frente a los isocianatos, de los componentes (b) y (c). Para ratas mayores a 100, están presentes más grupos isocianato que grupos reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo grupos OH. 15

En formas de realización preferidas de modo particular, la reacción hasta TPU ocurre a una rata entre 60 y 120, más preferiblemente a una rata entre 80 y 110.

20 La fabricación de TPU es ejecutada preferiblemente de acuerdo con uno de los procedimientos conocidos mencionados a continuación. Son formas preferidas de realización del procedimiento continuo, por ejemplo con extrusores de reacción, el procedimiento de bandas, el procedimiento de "un disparo" o el procedimiento de prepolímero. Así mismo, son formas de realización preferidas los procedimientos discontinuos o el procedimiento de proceso de prepolímero. En estos procedimientos pueden mezclarse sucesivamente o simultáneamente componentes (a) y (b) así como dado el caso (c), (c1), (d) y/o (e) que entran en reacción, en los que la reacción de los componentes (a) y (b) inicia de inmediato. 25

En el método del extrusor, se introducen en el extrusor los componentes (a) y (b) estructurales así como dado el caso los componentes (c), (c1), (d) y/o (e), individualmente o como mezcla y se llevan a reacción por ejemplo a temperaturas de 100°C a 280°C, con preferencia a 140 °C a 250 °C. El TPU así obtenido es extrudido, enfriado y granulado. Dado el caso puede ser conveniente atemperar el TPU obtenido, antes del procesamiento adicional, a 30 80°C a 120°C, con preferencia a 100°C a 110°C mediante un periodo de tiempo de 1 a 24 horas, es decir darle a la mezcla la posibilidad de reaccionar más a temperatura constante.

Los tipos preferidos de TPU exhiben una mayor proporción de fase blanda respecto a la fase dura, preferiblemente de 5 a 30 % en peso de, de modo particular preferiblemente de 10 a 25 % en peso de fase blanda. Además, 35 preferiblemente el contenido de nitrógeno en la fase dura es mayor.

Los tipos preferidos de TPU son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo las denominaciones Elastollan®1170 AU, Elastollan®1180, Elastollan®1175 A 10W000 y Elastollan®880 A 13N000 de la compañía BASF Polyurethan GmbH, Lemförde, Alemania.

40 De modo particular se prefiere Elastollan®1170 AU, un TPU, que es obtenible de los tipos de politetrahidrofurano 1000 y 2000 (los números se refieren al peso molar M_w , los productos son obtenibles comercialmente por ejemplo de la compañía BASF SE), una baja proporción de 1,4-butanodiol y 4,4'-difenilmetanodiiisocianato (MDI).

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención contienen aparte de TPU, 5 a 95 % en peso (referido a la suma de TPU y polímeros de estireno) de uno o varios polímeros obtenibles mediante polimerización por radicales, que están unidos al TPU como polímero injerto, de peine o copolímero. Preferiblemente su proporción es 45 de 80 a 30, de modo particular preferiblemente 75 a 50, de modo muy particular preferiblemente 75 a 65 %.

Como polímeros obtenibles mediante polimerización por radicales se usan preferiblemente polímeros a base de monómeros con insaturación vinílica, por ejemplo (y preferiblemente) estireno, acrilatos y metacrilatos, cloruro de vinilo, vinilacetato, acrilonitrilo y mezclas de ellos.

Se prefieren polímeros de estireno.

50 De acuerdo con la invención, el concepto de polímero de estireno comprende polímeros a base de estireno, alpha-metilestireno o mezclas de estireno y alpha-metilestireno. Los polímeros de estireno de acuerdo con la invención se basan en por lo menos 50 % en peso de monómeros de estireno y/o alpha-metilestireno.

Como polímeros de estireno se prefieren poliestireno, poli-alpha-metilestireno y copolímeros de estireno-alpha-metilestireno, son posibles además copolímeros de estireno-butadieno (SB), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de acrilonitrilo-alpha-metilestireno (AMSAN), copolímeros de estireno-anhídrido maleico (SMA), copolímeros de estireno-metilmacrilato (SMMA), copolímeros de estireno-N-fenilmaleinimida (SPMI), acrilésteres de acrilonitrilo-estireno (ASA), metilmacrilato-butadieno-estireno (MBS), polimerizados de metilmacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o mezclas de ellos. En particular se prefiere poliestireno, es decir el uso de monómeros de estireno.

