

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 949**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)	C08K 5/523	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)	C09K 21/12	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08K 5/3492	(2006.01)		
C08K 5/521	(2006.01)		
C08K 3/22	(2006.01)		
C09K 21/10	(2006.01)		
C08K 5/092	(2006.01)		
C08K 5/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2015** **PCT/EP2015/060597**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015** **WO15121504**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2015** **E 15723011 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024** **EP 3143062**

54 Título: **Preparación con bajo contenido de fenol a base de poliuretano termoplástico**

30 Prioridad:

13.05.2014 EP 14168153

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HENZE, OLIVER STEFFEN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 978 949 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

Preparación con bajo contenido de fenol a base de poliuretano termoplástico

Objetivo de la invención

5 La invención se refiere a una preparación que contiene un poliuretano termoplástico, en el cual al menos un insumo, preferiblemente un agente ignífugo, contiene un grupo fenoxi y/o un derivado del grupo fenoxi.

Estado de la técnica

10 Los poliuretanos termoplásticos con insumos, preferiblemente agentes ignífugos, que contienen un grupo fenoxi y/o derivados correspondientes, son conocidos. De este modo, por ejemplo, el documento EP 0 617 079 B1 describe poliuretanos termoplásticos que se autoextinguen así como procedimientos para su fabricación. Son objetivo del documento WO 03/099 896 los poliuretanos termoplásticos con bajo desarrollo de gas de combustión.

15 Una multiplicidad de los insumos usados en los poliuretanos termoplásticos (TPU), en particular agentes ignífugos, en particular aquellos que contienen un grupo fenoxi y/o los derivados correspondientes, desarrollan un muy elevado contenido de fenoles o derivados de fenol. El fenol y sus derivados, en particular el fenol en el poliuretano termoplástico, conducen a desagradable contaminación por olor, son muy tóxicos y refuerzan la hidrólisis en particular de poliésteres que están presentes en el TPU, preferiblemente en el TPU protegido contra el fuego, o que entran en contacto directo con el TPU protegido contra el fuego.

El documento WO 2009/103765 A1 divulga una preparación para la fabricación de un artículo moldeado por inyección, que contiene un TPU y un poliarilfosfato como agente ignífugo. Como evidencian los ejemplos, puede añadirse además un cianurato de melamina.

20 Objeto-solución-aproximación

25 El objetivo de la presente invención consistió con ello en suministrar preparaciones que contienen poliuretano termoplástico (TPU), con buena propiedad de protección contra el fuego, buena propiedad mecánica, en particular bajo desgaste, elevada resistencia a la tracción, elevada elongación de ruptura, elevada resistencia a la propagación del desgarre, suficiente flexibilidad en frío, y al respecto una buena estabilidad frente a los microorganismos, baja contaminación por olor, baja toxicidad y buena estabilidad frente a la hidrólisis, en donde debería darse la estabilidad frente a la hidrólisis en particular con poliésteres que están presentes en el TPU o entran en contacto con el TPU.

30 Además, fue objetivo de la invención suministrar procedimientos adecuados para fabricar estas preparaciones que contienen el TPU e identificar aquellos TPU que en la preparación muestran estas propiedades ventajosas y también en asocio con poliésteres no conducen a hidrólisis indeseada, así como identificar correspondientes campos de aplicación.

Descripción detallada de la invención

35 De modo sorprendente se determinó que las preparaciones que contienen insumos que contienen al menos un grupo fenoxi o al menos un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente al menos un grupo fenoxi, preferiblemente un agente ignífugo con grupo fenoxi y/o que contienen poliuretano termoplástico el cual fue fabricado con insumos que contienen al menos un grupo fenoxi o al menos un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente al menos un grupo fenoxi, preferiblemente un agente ignífugo con grupo fenoxi, satisfacen de manera ventajosa este objetivo cuando estos insumos tiene sólo un bajo contenido de fenol, y cuando además el índice de base, preferiblemente el índice de ácido, o el índice de base y el índice de ácido de la preparación o del poliuretano termoplástico y los insumos, no supera un valor determinado, definido a continuación.

40 Se entiende por grupo fenoxi al radical fenoxi. Los derivados del grupo fenoxi son aquellos derivados del radical fenoxi en los cuales la parte aromática del radical fenoxi está sustituida con otros radicales arilo o alquilo, en donde cada sustituyente en la parte aromática contiene preferiblemente 1 a 14 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 7 átomos de carbono, más preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono y de modo particular preferiblemente 1 átomo de carbono y el número de sustituyentes es 1, 2 o 3.

45 Son derivados preferidos del grupo fenoxi los grupos isopropilfenilo, cresilo o xilenolilo o los correspondientes radicales.

Por ello, un primer objetivo de la invención es una preparación 1 que contiene

50 A) poliuretano termoplástico que es fabricado al menos a partir de los siguientes insumos: (a) isocianato, (b) sustancia reactiva con isocianato, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular entre 500 g/mol y 100×10^3 g/mol, que es preferiblemente un polioli, y en formas de realización más preferidas (c) agente de alargamiento de cadena, y/o (d) catalizador
y

B) como otro insumo o como otros insumos (e) aditivos y/o sustancias auxiliares, es decir, por lo menos un aditivo y/o sustancia auxiliar,

que bien sea es añadido al poliuretano termoplástico durante la fabricación y con ello está presente en el poliuretano termoplástico

5 y/o adicionalmente al poliuretano termoplástico está presente en la preparación, en donde al menos un insumo contiene un grupo fenoxi y/o un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente un grupo fenoxi, y el contenido de fenol en la preparación, en otra forma de realización preferida la suma del contenido de fenol del poliuretano termoplástico y todos los insumos presentes en la preparación, es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso.

10 en donde el índice de base de la preparación o el índice de base de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y todos los insumos presentes es menor que 2.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de esta preparación y sus formas de realización preferidas, en donde los insumos son procesados a temperaturas entre 160 °C y 250 °C hasta dar la preparación. Otro objetivo de la invención son un artículo de extrusión, de sinterización en polvo y/o de moldeo por inyección, que es fabricado a partir de la preparación de la invención y el uso de este artículo para aplicaciones en las cuales el artículo contienen poliéster y/o está en contacto directo con un poliéster.

15 Las ventajas de la preparación de acuerdo con la invención y de los correspondientes procedimientos de fabricación radican en que la preparación, comparada con materiales convencionales, exhibe disminución en el contenido de fenoles y/o disminución en el contenido derivados de fenol, a lo cual está asociada una baja contaminación por olor, que juega un papel importante en particular en espacios interiores, de modo muy particular en vehículos. Además, al bajo contenido de fenol y/o disminución en el contenido derivados de fenol, preferiblemente una disminución en el contenido de fenol, va asociada también una disminución en la toxicidad. Además, las preparaciones de acuerdo con la invención que contienen poliuretano termoplástico tienen una mejor estabilidad frente a la hidrólisis, lo cual les da una ventaja no despreciable, en particular también en preparaciones que contienen poliéster y/o preparaciones que están en contacto con poliésteres. Sorprendentemente, estas ventajas son fuertemente pronunciadas en las formas de realización preferidas, en donde con una muy buena propiedad de protección contra el fuego existen simultáneamente propiedades mecánicas comparables con los materiales convencionales.

