

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 175**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

B32B 38/00 (2006.01)

B32B 25/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2006** **PCT/EP2006/067737**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2007** **WO07051737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2006** **E 06807520 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019** **EP 1945697**

54 Título: **Artículos que contienen goma, poliuretano termoplástico y plástico de ingeniería**

30 Prioridad:

03.11.2005 DE 102005052932

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

05.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HILMER, KLAUS y
AUMER, BERNHARD

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 746 175 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

Artículos que contienen goma, poliuretano termoplástico y plástico de ingeniería

La invención se refiere a artículos que contienen poliuretano termoplástico el cual está unido de manera adhesiva, respectivamente en contacto directo tanto con goma, como también con el plástico de ingeniería, poliamida, politereftalato de butileno y/o politereftalato de etileno, preferiblemente poliamida y/o politereftalato de butileno, principalmente poliamida. Además, la invención se refiere a procedimientos para la fabricación de un artículo, preferiblemente según una de las reivindicaciones, preferiblemente por medio de moldeo por inyección de componentes múltiples, de modo particularmente preferible por medio de moldeo por inyección de dos componentes que contienen poliuretano termoplástico el cual está unido de manera adhesiva, respectivamente en contacto directo tanto con goma, como también con plástico de ingeniería, preferiblemente poliamida, politereftalato de butileno y/o politereftalato de etileno, de modo particularmente preferido poliamida y/o politereftalato de butileno, principalmente poliamida.

Los cuerpos de material composite que contienen goma son interesantes para muchas aplicaciones, principalmente incluso en el amortiguamiento de vibraciones. En tal caso, los cuerpos de material composite contienen habitualmente un material sólido, por ejemplo, metal o un plástico sólido que fija la goma en el cuerpo de material composite al menos parcialmente y general sirve para el montaje. Como plásticos sólidos frecuentemente se emplean plásticos de ingeniería que son conocidos generalmente por el experto en la materia. La desventaja de su empleo es que hasta ahora la resistencia de adherencia entre el plástico sólido y la goma no puede realizarse satisfactoriamente sólo con pegamentos en calidad de promotores de adhesión. El promotor de adhesión causa altos costes en el procedimiento de fabricación. Además, la aplicación de los pegamentos en los procedimientos corrientes crea problemas considerables que aumentan ostensiblemente la complejidad durante la fabricación.

Fue objeto de la presente invención lograr una unión entre goma y plásticos de ingeniería, preferiblemente poliamida, politereftalato de butileno y/o politereftalato de etileno, de modo particularmente preferido poliamida y/o politereftalato de butileno, principalmente poliamida. En este caso debió prescindirse del empleo de pegamentos habituales. De manera particularmente preferida debieron desarrollarse artículos que pueden obtenerse mediante moldeo por inyección e incluyen una unión entre goma y plástico de ingeniería.

Estos objetivos pudieron lograrse gracias a artículos que contienen poliuretano termoplástico, el cual se une de manera adhesiva, respectivamente en contacto directo tanto con goma, como también con el plástico de ingeniería, poliamida, politereftalato de butileno y/o politereftalato de etileno, de modo particularmente preferido poliamida y/o politereftalato de butileno, principalmente poliamida. En tal caso, el poliuretano termoplástico se encuentra preferiblemente entre la goma y el plástico de ingeniería. Por lo tanto, gracias al poliuretano termoplástico se produce la adhesión entre la goma y el plástico de ingeniería. Entre el poliuretano termoplástico y la goma y entre el poliuretano termoplástico y plástico de ingeniería preferiblemente no se encuentra en este caso un promotor de adhesión. En este caso, "sin promotor químico de adhesión" significa que, entre el poliuretano termoplástico y la goma, o bien el plástico de ingeniería, principalmente la poliamida, no se encuentra presente ningún otro componente (promotor de adhesión), es decir ningún componente (principalmente ningún pegamento) que se diferencie del poliuretano termoplástico y la goma, o del plástico de ingeniería, principalmente la poliamida. Mediante el tratamiento con plasma del artículo de goma se garantiza que el poliuretano termoplástico se pega a la goma. Por otra parte, la adición de poliamida al poliuretano termoplástico no crea problemas de modo que, por ejemplo, antes de la inyección de la poliamida sobre el poliuretano termoplástico es posible prescindir de un tratamiento con plasma de la superficie, por ejemplo, del poliuretano termoplástico.

Metiendo una parte de goma tratada con plasma, con TPU en calidad de capa promotora de adhesión con respecto al termoplástico, por ejemplo, poliamida, en procedimientos de moldeo por inyección multicomponentes automatizados es posible combinar estos materiales. Un procedimiento así puede operar sin disolventes o sustancias reactivas y riesgosas para la salud y estos materiales pueden unirse automáticamente y de manera económica. Una solución de vulcanizar la parte de goma y de moldeo por inyección de un termoplástico en una máquina y un molde es en este momento irrealizable de manera práctica. Una fabricación de la parte de goma o de una parte de inserción con superficie de goma (la parte de inserción también puede tener, por supuesto, un inserto dentro de sí misma) independientemente del procedimiento de embutición es práctica y hace más sencilla la automatización de la fabricación de todo el componente. El tratamiento previo de la superficie de la goma, la inserción y el procedimiento de moldeo por inyección de componentes múltiples, así como el desmoldado pueden integrarse sin problemas a todo el procedimiento. El tratamiento con plasma de la parte de inserción se efectúa de preferencia por fuera de la máquina de moldeo por inyección. El tratamiento con plasma, la inserción en la máquina de moldeo por inyección y el moldeo por inyección pueden preferiblemente combinarse y automatizarse conjuntamente. En tal caso, los cuerpos de material Composite según la invención presentan principalmente un peso más bajo en comparación con componentes de aluminio-goma o acero-goma. Además, se logra una reducción de costes ostensible en comparación con el empleo de un pegamento en calidad de promotor de adhesión. Además, la goma-poliamida no necesita una protección adicional frente a la corrosión.

Por otra parte, resultan ventajas en la gran libertad de diseño gracias a la embutición de la capa de goma con una estructura plástica cualquiera. La unión puede realizarse de manera dirigida en sitios localizados. El poliuretano

termoplástico y los plásticos de ingeniería como, por ejemplo, poliamida pueden unirse de manera relativamente económica en un moldeo por inyección de dos componentes, lo cual no puede lograrse con pegamentos.

