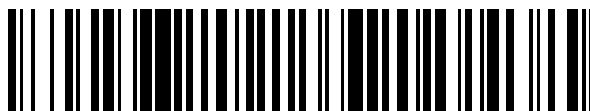


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 402**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2006** **PCT/EP2006/063232**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2006** **WO06134138**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2006** **E 06763726 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016** **EP 1904566**

54 Título: **Poliuretano termoplástico que contiene isocianato**

30 Prioridad:

16.06.2005 DE 102005028056

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

21.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENZE, OLIVER STEFFEN;
STEINBERGER, ROLF;
KRECH, RÜDIGER;
POHLMANN, NORBERT;
BECKMANN, CHRISTIAN y
DUWENHORST, JÖRN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 602 402 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

Poliuretano termoplástico que contiene isocianato

La presente invención se refiere a un poliuretano termoplástico (i) en forma de un granulado que contiene entre un 20% en peso y un 70% en peso, preferentemente entre un 25% en peso y un 70% en peso, de manera especialmente preferente entre un 30% en peso y un 60% en peso, particularmente entre un 35% en peso y un 60% en peso, de manera particularmente preferente entre un 40% en peso y un 60% en peso, de manera más particularmente preferente entre el 45% en peso y el 55% en peso de isocianato disuelto en el poliuretano termoplástico, relativo al peso total del poliuretano termoplástico (i) que contiene los isocianatos, producible mediante un procedimiento, en el que se funde el poliuretano termoplástico a temperaturas entre 170 y 240 °C y a continuación se mezcla en esta fusión el isocianato con temperaturas entre 20 y 80 °C, de forma que la mezcla resultante tenga una temperatura entre 120 y 160 °C, así como a procedimientos para la producción de estos poliuretanos termoplásticos (i) que contienen isocianatos, donde se funde el poliuretano termoplástico a temperaturas entre 170 y 240 °C y a continuación se mezcla en esta fusión el isocianato, preferentemente homogéneamente, con temperaturas entre 20 y 80 °C, de forma que la mezcla resultante posea una temperatura entre 120 y 160 °C. Aparte de esto, la invención se relaciona con procedimientos para la producción de poliuretanos, donde la producción se realiza en presencia de los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (i) que contienen los isocianatos. Además, la invención se relaciona con procedimientos para la reacción de poliuretanos termoplásticos con isocianato, por ejemplo, en una extrusora, donde como isocianato se emplean los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (i) que contienen isocianatos. Aparte de esto, la invención se relaciona con procedimientos para el moldeo por inyección de poliuretano termoplástico, donde el poliuretano termoplástico se moldea por inyección en conjunto con el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos conforme a la invención.

La producción de poliuretanos termoplásticos, abreviados en lo sucesivo también como TPU, es generalmente conocida.

Los TPU son materiales parcialmente cristalinos y pertenecen a la clase de los elastómeros termoplásticos. Característico de los elastómeros de poliuretano es la estructura segmentada de las macromoléculas. Debido a las diferentes densidades de energía de cohesión de estos segmentos, se lleva a cabo en el caso ideal una separación de fases en intervalos cristalino "duro" y amorfo "blando". La estructura bifásica resultante determina el perfil de propiedades de los TPU. Los poliuretanos termoplásticos son plásticos con un diverso campo de aplicaciones. Así se encuentran TPU por ejemplo en la industria automovilística, por ejemplo, en pieles de tableros de instrumentos, en láminas, en recubrimiento de cables, en la industria del ocio, como tapas de calzado, como elemento funcional y de diseño en calzado deportivo, como componente blando en combinaciones duro-blando y en otros diversos empleos.

Para la mejora del perfil de propiedades de los TPU se conoce gracias a la literatura introducir reticulación en el TPU, que conlleve que se eleven las resistencias, se mejore la resistencia térmica, se reduzcan las deformaciones permanentes por tracción y compresión, se mejoren las estabilidades frente a medios de todo tipo, los módulos de resiliencia y las características de fluencia.

Como procedimientos para la reticulación se conocen, entre otros la reticulación por radiación UV o de electrones, la reticulación a través de grupos siloxano y la formación de reticulaciones por adición de isocianatos al TPU fundido. La reacción de un TPU preferentemente en estado fundido con compuestos que contengan grupos isocianato se denomina también como reticulación prepolimérica y se conoce generalmente gracias a las US 42 61 946, US 43 47 338, DE-A 41 15 508, DE-A 4 412 329, EP-A 922 719, GB 2347933, US 61 42 189, EP-A 1 158 011. A pesar de este conocimiento general sobre las posibilidades de la reticulación prepolimérica, este procedimiento no podía efectuarse hasta ahora en la práctica. Motivos de esto se encuentran, entre otros, en la difícil estructuración aparativa. La mezcla lo más homogénea posible del TPU presente habitualmente como granulado con los compuestos líquidos o viscosos conteniendo grupos isocianato conlleva en la práctica considerables dificultades. Por otra parte, la reacción del TPU con los compuestos conteniendo grupos isocianato representa también un difícil objetivo químico, pues la mezcla del TPU fundido con diisocianatos puede conducir a una descomposición del peso molecular de los poliuretanos termoplásticos, mientras que, por otra parte, puede producirse una mezcla con tri- y poliisocianatos para una construcción del peso molecular hasta una reticulación de los poliuretanos termoplásticos en la extrusora. En ambos casos se dificulta o evita un procesamiento operacionalmente seguro del poliuretano. Por otra parte, se aspira a una reticulación lo más acentuada posible en el producto final.

