

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 925 742**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
F16L 11/00 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2015 PCT/EP2015/056414**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15144765**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2015 E 15711793 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2022 EP 3122795**

54 Título: **Tubo flexible neumático de TPU**

30 Prioridad:

25.03.2014 EP 14161471

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.10.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PÖSELT, ELMAR;
NITSCHKE, DIETER;
LAHRMANN, BIRTE y
KEMPFERT, DIRK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 925 742 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

Tubo flexible neumático de TPU

- La presente invención hace referencia a un poliuretano termoplástico que puede obtenerse u obtenido mediante la conversión de al menos una composición de poliisocianato, 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena y una composición de polioliol, donde la composición de polioliol contiene al menos politetrahidrofurano (PTHF) , y la composición de poliisocianato contiene al menos diisocianato de difenilmetano (MDI). Además, la presente invención hace referencia a un procedimiento para producir poliuretanos termoplásticos de esa clase, así como a la utilización de los poliuretanos de esa clase para producir productos de moldeo por inyección, productos de extrusión, láminas y cuerpos moldeados.
- Los poliuretanos termoplásticos para diferentes aplicaciones en principio son conocidos por el estado del arte. Mediante una variación de los materiales utilizados pueden obtenerse distintos perfiles de propiedades.
- Por ejemplo, en la solicitud WO 2006/082183 A1 se describe un procedimiento para la producción continua de elastómeros de poliuretano que pueden procesarse de forma termoplástica, en el cual se hacen reaccionar un poliisocianato, un compuesto con átomos de hidrógeno activos según la determinación de Zerevitinov, con un peso molecular medio de 450 g/mol a 5.000 g/mol, un agente de extensión de cadena, así como otros agentes auxiliares y aditivos. De este modo, mediante un procesamiento especial se alcanzan perfiles de propiedades especiales.
- También en la solicitud EP 0 922 552 A1 se describe un procedimiento para la producción continua de granulado a partir de elastómeros de poliuretano termoplásticos, donde primero, mediante la conversión de diisocianatos orgánicos, compuestos polihidroxílicos con pesos moleculares de 500 a 8000 y agentes de extensión de cadena difuncionales con pesos moleculares de 60 a 400, en presencia de catalizadores, así como eventualmente agentes auxiliares y/o aditivos, se produce un granulado. Se describe igualmente la utilización para la producción de productos de extrusión, de moldeo por inyección o calandrado, en particular de recubrimientos de cables, tubos flexibles y/o láminas.
- En la solicitud EP 0 959 104 A1 se describen mezclas que contienen un poliuretano termoplástico con una dureza Shore de 60 A a 50 D y cauchos de etileno-propileno (EPM), y/o cauchos de etileno-propileno (EPM) modificados, que igualmente se utilizan para la fabricación de tubos flexibles.
- En la solicitud WO 98/56845 se describe un polímero termoplástico que se obtiene mediante la conversión de un poliisocianato, un glicol como agente de extensión de cadena y un poliéter polioliol. Se describen distintos isocianatos, agentes de extensión de cadena y polioles.
- En las solicitudes US 2012/083187 A1 y US 2009/069526A1 se describen poliuretanos termoplásticos para producir tubos flexibles, que se basan en politetrahidrofuranos y diisocianato de difenilmetano. En este caso también se utilizan mezclas de distintos agentes de extensión de cadena que contienen propanodiol.
- En la solicitud US 2010/239803 A1 se describen poliuretanos termoplásticos basados en poliéster, donde también se describe al propanodiol como agente de extensión de cadena.
- También en la solicitud US 2009/189314 A1 se describen poliuretanos termoplásticos que se producen mediante la utilización de propanodiol como agente de extensión de cadena.
- En la solicitud US 2002/052461 A1, como se muestra en los ejemplos, se describe un TPU y un procedimiento para su producción a partir de MDI, PTMO y exclusivamente 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena, donde se utiliza un polioliol con un peso molecular de 2000 g/mol.
- En la solicitud US 2005/261447 A1, como se muestra en los ejemplos, se describe un TPU y un procedimiento para su producción a partir de MDI, PTMG y exclusivamente 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena, donde el polioliol utilizado presenta un peso molecular de 1700 g/mol
- En la solicitud EP 0 914504A1, como se muestra en los ejemplos, se describe un TPU y un procedimiento para su producción a partir de MDI, PTMEG y exclusivamente 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena, donde el peso molecular del polioliol utilizado es de 2500 g/mol.
- En función de la clase de aplicación, las propiedades del poliuretano termoplástico pueden modificarse mediante la clase de las sustancias de utilización y las proporciones de las cantidades utilizadas. Por ejemplo, para la aplicación como material para tubos flexibles, en particular para tubos flexibles neumáticos, se necesita una presión de rotura elevada, también en el caso de temperaturas elevadas. Por ejemplo, mediante una variación del componente polioliol

puede influirse en la estabilidad. La estabilidad puede influenciarse también mediante el tratamiento, por ejemplo mediante templado. Además, las variantes de ésteres existentes, que muestran una presión de rotura a 70°C superior a 20 bar, son opacas a traslúcidas y, con ello, no son adecuadas para muchas aplicaciones.

- 5 Para distintas aplicaciones, por ejemplo para la utilización como recubrimiento de cables, es ventajosa además una temperatura de deflexión térmica elevada del poliuretano termoplástico utilizado. Una medida para la temperatura de deflexión térmica es por ejemplo la temperatura de inicio, determinada mediante TMA.

- 10 Otro problema que se presenta en particular en los tubos flexibles transparentes conocidos por el estado del arte, es una expansión de los tubos flexibles en el caso de una carga de presión, antes de romperse. Esto conduce a una reducción de la frecuencia de transmisión de señales neumáticas y a menudo se asocia a una rotura no deseada de los tubos flexibles sobre áreas extensas.

Considerando el estado del arte, un objeto de la presente invención, conforme a ello, consiste en proporcionar materiales mejorados que, también en el caso de temperaturas elevadas, muestren una buena presión de rotura en la aplicación para la fabricación de tubos flexibles. Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar materiales con una temperatura de deflexión térmica elevada.