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención se distinguen por una morfología particular de fases de TPU, que consisten en una fase continua de homopolímero de TPU y una fase discontinua del polímero injerto de TPU y el polímero obtenible mediante polimerización por radicales. Al respecto, idealmente la fase TPU posee una morfología de fases como se muestra en la Fig. 2 (registro TEM). El polímero injerto de TPU y el polímero obtenible mediante polimerización por radicales, forman al respecto fases discontinuas redondas a elipsoides con un diámetro entre 50 y 500 nm. Estas están rodeadas por una red de TPU cerrada continua. La figura 2 reproduce el registro REM de un polimerizado de 40 % en peso de TPU y 60 % en peso de poliestireno. La fase de poliestireno fue sometida a contraste de la fase TPU, con RuO₄.

Un elemento esencial de la invención es que la estructura de polímero descrita anteriormente puede ser obtenida bajo condiciones adecuadas mediante polimerización por radicales de uno o varios monómeros, en la red de TPU hinchada por estos monómeros o en un solvente en el cual está disuelto el TPU.

Para aplicaciones preferidas para moldeo por inyección de acuerdo con la invención, las composiciones de acuerdo con la invención no comprenden como composición partículas expandibles de polímero.

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención pueden ser usadas también como mezclas con otros polímeros. Los métodos de fabricación para tales mezclas son conocidos por los expertos.

Aparte de los componentes de polímero, las composiciones de polímero de acuerdo con la invención contienen con preferencia un componente de aditivos. Los componentes de aditivos son conocidos por los expertos.

En una forma preferida de realización, a la composición de polímero se añade al menos un material de relleno. Como materiales de relleno pueden usarse por ejemplo sólidos inorgánicos finamente divididos, como talco, dióxido de silicio, mica, arcilla, zeolitas, carbonato de calcio, dióxido de titanio, polvo de aluminio y/o materiales minerales de relleno, como fibras de vidrio, en cantidades de en general 0,1 a 10 % en peso de, preferiblemente 0,1 a 3 % en peso de, de modo particular preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso de, referido a la composición de polímero.

En caso de desearse pueden añadirse otros aditivos, como plastificantes, agentes ignífugos, hollín para colorear, colorantes solubles e insolubles, pigmentos, estabilizantes contra UV y/o estabilizantes térmicos.

Como ventajoso ha probado ser el uso de estabilizantes contra UV. En especial, para polímeros como SMA la irradiación UV fuerte conduce a un amarillamiento visible y a la transformación química del material, que está acompañada con una fragilidad significativa. Para la elección de estabilizantes adecuados contra UV, la reactividad juega un papel decisivo. Mientras los estabilizantes a base de benzotriazoles como Tinuvin 234 pueden mejorar la estabilidad frente a UV sin modificar las propiedades de procesamiento, los estabilizantes a base de aminas con impedimento estérico como Uvinul 4050 y Tinuvin 770, son adecuados en baja extensión para las composiciones de polímero de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, el granulado de acuerdo con la invención contiene como aditivo un estabilizante contra UV, a base de benzotriazoles en cantidades en el intervalo de 0,05 a 5 partes en peso, preferiblemente 0,1 a 1 partes en peso, referido a 100 partes en peso de polímero.

Debido a las regulaciones de protección contra el fuego en diferentes industrias, con preferencia se añaden uno o varios agentes ignífugos. Son agentes ignífugos adecuados por ejemplo tetrabromobisfenol A, oligómeros bromados de poliestireno, como polímeros bromados de butadieno-poliestireno de acuerdo con el documento WO 2007/058736, tetrabromobisfenol-A-dialiléter y hexabromociclododecano (HBCD), en particular los productos técnicos que contienen esencialmente los isómeros α , β y γ , y una adición de sinergistas como dicumilo. Se prefieren compuestos aromáticos bromados, como tetrabromobisfenol A, y oligómeros de estireno bromado. Como agentes ignífugos libres de halógenos son adecuados por ejemplo grafito expandido, fósforo rojo y compuestos de fósforo, como trifenilfosfato y 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno.