Para la combinación adhesiva de diferentes polímeros termoplásticos se conoce en este caso unir diversos plásticos entre sí de manera adhesiva mediante inyección directa en un moldeo por inyección de varios componentes, por ejemplo, de dos componentes ($\geq$ moldeo por inyección de 2-K). Para el mejoramiento de la adhesión se recomendó en las publicaciones DE-B 103 08 727, DE-A 103 08 989, así como por parte de Simon Amesöder et al., Kunststoffe [Plásticos] 9/2003, páginas 124 a 129 para determinadas combinaciones de materiales tratar la superficie un componente con plasma y, a continuación, inyectar el otro componente sobre esta superficie tratada con plasma.

La goma y el plástico de ingeniería, principalmente la poliamida, se unen respectivamente por separado en contacto directo con el poliuretano termoplástico; de modo particularmente preferido, el poliuretano termoplástico se encuentra presente entre la goma y el plástico de ingeniería, principalmente la poliamida.

En los artículos según la invención, el poliuretano termoplástico se encuentra presente preferiblemente entre la goma y el plástico de ingeniería, principalmente la poliamida, en cuyo caso la capa de poliuretano termoplástico tiene preferiblemente un grosor entre 0,2 mm y 6 mm, preferiblemente entre 0,2 mm y 5 mm, de modo particularmente preferido entre 0,2 mm y 1,0 mm. Los artículos según la invención son preferiblemente artículos moldeados por inyección de dos componentes con una parte insertada de goma.

Como artículo se toman en consideración principalmente productos en los cuales habitualmente se encuentra presente goma adherida a plástico rígido. Por ejemplo, se toman en consideración capas de goma, por ejemplo, para el montaje de máquinas o motores, por ejemplo, en automóviles o en chasis de automóviles. También son ejemplos cojinetes redondos en los cuales la goma se ha dispuesto como componente elástico en forma de un artículo con forma anular entre un casquillo, o conector, interno y uno externo a base de poliamida. La goma puede tener una forma cualquiera para recibir, por ejemplo, una curva de fuerza-desplazamiento deseada para el montaje y esto significa que puede usarse en cualquier montaje de amortiguación de vibraciones o de absorción de choques. Son campos de aplicación clásicos los componentes o elementos estructurales amortiguadores de vibraciones y reductores de ruido, principalmente montajes de máquinas, principalmente montajes de chasis y de motor. Los elementos estructurales por lo regular se someten a altas cargas. En el campo de los automóviles como, por ejemplo, en el montaje de los motores o en los soportes de acoplamiento, son posibles tensiones en el termoplástico hasta de 200 MPa a 23°C. También se requiere una resistencia frente al agua salobre, los aceites de motores y los ácidos de batería y una baja tendencia a la fluencia a temperaturas de uso entre -40 °C y 120 °C. El elemento composite según la invención también cumple con estos requisitos.

Los artículos según la invención son preferiblemente artículos de moldeo por inyección de varios componentes, preferiblemente de dos componentes; es decir, artículos que se fabrican mediante moldeo por inyección de varios componentes preferiblemente de dos componentes en cuyo caso el artículo de goma puede insertarse preferiblemente como un inserto en el aparato de moldeo por inyección. El moldeo por inyección de dos componentes es generalmente conocido para otras combinaciones de materiales y se ha descrito de varias maneras. Habitualmente se inyecta un componente en un molde y, a continuación, se inyectan encima el segundo y tercer componentes.

Otro objetivo consistió en desarrollar un procedimiento tan eficiente y efectivo como fuera posible con el cual pudieran obtenerse artículos, preferiblemente según una de las reivindicaciones, que contienen poliuretano termoplástico que se une de manera adhesiva respectivamente en contacto directo tanto con goma, como también con plástico de ingeniería, de modo preferido poliamida, politereftalato de butileno y/ o politereftalato de etileno, de modo particularmente preferido poliamida y/o politereftalato de butileno, principalmente poliamida. En tal caso, los artículos representados al principio debieron ser capaces de fabricarse preferiblemente por medio de moldeo por inyección, de modo particularmente preferido por medio de moldeo por inyección de varios componentes, principalmente por medio de moldeo por inyección de dos componentes, preferiblemente con un inserto de goma.

Este objetivo pudo lograrse tratando con plasma la superficie de un artículo de goma, poniendo en contacto después el poliuretano termoplástico, preferiblemente en estado fundido, con la superficie tratada con plasma, inyectando encima preferiblemente por medio de moldeo por inyección y después aplicando el plástico de ingeniería, preferiblemente poliamida, politereftalato de butileno y/o politereftalato de etileno, de modo particularmente preferido poliamida y/o politereftalato de butileno, principalmente poliamida sobre el poliuretano termoplástico, preferiblemente moldeándolo por inyección. Por lo tanto, el poliuretano termoplástico se aplica preferiblemente por medio de moldeo por inyección sobre la superficie tratada con plasma de la goma. Sobre el artículo de goma el poliuretano termoplástico puede formar preferiblemente una capa con un grosor entre 0,3 mm y 6 mm, preferiblemente entre 0,2 mm y 5 mm, de modo particularmente preferido entre 0,2 mm y 1,0 mm. También es posible aplicar el plástico de ingeniería, preferiblemente por medio de moldeo por inyección, sobre la superficie del poliuretano termoplástico.

Por lo tanto, de modo particularmente preferido el procedimiento según la invención puede efectuarse de modo que la superficie del inserto de goma se trata con plasma, el inserto de goma tratado con plasma se inserta en un molde, a continuación, por medio de moldeo por inyección se aplica poliuretano termoplástico sobre la superficie tratada con plasma y luego, en el mismo molde se inyecta el plástico de ingeniería por medio de moldeo por inyección sobre el poliuretano termoplástico.

Mediante este procedimiento según la invención es posible por primera vez lograr una unión adhesiva sin pegamentos entre la goma y el plástico de ingeniería en el moldeo por inyección. En tal caso, la adhesión se efectúa por medio del poliuretano termoplástico, como también el plástico de ingeniería, que ofrece la ventaja de poder tratarse por medio de moldeo por inyección. De esta manera se proporciona un procedimiento que es a la vez efectivo y eficiente, el cual hace posibles combinaciones de goma y plástico de ingeniería adheridos sin tener que acudir a pegamentos y su difícil aplicación.