- 15 Según la invención, dicho objeto se soluciona mediante un poliuretano termoplástico que puede obtenerse u obtenido mediante la conversión de al menos los componentes (i) a (iii):

(i) una composición de poliisocianato;

(ii) 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena;

(iii) una composición de poliol,

- 20 donde junto con 1,3 -propanodiol no se utiliza ningún otro agente de extensión de cadena, y

donde la composición de poliol contiene al menos politetrahydrofurano, y la composición de poliisocianato contiene al menos diisocianato de difenilmetano (MDI),

donde el politetrahydrofurano presenta un peso molecular M_n en el rango de 650 g/mol a 1400 g/mol.

- 25 De manera llamativa se ha observado que mediante la utilización de 1,3-propanodiol como único agente de extensión de cadena, en combinación con una composición de poliisocianato definida y una composición de poliol definida, se obtiene un poliuretano termoplástico que presenta un buen comportamiento de presión de rotura y una temperatura de deflexión térmica elevada, y que preferentemente también es transparente. De manera llamativa se ha observado que mediante la utilización de 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena, en particular en combinación con una composición de poliisocianato definida y la composición de poliol, pudo fabricarse un tubo flexible que, a 70°C, presenta una presión de rotura superior a 20 bar, y que preferentemente también es transparente. Además, los tubos flexibles muestran un comportamiento de rotura esencialmente puntual.

- 30 Según la invención, el poliuretano termoplástico se obtiene o puede obtenerse mediante la conversión de los componentes (i) a (iii). En este caso se hacen reaccionar una composición de poliisocianato, una composición de poliol y 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena. Según la invención, junto con 1,3-propanodiol no se utiliza ningún otro agente de extensión de cadena.

La parte del 1,3-propanodiol utilizado en la cantidad de agente de extensión de cadena utilizado, de este modo, es de 100 Mol%.

- 35 Según la invención, se hacen reaccionar una composición de poliisocianato, que contiene al menos diisocianato de difenilmetano (MDI), una composición de poliol, que contiene al menos politetrahydrofurano (PTHF), y 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena.

La composición de poliol utilizada, en el marco de la presente invención, contiene al menos un poliol. La composición también puede contener dos o más polioles. Según la invención, la composición de poliol contiene al menos un politetrahydrofurano, donde el politetrahydrofurano presenta un peso molecular M_n en el rango de 650 g/mol a 1400 g/mol.

- 45 Los polioles en principio son conocidos por el experto y por ejemplo están descritos en el manual "Kunststoffhandbuch, Tomo 7, Polyurethane", de la editorial Carl Hanser Verlag, edición 3, 1993, capítulo 3.1. De manera especialmente preferente, como polioles se utilizan poliesteres o polieteres. Igualmente pueden utilizarse

policarbonatos. En el marco de la presente invención también pueden utilizarse copolímeros. El peso molecular medio en número de los polioles utilizados según la invención, de manera preferente, se encuentra entre $0,5 \times 10^3$ g/mol y 8×10^3 g/mol, preferentemente entre $0,6 \times 10^3$ g/mol y 5×10^3 g/mol, en particular entre $0,8 \times 10^3$ g/mol y 3×10^3 g/mol.

- 5 Según la invención son adecuados los poliéteres, pero también poliésteres, copolímeros en bloque, así como polioles híbridos, como por ejemplo poli(éster/amida). Los polieteroles preferentes, según la invención, son los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliadipatos, (dioles de) policarbonatos y policaprolactona.

- 10 Conforme a ello, la presente invención, según otra forma de ejecución, hace referencia a un poliuretano termoplástico como el antes descrito, donde la composición de poliol utilizada contiene al menos un politetrahidrofurano y al menos un poliol seleccionado del grupo compuesto por polietilenglicol, polipropilenglicol, poliadipatos, policarbonatos (dioles) y policaprolactonas.

Según una forma de ejecución especialmente preferente, el poliol utilizado presenta un peso molecular M_n en el rango de 500 g/mol a 4000 g/mol, preferentemente en el rango de 800 g/mol a 3000 g/mol.

- 15 Conforme a ello, la presente invención, según otra forma de ejecución, hace referencia a un poliuretano termoplástico como el antes descrito, donde al menos un poliol contenido en la composición de poliol presenta un peso molecular M_n en el rango de 500 g/mol a 4000 g/mol.

Según la invención también pueden utilizarse mezclas de distintos polioles. Preferentemente, los polioles utilizados, así como la composición de poliol, tienen una funcionalidad media entre 1,8 y 2,3, preferentemente entre 1,9 y 2,2, en particular de 2. Preferentemente, los polioles utilizados según la invención sólo presentan grupos hidroxilo.

- 20 Según la invención, para producir el poliuretano termoplástico se utiliza al menos una composición de poliol como componente (iii), que contiene al menos politetrahidrofurano, donde el politetrahidrofurano presenta un peso molecular M_n en el rango de 650 g/mol a 1400 g/mol. Según la invención, la composición de poliol, junto con el politetrahidrofurano, también puede contener otros polioles.

- 25 Según la invención, por ejemplo, son adecuados otros poliéteres, pero también poliésteres, copolímeros en bloque, así como polioles híbridos, como por ejemplo poli(éster/amida). Los polieteroles preferentes, según la invención son los polietilenglicoles, polipropilenglicoles y policaprolactona.

Conforme a ello, la presente invención, según otra forma de ejecución, hace referencia a un poliuretano termoplástico como el antes descrito, donde la composición de poliol contiene al menos un politetrahidrofurano y al menos otro poliol seleccionado del grupo compuesto por polietilenglicol, polipropilenglicol y policaprolactona.

- 30 Según una forma de ejecución especialmente preferente, el politetrahidrofurano presenta un peso molecular M_n en el rango de 750 g/mol a 1400 g/mol.

La composición de la composición poliol, en el marco de la presente invención, puede variar en rangos amplios. Por ejemplo, el contenido de politetrahidrofurano puede encontrarse en el rango de 15 % a 85 %, preferentemente en el rango de 20 % a 80 %, de modo más preferente en el rango de 25 % a 75 %.

- 35 Según la invención, la composición de poliol también puede contener un disolvente. Los disolventes adecuados son conocidos por el experto.

Según la invención, el peso molecular M_n del politetrahidrofurano se encuentra en el rango de 650 a 1400 g/mol. De modo más preferente, el peso molecular M_n del politetrahidrofurano se encuentra en el rango de 750 a 1400 g/mol.

- 40 En particular en el caso de la utilización de un politetrahidrofurano con un peso molecular M_n en el rango de 650 g/mol a 1400 g/mol se obtienen buenas propiedades del material, así como un buen perfil de propiedades para la aplicación como tubo flexible neumático.