Como compuestos de fósforo se prefieren tris(2-cloroisopropil)fosfato, trietilésteres de ácido fosfórico, dietiletilfosfonato, cresildifenilfosfatos, Exolit OP560, 6-(difenoxi-fosforiloxi)-hexahidro-furo[3,2-b]-furan-3-il-ester-difeniléster de ácido fosfórico, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno o 6-óxido de 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina.

Como sinergistas se prefieren además peróxidos orgánicos (dicumilperóxido), azufre y disulfuros. Los agentes ignífugos mencionados anteriormente pueden ser disueltos en los monómeros antes del inicio de la polimerización o ser incorporados en el TPU mediante extrusión.

5 La cantidad total de aditivos está en general 0 a 5 % en peso, con preferencia 0 a 0,5 % en peso, referido al peso total de los polímeros usados.

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención son obtenibles mediante un procedimiento para la fabricación, que comprende las etapas

10 a) dispersión en un medio acuoso de uno o varios TPU con una temperatura Vicat de menos de 80°C, 5 a 95 % en peso de uno o varios monómeros que pueden formar polímeros por radicales y dado el caso comonómeros, referido a la suma de TPU y los monómeros mencionados, un iniciador de polimerización, un agente de dispersión y dado el caso otros aditivos y/o sustancias auxiliares de polimerización, a una temperatura a la cual no ocurra una polimerización sustancial de los monómeros que pueden formar polímeros por radicales;

b) dado el caso agitación de la dispersión obtenida, por una a 24 h a una temperatura, a la cual no tiene lugar ninguna polimerización sustancial de los monómeros que pueden formar polímeros por radicales, y

15 c) polimerización de los monómeros que pueden formar polímeros por radicales, en forma de un polímero injerto, de peine o copolímero, sobre el TPU.

Preferiblemente, el procedimiento consiste en las etapas a) a c).

20 En la polimerización en suspensión de acuerdo con la invención se usa, de acuerdo con lo dicho anteriormente, preferiblemente sólo estireno. De modo alternativo pueden usarse también otros monómeros que pueden formar polímeros por radicales, como alquilestirenos, divinilbenceno, 1,4-butanodioldimetacrilato, acrilonitrilo, difeniléter o α -metilestireno y acrilatos.

En la polimerización en suspensión pueden añadirse las sustancias auxiliares corrientes, como iniciadores de peróxido, estabilizantes de suspensión, agentes de transferencia de cadena y plastificantes.

25 Además, a la suspensión pueden añadirse las mencionadas sustancias auxiliares y aditivos, en cantidades de 3 a 15 % en peso, referido a la suma de monómero y TPU. Pueden ser añadidos a la suspensión antes, durante o después de la polimerización.

Es ventajoso añadir como estabilizantes de suspensión agentes inorgánicos dispersantes de Pickering, por ejemplo pirofosfato de magnesio o fosfato de calcio.

30 Antes de ser utilizado en la polimerización, el TPU usado puede ser procesado mediante granulación bajo el agua, hasta un minigranulado con un promedio de diámetro de 0,5 a 1,5 mm. De este modo, después de la polimerización se obtiene un producto con un tamaño de partícula que puede ser procesado en máquinas EPS comunes en el mercado. Además, en el poliuretano usado pueden incorporarse mediante extrusión, agentes de formación de núcleo como talco o ceras de polietileno en cantidades de 0,01 a 15 % en peso.

35 Una forma preferida de realización del procedimiento se caracteriza porque primero en un autoclave con agitación se coloca previamente una fase acuosa que contiene 0,1 a 10 % en peso de los estabilizantes de Pickering mencionados anteriormente, 0,1 a 0,001 % en peso de un tensioactivo (por ejemplo dodecilsulfonato de sodio) y 1 a 90 % en peso de granulado de TPU.

40 El monómero, que como iniciadores y agentes ignífugos contiene dado el caso las sustancias auxiliares mencionadas anteriormente, es dosificado al reactor con agitador, a temperatura ambiente o por debajo de la temperatura de polimerización. En una variación del procedimiento se añade primero conjuntamente el TPU a temperatura ambiente al monómero, el cual contiene las sustancias auxiliares mencionadas anteriormente, como iniciadores y dado el caso agentes ignífugos, en ausencia de agua y se deja hinchar por 0,5 a 24 horas. A continuación se transfiere el granulado hinchado con monómero así mismo al reactor de polimerización, en el cual se encuentra la fase acuosa con el estabilizante de Pickering y el tensioactivo mencionados anteriormente.