El objeto de la presente invención consistía en optimizar los componentes químicos de tal manera que, para una muy buena seguridad operacional, por ejemplo, estabilidad de la fusión, pueda obtenerse una reticulación lo más acentuada posible. Además, deberían poderse insertar los componentes particularmente en el moldeo por inyección y conducir a artículos que sean accesibles a una reticulación.

Estos objetos podrían resolverse realizando la dosificación en mayor concentración del isocianato por medio de los concentrados inicialmente representados, es decir de los TPU (i) que contienen isocianatos conformes a la invención.

La presente invención se distingue del estado actual de la técnica particularmente mediante la manipulación considerablemente simplificada de los isocianatos. Mientras que en la mayoría de los documentos inicialmente representados se emplean isocianatos líquidos, conforme a la presente invención se pueden dosificar sólidos con los poliuretanos termoplásticos (i) que contienen los isocianatos. La dosificación de sólidos es justo de especial importancia para el moldeo por inyección. Aparte de esto, podría precisarse en el moldeo por inyección bicomponente mejorarse claramente la adhesión del poliuretano termoplástico a otros plásticos termoplásticos mediante el empleo del concentrado (i), en solitario o junto con otros poliuretanos termoplásticos, probablemente mediante los grupos isocianato libres.

Los concentrados sólidos (i) ofrecen particularmente la ventaja de que se reduce claramente la volatilidad de los isocianatos. Sorprendentemente se ha verificado que un TPU que contenga un 50% en peso de un prepolímero basado en MDI con un contenido de NCO del 23% y una viscosidad de 650 mPas determinada según la DIN 53018, por una parte, tenía una buena capacidad de paso, por otro, no podía verificarse ningún MDI volátil. Además, los isocianatos en los TPU (i) conformes a la invención son estables, es decir no reaccionan apenas o en absoluto y son con ello contrariamente a lo esperado suficientemente estables durante el almacenamiento.

Los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (i) que contienen los isocianatos se pueden emplear y procesar por consiguiente como concentrados. Mientras que en el estado actual de la técnica la dosificación del isocianato al poliuretano termoplástico se lleva a cabo directamente antes del procesamiento para dar el producto final y la reticulación, conforme a la invención puede producirse un concentrado (i) estable, que sólo puede procesarse claramente más tarde junto con otro poliuretano termoplástico para dar el producto final. En el presente documento se diferencia, por tanto, entre los concentrados conformes a la invención, es decir, el poliuretano termoplástico (i) que contiene el isocianato, y poliuretanos termoplásticos "normales", que no contengan ningún isocianato en las concentraciones conformes a la invención. Además, en el presente documento se señalan los concentrados con (i).

En los poliuretanos termoplásticos (i) conformes a la invención, los isocianatos están disueltos en el TPU, particularmente en la fase blanda del poliuretano termoplástico. Una reacción del isocianato con el TPU y con ello descomposición o reticulación del TPU puede evitarse particularmente seleccionando la temperatura durante la incorporación lo suficientemente baja. Habitualmente el peso molecular del TPU durante la incorporación conforme a la invención de los isocianatos no varía o sólo muy ligeramente. Por otra parte, se prefiere que el poliuretano termoplástico exista fundido durante la incorporación del isocianato, para poder alcanzar lo más rápido posible una concentración lo más alta posible de isocianato en el TPU. Preferentemente se almacena el poliuretano termoplástico (i) conforme a la invención que contiene isocianato hasta el procesamiento a una temperatura menor que 40°C.

El concentrado conforme a la invención, es decir el TPU (i) que contiene los isocianatos muestra además la ventaja de que en caso de adición al TPU a reticular no se introduce ningún polímero extraño. Se puede añadir, por consiguiente, al TPU a reticular el mismo TPU (i) que contiene los isocianatos. por consiguiente, las mezclas se pueden evitar asimismo como ajustes extensos mediante variaciones de la receta, es decir mediante adición de un polímero extraño.

Los TPU conformes a la invención, es decir los poliuretanos termoplásticos (i) que contienen los isocianatos, presentan de manera especialmente preferente un contenido en NCO mayor del 5%, preferentemente mayor del 8%, de manera especialmente preferente entre el 10% y el 40%.