Según la invención, como agente de extensión de cadena se utiliza solamente 1,3-propanodiol.

- 45 Según la invención, como agente de extensión de cadena se utiliza solamente 1,3-propanodiol, es decir que también la composición de poliol se encuentra libre de otros agentes de extensión de cadena, por ejemplo libre de diaminas de cadena corta o dioles, como dioles con un peso molecular $M_w < 220$ g/mol..

En el marco de la presente invención, la cantidad utilizada del agente de extensión de cadena y de la composición de polioliol puede variar en rangos amplios. Por ejemplo, el componente (iii) y el componente (ii) se utilizan en una relación molar de (iii) con respecto a (ii) de 1 : 0,7, 1 : 2,7 y 1 : 7,3.

5 Según la invención, para producir el poliuretano termoplástico se utiliza una composición de poliisocianato. La composición de poliisocianato contiene en este caso al menos diisocianato de difenilmetano (MDI) como poliisocianato. Según la invención, la composición de poliisocianato también puede contener dos o más poliisocianatos. En el marco de la presente invención, para producir el poliuretano termoplástico se utiliza una composición de poliisocianato que contiene al menos diisocianato de difenilmetano (MDI).

10 De este modo, según la invención, por el término diisocianato de difenilmetano se entiende diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y/o diisocianato de 4,4'-difenilmetano o una mezcla de dos o tres isómeros. De este modo, según la invención, puede utilizarse diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y/o diisocianato de 4,4'-difenilmetano o una mezcla de dos o tres isómeros. Según la invención, la composición de poliisocianato también puede contener otros poliisocianatos. Con ello, según la invención, también es posible que la composición de isocianato contenga diisocianato de difenilmetano y al menos otro poliisocianato.
15 Sin embargo, según la invención también es posible que la composición de isocianato contenga solamente diisocianato de difenilmetano.

Otros poliisocianatos preferentes, en el marco de la presente invención, son los diisocianatos, en particular los diisocianatos alifáticos o aromáticos, de modo más preferente los diisocianatos aromáticos.

20 Además, en el marco de la presente invención pueden utilizarse prepolímeros que hayan reaccionado previamente, como componentes de isocianato, en los cuales una parte de los componentes OH se hace reaccionar con un isocianato en una etapa de reacción anterior. Esos prepolímeros, en una etapa posterior, en la reacción de polímeros propiamente dicha, se hacen reaccionar con el resto de los componentes OH, formando entonces el poliuretano termoplástico. La utilización de prepolímeros ofrece la posibilidad de utilizar también componentes OH con grupos alcohol secundarios.

25 Como diisocianatos alifáticos habitualmente se utilizan diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, por ejemplo diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1,6-diisocianato de trime-tilhexametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HxDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o 1-metil-2,6-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-, 2,4'-y/o 2,2'-metilendiciclohexilo (H 12MDI).
30

Los poliisocianatos alifáticos preferentes son el 1,6- diisocianato de hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-metilendiciclohexilo (H12MDI).

35 Los poliisocianatos alifáticos preferentes son 1,6- diisocianato de hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-metilendiciclohexilo (H12MDI); se consideran especialmente preferentes el diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-metilendiciclohexilo (H12MDI) y el 1-isocianato-3,3,5- trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano o mezclas de los mismos.

40 Los diisocianatos aromáticos adecuados en particular son el diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de 2,4-y/o 2,6-tolueno (TDI), 3,3',-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilo (TODI), diisocianato de p-fenileno (PDI), 4,4'-diisocianato de difeniletano (EDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno.

45 Son ejemplos preferentes de isocianatos de alta funcionalidad los triisocianatos, por ejemplo 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano, además los cianuratos de los diisocianatos antes mencionados, así como los oligómeros que se obtienen mediante la conversión parcial de diisocianatos con agua, por ejemplos los biuretes de los diisocianatos antes mencionados, además oligómeros que pueden obtenerse mediante la conversión específica de diisocianatos semibloqueados con polioles que en promedio presentan más de dos, y preferentemente tres o más grupos hidroxilo.

Según la invención, la composición de poliisocianato también puede contener uno o varios disolventes. Los disolventes adecuados son conocidos por el experto. Son adecuados por ejemplos los disolventes no reactivos, como el acetato de etilo, la metiletilcetona e hidrocarburos.

50 Además, en el marco de la presente invención también pueden utilizarse reticulantes, por ejemplo los poliisocianatos de alta funcionalidad antes mencionados, o polioles, o también otras moléculas altamente funcionales con varios grupos funcionales reactivos frente a isocianatos.

Según la invención, los componentes (i) a (iii) se utilizan en una relación de manera que la relación molar de la suma de las funcionalidades de la composición de poliol utilizada y agentes de extensión de cadena con respecto a la suma de las funcionalidades de la composición de isocianato utilizada se encuentra en el rango de 1 : 0,8 a 1 : 1,3. Preferentemente, la relación se encuentra en el rango de 1 : 0,9 a 1 : 1,2, de modo más preferente en el rango de 1 : 0,965 a 1 : 1,05, de modo especialmente preferente en el rango de 1 : 0,98 a 1 : 1,03.

5

Según otra forma de ejecución, la presente invención hace referencia a un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, donde la relación molar de la suma de las funcionalidades de la composición de poliol utilizada y agentes de extensión de cadena con respecto a la suma de las funcionalidades de la composición de isocianato utilizada se encuentra en el rango de 1 : 0,8 a 1 : 1,3.

- 10 Otra variable que se considera en la conversión de los componentes (i) a (iii) es el índice de isocianato. En este caso, el índice está definido mediante la relación de la totalidad de los grupos isocianato utilizados en la conversión, del componente (i), con respecto a los grupos reactivos frente a isocianato, por tanto, en particular con respecto a los grupos de los componentes (ii) y (iii). En el caso de un índice de 1000, en un grupo isocianato del componente (i) se encuentra un átomo de hidrógeno activo. En el caso de índices superiores a 1000 se encuentran presentes más grupos isocianato que grupos reactivos frente a isocianato. De manera preferente, el índice, en la conversión de los componentes (i) a (iii), se encuentra en el rango de 965 a 1110, por ejemplo en el rango de 970 a 1110, de modo más preferente en el rango de 970 a 1050, de modo especialmente preferente en el rango de 980 a 1030.