De modo particularmente preferido se procede tratando con plasma la superficie de un artículo de goma, después aplicando mediante moldeo por inyección poliuretano termoplástico sobre la superficie tratada con plasma, preferiblemente mediante moldeo por inyección de varios componentes y, a continuación, preferiblemente en el mismo molde, inyectando por medio de moldeo por inyección el plástico de ingeniería, preferiblemente poliamida, politereftalato de butileno y/o politereftalato de etileno, de modo particularmente preferido poliamida y/o politereftalato de butileno, principalmente poliamida sobre el poliuretano termoplástico. En tal caso, la superficie del inserto de goma es tratada con plasma generando un plasma en una fuente de plasma por medio de descarga de alta tensión; este plasma se pone en contacto por medio de una boquilla de plasma con la superficie del artículo de goma y la fuente de plasma se mueve a una distancia entre 2 mm y 25 mm con una velocidad entre 0,1 m/min y 400 m/min en relación con la superficie del artículo de goma y el tratamiento con plasma dura entre 1 ms y 100 s; luego, el inserto de goma tratado con plasma se inserta en un molde, a continuación se aplica sobre la superficie tratada con plasma de poliuretano termoplástico por medio de moldeo por inyección y después, en el mismo molde, se inyecta el plástico de ingeniería mediante moldeo por inyección sobre el poliuretano termoplástico. En tal caso, el tratamiento con plasma del artículo de goma se efectúa en el molde para moldear por inyección, en el cual, a continuación, el poliuretano termoplástico se inyecta sobre el artículo de goma, o por fuera del aparato de moldeo por inyección y en este caso se inserta el artículo de goma tratado con plasma en el molde del inyector. El tratamiento con plasma y la inserción en la máquina preferiblemente se combinan entre sí y se automatizan.

Particularmente se prefiere el moldeo por inyección de dos componentes donde se trata con plasma la superficie de un artículo de goma; después, se aplica, preferiblemente se inyecta, el poliuretano termoplástico por medio de moldeo por inyección, sobre la superficie tratada con plasma del artículo de goma y, a continuación, se inyecta el plástico de ingeniería sobre el poliuretano termoplástico. En términos generales es bien conocido el moldeo por inyección, como también es conocido el moldeo por inyección de varios componentes en el procedimiento directo y también en el procedimiento de inserción en el cual se inserta un artículo en un molde para inyección.

El tratamiento con plasma es conocido en términos generales y está representado, por ejemplo, en las publicaciones citadas al principio. Los aparatos para el tratamiento con plasma pueden adquirirse, por ejemplo, en Plasmatrete GmbH, Bisamweg 10, 33803 Steinhagen.

Preferiblemente se genera un plasma en una fuente de plasma por medio de una descarga de alta tensión. Este plasma se pone en contacto por medio de una boquilla de plasma con la superficie del artículo de goma y la fuente de plasma se mueve en una distancia entre 2 mm y 25 mm con una velocidad entre 0,1 m/min y 200 m/min, de modo particularmente preferido entre 0,2 m/min y 50 m/min en relación con la superficie del artículo de goma. El plasma se transporta preferiblemente por medio de una corriente de gas a lo largo del recorrido de descarga sobre la superficie del artículo de goma. Como partículas activadas del plasma, las cuales preparan la superficie del plástico para la adhesión, pueden mencionarse principalmente iones, electrones, radicales y fotones. El tratamiento con plasma dura según la invención entre 1 ms y 100 s. Como gases pueden emplearse oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y mezclas de los gases antes mencionados, preferiblemente aire, principalmente aire comprimido. El flujo de gas puede ascender a 2 m³/h por boquilla. La frecuencia de operación puede estar entre 10 y 30 kHz. La tensión de excitación o la tensión de electrodo puede estar entre 5 y 10 kV. Se toman en consideración boquilla de plasma estáticas o giratorias. La temperatura de la superficie del componente puede estar entre 5 °C y 250 °C, preferiblemente entre 5 °C y 200 °C.

El moldeo por inyección de polímeros termoplásticos es conocido en términos generales y principalmente también se ha descrito a menudo para la poliamida y el poliuretano termoplástico. De esta manera, el principio del moldeo por inyección de dos componentes (2 K) se representa en la figura 2 en Simon Amesöder et al., Kunststoffe [Plásticos] 9/2003, páginas 124 a 129.

La temperatura en el moldeo por inyección de poliuretano termoplástico se encuentra preferiblemente en este caso entre 140 y 250 °C, de modo particularmente preferido entre 160 y 230 °C. TPU se trata preferiblemente de la manera más suave posible. Las temperaturas pueden ajustarse dependiendo de la dureza. La velocidad periférica al plastificar se encuentra preferiblemente por debajo de o igual a 0,2 m/s, la presión dinámica se encuentra preferiblemente entre 20 a 200 bares. La velocidad de inyección es preferiblemente tan baja como sea posible para mantener el esfuerzo de cizalla tan bajo como sea posible. El tiempo de enfriamiento puede seleccionarse preferiblemente de modo suficientemente largo, en cuyo caso la contra-presión se encuentra preferiblemente entre 30 y 80 % de la presión de inyección. La temperatura de los moldes se controla preferiblemente entre 30 y 70 °C. El puerto de inyección se selecciona preferiblemente en el sitio más fuerte del componente. En el caso de embuticiones planas puede emplearse una cascada de puntos de inyección.

La temperatura en el moldeo por inyección de poliamida, politereftalato de butileno y/o politereftalato de etileno es conocida en general por el experto en la materia y se ha descrito a menudo en la bibliografía. Véase acerca de esto también: Martin Bichler "Kunststoffteile fehlerfrei spritzgießen" [Moldeo por inyección de piezas plásticas sin defectos] y publicaciones empresariales de los fabricantes de máquinas de moldeo por inyección como, por ejemplo, Demag ergotech: "Spritzgießen-kurz und bündig" [Moldeo por inyección sin rodeos].

La temperatura en el moldeo por inyección de poliamida se encuentra preferiblemente entre 230 y 350 °C, de modo particularmente preferido entre 250 y 330 °C. Las temperaturas de la máquina establecidas pueden encontrarse preferiblemente entre 240 y 290 °C, la temperatura del ingreso se encuentra preferiblemente entre 50 y 100 °C. La presión de inyección está habitualmente entre 50 y 2500 bares. La contra-presión se mantiene preferiblemente entre 70 y 200 % de la presión de inyección. Preferiblemente se clasifica con una velocidad perimetral del husillo hasta de 1 m/s; sin embargo, de modo particularmente preferido se realiza tan rápidamente que durante el tiempo de enfriamiento finaliza la operación de clasificación.

En relación con los componentes de goma, plástico de ingeniería, principalmente poliamida y poliuretano termoplástico puede exponerse lo siguiente.

Por la expresión general "goma" se entienden en esta publicación los cauchos naturales o sintéticos, musicalizados, conocidos generalmente. En el procedimiento según la invención se emplean preferiblemente artículos de goma prefabricados.