Además, el contenido en NCO se determina como suma de isocianato y alofanato. A tal efecto se disuelve la muestra en dimetilformamida, que contenga amina y se mantiene durante 4 ha 80°C. el exceso de amina no reaccionado se valora con ácido.

Individualmente se procede del siguiente modo: se pesa una muestra a comprobar su contenido en isocianato. La pesada se ajusta al contenido esperado en grupos isocianato y se pesa exactamente a ($\pm 0,001g$). el análisis se desarrolla como doble determinación.

Para cada análisis se realizan pruebas ciegas sin pesada, de lo contrario sin embargo completamente iguales, como determinación triple.

20,00 ml de una disolución de di-n-hexilamina (8,8($\pm 0,01$) g de di-n-hexilamina rellenos con DMF hasta una disolución de 2000 ml) se dosifican con el Dosimat 665 (Dosimat Methrom 665 con 20 ml de composición de bureta) en una botella de boca ancha (frascos de laboratorio Schott de 250ml con cierre roscado de PP (azul) DIN roscado

GL45). Entonces se agregan aún 100 ml de DMF con un dispensador y a continuación la muestra pesada. La botella de boca ancha se cierra firmemente y a continuación se disuelve la muestra sólida contenida por medio de varilla magnética (varilla magnética, triangular, l = 55 mm) en la botella firmemente cerrada en el baño de aceite a 80 ° sobre un agitador magnético.

- 5 En todos los tres casos se enfrían las muestras posteriormente a temperatura ambiente y se pueden valorar entonces.

- 10 A las disoluciones enfriadas se les añaden 3 gotas de disolución indicadora (azul de bromofenol al 1% en DMF). Entonces se valora la disolución con el ácido clorhídrico 0,1 n (elaborado mediante llenado del contenido de una ampolla Titrisol de 0,1 mol/l de ácido clorhídrico con butanol-1 a 1 l:) en butanol-1 con el Dosimat 665 (Dosimat Methrom 665 con 5 ml de composición de bureta). El punto final se alcanza cuando el color cambie de verde claro a amarillo verdoso-amarillo. El consumo de ácido entra como "A" en el cálculo.

El valor medio de las concentraciones de ácido consumidas de las tres determinaciones ciegas entra en el cálculo como "B".

Ambos valores de análisis se calculan por separado.

- 15 Cálculo del contenido total en isocianato en % de NCO (suma de los grupos isocianato y alofanato calculada como NCO):

E = pesada de la muestra en g ($\pm 0,001g$)

B = consumo de ácido en la muestra ciega (valor medio) en ml

A = consumo de ácido en el análisis en ml

- 20
$$\% \text{ NCO} = (B-A) \times 0,42 / E$$

El valor medio de la doble determinación es el contenido en NCO de la muestra de TPU (i).

- 25 Como isocianatos en el poliuretano termoplástico (i) conforme a la invención pueden existir isocianatos generalmente conocidos, por ejemplo, isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos en general con 2 grupos isocianato. Se emplean también isocianatos de mayor funcionalidad, por ejemplo, polímero-MDI o isocianatos modificados, por ejemplo, isocianatos conteniendo grupos Biuret con de 2 a 10 grupos isocianato, isocianuratos, que tengan preferentemente de dos a ocho, de manera especialmente preferente tres grupos isocianato, y/o prepolímeros con de 2 a 10 grupos isocianato, es decir isocianatos, obtenibles por reacción de isocianatos con compuestos reactivos en presencia de isocianatos, generalmente alcoholes.

- 30 Entran en consideración por consiguiente por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilen-diisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianato-1,4, pentametilen-diisocianato-1,5, butilendiisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatoometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4-y/o 1,3-bis(isocianato-metil)ciclohexano (HMDI), 1,4-ciclohexan-diisocianato, 1-metil-2,4-y/o-2,6-ciclohexan-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'-y 2,2'-diciclohexilmetan-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenil-metan-diisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 3,3'-dimetildifenil-diisocianato, 1,2-difeniletan- diisocianato y/o fenilen-diisocianato.