15

Según otra forma de ejecución, la presente invención hace referencia a un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, donde el índice, durante la conversión, se encuentra en el rango de 965 a 1100.

- 20 Según la invención, en la conversión de los componentes (i) a (iii) pueden agregarse otros aditivos, por ejemplo catalizadores, como agentes auxiliares y agregados. Los agregados y los agentes auxiliares son conocidos por el experto. Según la invención también pueden utilizarse combinaciones de varios aditivos.

En el marco de la presente invención, por el término aditivos en particular se entienden catalizadores, agentes auxiliares y agregados, en particular estabilizantes, agentes de nucleación, agentes de carga o reticulantes.

- 25 Los aditivos o agregados adecuados son por ejemplo estabilizantes, agentes de nucleación, agentes de carga, como por ejemplo silicatos o reticulantes, como por ejemplo silicatos aluminosos polifuncionales.

Conforme a ello, según otra forma de ejecución, la presente invención hace referencia a un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, donde el poliuretano termoplástico contiene al menos un aditivo.

- 30 Como agentes auxiliares y agregados, a modo de ejemplo, pueden mencionarse sustancias tensoactivas, agentes retardantes, agentes de nucleación, estabilizantes de oxidación, antioxidantes, agentes lubricantes y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, estabilizantes, por ejemplo contra la hidrólisis, la luz, el calor o la decoloración, agentes de carga inorgánicos y/u orgánicos, agentes reforzantes y plastificantes. Los agentes auxiliares o agregados adecuados pueden encontrarse por ejemplo en el manual *Kunststoffhandbuch*, Tomo VII, publicado por la editorial Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, Múnich 1966 (páginas 103-113).

- 35 Los catalizadores adecuados en principio igualmente son conocidos por el estado del arte. Los catalizadores adecuados son por ejemplo compuestos de metal orgánicos, seleccionados del grupo compuesto por organileno de estaño, titanio, circonio, hafnio, bismuto, cinc, aluminio y hierro, como por ejemplo compuestos de organilo de estaño, preferentemente dialquilos de estaño, como dimetilestaño o dietilestaño, o compuestos de organilo de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, preferentemente diacetato de estaño, dilaurato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, compuestos de bismuto, como compuestos de alquilo de bismuto o similares, o compuestos de hierro, preferentemente acetato de hierro-(MI)-acetilo o sales de metal de los ácidos carboxílicos, como por ejemplo isooctoato de estaño-II, dioctoato de estaño, ésteres del ácido titánico, o neodecanoato de bismuto-(III).

40

Según una forma de ejecución preferente, los catalizadores se seleccionan de compuestos de estaño y compuestos de bismuto, de modo más preferente de compuestos de alquilo de estaño o compuestos de alquilo de bismuto. Se consideran especialmente adecuados el isooctoato de estaño II y el neodecanoato de bismuto.

45

Los catalizadores habitualmente se utilizan en cantidades de 0 a 2000 ppm, preferentemente de 1 ppm a 1000 ppm, de modo más preferente de 2 ppm a 500 ppm y de modo más preferente de 5 ppm a 300 ppm.

- 50 Las propiedades de los poliuretanos termoplásticos según la invención pueden variar en rangos amplios dependiendo de la aplicación. Los poliuretanos termoplásticos según la invención, por ejemplo, presentan una dureza Shore en el rango de 60 A a 80 D, determinado según DIN 53505, preferentemente en el rango de 80 A a 60

D, determinado según DIN 53505, de modo más preferente en el rango de 95 A a 58 D, determinado según DIN 53505.

5 Según otra forma de ejecución, la presente invención hace referencia a un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, donde el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore en el rango de 60 A a 80 D, determinado según DIN 53505.

Del modo ya explicado, también son ventajosas las propiedades ópticas de los poliuretanos termoplásticos según la invención. De este modo, los poliuretanos termoplásticos, en el marco de la presente invención, son traslúcidos, de modo más preferente son transparentes. Esto es ventajoso para muchas aplicaciones.

10 Según otra forma de ejecución, la presente invención hace referencia a un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, donde el poliuretano termoplástico es de traslúcido a transparente.

Según una forma de ejecución alternativa, la presente invención también hace referencia a un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, donde el poliuretano termoplástico es opaco.

Según otro aspecto, la presente invención hace referencia a un procedimiento para producir un poliuretano termoplástico, el cual comprende la conversión de los componentes (i) a (iii):

15 (i) una composición de poliisocianato;

(ii) 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena;

(iii) una composición de poliol,

donde junto con 1,3 propanodiol no se utiliza ningún otro agente de extensión de cadena, y

20 donde la composición de poliol contiene al menos politetrahidrofurano, y la composición de poliisocianato contiene al menos diisocianato de difenilmetano (MDI),

donde el politetrahidrofurano presenta un peso molecular Mn en el rango de 650 g/mol a 1400 g/mol.

Con respecto a las formas de ejecución preferentes del procedimiento, sustancias de utilización adecuadas o proporciones de la mezcla, se remite a las explicaciones anteriores, que aplican de modo correspondiente.

25 La conversión de los componentes (i) a (iii) en principio puede realizarse bajo condiciones de reacción conocidas. La conversión puede tener lugar de forma discontinua o también de forma continua, por ejemplo en un proceso continuo o en un procedimiento de extrusión de reacción. Por ejemplo, procedimientos adecuados se describen en las solicitudes EP 0 922 552 A1 o WO 2006/082183 A1.

Según una forma de ejecución preferente, la conversión de los componentes (i) a (iii) se realiza bajo temperaturas más elevadas que la temperatura ambiente.

30 El calentamiento, según la invención, puede tener lugar de cualquier forma adecuada conocida por el experto.

De este modo, por ejemplo en el caso de una conversión mediante un procedimiento de extrusión de reacción, la reacción es conducida de manera que la temperatura de las zonas se encuentra en el rango de 170 °C a 245 °C, preferentemente en el rango de 180 °C a 235 °C, de modo más preferente en el rango de 190 °C a 230 °C.

35 Conforme a ello, la presente invención, según otra forma de ejecución, también hace referencia a un procedimiento para producir un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, donde la conversión tiene lugar mediante un procedimiento de extrusión de reacción, y la temperatura de las zonas se encuentra en el rango de 170 °C a 245 °C.