Como plásticos de ingeniería pueden emplearse bajo esta denominación productos conocidos generalmente como, por ejemplo, poliamidas, policarbonatos, poliacetales, poliésteres, polimetacrilatos, poliéteres de fenileno modificados, así como mezclas a base de estos plásticos. Para la definición de plásticos de minería véase Römpf Chemie Lexikon, 9ª edición, 1992, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Alemania. Los plásticos de ingeniería pueden tener preferiblemente refuerzo, por ejemplo, con fibras de vidrio. Como plásticos de ingeniería se toman en consideración preferiblemente poliamida (PA), politereftalato de butileno (PBT) y/o politereftalato de etileno (PET). Como politereftalato de butileno y politereftalato de etileno pueden emplearse productos generalmente conocidos y disponibles comercialmente.

Como poliamida pueden emplearse tipos generalmente conocidos de poliamida como, por ejemplo, PA 6 y/o PA 66, los cuales se componen preferiblemente de cadenas no ramificadas, preferiblemente con pesos moleculares promedio de número entre 15000 y 50000. Se toman en cuenta, además, mezclas de poliamida-ABS. También se prefiere poliamida reforzada con fibras de vidrio, por ejemplo, poliamida, preferiblemente poliamida 66, que contiene entre 5 y 60 % en peso de fibras de vidrio, de modo particularmente preferido entre 5 y 40 % en peso de fibras de vidrio, con respecto al peso total de la poliamida que contiene las fibras de vidrio.

En general se conocen poliuretanos termoplásticos, que en esta publicación también se denominan TPU, y procedimientos para su preparación. En general, los TPUs se preparan mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, habitualmente con un peso molecular (M_w) de 500 a 10000, preferiblemente de 500 a 5000, de modo particularmente preferido de 800 a 3000 y (c) agentes de extensión de cadena con un peso molecular de 50 a 499 opcionalmente en presencia de (d) catalizadores y/o (e) aditivos habituales. Los poliuretanos termoplásticos presentan preferiblemente un peso molecular promedio de número entre 40000 g/mol y 150000 g/mol. El punto de fusión del poliuretano termoplástico está preferiblemente entre 180 °C y 230 °C. El poliuretano termoplástico no presenta preferiblemente grupos isocianato libres.

En lo sucesivo han de representarse a manera de ejemplo los componentes de partida y procedimientos para la preparación de los poliuretanos preferidos. Los componentes usados (a), (b), (c) habitualmente en la preparación de los poliuretanos, así como opcionalmente (d) y/o (e) han de describirse a manera de ejemplo en lo sucesivo:

a) como isocianatos orgánicos (a) pueden emplearse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos generalmente conocidos, por ejemplo, diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametileno, diisocianato-1,5 de 2-metil-pentametileno, diisocianato-1,4 de 2-etil-butileno, diisocianato-1,5 de pentametileno, diisocianato-1,4 de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HMDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetano, diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno. Preferiblemente se usa 4,4'-MDI. Para aplicaciones de powder-slush (polvo solidificante) también se prefieren diisocianatos alifáticos como se representaron al principio; de modo particularmente preferido 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI) y/o diisocianato de hexametileno (HDI), principalmente diisocianato de hexametileno. Como ya se ha representado al principio, como isocianato (a) también pueden emplearse prepolímeros que presentan grupos isocianato libres. El contenido de NCO de estos prepolímeros está preferiblemente entre 10 y 25 %. Los prepolímeros pueden ofrecer la ventaja de que se necesita un tiempo de reacción más breve durante la preparación de los TPU debido a la reacción previa en la preparación de los prepolímeros.

- b) Como compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos pueden emplearse los compuestos reactivos frente a isocianatos generalmente conocidos, por ejemplo, poliésteroles, poliéteroles y/o policarbonatodíoles, los cuales habitualmente se resumen bajo el término "polioles", con pesos moleculares entre 500 y 8000, preferiblemente 600 a 6000, principalmente 800 a menos de 3000, y preferiblemente una funcionalidad media frente a isocianatos de 1,8 a 2,3, preferiblemente 1,9 a 2,2, principalmente 2. Preferiblemente se emplean polioles de poliéter, por ejemplo, aquellos a base de sustancias de partida generalmente conocidas y óxidos de alquileo habituales, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno; preferiblemente poliéteroles que se basan en óxido de propileno-1,2 y óxido de etileno y principalmente polioxitetrametilenglicoles. Los poliéteroles tienen la ventaja de que poseen una estabilidad más alta frente a la hidrólisis que los poliésteroles.
- Además, como poliéteroles pueden usarse los llamados poliéteroles de baja saturación. Por polioles de baja saturación se entienden en el contexto de esta invención principalmente poliéteralcoholes con un contenido de compuestos insaturados de menos de 0,02 meq/g, preferiblemente de menos de 0,01 meq/g.
- Poliéteralcoholes de este tipo se preparan en la mayoría de los casos mediante reacción de adición de óxidos de alquileo, principalmente óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos a los díoles o tríoles antes descritos en presencia de catalizadores de alta actividad. Catalizadores de alta actividad de este tipo son, por ejemplo, hidróxido de cesio y catalizadores de cianuro de múltiples metales, también denominados catalizadores DMC. Un catalizador DMC empleado frecuentemente es el cobaltato de zinc-hexaciano. El catalizador DMC puede dejarse en el poliéteralcohol después de la reacción; habitualmente se retira, por ejemplo, mediante sedimentación o filtración.
- Además, también pueden usarse polibutadienodíoles con una masa molar de 500 - 10000 g/mol, preferiblemente 1000-5000 g/mol, principalmente 2000 - 3000 g/mol. Los TPU's que han sido preparados usando estos polioles pueden reticularse mediante radiación después del tratamiento termoplástico. Esto conduce, por ejemplo, a un mejor comportamiento ante la combustión.
- En lugar de un polioliol, también pueden usarse mezclas de diferentes polioles.
- c) Como agentes de extensión de cadena (c) pueden emplearse compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos generalmente conocidos con un peso molecular de 50 a 499, compuestos preferiblemente 2-funcionales, por ejemplo, diaminas y/o alcanodíoles con 2 a 10 átomos de C en el residuo de alquileo, principalmente 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, en cuyo caso también pueden emplearse mezclas de los agentes extensores de cadena.
- De modo particularmente preferido, los componentes a) a c) son compuestos bifuncionales, es decir, diisocianatos (a), polioles bifuncionales, preferiblemente poliéteroles (b) y agentes extensores de cadena bifuncionales, preferiblemente díoles.
- d) Catalizadores adecuados que aceleran principalmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c) son aminas terciarias conocidas y usuales en el estado de la técnica como, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoeto)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y compuestos similares, principalmente metálicos orgánicos como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro como, por ejemplo, acetilacetato de hierro-(III), compuestos de estaño, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilo-estaño de ácidos carboxílicos alifáticos como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se emplean habitualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto de polihidroxilo (b).
- Además de los catalizadores (d) a los componentes estructurales (a) a (c) también pueden agregarse agentes auxiliares y/o aditivos habituales (e). A manera de ejemplo pueden mencionarse agentes espuma antes, sustancias tensioactivas, agentes de nucleación, lubricantes y desmoldantes, colorantes y pigmentos, antioxidantes, por ejemplo, agentes contra hidrólisis, luz, calor o decoloración; agentes de relleno inorgánicos y/u orgánicos, agentes ignífugos, agentes de refuerzo y plastificantes, desactivadores de metal. En una forma preferida de realización, entre los componentes (e) también se encuentran agentes de protección frente a hidrólisis como, por ejemplo, carbodiimidas poliméricas y de bajo peso molecular. De modo particularmente preferido, el poliuretano termoplástico en los materiales según la invención contiene cianurato de melamina, el cual actúa como agente ignífugo. Preferiblemente se emplea cianurato de melamina en una cantidad entre 0,1 y 60 % en peso, de modo particularmente preferido entre 5 y 40 % en peso, principalmente entre 15 y 25 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del TPU. El poliuretano termoplástico contiene preferiblemente triazol y/o derivado de triazol y antioxidantes en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso con respecto al peso total del poliuretano termoplástico. Como antioxidantes en general son adecuadas sustancias que inhiben o impiden procesos oxidativos no deseados en el plástico que va a protegerse. En general, son antioxidantes comercialmente disponibles. Ejemplos de antioxidantes son fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, compuestos tiosinérgicos, compuestos organofosforados de fósforo trivalente y estabilizantes de luz de aminas impedidas (Hindered Aminae Light Stabilizers). Ejemplos de fenoles estéricamente impedidos se encuentran en *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), páginas 98-107 y páginas 116-121. Ejemplos de aminas aromáticas se encuentran en [1] páginas 107-108.