- 40 Preferentemente se utilizan MDI, un 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato modificado por carbodiimida (MDI) y/o un prepolímero a base de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), triisocianatos o poliisocianatos, especialmente biuretes o isocianuratos de los isocianatos nombrados, especialmente un isocianurato con un contenido en NCO entre el 20% y el 25% y una viscosidad a 23°C entre 2500 mPas y 4000 mPas y/o mezclas de diisocianatos y triisocianatos, preferentemente mezclas (ii) conteniendo (iia) compuestos con por lo menos tres, preferentemente tres grupos isocianato a base de isocianatos alifáticos, preferentemente diisocianato de hexametileno(HDI) y/o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatoometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), de manera especialmente preferente diisocianato de hexametileno (HDI), y (iib) compuestos con dos grupos isocianato a base de isocianatos aromáticos, preferentemente 2,2'-, 2,4'-y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), de manera especialmente preferente 4,4'-difenilmetandiisocianato. Como (iia) se utiliza preferentemente un isocianurato con tres grupos isocianato, preferentemente un isocianurato a base de HDI, es decir un HDI trimerizado, en el que tres HDI forman una estructura isocianurato y hay tres grupos isocianato libres. De manera especialmente preferente se emplea como (iia) un isocianurato con un contenido en NCO entre el 20% y el 25%, preferentemente entre el 21,5% y el 22,5% y una viscosidad a 23 °C entre 2500 mPas y 4000 mPas. Como (iib) se emplea preferentemente 2,2'-,

- 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), un MDI modificado por carbodiimida y/o un prepolímero a base de MDI. De manera especialmente preferente se utiliza como (iib) un prepolímero a base de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), alcanodiol, preferentemente dipropilenglicol, con un peso molecular entre 60 g/mol y 400 g/mol y polietterdiol, preferentemente éter de polipropilenglicol, con un peso molecular entre 500 g/mol y 4000 g/mol. De manera especialmente preferente se usa un prepolímero como (iib) con una viscosidad a 25°C entre 500 mPas y 800 mPas, preferentemente entre 550 mPas y 770 mPas y un contenido en NCO entre el 20% y el 25%, preferentemente entre el 22,4% y el 23,4%. Preferentemente se emplea (iia) y (iib) en una razón en peso de (iia): (iib) entre 1: 1 y 1: 10, preferentemente entre 1: 3 y 1: 4.
- Se prefieren especialmente como isocianato 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), un 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato modificado por carbodiimida (MDI), un prepolímero a base de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), preferentemente un prepolímero con un contenido en NCO entre el 20 y el 25% y una viscosidad a 25°C entre 500 y 1000 mPas, determinada según la DIN 53018, isocianatos conteniendo grupos de Biuret y/o isocianurato, de manera especialmente preferente isocianurato con un contenido en NCO entre el 20% y el 25 % y una viscosidad a 23°C entre 2500 mPas y 4000 mPas, determinada según la DIN EN ISO 3219, particularmente a base de diisocianato de hexametileno(HDI).
- Se prefieren particularmente 4,4'-difenilmetandiisocianato modificado por carbodiimida (MDI), de manera especialmente preferente con un contenido en isocianato entre el 25% en peso y el 33% en peso, particularmente del 29,5% en peso, por ejemplo Lupranat® MM 103 (BASF Aktiengesellschaft), prepolímero a base de óxido de etileno/óxido de propileno, preferentemente con un peso molecular entre 400 y 600 g/mol, particularmente Mw= 450 g/mol, preferentemente con un contenido en isocianato de entre el 20 y el 28% en peso, particularmente del 23% en peso, por ejemplo Lupranat® MP 102 (BASF Aktiengesellschaft), y/o un diisocianato trimerizado de hexametileno, preferentemente con un contenido en isocianato entre el 20 y el 28% en peso, particularmente del 23% en peso, por ejemplo Basonat® HI 100 (BASF Sociedad Anónima).
- Para la producción del poliuretano termoplástico (i) que contiene los isocianatos se pueden emplear poliuretanos termoplásticos generalmente conocidos, por ejemplo, aquellos a base de sustancias de partida alifáticas o aromáticas. Los poliuretanos termoplásticos, en los que se insertan los isocianatos y que representan posteriormente los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (i) que contienen los isocianatos, pueden tener una dureza generalmente conocida. Se prefieren, sin embargo, como material de partida para la producción de los concentrados (i) particularmente poliuretanos termoplásticos con una dureza Shore entre 80 A y 60 D, de manera especialmente preferente entre 85 A y 95 A, particularmente entre 90 A y 95 A. Los poliuretanos termoplásticos en estos rangos de dureza preferidos para la producción de los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (i) que contiene los isocianatos están optimizados en lo que se refiere a dos aspectos: por una parte, el isocianato se disuelve principalmente en la fase blanda, de forma que el TPU debería ser lo más blando posible, para disolver mucho isocianato en el TPU. Por otra parte, el TPU debería tener tras la incorporación una fluidez suficiente. Esto se logra haciendo que el TPU sea suficientemente duro, para que la fase dura pueda cristalizar suficientemente rápido tras la incorporación del isocianato.
- El poliuretano termoplástico (i) que contiene los isocianatos se encuentra en forma de un granulado, preferentemente con un diámetro medio de partícula preferente entre 0,05 mm y 10 mm, preferentemente entre 1 mm y 5 mm.
- La producción del poliuretano termoplástico (i) conforme a la invención que contiene isocianato se lleva a cabo de tal manera, que se funda poliuretano termoplástico y a continuación se incorpore el isocianato preferentemente de modo homogéneo en las fusiones de poliuretano termoplástico. Además, las fusiones de poliuretano termoplástico (i) resultantes muestran una temperatura entre 120°C y 960°C. El poliuretano termoplástico se funde a una temperatura entre 170 y 240°C y a continuación se mezcla en esta fusión el isocianato con temperaturas entre 20 y 80°C, de forma que la mezcla resultante tenga una temperatura entre 120°C y 160°C. uno de estos procesamiento a una temperatura objetivo menor de 160°C brinda la ventaja de que a esta temperatura puede evitarse una descomposición del poliuretano termoplástico mediante la adición de diisocianatos o una reticulación del poliuretano termoplástico mediante la introducción de tri- o poliisocianatos.
- Preferentemente puede introducirse el isocianato por medio de una extrusora en el poliuretano termoplástico, preferentemente por medio de una extrusora de dos ejes.
- Preferentemente puede enfriarse el producto obtenible de la extrusora, es decir el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianato, directamente tras la salida del difusor de la extrusora en un baño de agua y granular el cordón obtenido a continuación por ejemplo mediante procedimientos generalmente conocidos.
- Preferentemente puede expresarse alternativamente el producto obtenible de la extrusora, es decir la fusión de TPU (i) que contiene el isocianato, mediante un difusor multiorificio directamente de la extrusora en un baño de agua y a continuación dividirlo con un cuchillo rotatorio (granulación subacuática). Además, la fusión de TPU (i) se exprime