40 Según la invención también es posible que el procedimiento comprenda otras etapas, por ejemplo un tratamiento previo de los componentes o un tratamiento posterior del poliuretano termoplástico obtenido. Conforme a ello, la presente invención, según otra forma de ejecución, también hace referencia a un procedimiento para producir un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, donde después de la conversión, el poliuretano termoplástico obtenido es templado.

El poliuretano termoplástico según la invención, así como un poliuretano termoplástico obtenido o que puede obtenerse según un procedimiento según la invención, puede utilizarse de diversas formas. En particular, los

poliuretanos termoplásticos según la invención son adecuados para la producción de piezas moldeadas y láminas, de modo más preferente para la fabricación de tubos flexibles.

5 Además, por lo tanto, la presente invención también hace referencia a la utilización de un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito, o de un poliuretano termoplástico que puede obtenerse u obtenido según un procedimiento según la invención para la fabricación de productos de moldeo por inyección, productos de extrusión, láminas y cuerpos moldeados. Según otra forma de ejecución, la presente invención hace referencia a la utilización, del modo antes descrito, donde el cuerpo moldeado es un tubo flexible. Aquí es ventajosa la presión de rotura elevada de los poliuretanos termoplásticos según la invención.

10 La presente invención también hace referencia a los productos de moldeo por inyección, productos de extrusión, láminas o cuerpos moldeados obtenidos mediante un procedimiento según la invención, por ejemplo tubos flexibles, recubrimientos de cables o cintas transportadoras.

En este caso, en el marco de la presente invención también es posible que los productos de moldeo por inyección, productos de extrusión, láminas o cuerpos moldeados sean sometidos a un tratamiento posterior.

15 Además, la presente invención hace referencia a un tubo flexible que comprende un poliuretano termoplástico, del modo antes descrito o un poliuretano termoplástico que puede obtenerse u obtenido según un procedimiento como el antes descrito.

En este caso, el tubo flexible puede presentar otros componentes. En particular, el tubo flexible puede ser de varias capas y puede reforzarse mediante medidas habituales. Para el refuerzo, por ejemplo, son adecuados las fibras o los tejidos, por ejemplo aquellos de vidrio, productos textiles o metales.

20 Según otra forma de ejecución, conforme a ello, la presente invención hace referencia a un tubo flexible, del modo antes descrito, donde el tubo flexible está estructurado de varias capas.

Según otra forma de ejecución, conforme a ello, la presente invención hace referencia a un tubo flexible, del modo antes descrito, donde el tubo flexible está reforzado mediante fibras o tejidos.

25 Además, en el marco de la presente invención es posible que durante la fabricación de un cuerpo moldeado según la invención, en particular de una lámina o de un tubo flexible, se agreguen pigmentos de color o colorantes orgánicos líquidos.

30 Además, en el marco de la presente invención es posible que el cuerpo moldeado, por ejemplo la lámina o el tubo flexible, se sometan a un tratamiento posterior, por ejemplo a una reticulación. Conforme a ello, según otro ejemplo de ejecución, la presente invención hace referencia a una lámina o a un tubo flexible, del modo antes descrito, donde la lámina o el tubo flexible se sometieron a un tratamiento posterior.

Como también demuestran los ejemplos, con un poliuretano termoplástico según la invención puede obtenerse un tubo flexible que puede utilizarse para aplicaciones neumáticas y que después del templado, en el caso de las medidas 5,8 * 8,2 mm, con una dureza Shore de 98A, presenta una presión de rotura a 70°C mayor que 20 bar.

35 Otras aplicaciones preferentes son como recubrimientos de cables o también para la fabricación de cintas transportadoras. La temperatura de deflexión térmica elevada de los poliuretanos termoplásticos según la invención es ventajosa para la aplicación como recubrimiento de cables. En este caso, la temperatura de deflexión térmica, en el marco de la presente invención, se determina mediante la temperatura de inicio, TMA.

En las reivindicaciones y en los ejemplos pueden apreciarse otras formas de ejecución de la presente invención.

Los siguientes ejemplos se utilizan para ilustrar la invención.

40 Ejemplos

1. Ejemplo de producción I

Se utilizaron las siguientes sustancias de utilización:

Poliol 1: Poliéter poliol con un índice OH de 112,2 y grupos OH exclusivamente primarios (en base a óxido de tetrametileno, funcionalidad: 2)

45 Isocianato 1: isocianato aromático (diisocianato de 4,4'-difenilmetano)

KV 1: 1,3- propanodiol

KV 2: 1,4-butanodiol

Catalizador 1: Isooctoato de estaño-II (50% en adipato de dioctilo)

Estabilizante 1: Fenol estéricamente impedido

5 1.1 Ejemplo de síntesis discontinua

10 Un poliuretano termoplástico (TPU) se sintetizó a partir de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, agente de extensión de cadena 1,3-propanodiol, antioxidante fenólico, y politetrahidrofurano con una masa molar media en número de 1 kg/mol, mediante agitación, en un recipiente de reacción. La temperatura inicial fue de 80°C. Después de alcanzarse una temperatura de reacción de 110 °C, la solución se vertió sobre una placa de calefacción templada a 125°C, y la placa de TPU obtenida fue granulada después del templado. Se establecieron los valores de medición desde placas de moldeo por inyección, así como desde tubos flexibles, donde las temperaturas de las zonas de las extrusionadoras utilizadas se encontraron entre 190 °C y 235 °C.

La síntesis y las propiedades de los poliuretanos termoplásticos obtenidos están reunidas en las Tablas 1 y 2.

15 Para el Ejemplo 3, a una temperatura inicial de 60°C, al alcanzarse una temperatura de 80°C, la mezcla se vierte sobre una placa de calefacción templada a 80°C

Los productos producidos mediante la utilización de 1,4-butanodiol como agente de extensión de cadena se utilizan como ejemplos de comparación.