20 Las propiedades de protección contra el fuego son determinadas con la prueba UL 94V (ISBN 0-7629-0082-2, UL 94, Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Fifth Edition, October 29, 1996, 20 mm Vertical Burning Test; V-0, V-1, o V-2. De modo particularmente decisivo para la evaluación de la propiedad de protección contra el fuego es la clasificación determinada en la prueba vertical UL 94V. Se prefieren aquellas preparaciones, en las cuales el resultado en la prueba UL 94 V es de al menos V2, más preferiblemente V0, preferiblemente para espesores de 3,2 mm, preferiblemente de 1,5 mm, de modo muy particular preferiblemente para un espesor de 0,75 mm.

25 Los poliuretanos termoplásticos que son usados en las preparaciones de acuerdo con la invención, son básicamente conocidos. La fabricación ocurre mediante reacción de (a) isocianato con (b) un compuesto reactivo frente a isocianato, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular de $0,5 \times 10^3$ g/mol a 100×10^3 g/mol, el cual es preferiblemente un poliol, y en formas de realización preferidas (c) agentes de alargamiento de cadena, preferiblemente con un peso molecular de $0,05 \times 10^3$ g/mol a $0,499 \times 10^3$ g/mol, en otras formas preferidas de realización en presencia de (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos comunes.

Los componentes isocianato (a), compuestos (b) reactivos frente a isocianato, preferiblemente poliol, así como agentes (c) de alargamiento de cadena son denominados individualmente o en conjunto también como componentes estructurales.

45 Los componentes estructurales junto con el catalizador (d) y/o las sustancias auxiliares y/o aditivos (e), es decir, todas las sustancias que son añadidas a la preparación son nombradas también como insumos. El término de insumos comprende tanto las sustancias que son usadas para la fabricación del poliuretano termoplásticos, como también las sustancias que son añadidas al poliuretano termoplástico durante la fabricación, pero que no reaccionan hasta dar el o reaccionan con el poliuretano termoplástico, pero están presentes en éste. Los insumos son además todas las sustancias que están presentes en la preparación, aparte del poliuretano termoplástico o son añadidas durante la fabricación de la preparación, hasta dar el poliuretano termoplástico.

50 En formas preferidas de realización de la preparación se usa en cada caso sólo un insumo de un tipo, aparte de otros insumos de otro tipo, es decir, por ejemplo, sólo un isocianato, sólo un aditivo etc., en otras formas preferidas de realización se usan en cada caso varios insumos del mismo tipo, es decir, varios isocianatos, varios aditivos etc., aparte de otros insumos y en otras formas de realización más preferidas se usa al menos sólo una forma de realización preferida de un insumo y al menos para un segundo insumo se usan por lo menos dos formas de realización preferidas diferentes. Todas las combinaciones imaginables están comprendidas en la invención.

Para el ajuste de la dureza y el índice de fusión de los TPU, se varían en sus relaciones molares las cantidades usadas de los componentes (b) y (c) estructurales, en donde la dureza y la viscosidad en estado fundido aumentan con el contenido creciente de agente (c) de alargamiento de cadena, mientras disminuye el índice de fusión.

5 Para la fabricación de poliuretanos termoplásticos blandos, por ejemplo, aquellos con una dureza Shore A menor que 95, preferiblemente de 95 a 75 Shore A, más preferiblemente 94 a 85 Shore A, pueden usarse preferiblemente las sustancias (b) esencialmente difuncionales reactivas con isocianatos, preferiblemente con un peso molecular entre 500 g/mol y 100×10^3 g/mol, preferiblemente polioles y agente (c) de alargamiento de cadena, ventajosamente en relaciones molares de 1:1 a 1:5, preferiblemente 1:1,5 a 1:4,5, de modo que las mezclas resultantes de los componentes (b) y (c) estructurales tienen un peso equivalente de hidroxilo mayor que 200, y en particular de 230 a 450, mientras para la fabricación de TPU más duros, por ejemplo, aquellos con una dureza Shore A mayor que 95, preferiblemente de 55 Shore D a 85 Shore D, las relaciones molares de (b):(c) están en el intervalo de 1:5,5 a 1:15, preferiblemente de 1:6 a 1:12, de modo que las mezclas obtenidas a partir de (b) y (c) exhiben un peso equivalente de hidroxilo de 110 a 200, preferiblemente de 120 a 180.

15 Para la fabricación de los TPU para la preparación de acuerdo con la invención, se hacen reaccionar los componentes (a), (b) estructurales, en una forma de realización preferida también (c), en formas de realización preferidas en presencia de catalizador (d) y otras formas de realización preferidas en presencia de los agentes auxiliares y / o aditivos (e), en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los diisocianatos (a) a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes (b) y (c) es de 0,95 a 1,10:1, preferiblemente 0,98 a 1,08:1 y en particular aproximadamente 1,0 a 1,05:1.

20 Preferiblemente se fabrican preparaciones de acuerdo con la invención, en las cuales el TPU exhibe un promedio ponderado de peso molecular de por lo menos $0,1 \times 10^6$ g/mol, preferiblemente de por lo menos $0,2 \times 10^6$ g/mol y en particular mayor que $0,3 \times 10^6$ g/mol. El límite superior para el promedio ponderado de peso molecular del TPU está determinado por la aptitud para el procesamiento como también el espectro deseado de propiedades, preferiblemente el promedio ponderado de peso molecular de los TPU en la preparación no está por encima de $0,8 \times 10^6$ g/mol. Los promedios ponderados de peso molecular indicados previamente para el TPU como también para los componentes (a) y (b) estructurales son los promedios ponderados determinados de acuerdo con el ejemplo 15, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

25 En contraste, los promedios aritméticos de peso molecular indicados en este documento son determinadas de acuerdo con el ejemplo 16.

30 Como isocianatos (a) orgánicos para el poliuretano termoplástico en la preparación se usan preferiblemente isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, que contienen preferiblemente dos grupos isocianato, más preferiblemente tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametildiisocianato, 2-metil-pentametilen-diisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianato-1,4, pentametilen-diisocianato-1,5, butilen-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HMDI), 2,4-parafenilendiisocianato (PPDI), 2,4-tetrametilenxilendiisocianato (TMXDI), 1,6-hexametilen-diisocianato (HDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o-2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetano-diisocianato (H12 MDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetildifenil-diisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o fenilendiisocianato. Más preferiblemente, el isocianato (a) es elegido de entre 1,6-hexametilen-diisocianato (HDI), la mezcla de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetano-diisocianato (H12 MDI) y/o la mezcla de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianato (MDI). de modo particular preferiblemente se usa 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI).

35 En una forma de realización preferida, está presente un isocianato, preferiblemente uno de los isocianatos mencionados preferiblemente antes, en otra forma de realización preferida, están presentes varios, preferiblemente una mezcla de los isocianatos mencionados antes como preferidos.