Ejemplos de agentes tio sinérgicos se proporcionan en [1], páginas 104-105 y páginas 112-113. Ejemplos de fosfitos se encuentran en [1], páginas 109-112. Ejemplos de Hindered Amine Light Stabilizers se proporcionan en [1], página 123-136. Para el uso son adecuados preferiblemente antioxidantes que no iónicos. En una forma preferida de realización, los antioxidantes, principalmente los antioxidantes fenólicos, tienen una masa molar de más de 350 g/mol, de modo particularmente preferido de más de 700 g/mol y una masa molar máxima < 10000 g/mol, de modo preferible < 3000 g/mol. Además, poseen preferiblemente un punto de fusión de menos de 180 °C. Más aún, se usan preferiblemente antioxidantes que son amorfos o líquidos.

Además de los componentes a), b) y c) mencionados y opcionalmente d) y e), también pueden emplearse reguladores de cadena, habitualmente con un peso molecular de 31 a 3000. Tales reguladores de cadena son compuestos que presentan solamente un grupo funcional reactivo frente a isocianato como, por ejemplo, alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Gracias a tales reguladores de cadena puede ajustarse de manera dirigida un comportamiento de flujo, principalmente en el caso de TPUs. Los reguladores de cadena pueden emplearse en general en una cantidad de 0 a 5, preferiblemente de 0,1 a 1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente b) y por definición se encuentran entre el componente (c).

Todos los pesos moleculares mencionados en esta publicación tienen la unidad [g/mol].

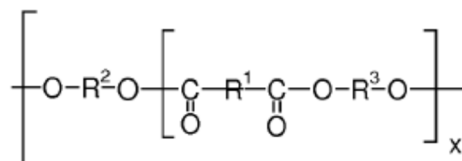
Para ajustar la dureza de los TPUs, los componentes estructurales (b) y (c) pueden ser variados en proporciones molares relativamente amplias. Han tenido buenos resultados las proporciones molares entre el componente (b) y la cantidad total a emplear de los agentes extensores de cadena (c) de 10 : 1 a 1 : 10, principalmente de 1 : 1 a 1 : 4, en cuyo caso la dureza de los TPU se incrementa con un contenido creciente de (c).

Como poliuretano termoplástico preferiblemente se emplea un poliuretano termoplástico blando libre de plastificantes con una dureza inferior a 95 Shore A, de modo particularmente preferido hasta de 90 Shore A. En aplicaciones de protección frente a desgaste e impacto se toman en consideración todos los TPU de hasta 80 Shore D. En aplicaciones susceptibles a hidrólisis han de preferirse los TPU de éter. En aplicaciones particularmente expuestas a la luz han de preferirse TPU alifáticos. El poliuretano termoplástico presenta preferiblemente un peso molecular promedio de número de al menos 40000 g/mol, de modo particularmente preferido de al menos 80000 g/mol, principalmente de al menos 120000 g/mol.

Particularmente se prefiere que el poliuretano termoplástico presente una dureza Shore de 45 A a 80 A, una resistencia a la tracción según DIN 53504 de más de 15 MPa, una resistencia a la propagación de desgarre según DIN 53515 de más de 30 N/mm y un valor de abrasión según DIN 53516 de menos de 250 mm³.

Los artículos según la invención también se caracterizan principalmente por la excelente adhesión entre el poliuretano termoplástico y plástico de ingeniería, principalmente la poliamida o la goma. Por esto también se prefiere principalmente artículos en los cuales para la unión entre la goma y el poliuretano termoplástico y para la unión entre el plástico de ingeniería, principalmente poliamida, y el poliuretano termoplástico la resistencia a pelarse según la norma DIN EN 1464 es respectivamente de al menos 1 N/mm, preferiblemente de al menos 2 N/mm.