Tabla 1: Ejemplos relativos a la síntesis:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4*
Poliol 1 [g]	750	750	700	750
Isocianato 1 [g]	690	690	646,3	690
KV 1 [g]	154,16	155,9	142,3	
KV 2 [g]				180,1
Estabilizante 1 [g]	16,1			
Índice	990	985	1000	1000
* Ejemplo de comparación				

20

Tabla 2: Ejemplos relativos a las propiedades:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4*
Shore D	57	56	56	56
Módulo de elasticidad [MPa]	64			
Resistencia a la tracción [MPa]	45	37	40	53
Alargamiento a la rotura [%]	490	470	520	420
Resistencia al desgarro [kN/m]	128	122	131	113

Deformación permanente por compresión (72h/23°C/30min) [%]	21	25	25	21
Deformación permanente por compresión (24h/70°C/30min) [%]	44	45	49	35
Deformación permanente por compresión (24h/100°C/30min) [%]	69	66	76	54
Desgaste por abrasión [mm ³]	36	49	33	36
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	34,1	32,4	37,1	2,4
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]	19,3	19,6	20,6	12,1
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	38,8	32,8	41,8	27,5
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]	23,1	21,2	30,8	14,7
* Ejemplo de comparación				

1.2 Ejemplo de síntesis continua

1.2.1 Procedimiento continuo:

- 5 Una mezcla de agente de extensión de cadena 1,3-propanodiol, un antioxidante fenólico y politetrahydrofurano con una masa molar media en número de 1 kg/mol se calentó a 70 °C y se mezcló intensamente con diisocianato de 4,4'-difenilmetano en una cabeza de mezcla. La mezcla de reacción obtenida, con una temperatura de 90 °C, se aplicó sobre una cinta continua de PTFE. La mezcla de reacción solidificada en el extremo de la cinta, formando un artículo de cinta sólido (corteza), aproximadamente con 80°C, mediante rodillos de alimentación, fue suministrada de forma continua directamente a un dispositivo de triturado y de homogeneización. Allí se trituró a temperaturas de
- 10 aproximadamente 105°C y se transportó a una extrusora de un solo eje abridada de forma tangencial. Las temperaturas de la carcasa en el área de alimentación fueron de aproximadamente 170 °C a 190 °C, en la zona central de 210 a 230 °C. La masa fundida que sale de la placa de boquillas se conformó con un granulado bajo el agua, formando un granulado lenticular uniforme, y a continuación se secó.

1.2.2 Procedimiento de extrusión de reacción:

- 15 En la primera carcasa de una extrusora de dos ejes del tipo ZSK 92 de la empresa Werner & Pfleiderer, Stuttgart, con una duración del procedimiento 56 D, una mezcla del agente de extensión de cadena 1,3-propanodiol, un antioxidante fenólico y politetrahydrofurano, y un catalizador con una temperatura del recipiente de 150 °C, por una parte, así como separado de ello, diisocianato de 4,4'-difenilmetano con una temperatura del recipiente de 65 °C, se dosificaron en la primera carcasa de la misma. La velocidad de rotación del husillo doble fue de 280 min⁻¹. Los
- 20 valores de regulación de temperatura de las carcasas, en la dirección aguas abajo, en el primer tercio del husillo, fueron de 200 °C, en el segundo tercio del husillo de 170 °C y en el tercer y último tercio del husillo de 190 °C. La producción fue de 850 kg/h. Después del desprendimiento de la masa fundida mediante granulación bajo el agua y secado centrífugo, el granulado se secó por completo a aproximadamente 80 a 90 °C.

- 25 A continuación, el granulado se trató posteriormente mediante moldeo por inyección, formando cuerpos de prueba, o mediante extrusión, formando tubos flexibles. Los tubos flexibles, mediante extrusión, fueron conducidos sobre una extrusora Arenz 45 con tornillo alimentador de 3 zonas, con boquilla de 9,8 mm y un mandril de 6,9 mm. Las temperaturas de las zonas se ubicaron entre 180 y 225 °C. La regulación de la geometría del tubo flexible tuvo lugar mediante la variación de la velocidad de salida y de la presión en el baño de agua con calibración por vacío.

- 30 La síntesis y las propiedades de los poliuretanos termoplásticos que fueron producidos mediante síntesis continua están reunidos en la Tabla 3 y la Tabla 4.

Tabla 3: Ejemplos relativos a la síntesis:

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Poliol 1 [g]	1000	750	750	750
Isocianato 1 [g]	920	690	690	690
KV 1 [g]	206,4	152,71	154,83	154,83
Estabilizante 1 [g]	21,5	16,1		16,1
Catalizador 1 [ppm]		20	30 20	
Índice	1000	1000	990	990

Tabla 4: Ejemplos relativos a las propiedades:

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Shore D	56	55		54
Módulo de elasticidad [MPa]		66		63
Resistencia a la tracción [MPa]	42	49		56
Alargamiento a la rotura [%]	460	510		530
Resistencia al desgarro [kN/m]	131	119		123
Deformación permanente por compresión (72h/23°C/30min) [%]	27	26		26
Deformación permanente por compresión (24h/70°C/30min) [%]	44	42		42
Deformación permanente por compresión (24h/100°C/30min) [%]	55	65		75
Desgaste por abrasión [mm ³]	34	33		38
Apariencia del tubo flexible	Traslúcido	Transparente	Transparente	Transparente
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	35,7	33,1	32,9	32,2
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]		21,5	21,3	21,2
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	39,6	37,7	36,8	35
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]		24,0	25,3	22,4
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 60 °C [bar]	21,5			

Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 60 °C [bar]	26,3			
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 80 °C [bar]	18,5			
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 80 °C [bar]	22,6			
TMA Temperatura de inicio (ΔT 20 °C/Min) [°C]		199		197
Comportamiento de fluencia [%]	5,9	4,0 - 4,9		

La temperatura de inicio TMA indicada en la Tabla 4 se utiliza como medida para la temperatura de deflexión térmica. La TMA fue medida con una tasa de calentamiento de 20 °C/Min. Se indicó la temperatura de inicio.

2. Ejemplo de producción II

- 5 Se utilizaron las siguientes sustancias de utilización:

Poliol 1: Poliéter poliol con un índice OH de 112,2 y grupos OH exclusivamente primarios (en base a óxido de tetrametileno, funcionalidad: 2)

Poliol 2: Poliéster poliol con un índice OH de 56 y grupos OH exclusivamente primarios (en base a hexanodiol, butanodiol, ácido adípico, funcionalidad: 2)

- 10 Isocianato 1: isocianato aromático (diisocianato de 4,4'-difenilmetano)

KV 1: 1,3- propanodiol

KV 2: 1,4-butanodiol

Catalizador 1: Isooctoato de estaño-II (50% en adipato de dioctilo)

Estabilizante 1: Fenol estéricamente impedido

- 15 Los productos producidos mediante la utilización de 1,4-butanodiol como agente de extensión de cadena se utilizan como ejemplos de comparación.