40 Como compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos se prefieren aquellos con un peso molecular (M_n) entre 500 g/mol y 8×10^3 g/mol, preferiblemente 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. Más preferiblemente se trata al respecto de policarbonatos, poliesteres o polieteres, que son condensados también bajo el término "polioles", más preferiblemente son policarbonatos y polieteres, de modo particular preferiblemente son polieteres, más preferiblemente aquellos a base de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, de modo muy particular preferiblemente es politetrahidrofurano (PTHF).

45 Preferiblemente los compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos tienen, se prefieren estos polioles citados anteriormente, un promedio de funcionalidad entre 1,8 y 2,3, preferiblemente entre 1,9 y 2,2, en particular 2 y exhiben más preferiblemente sólo grupos hidroxilo primarios.

55 En una forma preferida de realización, como compuesto (b) reactivo frente a los isocianatos se usa por lo menos un policarbonatodiol, preferiblemente un policarbonatodiol alifático. Los policarbonatodiolos más preferidos son policarbonatodiolos que se basan en alcanodiolos. Los policarbonatodiolos particularmente adecuados son

policarbonatodiolos con funcionalidad OH, estrictamente difuncionales, preferiblemente policarbonatodiolos alifáticos con funcionalidad OH, estrictamente difuncionales. Los policarbonatodiolos adecuados se basan preferiblemente en butanodiol, pentanodiol o hexanodiol, en particular 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metilpentano-(1,5)-diol o mezclas de ellos, de modo particular se prefieren 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de ellos. Preferiblemente se usan policarbonatodiolos a base de butanodiol y hexanodiol, policarbonatodiolos a base de pentanodiol y hexanodiol, policarbonatodiolos a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos policarbonatodiolos.

Preferiblemente los policarbonatodiolos usados exhiben un promedio aritmético de peso molecular (M_n) en el intervalo de 500 g/mol a $4,0 \times 10^3$ g/mol, determinado mediante GPC, preferiblemente en el intervalo de $0,65 \times 10^3$ g/mol a $3,5 \times 10^3$ g/mol, determinado mediante GPC, de modo particular preferiblemente en el intervalo de $0,8 \times 10^3$ g/mol a $3,0 \times 10^3$ g/mol, determinado mediante GPC.

Como agentes (c) de alargamiento de cadena se usan preferiblemente compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos con un peso molecular de 50 g/mol a 499 g/mol, preferiblemente con 2 compuestos reactivos con isocianato, que son denominados también como grupos funcionales. Los agentes de alargamiento de cadena preferidos son diaminas y/o alcanodiolos, más preferiblemente alcanodiolos con 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente con 3 a 8 átomos de carbono en el radical alquileo, es decir, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles, que tienen más preferiblemente sólo grupos hidroxilo primarios. De modo particular se prefieren 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, más preferiblemente 1,4-butanodiol. En otra forma preferida de realización, se usan también mezclas de los agentes de alargamiento de cadena.

En formas preferidas de realización, con los componentes estructurales se usan catalizadores (d). Éstos son en particular catalizadores que aceleran la reacción entre los grupos NCO de los isocianatos (a) y los grupos hidroxilo del compuesto (b) reactivo frente a los isocianatos y, en tanto se use, el agente (c) de alargamiento de cadena. Son catalizadores preferidos las aminas terciarias, en particular trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano. En otra forma preferida de realización, los catalizadores son compuestos orgánicos metálicos como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro, preferiblemente acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, preferiblemente aquellos de ácidos carboxílicos, de modo particular preferiblemente diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilo de estaño, más preferiblemente dibutil estaño diacetato, dibutil estaño dilaurato, o sales de bismuto de ácidos carboxílicos, preferiblemente decanoato de bismuto y/o neodecanoato de bismuto (III).

Son catalizadores particularmente preferidos: dioctoato de estaño y/o neodecanoato de bismuto (III), que son usados preferiblemente también de modo individual.

Los catalizadores (d) son usados preferiblemente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto (b) reactivo con isocianatos. Preferiblemente se usan catalizadores de estaño y/o sales de bismuto de ácidos carboxílicos, en particular dioctoato de estaño y/o neodecanoato de bismuto (III), que son usados preferiblemente también de modo individual.

Aparte de los catalizadores (d), durante la fabricación del TPU termoplástico pueden añadirse como insumos a los componentes (a) a (c) estructurales, también aditivos y/o sustancias auxiliares (e). Por ejemplo se mencionan sustancias tensioactivas, materiales de relleno, agentes ignífugos, agentes formadores de núcleo, ayudas para el deslizamiento y desmolde, colorantes y pigmentos, dado el caso estabilizantes, preferiblemente contra la hidrólisis, la luz, el calor, la oxidación o la coloración, materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, preferiblemente también polímeros, preferiblemente poliolefina, poliéster, poliamida, polioximetileno, poliestireno y/o copolímeros de estireno, agentes de refuerzo y/o plastificantes.

En el sentido de la presente invención son estabilizantes los aditivos, también denominados como sustancias auxiliares y/o aditivos, que protegen al poliuretano termoplástico y/o la preparación, contra la influencia dañina del medio ambiente. Son ejemplos los antioxidantes, preferiblemente antioxidantes fenólicos, estabilizantes contra la luz de aminas impedidas, sustancias que absorben UV, agentes protectores contra la hidrólisis, agentes de extinción de reacción y agentes ignífugos. En *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munich, 2001 ([1]), pp. 98-136 se dan ejemplos de estabilizantes comerciales.

En una forma de realización preferida las sustancias que absorben UV exhiben un promedio aritmético de peso molecular mayor que $0,3 \times 10^3$ g/mol, en particular mayor que $0,39 \times 10^3$ g/mol. Además, las sustancias que absorben UV usadas preferiblemente deberían exhibir un peso molecular no mayor que $5,0 \times 10^3$ g/mol, de modo particular preferiblemente no mayor que $2,0 \times 10^3$ g/mol.

El grupo de los benzotriazoles es particularmente adecuado como sustancia que absorbe UV. Los ejemplos de benzotriazoles particularmente adecuados son Tinuvin® 213, Tinuvin® 234, Tinuvin® 571, así como Tinuvin® 384 y el Eversorb® 82. Usualmente, las sustancias que absorben UV son dosificadas en cantidades de 0,01 % en peso a 5 % en peso referidas a la masa total de TPU, preferiblemente 0,1 % en peso a 2,0 % en peso, en particular 0,2 % en peso a 0,5 % en peso.

Frecuentemente, todavía no es suficiente una estabilización contra UV como la descrita anteriormente, a base de un antioxidante y una sustancia que absorbe UV, para garantizar una buena estabilidad del TPU de acuerdo con la invención contra la influencia dañina de la radiación UV. En estos casos puede añadirse al TPU de acuerdo con la invención, adicionalmente al antioxidante y la sustancia que absorbe UV, un Estabilizante Contra la Luz de Amina Impedida (HALS). La actividad de los compuestos HALS descansa en su capacidad para formar radicales nitroxilo, que se acoplan al mecanismo de la oxidación de los polímeros. Los HALS son válidos como estabilizantes altamente eficientes contra UV, para la mayoría de los polímeros.