preferentemente en el agua preferentemente mediante un difusor multiorificio y se fracciona con un cuchillo rotatorio preferentemente en el agua.

Tal y como se representa inicialmente, la invención se relaciona también con procedimientos para la producción de poliuretanos, por ejemplo, poliuretanos reticulados o termoplásticos, compactos o celulares, duros, semiduros o blandos, que pueden contener en cada caso urea y/o grupos isocianurato, donde la producción se realiza en presencia de los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (i). Además, los poliuretanos termoplásticos (i) que contienen isocianatos se utilizan como concentrado de isocianato, casi como componente isocianato en solitario o adicional dado el caso, además de otros isocianatos corrientes. La producción de poliuretanos, por ejemplo, poliuretanos reticulados o termoplásticos, compactos o celulares, duros, semiduros o blandos, que pueden contener en cada caso urea y/o grupos isocianurato, es generalmente conocida y se ha descrito en diversas ocasiones. Los procedimientos para la producción de poliuretanos se realizan habitualmente mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos en presencia de isocianatos, preferentemente mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos con átomos de hidrógeno reactivos en presencia de grupos isocianato, preferentemente en presencia de catalizadores (d), (f) propulsores físicos y/o químicos y en cada caso (e) aditivos y se conocen generalmente. El procedimiento conforme a la invención se distingue de estos procedimientos conocidos como los descritos en que como isocianato (a) se utilizan los poliuretanos termoplásticos (i) que contienen isocianatos conformes a la invención.

Tal y como se ha descrito inicialmente, la invención se relaciona particularmente también con procedimientos para la reacción de poliuretanos termoplásticos con isocianato, donde como isocianato se emplea el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos conforme a la invención. En este procedimiento se utilizan, por consiguiente, dos poliuretanos termoplásticos diferentes: por un lado, el poliuretano termoplástico, que existe habitualmente en forma granulada o ya fundida y que debería reticularse mediante la adición de isocianatos y, por otro, el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos conforme a la invención, es decir el concentrado de isocianato, que se dosifica al TPU a reticular.

Mediante el exceso de grupos isocianato mediante la adición del poliuretano termoplástico (i) que contiene los isocianatos al poliuretano termoplástico se logra que estos grupos isocianato durante y/o tras la mezcla del TPU con el poliuretano termoplástico (i) en estado frío o preferentemente caliente, de manera especialmente preferente fundido, de los componentes formen reticulaciones en forma de por ejemplo estructuras uretano, alofanato, uretodiona, y/o isocianurato, así como eventualmente enlaces urea y de Biuret, que conduzcan a las propiedades mejoradas de los productos de poliadición de poliisocianato. La formación de las reticulaciones puede fomentarse en cada caso mediante adición de catalizadores, generalmente conocidos para este propósito, por ejemplo, acetatos y formiatos alcalinos. Aparte de esto, se lleva a cabo una reticulación a través de grupos libres reactivos en presencia de isocianatos, por ejemplo, grupos hidroxílicos o grupos amino primarios o secundarios, particularmente grupos hidroxílicos, del polímero lineal de TPU. Estos grupos reactivos pueden existir ya en el granulado de TPU, aunque surgen también en la extrusora en la fusión de TPU por ejemplo mediante fraccionamiento térmico del cordón polimérico en condiciones de procesamiento o también durante el almacenamiento o templado del material rico en isocianato.