Tabla 5: Ejemplos relativos a la síntesis:

	Ejemplo 9*	Ejemplo 10*	Ejemplo 11 (corresponde al Ejemplo 8)
Poliol 1 [g]		750	750
Poliol 2 [g]	750		
Isocianato 1 [g]	585	690	690
KV 1 [g]			154,83
KV 2 [g]	175,76	180,84	
Estabilizante 1 [g]			16,1
Catalizador 1 [ppm]	20	20	20

ES 2 925 742 T3

Índice	990	990	990
* Ejemplo de comparación			

Tabla 6: Ejemplos relativos a las propiedades:

	Ejemplo 9*	Ejemplo 10*	Ejemplo 11 (corresponde al Ejemplo 8)
Shore D	51	56	54
Módulo de elasticidad [MPa]	123	77	63
Resistencia a la tracción [MPa]	52	53	56
Alargamiento a la rotura [%]	530	510	530
Resistencia al desgarro [kN/m]	133	127	123
Deformación permanente por compresión (72h/23°C/30min) [%]			26
Deformación permanente por compresión (24h/70°C/30min) [%]			42
Deformación permanente por compresión (24h/100°C/30min) [%]			75
Desgaste por abrasión [mm ³]	40	35	38
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	32,4	27,1	32,2
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]	20,3	12,6	21,2
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	33,4	27,7	35
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]	21,5	17,5	22,4
Comportamiento de rotura, no templado 23°C	Puntual	Se expande antes de romperse	Puntual
Comportamiento de rotura, no templado 70 °C	Puntual		Puntual
Transparencia (visual)	Traslúcido a opaco	Transparente	Transparente
Resistencia con respecto a la hidrólisis (en agua)	≥ 56 días (80 °C)	≥ 200 días (85 °C)	≥ 200 días (85 °C)
TMA Temperatura de inicio (ΔT 20 °C/Min) [°C]		177	197
Transparencia (visual)	Traslúcido a	Transparente	Transparente

	opaco		
Comportamiento de fluencia [%]	7,4-8,8	6,9-8,9	
* Ejemplo de comparación			

El comportamiento de fluencia se determinó extendiendo en 5 % una probeta para ensayos de tracción templada (20 h/100 °C) S1. la fuerza o tensión que se presenta por primera vez durante esa extensión se mantuvo 12 horas a temperatura ambiente. Después de la expansión se determina la diferencia de longitud. Los valores indicados reflejan la dispersión en las repeticiones realizadas de la medición.

3. Ejemplo de producción III

Se utilizaron las siguientes sustancias de utilización:

Poliol 3: Poliéster polioliol con un índice OH de 56 y grupos OH exclusivamente primarios (en base a ácido adípico, butanodiol y monoetilenglicol, funcionalidad: 2)

- 10 Polioliol 4: Poliéster polioliol con un índice OH de 52 y grupos OH exclusivamente primarios (en base a ácido adípico y monoetilenglicol, funcionalidad: 2)

Isocianato 2 (=isocianato 1): isocianato aromático (diisocianato de 4,4'-difenilmetano)

KV 1: 1,3- propanodiol

KV 2: 1,4-butanodiol

- 15 Catalizador 2: Isooctoato de estaño-II (50% en adipato de dioctilo)

Estabilizante 2: Fenol estéricamente impedido

3.1 Ejemplo de síntesis discontinua

- 20 Un poliuretano termoplástico (TPU) se sintetizó a partir de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, agente de extensión de cadena 1,3-propanodiol, antioxidante fenólico, y un éster diol del ácido poliadípico con un índice OH de 56, mediante agitación, en un recipiente de reacción. Después de alcanzarse una temperatura de reacción de 110 °C, la solución se vertió sobre una placa de calefacción templada, y la placa de TPU obtenida fue granulada después del templado. Se establecieron los valores de medición desde placas de moldeo por inyección, así como desde tubos flexibles, donde las temperaturas de las zonas de las extrusoras utilizadas se encontraron entre 190 °C y 235 °C.

La síntesis y las propiedades de los poliuretanos termoplásticos obtenidos están reunidas en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7: Ejemplos relativos a la síntesis:

	Ejemplo 12*	Ejemplo 13*	Ejemplo 14*	Ejemplo 15*
Poliol 3 [g]	700	700		
Poliol 4 [g]			750	750
Isocianato 2 [g]	653,3	630	600	600
KV 1 [g]	172,1		151,9	
KV 2 [g]		195,4		179,9
Estabilizante 2 [g]			18,75	18,75

Índice	1000	1000	1000	1000
* Ejemplo de comparación				

Tabla 8: Ejemplos relativos a las propiedades:

	Ejemplo 12*	Ejemplo 13*	Ejemplo 14*	Ejemplo 15*
Shore D	56	56		
Resistencia a la tracción [MPa]	58	40		
Alargamiento a la rotura [%]	470	520		
Resistencia al desgarro [kN/m]	127	131		
Deformación permanente por compresión (72h/23°C/30min) [%]	24	25		
Deformación permanente por compresión (24h/70°C/30min) [%]	67	76		
Deformación permanente por compresión (24h/100°C/30min) [%]	46	49		
Desgaste por abrasión [mm ³]	29	33		
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	30,1	37,1	39,2	39,2
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]	14,6	20,6	22,1	20,8
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	37,7	41,8	40,2	37,3
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]	21,5	30,8	23,2	25,0
* Ejemplo de comparación				

3.2 Ejemplo de síntesis continua

5 3.2.1 Proceso continuo:

Una mezcla de agente de extensión de cadena 1,3-propanodiol, un antioxidante fenólico y un éster diol del ácido poliadípico con un índice OH de 56 se calentó a 80°C y se mezcló intensamente con diisocianato de 4,4'-difenilmetano en una cabeza de mezcla.

10 La mezcla de reacción obtenida, con una temperatura de 95°C, se aplicó sobre una cinta continua de PTFE. La mezcla de reacción solidificada en el extremo de la cinta, formando un artículo de cinta sólido (corteza), aproximadamente con 80°C, mediante rodillos de alimentación, fue suministrada de forma continua directamente a un dispositivo de triturado y de homogeneización. Allí se trituró a temperaturas de aproximadamente 105°C y se transportó a una extrusora de un solo eje abridada de forma tangencial. Las temperaturas de la carcasa en el área de alimentación fueron de aproximadamente 170 °C a 190 °C, en la zona central de 190 a 220 °C. La masa

fundida que sale de la placa de boquillas se conformó con un granulado bajo el agua, formando un granulado lenticular uniforme, y a continuación se secó.