45 Ha probado ser ventajoso agitar la mezcla de reacción por un cierto tiempo (aproximadamente 1 a 5 horas) a una temperatura elevada por debajo de la temperatura de polimerización (con preferencia entre 10 y 60, por ejemplo a 50 °C), para promover el hinchamiento del granulado de TPU con la mezcla de monómeros. A continuación se calienta la mezcla de reacción hasta la temperatura de polimerización. De modo sorprendente se encontró que a una temperatura preferida de polimerización de 110 a 140 °C (uso de un iniciador de peróxido con T1/2= 1 h a 120 a 135 °C) ocurre una formación aumentada del copolímero descrito anteriormente, de TPU y poliestireno.

50 En la polimerización en suspensión surgen partículas en forma de perla, esencialmente redondas con un promedio

de diámetro en el intervalo de 0,5 a 4 mm, cuando se usó TPU microgranulado, o partículas con un tamaño de 0,5 a 2 cm, cuando no se realizó una microgranulación del TPU. Pueden ser recubiertas con los agentes de recubrimiento corrientes, por ejemplo silicatos finamente divididos. Ha probado ser práctico de modo particular recubrir el copolimerizado con 0,1 a 1 % en peso de ácido silícico hidrofílico (Sipernat® FK320; compañía Evonic).

5 Además, es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de una composición de polímero, en particular para aplicaciones para moldeo por inyección, que comprende las etapas

a) disolución en un solvente de uno o varios TPU con una temperatura Vicat de menos de 80°C y dado el caso otros aditivos y/o sustancias auxiliares de polimerización;

10 b) calentamiento de la solución a una temperatura, a la cual tiene lugar la polimerización de los monómeros añadidos en la etapa c),

c) adición de 5 a 95 % en peso de uno o varios monómeros que pueden formar polímeros por radicales (referido a la suma de TPU y el o los monómeros que pueden formar polímeros por radicales) así como de uno o varios inhibidores de polimerización.

Preferiblemente el procedimiento consiste en las etapas a) a c).

15 De acuerdo con lo dicho anteriormente, para la polimerización en solución de acuerdo con la invención se usa preferiblemente sólo estireno. De modo alternativo pueden usarse también otros monómeros que pueden formar polímeros por radicales, como alquilestirenos, divinilbenceno, 1,4-butanodioldimetacrilato, acrilonitrilo, difeniléter o α -metilestireno y acrilatos.

20 Como solventes son adecuados por ejemplo éteres cíclicos, preferiblemente THF y dioxano, de modo particular preferiblemente dioxano.

Para la polimerización en solución pueden añadirse los agentes auxiliares corrientes, como iniciadores de peróxido, agentes de transferencia de cadena y plastificantes.

25 Además, pueden añadirse a la solución las mencionadas sustancias auxiliares y aditivos, en cantidades de 3 a 15 % en peso, referido a la suma de monómero y TPU. Pueden ser añadidos a la solución antes, durante o después de la polimerización.

30 Una forma preferida de realización del procedimiento se caracteriza porque primero se coloca TPU, disuelto en el solvente (por ejemplo dioxano o THF), en un autoclave a presión con agitación. A continuación se calienta hasta una temperatura en la cual tiene lugar la polimerización de los monómeros que pueden formar polímeros por radicales (con preferencia 95 a 130 °C). Entonces se dosifica de manera continua lentamente una solución del iniciador de polimerización (con preferencia dibenzoilperóxido o dicumilperóxido) en el monómero que puede formar polímeros por radicales (con preferencia estireno). Después de agitación adicional por varias horas, se dosifica una vez más una pequeña cantidad de iniciador de polimerización y se agita adicionalmente por varias horas. La composición de polímero de acuerdo con la invención puede ser aislada mediante eliminación del solvente.

35 Después de procesamiento en el moldeo por inyección, las composiciones de polímero fabricadas mediante polimerización en solución muestran una fina distribución de fases entre homopolímero de TPU y polímero injerto de TPU.