Preferentemente se emplean además por 100 partes en peso de poliuretano termoplástico entre 1 y 70 partes en peso, preferentemente entre 5 y 60 partes en peso, de manera especialmente preferente entre 10 y 50 partes en peso de poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos. Ya puede ser razonable la dosificación de menor porcentaje del concentrado, para compensar fluctuaciones en la composición de los lotes de TPU mediante la adición de menores concentraciones de isocianato.

Preferentemente se dosifica el concentrado (i) de tal manera al poliuretano termoplástico, que el poliuretano termoplástico preferentemente granulado, es decir el poliuretano termoplástico, al que deberían introducirse grupos isocianato mediante el concentrado (i), en conjunto con el poliuretano termoplástico granulado (i), es decir el concentrado que contiene isocianato, se introduce en una extrusora y se funde y se mezcla preferentemente en estado fundido.

Alternativamente es también posible introducir el poliuretano termoplástico en la extrusora., fundirlo y a continuación agregarle concentrado (i) como granulado; a la fusión.

Además, se puede introducir el poliuretano termoplástico granulado junto con el poliuretano termoplástico (i) preferentemente mediante una ayuda de entrada en la extrusora. La extrusora muestra preferentemente un husillo de barrera.

Mediante el empleo preferente de una ayuda de entrada a la extrusora o al aparato de moldeo por inyección, mediante la cual se introduce el TPU y el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos a la extrusora se logra introducir de forma rápida y segura el granulado sólido de TPU en conjunto o por separado, preferentemente junto con el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos en la extrusora o el aparato de moldeo por

inyección. De manera especialmente preferente se introduce el poliuretano termoplástico (i) junto con poliuretanos termoplásticos mediante la ayuda de entrada a la extrusora o al aparato de moldeo por inyección, es decir se usa/emplea/utiliza la misma ayuda de entrada para el TPU y el poliuretano termoplástico (i).

5 En el caso de la extrusora puede tratarse de una extrusora generalmente conocida, como la que se conoce generalmente por ejemplo para la extrusión de TPU, por ejemplo, una extrusora de uno o preferentemente dos ejes, de manera especialmente preferente una extrusora de un eje con ayuda de entrada, particularmente con ayuda de entrada ranurada. Estas ordenaciones especialmente preferentes conducen a una mezcla y reacción especialmente efectivas y económicas del TPU con los isocianatos contenidos en el poliuretano termoplástico (i).

10 Las ayudas de entrada para extrusoras son generalmente conocidas para el experto en materia de extrusión y se describen en múltiples ocasiones. Preferentemente se trata la ayuda de entrada de una zona de entrada ranurada. Las ayudas de entrada ranuradas, denominadas extrusoras de garganta estriada o extrusoras con zona de entrada ranurada, son generalmente conocidas para el experto en materia de extrusión y se describen en diversas ocasiones, así, por ejemplo, en "La extrusora en el proceso de extrusión – Principios de calidad y economía ", editorial VDI- GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3, págs. 13 a 27. Característico de una zona de entrada ranurada es la existencia de ranuras longitudinales en la pared del cilindro existentes habitualmente esencialmente
15 paralelas a la extensión longitudinal del husillo en la zona de entrada de la extrusora, que discurren habitualmente, visto en la dirección de avance, hacia el extremo de la zona de entrada de forma cónica.

20 Las ranuras presentan preferentemente una profundidad, de entre un 10% y un 90% del diámetro medio de partícula del TPU, es decir la profundidad de las ranuras es claramente menor que el diámetro medio de partícula del TPU granulado. Las ranuras presentan de manera especialmente preferente una profundidad entre 1 mm y 8 mm, preferentemente entre 2 mm y 5 mm. La zona de entrada ranurada posee preferentemente una longitud entre el doble y el cuádruple del diámetro del husillo. La zona de entrada ranurada muestra preferentemente entre 4 y 32, de manera especialmente preferente entre 4 y 16 ranuras, que transcurren preferentemente paralelas o en espiral, preferentemente paralelamente al eje longitudinal de la extrusora.

25 Como husillos se pueden utilizar husillos generalmente conocidos, por ejemplo, husillos de 3- o 5-zonas. Particulares ventajas resultan en el presente procedimiento cuando se emplea una extrusora, que tenga un husillo de barrera. Los husillos de barrera se conocen generalmente en la extrusión, por ejemplo, de " La extrusora en el proceso de extrusión – Principios de calidad y economía ", editorial VDI- GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3, págs. 107 a 125, págs. 139 A 143.

30 La temperatura de las fusiones en la extrusora o en el aparato de moldeo por inyección, preferentemente en la extrusora asciende habitualmente a entre 150°C y 240°C, preferentemente entre 180°C y 230°C.

El tiempo de permanencia del TPU en la extrusora es preferentemente de entre 120 s y 600 s.