Los compuestos de HALS son en general conocidos y están disponibles comercialmente. En *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, Hanser Publishers, Munich, 2001, pp 123-136 se encuentran ejemplos de estabilizantes HALS disponibles comercialmente.

Como Estabilizantes Contra la Luz de Aminas Impedidas se nombran preferiblemente estabilizantes contra la luz de aminas impedidas, en los cuales el promedio aritmético de peso molecular es mayor que $0,5 \times 10^3$ g/mol. Además, el peso molecular de los compuestos HALS preferidos no debería ser mayor que 10×10^3 g/mol, de modo particular preferiblemente no debería ser mayor que $5,0 \times 10^3$ g/mol.

Los Estabilizantes Contra la Luz de Aminas Impedidas preferidos de modo particular son bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) sebacato (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG) y productos de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622). En particular se prefiere el producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622), cuando el contenido de titanio del producto terminado es < 150 ppm en peso, preferiblemente < 50 ppm en peso, en particular < 10 ppm en peso, referido a los componentes estructurales usados.

Los compuestos HALS son usados preferiblemente en una concentración de 0,01 % en peso a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,1 % en peso a 1 % en peso, en particular de 0,15 % en peso a 0,3 % en peso, referida al peso total de los componentes estructurales usados.

Un estabilizante contra UV preferido de modo particular contiene una mezcla de un estabilizante fenólico, un benzotriazol y un compuesto HALS, en las cantidades preferidas descritas anteriormente.

En la literatura especializada se encuentran datos más detallados sobre las sustancias auxiliares y aditivos mencionados anteriormente, por ejemplo, en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich, 2001.

La fabricación de los TPU usados en la preparación, en una forma de realización también de la preparación en sí misma, es ejecutada preferiblemente de acuerdo con los procedimientos conocidos de modo continuo o discontinuo, por ejemplo con extrusores de reacción o el procedimiento de banda de acuerdo con el procedimiento de "un disparo" o el procedimiento de prepolímero, preferiblemente de acuerdo con el procedimiento de "un disparo". Durante el procedimiento de "un disparo" se mezclan mutuamente de forma consecutiva o simultánea los componentes estructurales (a) isocianatos y (b) compuesto reactivo con isocianato, en formas preferidas de realización también el agente (c) de alargamiento de cadena, el catalizador (d) y/o los aditivos y/o sustancias auxiliares (e) como otros insumos que entran en reacción, en donde inicia de inmediato la reacción de polimerización.

Durante el procedimiento del extrusor se introducen en el extrusor los componentes (a), (b) estructurales y en formas preferidas de realización también (c), (d) y/o (e) individualmente o como mezcla y, se llevan a reacción preferiblemente a temperaturas de 160 °C a 250 °C. El poliuretano termoplástico que así se forma es extrudido, enfriado y granulado. Preferiblemente se usa un extrusor de dos husos, puesto que el extrusor de dos husos trabaja prácticamente sin presión, de modo que es posible un ajuste más preciso de la temperatura en el extrusor.

Más preferiblemente en un primer paso, en la mezcla de reacción reaccionan sólo los componentes (a), (b), dado el caso (c) en formas preferidas de realización en presencia de por lo menos un catalizador (d) hasta dar un TPU. Al respecto, más preferiblemente se añade a la mezcla de reacción un agente antioxidante, preferiblemente un agente antioxidante fenólico, como se realizó anteriormente. La otra preferencia es como se describió anteriormente.

En procedimientos preferidos, en un primer paso se hacen reaccionar mutuamente todos los insumos requeridos para la fabricación del TPU, y en un segundo paso se adicionan mezclando los otros insumos de la preparación.

El poliuretano obtenido mediante el procedimiento descrito es enfriado y granulado, es decir, la preparación se presenta preferiblemente como granulado, que es la base para los artículos fabricados a partir de ella mediante extrusión, sinterización en polvo o moldeo por inyección.

En una preparación 2 preferida, en la preparación 1 realizada anteriormente o en una de sus formas preferidas de realización, además el índice de ácido de la preparación en sí misma o en otra forma de realización, el índice de ácido de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y todos los insumos presentes, es menor que 20, preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5, y de modo particular preferiblemente menor que 2,5. La determinación del índice total de ácido ocurre de acuerdo con los ejemplos 3 y 4.

- La preparación 3 de acuerdo con la invención es una preparación que contiene A) poliuretano termoplástico, que es fabricado, como se describió anteriormente, al menos a partir de los siguientes insumos: (a) isocianato, (b) una sustancia reactiva con isocianato, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular entre 500 g/mol a 100×10^3 g/mol, que es preferiblemente un poliol, así como en una forma preferida de realización (c) agente de alargamiento de cadena, y/o catalizador (d) y B) como otros insumos, (e) aditivos y/o sustancias auxiliares, que bien sea son añadidos al poliuretano termoplástico durante la fabricación y con ello están presentes en el poliuretano termoplástico y/o están presentes en la preparación, adicionalmente al poliuretano termoplástico, en donde está presente al menos un insumo y al menos uno de los insumos contiene un grupo fenoxi y el índice de base de la preparación o, en otra forma preferida de realización, el índice de base de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y todos los insumos, es menor que 2, preferiblemente menor que 1, más preferiblemente menor que 0,5, más preferiblemente, menor que 0,3, aún más preferiblemente menor que 0,2 y de modo muy particular preferiblemente menor que 0,15. El índice de base de la preparación del poliuretano termoplástico y de los otros insumos presentes en la preparación es determinado de acuerdo con los ejemplos 2 y 4.
- La preparación 4 más preferida contiene todos los rasgos de una de las preparaciones 1 a 3 o de sus formas de realización más preferidas, y la suma del contenido de fenoles de todos los insumos, en otra forma de realización preferida la suma del contenido de fenol del TPU fabricado como se describió anteriormente y de los otros insumos de la preparación, es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso.
- Así mismo, se prefieren las siguientes preparaciones: preparación 4a, que tiene todos los rasgos de la preparación 1 y la preparación 3 o de una de sus formas preferidas de realización, o preparación 4b, que tiene todos los rasgos de la preparación 2 y preparación 3 o de una de sus formas preferidas de realización.
- Se prefiere más una preparación 5, que como complemento a los rasgos de las preparaciones 1 a 4 y sus formas preferidas de realización incluyen también las preparaciones 4a y 4b, contiene aún un grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente un grupo fenoxi, que está unido mediante un enlace éster en uno de los insumos.
- Más preferida es una preparación 6 que tiene todos los rasgos de la preparación 5, en donde el enlace éster es parte de un fosfato orgánico y/o de un fosfonato orgánico.
- Se prefiere más una preparación 7 que tiene todos los rasgos de la preparación 6, en donde el enlace éster que es parte de un fosfato y/o de un fosfonato orgánico, está presente en un aditivo y/o sustancia auxiliar (e) de la preparación, que más preferiblemente es un agente ignífugo.
- Se prefiere más una preparación 8 que tiene todos los rasgos de una de las preparaciones 7 o de una de sus formas preferidas de realización, en donde el agente ignífugo es elegido de entre el grupo de: trifenilfosfato isopropilado (ITP), mono-, bis- y tris(isopropilfenil)fosfatos de diferente grado de isopropilación, trifenilfosfato (TPP), tricresilfosfato (TKP), resorcinol-bis(difenilfosfato) (RDP), bisfenol-A-bis(difenilfosfato) (BDP), difenilcresilfosfato (DPK), difenil-2-etilhexilfosfato (DPO), y/o xilenolresorcinol (RDXP), de modo particular se prefiere resorcinol-bis-(difenil fosfato) (RDP).
- Más preferida es la preparación 9, que tiene todos los rasgos de una de las preparaciones 1 a 8 y adicionalmente contiene cianurato de melamina como aditivo.
- Una preparación 10 preferida de modo particular contiene como poliuretano termoplástico el producto de reacción del insumo isocianato 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciclohexilmetano-diisocianato (MDI), de modo particular preferiblemente 4,4'-diciclohexilmetano-diisocianato (4,4'-MDI), con el poliol politetrahidrofurano, con un promedio aritmético de peso molecular de $1,0 \times 10^3$ g/mol, el agente de alargamiento de cadena 1,4-butanodiol, así como además 10 % en peso a 40 % en peso, 20 % en peso a 35 % en peso, preferiblemente 22 % en peso a 28 % en peso de cianurato de melamina y 5 % en peso a 20 % en peso, preferiblemente 5 % en peso a 10 % en peso, más preferiblemente 7 a 8 % en peso de resorcinol-bis-(difenil) fosfato (RDP), en donde el índice de base de la preparación o de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y todos los insumos presentes es menor que 2, preferiblemente menor que 1 y de modo particular preferiblemente menor que 0,5, más preferiblemente el índice de ácido de la preparación o de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y todos los insumos presentes de la preparación es menor que 20, preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5, y de modo particular preferiblemente menor que 2,5, más preferiblemente el contenido de fenol de la preparación o la suma del contenido de fenoles del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los otros insumos es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso.
- En otra preparación 11 preferida, que tiene los rasgos de la preparación 10, además la relación en peso de la porción pesada de politetrahidrofurano con un promedio aritmético de peso molecular de $1,0 \times 10^3$ g/mol a 1,4 butanodiol está en el intervalo de 10: 1 a 10:1,5.
- La preparación 12 más preferida tiene todos los rasgos de las preparaciones 9, 10 u 11 o de sus formas preferidas de realización, en donde el cianurato de melamina tiene un exceso de melamina menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, más preferiblemente menor que 0,25 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,1 % en peso referido a la cantidad total de cianurato de melamina usado y el exceso de ácido cianúrico

es menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, más preferiblemente menor que 0,3 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,15 % en peso, referido a la cantidad total de cianurato de melamina usado.

- 5 Otra preparación 13 preferida tiene todos los rasgos de una de las preparaciones 1 a 12 precedentes o de sus formas de realización preferidas, en donde la sustancia reactiva con isocianato es un poliéter y/o un policarbonato, preferiblemente un poliéter. La preparación 14 más preferida, que comprende todos los rasgos de la preparación 13, contiene como poliéter politetrahidrofurano (PTHF). En otra preparación 15 preferida, que tiene todos los rasgos de la preparación 14, el promedio aritmético de peso molecular del politetrahidrofurano (PTHF) está entre $0,5 \times 10^3$ g/mol y 5×10^3 g/mol, preferiblemente entre $0,6 \times 10^3$ g/mol y $2,2 \times 10^3$ g/mol, más preferiblemente entre $0,8 \times 10^3$ g/mol y $1,5 \times 10^3$ g/mol, y de modo particular preferiblemente el promedio aritmético de peso molecular es $1,0 \times 10^3$ g/mol.

En una preparación 16 preferida, que comprende todos los rasgos de una de las preparaciones precedentes, está presente de 35 % en peso a 85 % en peso de poliuretano termoplástico, más preferiblemente de 50 % en peso a 75 % en peso, y de modo muy particular preferiblemente, de 65 % en peso a 70 % en peso. Los datos de peso en % en peso se refieren al peso total de la preparación.

- 15 Una preparación 17 preferida, que contiene todos los rasgos de una de las preparaciones 1 a 16 o una de sus formas preferidas de realización, contiene un éster o un poliéster o está en contacto directo con un poliéster. Esta preparación y el poliéster que está en contacto directo con ella son denominados también como material compuesto. Al respecto, preferiblemente en el material compuesto la preparación está separada espacialmente del poliéster. En una forma preferida de realización, el poliéster se presenta separado de la preparación, pero tiene al menos una superficie de contacto común con la preparación. Más preferiblemente el material compuesto son capas de poliéster por un lado y la preparación por otro. En una forma de realización preferida de modo particular, la preparación y el poliéster están moldeados en dos mangueras, en donde los lados interior o exterior de una manguera está en contacto con el lado interior o exterior de la segunda manguera.

- 25 En una preparación 18 preferida, que tiene todos los rasgos de una de las preparaciones 1 a 17 o de sus formas de realización preferidas, la preparación tiene una dureza Shore de 87-91 A y una resistencia a la tracción de por lo menos 25 MPa.

- 30 Otra preparación 19 preferida tiene todos los rasgos de una de las preparaciones 1 a 18 o de una de las respectivas formas de realización preferidas y se caracteriza además por que el contenido total de agua de todos los insumos es menor que 0,1 % en peso, preferiblemente menor que 0,05 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,02 % en peso. El contenido de agua debería ser ya muy bajo en los insumos, para impedir productos secundarios, ruptura de cadena, hidrólisis o también mala propiedad mecánica, indeseados. El contenido de agua de las mezclas es determinado de acuerdo con DIN EN ISO 15512, procedimiento B. Para mantener bajo el contenido de agua en las preparaciones, se seca el poliuretano termoplástico o las preparaciones fabricadas a partir de él, preferiblemente por lo menos 20 horas a 80 °C.

- 35 Las durezas Shore son determinadas para esta invención de acuerdo con DIN ISO 7619-1, la resistencia a la tracción de acuerdo con DIN 53504. El contenido de fenol es determinado de acuerdo con el ejemplo 5.

Otro objeto de la invención es un procedimiento 1 para la fabricación de una de las preparaciones 1 a 20 o una de las respectivas formas preferidas de realización, en el cual los insumos son procesados a una temperatura entre 160 °C y 250 °C hasta dar la preparación.

- 40 Se prefiere más un procedimiento que tiene los rasgos del procedimiento 1, en donde la suma del contenido de fenoles de los insumos usados de la preparación está por debajo de 100 ppm en peso, preferiblemente por debajo de 50 ppm en peso, más preferiblemente por debajo de 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente por debajo de 10 ppm en peso, en donde el contenido está referido al peso total de todos los insumos en la preparación.

- 45 Se prefiere más un procedimiento 3, que tiene todos los pasos de procedimiento de los procedimientos 1 o 2, en donde el contenido de fenol en la preparación inmediatamente después de la fabricación está por debajo de 100 ppm en peso, preferiblemente por debajo de 50 ppm en peso, más preferiblemente por debajo de 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente por debajo de 10 ppm en peso, en donde el contenido de fenol está referido al peso total de la preparación.