40 La composición de polímero de acuerdo con la invención es adecuada en particular para la fabricación de partes moldeadas mediante moldeo por inyección. Las partes moldeadas de acuerdo con la invención son adecuadas, aparte de las aplicaciones mencionadas anteriormente, por ejemplo para aplicaciones en la construcción de automóviles, la fabricación de zapatos, en el ámbito del deporte y tiempo libre, en la agricultura y pesca.

La invención es aclarada en más detalle mediante los ejemplos.

Ejemplos

Precipitación de pirofosfato de magnesio de precipitación (MPP)

45 En los ejemplos 1 a 4, como estabilizante de Pickering se usó un MPP de precipitación amorfo. Es decisivo que el MPP de precipitación usado haya sido preparado recientemente (máximo 12 horas de antigüedad), puesto que de otro modo no puede ocurrir ninguna estabilización suficiente de la carga de reacción. El MPP de precipitación puede ser fabricado como sigue:

Se disuelven a temperatura ambiente (25 °C) 931,8 g de pirofosfato de sodio (compañía Giulini) in 32 l de agua. Bajo agitación, se añade a esta solución, una solución de 1728 g de heptahidrato de sulfato de magnesio (sal de

Epsom) y a continuación se agita por otros 5 minutos. Surge una suspensión blanca, que se decanta después de algunos minutos. En los ejemplos descritos se usa directamente la suspensión mencionada anteriormente después de breve agitación/sacudimiento.

Granulado de TPU:

- 5 Se usa TPU a base de poliéter común en el mercado (Elastollan® 1170AU, Elastollan® 1180A) de la compañía BASF Polyurethanes GmbH. Ha probado ser ventajoso transformar el TPU por medio de extrusor y unidad de granulación bajo agua, en un microgranulado con un tamaño de partícula entre 0,5 a 2 mm, para facilitar en la polimerización por suspensión, la ejecución en el reactor de polimerización y durante el procedimiento de hinchamiento.

10 **Ejemplo 1: Fabricación de copolímero de TPU poliestireno 60:40**

Se añaden 480 g de estireno, 3,4 g de dicumilperóxido y 720 g de microgranulado de Elastollan 1170AU a un frasco de polietileno de 2 litros y con el propósito del hinchamiento, se mantiene en movimiento por 2 h en una plataforma con ruedas.

- 15 El TPU hinchado fue transferido a un autoclave de 6 l a presión [reactor EPS, presión máxima: 20 bar, agitador de hojas (número de revoluciones 300 rpm) en el cual se encontraban 3 kg de agua desmineralizada, 803 g de MPP de precipitación y 42 g de solución al 2% de los emulsificantes E30 (fabricada a partir de E30-40 de la compañía Leuna Tenside GmbH). Una vez se cerró el reactor y se le introdujo nitrógeno (transformación en inerte), se inició el siguiente perfil de temperatura:

calentar por 0,5 horas de 20 °C hasta 50 °C

- 20 mantener 2 horas a una temperatura de 50 °C

calentar por 1 hora de 50 °C hasta 125 °C

mantener 8 horas a una de 125 °C

Las perlas de polimerización obtenidas fueron separadas por decantación y se les eliminó el agua interior.

Ejemplo 2:

- 25 Se repitió el Ejemplo 1, en lugar de Elastollan 1170AU se usó un microgranulado de Elastollan 1180A. La figura 1 muestra la fotografía REM de uno del polimerizado del Ejemplo 2 (40 % en peso de poliestireno). La fase de poliestireno fue sometida a contraste de la fase de TPU con RuO₄.

Ejemplo 3: fabricación de copolímero de TPU poliestireno 40:60

Se repitió el Ejemplo 1 con las siguientes cantidades de uso:

- 30 720 g de estireno, 5,1 g de dicumilperóxido y 480 g de Elastollan 1170AU

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 2. En lugar de Elastollan 1170AU se usó un microgranulado de Elastollan 1180A.