35 Objeto de la presente invención son, aparte de esto, procedimientos para el moldeo por inyección de poliuretano termoplástico, donde el poliuretano termoplástico, en el que se introduce mediante el concentrado (i) y que debería reticularse habitualmente mediante estos grupos isocianato tras el moldeo por inyección, se moldea por inyección en conjunto con el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos conforme a la invención. El concentrado conforme a la invención, es decir el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianato, muestra directamente para el moldeo por inyección la ventaja particular de la dosificación sólida. Mediante los concentrados sólidos (i) puede prescindirse de isocianatos líquidos. Sin embargo, mediante el concentrado (i) puede introducirse un alto contenido
40 en grupos isocianato libres en los cuerpos moldeados por inyección. Este contenido en grupos isocianato libres puede usarse a continuación como se desee para una reticulación.

Se prefieren especialmente además los procedimientos para el moldeo por inyección de poliuretano termoplástico, en los que se moldea por inyección en el moldeo por inyección bicomponente poliuretano termoplástico en conjunto con el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos como un componente y se inyecta preferentemente a
45 otro plástico termoplástico preferentemente de manera adhesiva.

El moldeo por inyección de plásticos termoplásticos es generalmente conocido y se ha descrito particularmente también para poliuretano termoplástico en diversas ocasiones. Así se representa el principio del moldeo por inyección bicomponente (2-K-) en la Figura 2 en Simon Amesöder et al., Plásticos 9/2003, págs. 124 a 129.

50 La temperatura en el moldeo por inyección de poliuretano termoplástico asciende además preferentemente a entre 140°C y 250°C, de manera especialmente preferente entre 160°C y 230°C. Los TPU se procesan preferentemente lo más cuidadosamente posible. Las temperaturas se pueden ajustar en función de la dureza. La velocidad de rotación al plastificar es preferentemente menor o igual 0,2 m/s, la presión hidrodinámica asciende preferentemente a entre 30 y 200 bar. La velocidad de inyección es preferentemente lo más pequeña posible, para mantener baja la tensión de corte. El tiempo de enfriamiento ha de seleccionarse preferentemente lo suficientemente largo, donde la

compresión final vale preferentemente entre un 30 y un 80% de la presión de inyección. Los moldes se templan preferentemente a entre 30 °C y 70°C. El sistema de alimentación se selecciona preferentemente en el punto más fuerte de la pieza. En caso de inyecciones excesivas superficiales puede usarse una cascada de puntos de inyección.

- 5 Como otros plásticos termoplásticos, preferentemente plásticos termoplásticos duros, se pueden utilizar junto con el TPU otros plásticos termoplásticos generalmente conocidos, por ejemplo, ..poliamidas, poliésteres, policarbonatos, ABS. Preferentemente se elaboran sólo los cuerpos moldeados de un plástico termoplástico duro por medio de moldeo por inyección, al que se le inyecta a continuación el poliuretano termoplástico que contiene el concentrado (i).
- 10 Los artículos moldeados por inyección obtenibles conforme a la invención, particularmente los artículos obtenibles por moldeo por inyección bicomponente preferentemente que contiene poliuretano termoplástico unido por adherencia con otro plástico termoplástico, presentan la ventaja particular de que pueden reticularse mediante los grupos isocianato libres. Además, se pega el poliuretano termoplástico mediante los isocianatos introducidos mediante el concentrado (i) especialmente bien a otros plásticos termoplásticos generalmente conocidos, que se emplean junto con el poliuretano termoplástico en el moldeo por inyección bicomponente.
- 15

El producto procedimental conforme a la invención, es decir el TPU que contiene el poliuretano termoplástico (i) con el isocianato, puede procesarse por procedimientos generalmente conocidos por ejemplo, por medio de moldeo por inyección o extrusión para dar cuerpos moldeados de todo tipo, rodillos, suelas de zapato, revestimientos en automóviles, mangueras, conectores de cable, fuelles, cables de arrastre, escobillas limpiaparabrisas, revestimientos de cables, impermeabilizaciones, correas o elementos de absorción, láminas o fibras. La temperatura de procesamiento en la producción de las láminas, cuerpos moldeados o fibras asciende preferentemente a de 150°C a 230°C, de manera especialmente preferente de 180°C a 220°C. Un procesamiento de la mezcla para dar las láminas, cuerpos moldeados y/o fibras deseados se lleva a cabo preferentemente directamente después o durante la mezcla del TPU con el poliuretano termoplástico (i), pues un procesamiento termoplástico de los productos de poliadición de poliisocianato para dar las láminas, cuerpos moldeados o fibras se realiza preferentemente antes de y/o durante la formación de las reticulaciones.