- 50 Otro objeto de la invención es un artículo de extrusión, de sinterización en polvo y/o de moldeo por inyección, que fue preparado a partir de una de las preparaciones 1 a 20 o de una de las respectivas formas preferidas de realización.

En otra forma preferida de realización, éste artículo de extrusión, de sinterización en polvo y/o de moldeo por inyección, que fue fabricado a partir de una de las preparaciones 1 a 20, en está en contacto directo con un poliéster.

- 55 Preferiblemente estos artículos de extrusión, de sinterización en polvo y/o de moldeo por inyección son elegidos de entre el grupo de: recubrimiento, elemento de amortiguación, fuelles, películas, fibras, molduras, suelos para la construcción y el transporte, telas no tejidas, juntas, rodillos, suelas de zapatos, mangueras, cables, conectores de cables, revestimientos de cables, cojines, laminados, perfiles, cinturones, sillas de montar, espuma, mediante espumas

adicionales de la preparación, conector, cables de arrastre, módulo solar, revestimiento de automóviles, Escobilla de limpiaparabrisas, modificador para materiales termoplásticos, es decir, sustancia que influyen en las propiedades de otro material. Cada uno de estos usos es, por sí mismo, una forma preferida de realización, que es denominada también como aplicación. Un grupo preferido de las aplicaciones es cable, conector de cable, revestimiento de cable.

5 Los artículos de extrusión, de sinterización en polvo y/o de moldeo por inyección son fabricados, como lo dice su nombre, preferiblemente mediante moldeo por inyección, calandrado, sinterización en polvo o extrusión.

Así mismo, es un objeto de la invención el uso del artículo de extrusión, de sinterización en polvo y/o de moldeo por inyección para aplicaciones en las cuales el artículo está en contacto directo con un poliéster.

10 Los siguientes ejemplos enfatizan el objeto de la invención, de ninguna manera deben ser vistos como limitantes para el objeto de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 insumos

15 TPU 1: poliuretano termoplástico TPU de la dureza Shore 85A, basado en politetrahidrofuranopoliol (PTHF) con un promedio aritmético de peso molecular de 1000 g/mol, 1,4-butanodiol, difenilmetano-diisocianato (MDI), contenido de fenol < 1 ppm en peso.

Melapur MC 15 ED: cianurato de melamina (1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, compuesto con 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (1:1)), # CAS: 37640-57-6, BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Alemania, tamaño de partícula D99% <= 50 µm, D50% <= 4,5 µm, contenido de agua % (p/p) < 0,2, contenido de fenol < 1 ppm en peso.

20 Fyrolflex RDP: Resorcinol bis (difenil fosfato), # CAS: 125997-21-9, Supresta Netherlands B.V., Office Park De Hoef, Hoefseweg 1, 3821 AE Amersfoort, Países Bajos, viscosidad a 25 °C = 700 mPas, índice de ácido < 0,1 mg KOH/g, contenido de agua % (p/p) < 0,1, contenido de fenol < 100 ppm en peso.

Melamina: 1,3,5-triazine-2,4,6-triamina, # CAS: 108-78-1, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim, 99%, contenido de fenol < 1 ppm en peso.

25 Ácido cianúrico: 1,3,5-triazine-2,4,6-triol, # CAS: 108-80-5, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim, 98%, contenido de fenol < 1 ppm en peso.

Hidróxido de calcio: # CAS: 1305-62-0, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim p.a. > 96%, contenido de fenol < 1 ppm en peso.

Ácido p-toluenosulfónico: monohidrato de ácido p-toluenosulfónico, # CAS: 6192-52-5, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim, > 98,5%, contenido de fenol < 1 ppm en peso.

30 Ácido cítrico: # CAS: 77-92-9, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim, >99,5%, contenido de fenol < 1 ppm en peso.

Ejemplo 2) Determinación del índice de amina (también denominado índice de base)

35 Se disuelve o suspende aproximadamente 1 g, pesado exactamente, de la preparación alternativa del TPU usada en la preparación, que contiene los insumos (a), (b) usados para la fabricación del TPU, en tanto para la fabricación del TPU se usen también los insumos (c) (d), y (e), con los otros insumos de la preparación es decir, otros agentes auxiliares y/o aditivos (e), en tanto no estén presentes ya en el TPU, que son añadidos a la preparación justo después de la fabricación del TPU, en la relación preestablecida por la receta, en 100,0 ml de DMF (solvente) bajo agitación durante 24 horas a 25 °C. A continuación se añade a la solución 10,0 ml de agua así como 3 gotas de azul de bromocresol (1 % en peso en metanol) y a continuación se titula con ácido clorhídrico 0,1 N butanólico hasta el punto de inflexión. De la misma manera se determina el solvente con el agua y el azul de bromocresol, como prueba de blanco.

Ejemplo 3) Determinación del índice de ácido

45 Se disuelve o suspende aproximadamente 1 g, pesado exactamente, de la preparación alternativa del TPU usado en la preparación, que contiene los insumos (a), (b) usados para la fabricación del TPU, en tanto durante la fabricación del TPU se usen también los insumos (c), (d) y (e), con los otros insumos de la preparación, en tanto no estén ya presentes en el TPU, que son añadidos a la preparación justo después de la fabricación del TPU, en la relación preestablecida por la receta, en 100,0 ml de DMF (solvente) bajo agitación durante 24 horas a 25 °C. A continuación se añaden a la solución 10,0 ml de agua así como 3 gotas de fenolftaleína (1 % en peso en metanol).

50 Ahora se titula con hidróxido de potasio 0,1 N etanólico hasta el punto de inflexión. De la misma manera se determina el solvente con el agua y la fenolftaleína como prueba de blanco.

Ejemplo 4) Cálculo del índice de amina (índice de base) y el índice de ácido

Se determinan los consumos relacionados. El consumo de reactivos del análisis entra en el cálculo como A, la prueba de blanco entra como B.

E = pesaje en [g]

$$\text{Índice de ácido} = (5,6 \times (A - B)) / E$$

$$\text{Índice de amina} = (5,6 \times (A - B)) / E$$

- 5 Deducción detallada de la fórmula de cálculo:

$$(56 [\text{mg}/\text{mmol}] \times 0,1 [\text{mmol}/\text{ml}] \times (A [\text{ml}] - B [\text{ml}])) / E [\text{g}]$$

Tanto el índice de amina como el índice de ácido son indicados en mg de KOH/g.

Ejemplo 5: determinación del contenido de fenol.

- 10 El método se basa en un método de análisis de la asociación de la industria automotriz alemana (VDA 278), pero fue optimizado para la prueba rápida de fenol. El fenol (y otras sustancias volátiles) son evaporados del polímero mediante termodesorción (60 min a 120 °C /corriente de helio - de acuerdo con las condiciones VDA278-FOG) y son recolectados mediante crioconcentración. A continuación ocurre la separación por cromatografía de gases y la detección del fenol ocurre mediante espectrómetro de masas. Las cantidades son determinadas con el cromatograma de gases, en donde se usó como estándar externo el fenol, disuelto en metanol.