Debido a su adhesión particularmente buena, se prefieren TPU de acuerdo con la publicación WO 03/014179. Las siguientes realizaciones hasta los ejemplos se refieren a estos TPUs particularmente preferidos. Estos TPUs se adhieren particularmente bien ya que las temperaturas de tratamiento son más altas que en el caso de otros TPU "clásicos" con durezas comparables y pueden lograrse las mejores resistencias de adhesión en estas condiciones. Estos TPUs particularmente preferidos se obtienen preferiblemente mediante reacción de (a) isocianatos con (b1) poliésterdioles con un punto de fusión superior a 150°C, (b2) poliéterpolioles y/o poliésterdioles respectivamente con un punto de fusión inferior a 150°C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como opcionalmente (c) dioles con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol. Particularmente se prefieren en este caso poliuretanos termoplásticos en los cuales la proporción molar entre los dioles (c) con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol y el componente (b2) es de menos de 0,2, de modo particularmente preferido de 0,1 a 0,01. Particularmente se prefieren poliuretanos plásticos en los cuales los poliésterdioles (b1) que tienen preferiblemente un peso molecular de 1000 g/mol a 5000 g/mol, presentan la siguiente unidad estructural (I):



con los siguientes significados para R¹, R², y X:

R¹: esqueleto de carbono con 2 a 15 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquileo con 2 a 15 átomos de carbono y/o un residuo aromático divalente con 6 a 15 átomos de carbono, de modo particularmente preferido con 6 a 12 átomos de carbono

R²: grupos de alquileo de cadena opcionalmente ramificada con 2 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6, de modo particularmente preferido 2 a 4 átomos de carbono, principalmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

R³: grupos de alquileo de cadena opcionalmente ramificada con 2 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6, de modo particularmente preferido 2 a 4 átomos de carbono, principalmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

- 5 X: un número entero del intervalo de 5 a 30. El punto de fusión preferido, representado al principio, y/o el peso molecular preferido se refieren en esta forma preferida de realización a la unidad estructural (I) representada.

Por la expresión "punto de fusión" ha de entenderse en esta publicación el máximo del pico de fusión de una curva de calentamiento que ácido medida con un aparato de DSC usual en el comercio (por ejemplo, DSC 7 /compañía Perkin-Elmer).

- 10 Los pesos moleculares indicados en esta publicación representan los pesos moleculares promedio de número en [g/mol].

- Estos poliuretanos termoplásticos particularmente preferidos pueden prepararse haciendo reaccionar un polyester termoplástico, preferiblemente de alto peso molecular, de preferencia parcialmente cristalino, con un diol (c) y a continuación haciendo reaccionar el producto de reacción de (i) que contiene (b1) poliésterdiol, on un punto de fusión superior a 150°C, así como opcionalmente (c) diol junto con (b2) polieterdioles y/o poliesterdioles respectivamente con un punto de fusión inferior a 150 °C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como opcionalmente otros (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500 g/mol con (a) isocianato, opcionalmente en presencia de (d) catalizadores y/o (e) adyuvantes.

- 20 En la reacción (ii) se prefieren la proporción molar entre los dioles (c) con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol y el componente (b2) de menos de 0,2, preferiblemente 0,1 a 0,01.

- Mientras que mediante la etapa (i) se proporcionan las fases duras para el producto final por medio del poliéster usado en la tapa (i), la estructuración de las fases blandas se efectúa empleando el componente (b2) en la etapa (ii). La enseñanza técnica preferida consiste en que el poliéster con una estructura pronunciada de fases sólidas que cristalizan bien, se funde preferiblemente en un extrusor de reacción y primero se degrada para dar lugar a poliésteres más cortos con grupos hidroxilo extremos libres. En este caso se mantiene la alta tendencia a cristalización original del poliéster y puede utilizarse después en la reacción que transcurre rápidamente para obtener TPU con propiedades ventajosas, como son los altos valores de resistencia a la tracción, bajos valores de abrasión y, debido al intervalo de fusión alto y estrecho, altas resistencias a la deformación por calor y baja deformación permanente por presión. Por lo tanto, según el procedimiento preferido en un breve tiempo de reacción se degradan preferiblemente poliésteres termoplásticos de alto peso molecular, parcialmente cristalinos con dioles de bajo peso molecular (c) en condiciones adecuadas, para dar lugar a poliesterdioles (b1) de rápida cristalización, que a su vez se incorporan con otros poliesterdioles y/o polieterdioles y diisocianatos a cadenas poliméricas de alto peso molecular.

- 35 En tal caso, antes de la reacción (i) con el diol (c), el poliéster termoplástico empleado tiene preferiblemente un peso molecular de 15000 g/mol a 40000 g/mol, así como preferiblemente un. De fusión superior a 160°C, de modo particularmente preferido de 170°C a 260°C.

- Como producto de partida, es decir como poliéster, el cual se hace reaccionar en la etapa (i) preferiblemente en estado fundido, de modo particularmente preferido a una temperatura de 230°C a 280°C, preferiblemente por una duración de 0,1 min a 4 min, de modo particularmente preferido de 0,3 min a 1 min con el diol o los dioles (c), pueden emplearse poliésteres termoplásticos generalmente conocidos, preferiblemente de alto peso molecular, de preferencia parcialmente cristalinos, por ejemplo, en forma granulada. Poliésteres adecuados se basan, por ejemplo, en ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo, ácido láctico y/o ácido tereftálico, así como dialcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo, etanodiol-1,2, butanodiol-1,4 y/o hexanodiol-1,6.

- 45 De modo particularmente preferido como poliéster se emplean: poliácido-L-láctico y/o politereftalato de alquileo, por ejemplo, politereftalato de etileno, politereftalato de propileno, politereftalato de butileno, principalmente politereftalato de butileno.

La preparación de estos ésteres a partir de las materias primas mencionadas es conocida generalmente por el experto en la materia y se ha descrito a menudo. Además, se encuentran comercialmente disponibles poliésteres adecuados.

- 50 El poliéster termoplástico se funde preferiblemente una temperatura de 180 °C a 270 °C. La reacción (i) con el diol (c) se realiza preferiblemente a una temperatura de 230°C a 280°C, preferiblemente de 240°C a 280 °C.

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

La proporción en peso entre el poliéster termoplástico y el diol (c) en la etapa (i) es habitualmente de 100 : 1,0 a 100 : 10, preferiblemente de 100 : 1,5 a 100 : 8,0.

La reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en la etapa de reacción (i) se realiza preferiblemente en presencia de catalizadores habituales, por ejemplo, aquellos que se describen más adelante. Para esta reacción se emplean preferiblemente catalizadores a base de metales. La reacción se realiza preferiblemente en la etapa (i) en presencia de 0,1 a 2 % en peso de catalizadores, con respecto al peso del diol (c). La reacción en presencia de catalizadores de este tipo es ventajosa para poder realizar la reacción en el tiempo de residencia breve disponible en el reactor, por ejemplo, un extrusor de reacción.

Como catalizadores se toman en consideración, por ejemplo, para esta etapa de reacción (i): ortotitanato de tetrabutilo y/o dioctoato de estaño-(II), preferiblemente dioctoato de estaño.