Ejemplo 5: fabricación de polimerizado en solución de TPU poliestireno 33:67

- 35 En un reactor HWS de 2 l, con termoelemento, termostato, enfriador de reflujo y agitador de hojas se disolvieron 150 g de Elastollan 1170AU en 750 g de dioxano. Se calentó la solución a 98 °C, a continuación se dosificó en un intervalo de tiempo de 120, una solución de 12 g de dibenzoilperóxido (al 75%) en 300g de estireno. Después de otras 3,5 h a 98 °C se bajó la temperatura hasta 95 °C y se dosificaron 6 g de dibenzoilperóxido (al 75%). Se mantuvo la temperatura por otras 3 h, a continuación se aisló el polímero mediante eliminación del solvente (cámara de secado al vacío o evaporador rotativo).

40 **Ejemplo 6: procesamiento del polimerizado en el moldeo por inyección**

- 45 Se mezclaron 17 g de los polimerizados del Ejemplo 2 y 5 en un miniextrusor (DSM Microcompounder de 15cc con doble huso cónico) (temperatura = 190 °C; temperatura de fusión = 181 °C; número de revoluciones = 80 rpm; tiempo de mezcla = 3 minutos) y se procesó directamente en una máquina de moldeo por inyección (máquina de moldeo por microinyección de 10cc) hasta barras de tensión (temperatura del molde de la barra de tensión: 40 °C; temperatura del recipiente de producto fundido: 190 °C).

La figura 2 muestra la fotografía REM de un cuerpo de moldeo por inyección del Ejemplo 3 (40 % en peso de TPU 60 % en peso de poliestireno). La fase de poliestireno fue contrastada con la fase de TPU con RuO₄.

La figura 3 muestra un polímero injerto de PS/TPU 54:46 de acuerdo con el Ejemplo 5 después de moldeo por inyección.

5 **Ejemplo 1 de comparación:**

Se repitió el Ejemplo 6, sin embargo, se cargó el extrusor con 17 g de un conglomerado de poliestireno 158 K (compañía Styrolution) y Elastollan 1170AU.

10 La figura 4 muestra la fotografía REM de una mezcla (temperatura de extrusión 190 °C) de TPU (Elastollan 1170AU) y poliestireno de acuerdo con el ejemplo 1 de comparación. La fase de poliestireno fue contrastada de la fase de TPU con RuO₄.