15 Ejemplo 6: Determinación del contenido de agua

El contenido de agua de las mezclas fue determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 15512 procedimiento B. El agua no es un insumo identificado de la preparación, sino que está contenido en los insumos. Debe buscarse un contenido tan baja como sea posible en la preparación.

Ejemplo 7: Fabricación de las preparaciones que contienen TPU 1.

- 20 En las siguientes tablas se listan las composiciones, en las cuales se indican el TPU 1 usado y los insumos, en partes en peso (GT). Las mezclas homogéneas fueron fabricadas en cada caso con un extrusor de huso doble del tipo ZE 40 A de la compañía Berstorff, con una longitud de la sección de proceso de 35 D subdividida en 10 carcasas.

- 25 Al respecto, se configuró el proceso de extrusión de modo que el TPU fue fundido en primera instancia mediante elementos adecuados de amasado y mezcla, y a continuación se añadieron los insumos adicionales al producto fundido de TPU.

El rendimiento fue en cada caso de 30 kg/h. El número de giros del extrusor fue de 160 rpm. Las temperaturas de las zonas fueron Z1 199 °C, Z2 199 °C, Z3 207 °C, Z4 190 °C, Z5 187 °C, Z6 190 °C, Z7 189 °C, Z8 190 °C, Z9 190 °C, Z10 194 °C, placa perforada 195 °C.

- 30 Para la determinación del índice de amina o de ácido o del contenido de fenol, se usó el granulado de la preparación de acuerdo con una granulación bajo agua conectada con el proceso de extrusión, y secado a 80 °C durante 20 h.

Ejemplo 8:

Material (* es de acuerdo con la invención)	1*	2*	3*	4*
Índice de amina de la mezcla del TPU y los insumos	0,4	0,4	0,4	0,4
Índice de amina de la preparación	0,4	0,4	0,4	0,4
Contenido de agua del TPU y la mezcla de todos los insumos en % en peso	0,01	0,1	0,18	0,66
TPU 1	67,50	67,50	67,50	67,50
Cianurato de melamina 15 ED	25,00	25,00	25,00	25,00

Material (* es de acuerdo con la invención)	1*	2*	3*	4*
Fyrolflex RDP	7,50	7,50	7,50	7,50
Contenido de fenol [ppm en peso] preparación seca	8	8	8	9

Se mostró que para índices de amina menores que 0,5 se obtienen contenidos de fenol menores que 10 ppm. También elevados contenidos de agua elevan de manera no significativa el contenido de fenol.

Ejemplo 9: Melamina

5

Material (* es de acuerdo con la invención)	5	6	7	8	9*
Índice de amina de la mezcla del TPU y los insumos	4,67	4,67	4,67	2,34	1,17
Índice de amina de la preparación	4,67	4,67	4,67	2,34	1,17
Contenido de agua de la mezcla del TPU y todos los insumos en % en peso	0,01	0,1	0,18	0,18	0,18
TPU 1	66,80	66,80	66,80	67,30	67,55
Cianurato de melamina 15 ED	24,80	24,80	24,80	24,80	24,80
Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40	7,40	7,40
Melamina	1,00	1,00	1,00	0,50	0,25
Contenido de fenol [ppm en peso] de la preparación, seca	40	44	118	58	18

Se mostró que para índices de amina > 0,5 se determinan contenidos de fenol mayores que 10 ppm. Los contenidos de fenol dependen también del contenido de agua de la mezcla.

Ejemplo 10: Melamina

10

Material (* es de acuerdo con la invención)	10	11	12	13
Índice de amina de la mezcla del TPU y los insumos	4,67	4,67	4,67	4,67
Índice de amina de la preparación	4,67	4,67	4,67	4,67
Contenido de agua de la mezcla del TPU y todos los insumos en % en peso	0,37	0,37	0,37	0,37
TPU 1	84,00	54,00	49,00	69,00
Cianurato de melamina 15 ED	10,00	40,00	40,00	10,00
Fyrolflex RDP	5,00	5,00	10,00	20,00
Melamina	1,00	1,00	1,00	1,00

Material (* es de acuerdo con la invención)	10	11	12	13
Contenido de fenol [ppm en peso] de la preparación seca	86	113	189	240

Se mostró que para índices de amina > 0,5 se determinan contenidos de fenol mayores que 10 ppm. Los contenidos de fenol dependen también de la cantidad de éster de ácido fosfórico.

Ejemplo 11: Ácido cianúrico

5

Material (* es de acuerdo con la invención)	15*	16*	17*	18*
Índice de ácido de la mezcla del TPU y los insumos	4,27	4,27	4,27	2,14
Índice de ácido de la preparación	4,27	4,27	4,27	2,14
Contenido de agua de la mezcla del TPU y todos los insumos en % en peso	0,01	0,55	1,1	1,1
TPU 1	66,80	66,80	66,80	67,30
Cianurato de melamina 15 ED	24,80	24,80	24,80	24,80
Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40	7,40
Ácido cianúrico	1,00	1,00	1,00	0,50
Contenido de fenol [ppm en peso] de la preparación seca	10	11	17	17

Se mostró que elevados índices de ácido y contenidos de agua conducen sólo a contenidos relativamente bajos de fenol.

Ejemplo 12: Ácido cianúrico

10

Material (* es de acuerdo con la invención)	19*	20*	21*	22*
Índice de ácido de la mezcla del TPU y los insumos	4,27	4,27	4,27	4,27
Índice de ácido de la preparación	4,27	4,27	4,27	4,27
Contenido de agua de la mezcla del TPU y de todos modos insumos en % en peso	0,55	0,55	0,55	0,55
TPU 1	84,00	54,00	49,00	69,00
Cianurato de melamina 15 ED	10,00	40,00	40,00	10,00
Fyrolflex RDP	5,00	5,00	10,00	20,00
Ácido cianúrico	1,00	1,00	1,00	1,00
Contenido de fenol [ppm en peso] de la preparación, seca	7	7	14	19

Se mostró que elevados índices de ácido y contenidos de agua conducen sólo a contenidos relativamente bajos de fenol.

Ejemplo 13: Hidróxido de calcio

5

Material (* es de acuerdo con la invención)	23	24	25
Índice de amina de la mezcla del TPU y los insumos	14,4	7,2	3,6
Índice de amina de la preparación	14,4	7,2	3,6
Contenido de agua de la mezcla del TPU y todos los insumos en % en peso	0,66	0,66	0,66
TPU 1	66,80	67,30	67,55
Cianurato de melamina 15 ED	24,80	24,80	24,80
Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40
Hidróxido de calcio	1,00	0,50	0,25
Contenido de fenol [ppm en peso] de la preparación, seca	98	91	78

Se mostró que elevados índices de amina conducen a elevados contenidos de fenol.