El poliésterdiol (b1) como producto de reacción de (i) presenta preferiblemente un peso molecular de 1000 g/mol a 5000 g/mol. El punto de fusión del poliésterdiol como producto de reacción de (i) es preferiblemente de 150 °C a 260 °C, principalmente 165 a 245 °C; es decir que el producto de reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en la etapa (i) contiene compuestos con el punto de fusión mencionado los cuales se emplean en la etapa subsiguiente (ii).

Mediante la reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en la etapa (i) se disocia la cadena polimérica del poliéster mediante transesterificación mediante el diol (c). Por esto, el producto de reacción del TPU presenta grupos hidroxilo extremos libres y sigue tratándose, preferiblemente en la otra etapa (ii) para dar lugar al producto en propiedad.

La conversión del producto de reacción de la etapa (i) en la etapa (ii) se efectúa preferiblemente adicionando a) isocianato (a) así como (b2) polieterdioles y/o poliésterdioles respectivamente con un punto de fusión inferior a 150°C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como opcionalmente otros dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500, (d) catalizadores y/o (e) adyuvantes para dar lugar al producto de reacción de (i). La conversión del producto de reacción con el isocianato se efectúa por medio de los grupos hidroxilo extremos resultantes en la etapa (i). La reacción en la etapa (ii) se efectúa preferiblemente a una temperatura de 190 a 250°C, preferiblemente por una duración de 0,5 a 5 minutos, de modo particularmente preferido 0,5 a 2 minutos, preferiblemente en un extrusor de reacción, de modo particularmente preferido en el mismo extrusor de reacción en el cual se ha realizado también la etapa (i). A manera de ejemplo, la reacción de la etapa (i) puede efectuarse en las primeras carcassas de un extrusor de reacción habitual y, en un sitio más tarde, es decir en carcassas más tarde, después de la adición de los componentes (a) y (b2), puede realizarse la reacción correspondiente de la etapa (ii). A manera de ejemplo, los primeros 30 a 50 % de la longitud del extrusor de reacción pueden usarse para la etapa (i) y los restantes 50 a 70 % pueden emplearse para la etapa (ii).

La reacción en la etapa (ii) se efectúa preferiblemente con un exceso de los grupos isocianato con respecto a los grupos reactivos frente a isocianatos. En la reacción (ii) la proporción entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo es preferiblemente de 1 : 1 a 1,2 : 1, de modo particularmente preferido de 1,02 : 1 a 1,2 : 1.

Las reacciones (i) y (ii) se realizan preferiblemente en un extrusor de reacción generalmente conocido. Extrusores de reacción de este tipo se describen a manera de ejemplo en las publicaciones empresariales de Werner & Pfleiderer o en la publicación DE-A 2 302 564.

El procedimiento preferido se realiza preferiblemente de manera que en la primera carcassa de un extrusor de reacción se dosifica al menos un poliéster termoplástico, por ejemplo, politereftalato de butileno, y se funde a temperaturas preferiblemente entre 180 °C a 270 °C, preferiblemente de 240 °C a 270 °C; en una carcassa subsiguiente se pone un diol (c), por ejemplo, butanodiol, y preferiblemente un catalizador de transesterificación; a temperaturas entre 240 °C a 280 °C se degrada el poliéster por medio del diol (c) para dar lugar a oligómeros de poliéster con grupos extremos hidroxilo y pesos moleculares entre 1000 a 5000 g/mol; en una carcassa subsiguiente se dosifica isocianato (a) y compuestos reactivos frente a isocianatos (b2) con un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como opcionalmente dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500, catalizadores (d) y/o adyuvantes (e) y, a continuación, se componen los poliuretanos termoplásticos preferidos a temperaturas de 190 a 250 °C.

En la etapa (ii), con excepción de los dioles (c), contenidos en el producto de reacción de (i), con un peso molecular de 62 a 500 preferiblemente no se suministran dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500.

El extrusor de reacción presenta en la región en la cual se funde el poliéster termoplástico preferiblemente bloques de amasado neutros y/o que transportan adelante y en reversa y elementos de transporte en reversa, así como en la región en la cual el poliéster termoplástico reacciona con el diol presenta preferiblemente elementos de mezcla sobre el husillo, discos dentados y/o elementos de mezcla dentados en combinación con elementos de transporte en reversa.

Después del extrusor de reacción, el material fundido transparente es introducido habitualmente por medio de una bomba de piñón a un procedimiento de granulación bajo agua y se granula.

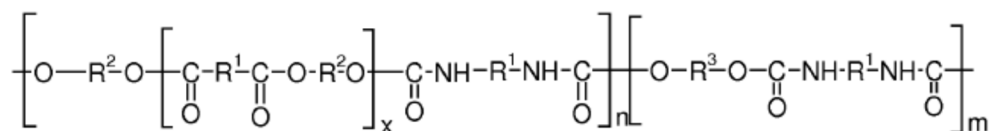
Los poliuretanos termoplásticos particularmente preferidos muestran materiales fundidos ópticamente transparentes de una fase los cuales se solidifican rápidamente y, como consecuencia de la fase dura de poliéster parcialmente cristalina, forman cuerpos moldeados débilmente opacos hasta blancos-no transparentes. El rápido comportamiento

de solidificación es una ventaja decisiva para las formulaciones conocidas y procedimientos de preparación para poliuretanos termoplásticos. El comportamiento de solidificación rápido es tan acentuado que los productos mismos pueden tratarse con durezas de 50 a 60 Shore A en el moldeo por inyección con tiempo de ciclo inferiores a 35 segundos. En la extrusión también, por ejemplo, en la fabricación de láminas sopladas, no se presenta ningún tipo de problema típico para los TPUs como pegado o bloqueo de las láminas o las mangueras.

La fracción del poliéster termoplástico en el producto final, es decir en el poliuretano termoplástico, es preferiblemente de 5 a 75 % en peso. De modo particularmente preferido, los poliuretanos termoplásticos preferidos representan productos de la reacción de una mezcla que contiene 10 a 70 % en peso del producto de reacción de (i), 10 a 80 % en peso de (b2) y 10 a 20 % en peso de (a), donde los datos en peso se refieren al peso total de la mezcla que contiene (a), (b2), (d), (e) y el producto de reacción de (i).

Los poliuretanos termoplásticos preferidos presentan preferiblemente una dureza de Shore 45 A a Shore 78 D, de modo particularmente preferido 50 A a 75 D.