15 Como ejemplo para la elevada elasticidad de composiciones de acuerdo con la invención, sirve la elongación a máxima fuerza (medida de acuerdo con ISO527-2): en el diagrama mostrado en la figura 5 se tiene gráfica de la elongación porcentual a fuerza máxima (medida de acuerdo con ISO527-2) de diferentes mezclas de TPU (♦ fabricado de acuerdo con el ejemplo 1 de comparación) contra la fracción de poliestireno. Se reconoce que la elasticidad de los materiales, para una elevada fracción de poliestireno de aproximadamente 60 %, se reduce claramente. Los materiales de Ejemplo 1 y Ejemplo 2 (procesados de acuerdo con el Ejemplo 6) poseen por el contrario, a pesar de elevada fracción de poliestireno, una elevada elasticidad.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero, en particular para aplicaciones para moldeo por inyección, que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico (TPU) con una temperatura Vicat, medida de acuerdo con ISO 306/A50, de menos de 80°C y 5 a 95 % en peso de por lo menos un polímero obtenible mediante polimerización por radicales, referido a la suma de TPU y el polímero obtenible mediante polimerización por radicales, en el que el polímero obtenible mediante polimerización por radicales, está unido al TPU como polímero injerto, de peine o copolímero, y en la que el TPU contiene grupos funcionales que bajo las condiciones típicas de una polimerización por radicales forma un polímero injerto, de peine o copolímero con los monómeros que pueden formar polímeros por radicales, del polímero obtenible mediante polimerización por radicales,
- 5
- 10 en la que se exceptúan partículas expandibles de polímero, que contienen por lo menos un poliuretano termoplástico (TPU) con una temperatura Vicat (de acuerdo con ISO 306/ASO) de menos de 80°C y 5 a 95 % en peso de por lo menos un polímero obtenible mediante polimerización por radicales, referido a la suma de TPU y el polímero obtenible mediante polimerización por radicales, en la que el polímero de estireno está unido al TPU como polímero injerto, de peine o copolímero.
- 15 2. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1 para aplicaciones para moldeo por inyección.
3. Composición de polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el polímero obtenible mediante polimerización por radicales es un polímero de estireno.
4. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero de estireno es poliestireno.
- 20 5. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la temperatura Vicat del TPU usado está en el intervalo de 60 a 75 °C.
6. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 con una dureza Shore del TPU en el intervalo de 50 a 100, medida de acuerdo con DIN 53505.
- 25 7. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el TPU tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a -60 °C, medida de acuerdo con ISO 11357/- 1/-2.
8. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el componente de diisocianato en el TPU es elegido de entre 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato y 2,2'-difenilmetanodiisocianato.
- 30 9. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el TPU es obtenible de entre 4,4'-difenilmetanodiisocianato, politetrahidrofurano y 1,4-butanodiol.
10. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 9, en la que los politetrahidrofuranos son politetrahidrofurano 1000 y politetrahidrofurano 2000.
11. Procedimiento para la fabricación de una composición de polímero, en particular para aplicaciones para moldeo por inyección de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas
- 35 a) dispersión en un medio acuoso de uno o varios TPU con una temperatura Vicat de menos de 80°C, de 5 a 95 % en peso de uno o varios monómeros que pueden formar polímeros por radicales, referido a la suma de TPU y los mencionados monómeros, de un iniciador de polimerización, un agente de dispersión y dado el caso otros aditivos y/o sustancias auxiliares de polimerización, a una temperatura a la cual no ocurra una polimerización sustancial de los monómeros, en la que el TPU contiene grupos funcionales que bajo las condiciones típicas de una polimerización por radicales, forman un polímero injerto, de peine o copolímero con los monómeros que pueden formar polímeros por radicales;
- 40 b) dado el caso agitación de la dispersión obtenida, por una a 24 h a una temperatura, a la cual no tiene lugar ninguna polimerización sustancial de los monómeros
- c) polimerización de los monómeros, en forma de un polímero injerto, de peine o copolímero, sobre el TPU.
- 45 12. Procedimiento para la fabricación de una composición de polímero, en particular para aplicaciones para moldeo por inyección de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas
- a) disolución en un solvente de uno o varios TPU con una temperatura Vicat de menos de 80°C y dado el caso otros aditivos y/o sustancias auxiliares de polimerización, en la que el TPU contiene grupos funcionales que bajo las condiciones típicas de una polimerización por radicales forman un polímero injerto, de peine o copolímero con los

monómeros añadidos en la etapa c),

b) calentamiento de la solución a una temperatura en la cual tiene lugar la polimerización de los monómeros añadidos en la etapa c),

5 c) adición de 5 a 95 % en peso de uno o varios monómeros que pueden formar polímeros por radicales (referido a la suma de TPU y el o los monómeros que pueden formar polímeros por radicales) y uno o varios iniciadores de polimerización.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque la polimerización es ejecutada en un agente ignífugo orgánico bromado y/o que contiene fósforo y/o peróxidos orgánicos.

10 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque la polimerización es ejecutada en presencia de un agente de entrecruzamiento.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la polimerización es ejecutada a una temperatura de 80 a 140 °C.

15 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11, 13, 14 o 15, caracterizado porque el poliuretano termoplástico es hinchado por debajo de la temperatura de polimerización, en una solución de monómeros que pueden formar polímeros por radicales, iniciador, así como dado el caso sustancias auxiliares y aditivos, y la temperatura de polimerización está claramente por encima de la temperatura a la cual es ejecutado el hinchamiento.

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la polimerización ocurre entre 110 y 140°C y el hinchamiento ocurre entre 10 y 60°C.

20 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11, 13 o 14 caracterizado porque la fase acuosa contiene un estabilizante de Pickering en combinación con un tensioactivo y/o un coloide protector.

19. Parte moldeada obtenible mediante moldeo por inyección de una composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

25 20. Uso de una parte de moldeo por inyección de acuerdo con la reivindicación 19, como aislamiento para cable, cable de arrastre, manguera neumática, manguera de espiral, correas de transmisión, manguera de suministro o manguera hidráulica.