Ejemplo 14: Ácido cítrico y ácido p-toluensulfónico

Material (* es de acuerdo con la invención)	26*	27*	28*	29*
Índice de ácido de la mezcla del TPU y los insumos	2,74	0,68	8,49	2,12
Índice de ácido de la preparación	2,74	0,68	8,49	2,12
Contenido de agua de la mezcla del TPU y todos los insumos en % en peso	0,1	0,1	0,55	0,55
TPU 1	66,80	67,55	66,80	67,55
Cianurato de melamina 15 ED	24,80	24,80	24,80	24,80
Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40	7,40
Ácido p-toluensulfónico	1,00	0,25		
Ácido cítrico			1,00	0,25
Contenido de fenol [ppm en peso] de la preparación, seca	14	13	18	16

10

Se mostró que elevados índices de ácido y, para poliuretanos termoplásticos, muy elevados contenidos de agua, es decir, > 0,05 % en peso conducen sólo a elevaciones relativamente bajas de contenido de fenol, en comparación con poliuretanos termoplásticos con elevado índice de amina y elevado contenido de agua.

Ejemplo 15: Determinación del promedio ponderado de peso molecular (Mw)

5 Se disuelve la muestra al 1% en (dimetilformamida + 0,1% dibutilamina) y a continuación se filtra mediante un filtro PTFE de 0,45 µm. Para la medición por GPC se ajustaron los siguientes parámetros: dos columnas GPC conectadas en cascada: PSS-Gel, 100 Å; 5 µm, 300*8 mm; Jordi- Gel DVB, MixedBed, 5 µm; 250*10 mm; temperatura de columna 60 °C; flujo 1 ml/min; detector de IR. Al respecto, la calibración ocurre con polimetilmetacrilato (EasyCal; Fa. PSS, Mainz), como fase móvil se usa dimetilformamida.

La valoración para la determinación del promedio ponderado de peso molecular ocurre de acuerdo con, por ejemplo, Encyclopedic Dictionary of Polymers, volumen 1, Jan W. Gooch, Springer, 06.11.2010

Ejemplo 16- determinación del promedio aritmético de peso molecular

10 Se disuelve la muestra aproximadamente al 1% en (dimetilformamida + 0,1% dibutilamina) y a continuación se filtra mediante un filtro PTFE de 0,45 µm. Para la medición por GPC se ajustaron los siguientes parámetros:

15 Cuatro columnas para GPC conectadas consecutivamente: 2x PSS_SDV500 300*8 mm, 5 µm; PSS_SDV100, 300*8 mm, 5 µm; PSS_SDV50 300*8 mm, 5 µm; temperatura de columna 35 °C; flujo 1,5 ml/min; detector de IR. Al respecto, la calibración ocurre de manera correspondiente sobre la base de poliol. PEG-éter con calibradores de PEG; PPG con homólogos de PPG; PTHF-éter con los homólogos de PTHF; éster de adipato con los homólogos de polibutanodioladipato. Los polioles residuales son calibrados mediante los homólogos PMMA.

La evaluación para la determinación del promedio aritmético de peso molecular ocurre de acuerdo con, por ejemplo, Encyclopedic Dictionary of Polymers, volumen 1, Jan W. Gooch, Springer, 06.11.2010

REIVINDICACIONES

1. Preparación que contiene:

A) poliuretano termoplástico, que es fabricado al menos de los siguientes insumos: (a) isocianato, (b) una sustancia reactiva con isocianato, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular entre 500 g/mol a 100×10^3 g/mol, que es preferiblemente un poliol, y preferiblemente (c) agente de alargamiento de cadena y/o (d) catalizador, B) como otros insumos

(e) aditivos y/o sustancias auxiliares,

que bien sea son añadidos al poliuretano termoplástico durante la fabricación y con ello están presentes en el poliuretano termoplástico y/o

están presentes en la preparación adicionalmente al poliuretano termoplástico, en donde al menos uno de los insumos contiene grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente un grupo fenoxi, caracterizada porque

el contenido de fenol de la preparación o la suma de los contenidos de fenol del poliuretano termoplástico presente en la preparación y todos los otros insumos es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso,

en donde el índice de base de la preparación o el índice de base de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y todos los insumos presentes es menor que 2.

2. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizada porque el índice de ácido de la preparación o el índice de ácido de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y todos los insumos presentes en la preparación es menor que 20, preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5, y de modo particular preferiblemente es menor que 2,5.

3. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque

el grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente el grupo fenoxi se presenta enlazado en un insumo mediante un enlace éster.

4. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizada porque

el enlace éster es parte de un fosfato y/o de un fosfonato orgánico.

5. preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque

el grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi es componente de un agente auxiliar y/o aditivo (e), que es preferiblemente un agente ignífugo, más preferiblemente el agente ignífugo es elegido de entre trifenilfosfato isopropilado (ITP), mono-, bis- y tris(isopropilfenil)fosfatos de diferente grado de isopropilación, trifenilfosfato (TPP), tricresilfosfato (TKP), resorcinol-bis(difenilfosfato) (RDP), bisfenol-A-bis(difenilfosfato) (BDP), difenilcresilfosfato (DPK), difenil-2-etilhexilfosfato (DPO), y/o xilenolresorcinol (RDXP), de modo particular se prefiere resorcinol-bis(difenil fosfato) (RDP).

6. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque

como otra sustancia auxiliar y/o aditivo (e) contiene cianurato de melamina.

7. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizada porque

el cianurato de melamina contiene un exceso de melamina menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, más preferiblemente menor que 0,25 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,1 % en peso y el exceso de ácido cianúrico es menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, más preferiblemente menor que 0,3 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,15 % en peso.

8. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque

la sustancia reactiva con isocianato es un poliéter y/o un policarbonato, preferiblemente un poliéter.

9. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizada porque

el poliéter es politetrahidrofurano (PTHF).

10. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente caracterizada porque

el promedio aritmético de peso molecular del politetrahidrofurano (PTHF) está entre $0,5 \times 10^3$ g/mol y 5×10^3 g/mol, preferiblemente entre $0,6 \times 10^3$ g/mol y $2,2 \times 10^3$ g/mol, más preferiblemente entre $0,8 \times 10^3$ g/mol y $1,5 \times 10^3$ g/mol, y de modo particular preferiblemente $1,0 \times 10^3$ g/mol.

- 5 11. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la preparación contiene un poliéster como sustancia auxiliar y/o aditivo (e).
- 10 12. Material compuesto caracterizado porque el material compuesto contiene, aparte de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, todavía un poliéster.
- 15 13. Procedimiento para la fabricación de la preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los insumos son procesados a temperaturas entre 160 °C y 250 °C hasta dar la preparación.
- 15 14. Procedimiento para la fabricación de la preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque la suma de los contenidos de fenol de los insumos usados está por debajo de 100 ppm en peso, preferiblemente por debajo de 50 ppm en peso, más preferiblemente por debajo de 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente por debajo de 10 ppm en peso, en donde el contenido está referido al peso total de todos los insumos.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque el contenido de fenol en la preparación inmediatamente después de la fabricación está por debajo de 100 ppm en peso, preferiblemente por debajo de 50 ppm en peso, más preferiblemente por debajo de 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente por debajo de 10 ppm en peso, en donde el contenido de fenol está referido al peso total de la preparación.
- 25 16. Artículo de extrusión, sinterización en polvo y/o moldeo por inyección fabricado a partir de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.
17. Uso de un artículo de acuerdo con la reivindicación precedente para aplicaciones en las cuales el artículo está en contacto directo con un poliéster.