3.2.2 Procedimiento de extrusión de reacción:

5 En la primera carcasa de una extrusora de dos ejes del tipo ZSK 92 de la empresa Werner & Pfleiderer, Stuttgart, con una duración del procedimiento 56 D, una mezcla del agente de extensión de cadena 1,3-propanodiol, un antioxidante fenólico y éster diol del ácido poliadípico con un índice OH de 56, y un catalizador con una temperatura del recipiente de 150 °C, por una parte, así como separado de ello, el diisocianato de 4,4'-difenilmetano con una temperatura del recipiente de 65 °C, se dosificaron en la primera carcasa de la misma. La velocidad de rotación del husillo doble fue de 280 min⁻¹. Los valores de regulación de temperatura de las carcasas, en la dirección 10 aguas abajo, en el primer tercio del husillo, fueron de 200 °C, en el segundo tercio del husillo de 170 °C y en el tercer y último tercio del husillo de 190 °C. La producción fue de 850 kg/h. Después del desprendimiento de la masa fundida mediante granulación bajo el agua y secado centrífugo, el granulado se secó por completo a aproximadamente 80 a 90 °C.

15 A continuación, el granulado se trató posteriormente mediante moldeo por inyección, formando cuerpos de prueba, o mediante extrusión, formando tubos flexibles. Los tubos flexibles, mediante extrusión, fueron conducidos sobre una extrusora Arenz 45 con tornillo alimentador de 3 zonas, con boquilla de 9,8 mm y un mandril de 6,9 mm. Las temperaturas de las zonas se ubicaron entre 180 y 225 °C. La regulación de la geometría del tubo flexible tuvo lugar mediante la variación de la velocidad de salida y de la presión en el baño de agua con calibración por vacío.

20 La síntesis y las propiedades de los poliuretanos termoplásticos que fueron producidos mediante síntesis continua están reunidos en la Tabla 9 y la Tabla 10.

Tabla 9: Ejemplos relativos a la síntesis:

	Ejemplo 16*	Ejemplo 17*	Ejemplo 18*	Ejemplo 19*
Poliol 2 [g]	1000	1000	1000	1000
Isocianato 2 [g]	787,3	780	806,5	780
KV 1 [g]	203,9		206,1	
KV 2 [g]		238,2		233,91
Estabilizante 2 [g]	8	8	8	8
Catalizador 2 [ppm]	0,5	0,5	0,5	0,5
Índice	985	985	1000	1000
* Ejemplo de comparación				

Tabla 10: Ejemplos relativos a las propiedades:

	Ejemplo 16*	Ejemplo 17*	Ejemplo 18*	Ejemplo 19*
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	33,4	31,2	36,5	30,9
Presión de rotura de tubos flexibles no templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]	18,4	15,9	20,3	15,9
Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 23 °C [bar]	36,0	35,7	37,1	35,3

Presión de rotura de tubos flexibles templados de 5,8 * 8,2 mm , a 70 °C [bar]	22,7	21,1	25,2	21,0
* Ejemplo de comparación				

4. Métodos de medición:

Para la caracterización del material, entre otros, pueden utilizarse los siguientes métodos de medición: DSC, DMA, TMA, NMR, FT-IR, GPC, medición de la presión de rotura

5 Dureza DIN 53 505,

Resistencia a la tracción DIN 53 504,

Alargamiento a la rotura DIN 53504,

Resistencia al desgarro DIN 53 515,

Desgaste por abrasión DIN 53 516

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano termoplástico que puede obtenerse u obtenido mediante la conversión de al menos los componentes (i) a (iii):
 - (i) una composición de poliisocianato;
 - 5 (ii) 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena;
 - (iii) una composición de poliol,donde junto con 1,3- propanodiol no se utiliza ningún otro agente de extensión de cadena, y
donde la composición de poliol contiene al menos politetrahydrofurano, y la composición de poliisocianato contiene al menos diisocianato de difenilmetano (MDI),
10 donde el politetrahydrofurano presenta un peso molecular Mn en el rango de 650 g/mol a 1400 g/mol.
2. Poliuretano termoplástico según la reivindicación 1, donde la relación molar de la suma de las funcionalidades de la composición de poliol utilizada y agentes de extensión de cadena con respecto a la suma de las funcionalidades de la composición de isocianato utilizada se encuentra en el rango de 1 : 0,8 a 1 : 1,3.
3. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el índice en la conversión se encuentra en el rango de 965 a 1100.
4. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore en el rango de 60 A a 80 D, determinado según DIN 53505.
5. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el poliuretano termoplástico es traslúcido a transparente.
6. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el poliuretano termoplástico es opaco.
7. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el poliuretano termoplástico contiene al menos un aditivo.
8. Procedimiento para producir un poliuretano termoplástico, que comprende la conversión de los componentes (i) a (iii):
 - 25 (i) una composición de poliisocianato;
 - (ii) 1,3-propanodiol como agente de extensión de cadena;
 - (iii) una composición de poliol,donde junto con 1,3 -propanodiol no se utiliza ningún otro agente de extensión de cadena, y
donde la composición de poliol contiene al menos politetrahydrofurano, y la composición de poliisocianato contiene al menos diisocianato de difenilmetano (MDI),
30 donde el politetrahydrofurano presenta un peso molecular Mn en el rango de 650 g/mol a 1400 g/mol.
9. Utilización de un poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 7, o de un poliuretano termoplástico que puede obtenerse u obtenido según un procedimiento según la reivindicación 8, para producir productos de moldeo por inyección, productos de extrusión, láminas y cuerpos moldeados.
10. Utilización según la reivindicación 9, donde el cuerpo moldeado es un tubo flexible.
11. Tubo moldeado que comprende un poliuretano termoplástico según una de las formas de ejecución 1 a 7, o un poliuretano termoplástico que puede obtenerse u obtenido según un procedimiento según la reivindicación 8.
12. Tubo flexible según la reivindicación 11, donde el tubo flexible está estructurado de varias capas.

13. Tubo flexible según la reivindicación 11 ó 12, donde el tubo flexible está reforzado mediante fibras o tejidos.

14. Tubo flexible según una de las reivindicaciones 11 a 13, donde el tubo flexible fue sometido a un tratamiento posterior.