Fig.1

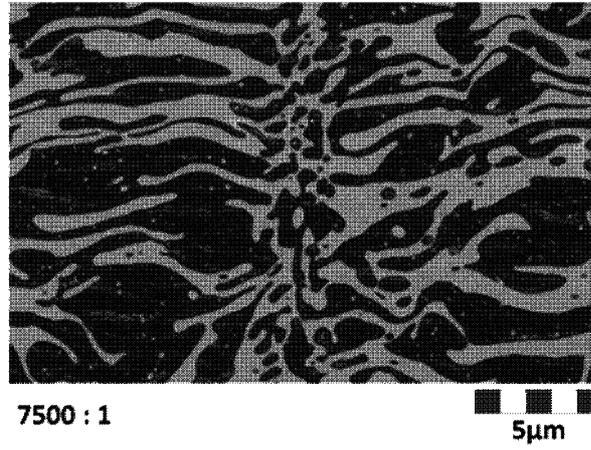


Fig.2

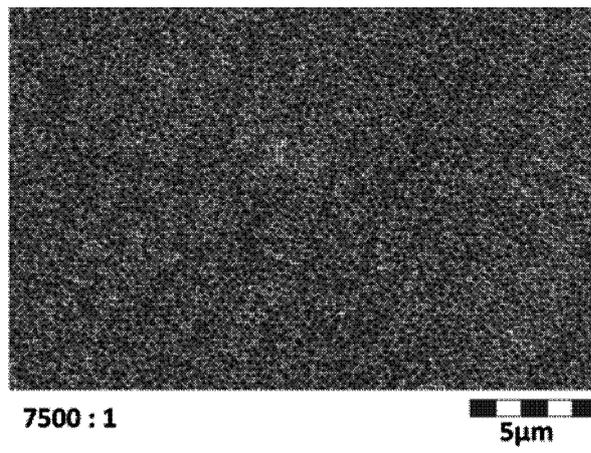


Fig.3

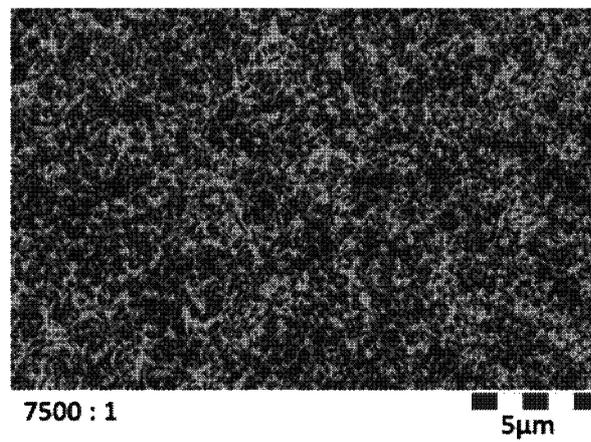


Fig.4

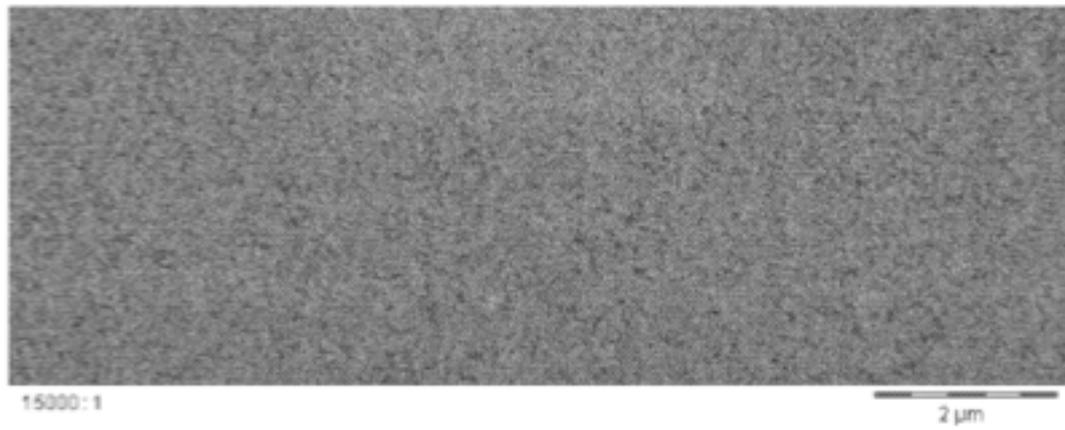


Figura 5