Los poliuretanos termoplásticos preferidos presentan preferiblemente la siguiente unidad estructural (II):



con los siguientes significados para R¹, R², R³ y X:

R¹: esqueleto de carbono con 2 a 15 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquileo con 2 a 15 átomos de carbono y/o un residuo aromático con 6 a 15 átomos de carbono,

R²: grupo alquileo de cadena opcionalmente ramificada con 2 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6, de modo particularmente preferible 2 a 4 átomos de carbono, principalmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

R³: un residuo resultante del empleo de polieterdioles y/o poliesterdioles respectivamente con pesos moleculares entre 501 g/mol y 8000 g/mol en calidad de (b2) o del empleo de alcanodiolos con 2 a 12 átomos de carbono para la reacción con diisocianatos,

X: un número entero del intervalo de 5 a 30,

n, m: un número entero del intervalo de 5 a 20.

El residuo R¹ se define mediante el isocianato empleado; el residuo R² mediante el producto de reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en (i) y el residuo R³ mediante los componentes de partida (b2) y opcionalmente (c) durante la preparación de los TPUs.

Ejemplos:

Mediante moldeo por inyección de dos componentes se prepararon cuerpos composite con los siguientes componentes:

1) caucho natural NR 70 Shore A con Elastollan® C 65 A 15 HPM (Elastogran GmbH) y Ultramid® B 3 K (BASF Aktiengesellschaft)

2) caucho de estireno-butadieno SBR 70 Shore A con Elastollan® C 65 A 15 HPM (Elastogran GmbH) y Ultramid® B 3 WG 6 (BASF Aktiengesellschaft)

3) caucho de nitrilo-butadieno NBR 70 Shore A con Elastollan® C 65 A 15 HPM (Elastogran GmbH) y Ultramid® A 3 WG 6 (BASF Aktiengesellschaft)

La goma (parte de caucho) fue tratada en la superficie de aquí con plasma con una planta de la compañía Plasmatreteat con un generador de plasma RD1004. La fuente de plasma se movió en una distancia de 6 mm y con una velocidad de 2 m/minuto en relación con la superficie del artículo de goma. El plasma fue transportado mediante una corriente de gas a lo largo del trayecto de descarga sobre la superficie del artículo de goma. El tratamiento con plasma duro 5 segundos. En calidad de gas se empleó aire comprimido. El flujo de gas puede 2 m³/h por boquilla. La frecuencia de operación fue de 18 kHz. La tensión de excitación, o bien la tensión de electrodos, fue de 8 kV. Se empleó una boquilla de plasma giratorias. La temperatura de la superficie de la pieza de goma fue de 30 °C.

A continuación, las piezas de goma se insertaron en un aparato de moldeo por inyección y el poliuretano termoplástico fue inyectado sobre la superficie tratada con plasma. La temperatura durante el moldeo por inyección del poliuretano

termoplástico fue aquí de 210 °C. La velocidad perimetral al plastificar se encontraba en 0,1 m/s, la contra-presión fue de 20 bares. La cantidad de TPU inyectado fue de 40 g.

5 Después de que el poliuretano termoplástico se hubo solidificado, es decir después de aproximadamente 40 segundos, el componente fue retirado y se puso en otro molde en otra máquina y se inyectó la poliamida. Una inyección en una máquina en el caso de la tecnología correspondiente de máquinas sería posible sin problemas. La temperatura durante el moldeo por inyección de la poliamida fue de 260 °C. Las temperaturas de la máquina establecidas estuvieron entre 240 y 260 °C, la temperatura de ingreso fue de 40 °C. La presión de inyección fue de 200 bares. La contra-presión fue mantenida en 100% de la presión de inyección. Se clasificó a 0,2 m/s de la velocidad perimetral del husillo.

10 Los elementos composite se caracterizaron porque el TPU se adhería muy bien tanto sobre la goma, como también sobre la poliamida.

REIVINDICACIONES

1. Artículo que contiene poliuretano termoplástico el cual se une de manera adhesiva respectivamente en contacto directo, tanto con goma, como también con plástico de ingeniería, caracterizado porque el plástico de ingeniería es poliamida, politereftalato de butileno y/o politereftalato de etileno.
- 5 2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque la goma y el plástico de ingeniería se unen respectivamente por separado en contacto directo con el poliuretano termoplástico.
3. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano termoplástico se encuentra presente entre la goma y el plástico de ingeniería.
- 10 4. Artículo según la reivindicación 3, caracterizado porque la capa de poliuretano termoplástico presenta un grosor entre 0,2 y 6 mm.
5. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo es un artículo moldeado por con inserto de goma.
6. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore-A inferior a 95 y no contiene plastificantes.
- 15 7. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore de 45 A a 80 A, una resistencia a la tracción según DIN 53504 superior a 15 MPa, una resistencia a la propagación de desgarre según DIN 53515 superior a 30 N/mm y un valor de desgaste según DIN 53516 inferior a 250 mm³.
8. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque para la unión entre la goma y el poliuretano termoplástico y para la unión entre plástico de ingeniería y poliuretano termoplástico la resistencia a pelarse según DIN EN 1464 es respectivamente de al menos 1 N/mm.
- 20 9. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo es un cojinete de goma para el montaje de máquinas son motores o en chasis de automóviles.
10. Procedimiento para la fabricación de un artículo que contienen poliuretano termoplástico que se une de manera adhesiva respectivamente en contacto directo tanto con goma, como también con plástico de ingeniería, caracterizado porque la superficie de un artículo de goma es tratada con plasma; a continuación, el poliuretano termoplástico se pone en contacto con la superficie tratada con plasma y después el plástico de ingeniería se aplica sobre el poliuretano termoplástico, en cuyo caso la superficie del inserto de goma es tratado con plasma, generando un plasma en una fuente de plasma por medio de una descarga alta tensión; por medio de una boquilla de plasma, este plasma se pone en contacto con la superficie del artículo de goma artículos y la fuente de plasma se mueve en una distancia entre 2 mm y 25 mm con una velocidad entre 0,1 m/min y 400 m/min en relación con la superficie del artículo de goma y el tratamiento con plasma dura entre 1 ms y 100 s; luego el inserto de goma tratado con plasma se inserta en un molde, a continuación se aplica poliuretano termoplástico por medio de moldeo por inyección sobre la superficie tratada con plasma y luego, en el mismo molde, se inyecta plástico de ingeniería mediante moldeo por inyección sobre el poliuretano termoplástico.
- 25 30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el poliuretano termoplástico entre se encuentra presente entre la goma y el plástico o de ingeniería.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el poliuretano termoplástico forma una capa con un grosor entre 0,2 mm y 6 mm.
13. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore-A inferior a 95 y no contiene plastificante.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore de 45 A a 80, una resistencia a la tracción según DIN 53504 superior a 15 MPa, una resistencia a la propagación de desgarre según DIN 53515 superior a 30 N/mm y un valor de desgaste según DIN 53516 inferior a 250 mm³.