20

25

Mediante un(a) posterior temperación/almacenamiento de los productos procedimentales de la extrusión, el moldeo por inyección o el hilado de fusiones, por ejemplo los cuerpos moldeados, láminas o fibras, a una temperatura de por ejemplo 20°C a 100°C durante habitualmente por lo menos 2 horas, preferentemente de 12 a 48 horas se pueden formar reticulaciones de alofanato, uretodiona y/o isocianurato eventualmente mediante hidrólisis también enlaces urea o de Biurete mediante los grupos isocianato existentes en exceso en los productos de poliadición de poliisocianato. Estas reticulaciones conducen a las propiedades muy favorables de los productos en referencia a la estabilidad de la temperatura y el comportamiento de histéresis tras la carga.

30

Además especialmente preferentes los procedimientos para la producción de láminas preferentemente transparentes preferentemente impresas, donde se extrusiona un poliuretano termoplástico junto con el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos. La producción de láminas a base de TPU es generalmente conocida y se describe en diversas ocasiones.

35

Se prefieren especialmente los esquís, que presentan estas láminas conformes a la invención, particularmente como soporte para la decoración de los esquís. Estas láminas preferentemente transparentes se imprimen por la cara posterior y se pegan a continuación con el soporte del esquí. La ventaja de la lámina de TPU es, además, la especialmente buena estabilidad al desgaste, flexibilidad a bajas temperaturas y alta transparencia. Un esquí así producido no se tiene que tratar posteriormente más.

40

La ventaja particular de las láminas conformes a la invención se demuestra particularmente en láminas impresas. Además, se pueden aplicar diversas técnicas de impresión: impresión por termosublimación, serigrafía e impresión digital, donde la impresión por termosublimación no era hasta ahora accesible para láminas de TPU. El color de sublimación discurre tras la impresión más en la matriz y la impresión se vuelve muy rápido poco nítida. Mediante la adición del concentrado de TPU (i) que contiene isocianato al TPU y por consiguiente la incorporación de grupos isocianato en la lámina de TPU puede evitarse la migración de la tinta de impresión en la lámina y por consiguiente una imagen de impresión poco nítida. Esta ventaja, es decir la prevención efectiva de la migración de la tinta, es particularmente efectiva en caso de empleo de tintas amínicas.

45

50

Como posibles materiales ligantes se conocen, por ejemplo: almidón, celulosa, agar, materiales porosos, PVC-PVA o PVA hidrolizado (EP0531579B1 y/o US6063842). Como tintas se pueden emplear por ejemplo tintas de antraquinona, tintas de monoazo- y azometina (preferentemente con grupos amino, alcoxi, oxalil, halógeno y ciano), leucobases como, por ejemplo, difenilaminas, que se oxidan con aminoquinonas (leucobase = sistema redox general). Posibles ligantes sobre papel/lámina de soporte son por ejemplo ZnO, CaCO₃, polivinilalcohol, celulosa,

55

sales metálicas, sulfuros metálicos, TiO_2 o SiO_2 , donde esto sirve también como pigmento blanco para la mejora del contraste y/o también como material de relleno, para hacer el material opaco.

Objeto de la presente invención son por consiguiente también los esquís, cuya superficie visible presenta preferentemente al menos parcialmente una lámina transparente, impresa, preferentemente con colores amínicos impresa preferentemente por medio de impresión por termosublimación, a base de poliuretano termoplástico que contiene isocianato, preferentemente poliuretano termoplástico que contiene poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianato.

Como TPU tanto para la producción del TPU conforme a la invención (i) como también para la reticulación, es decir para la mezcla con los poliuretanos termoplásticos (i) conformes a la invención que contienen isocianatos, se pueden utilizar TPU generalmente conocidos. Los TPU se pueden emplear en el procedimiento conforme a la invención en forma corriente, por ejemplo, como granulado o pellets, preferentemente granulado. Los TPU se conocen generalmente y se describen en diversas ocasiones.

Los procedimientos para la producción de TPU son generalmente conocidos. Por ejemplo, los poliuretanos termoplásticos se pueden producir mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos en presencia de isocianatos con un peso molecular de 500 a 10000 y en cada caso (c) agentes de alargamiento de cadena con un peso molecular de 50 a 499 en cada caso en presencia de (d) catalizadores y/o (e) auxiliares corrientes.

A continuación deberían representarse para ejemplificar los componentes de partida y procedimientos para la producción de los TPU preferidos. Los componentes (a), (b), (c) así como en cada caso (d) y/o (e) empleados habitualmente en la producción de los TPU deberían describirse a continuación para ejemplificar:

a) Como isocianatos orgánicos (a) se pueden utilizar isocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos generalmente conocidos, preferentemente diisocianatos, por ejemplo de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-difenildiisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o fenilendiisocianato, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metilpentametileno-diisocianato-1,5, 2-etil-butileno-diisocianato-1,4, pentametileno-diisocianato-1,5, butileno-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianato-metil)ciclohexano (HMDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano-diisocianato, preferentemente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4-y/o 2,6-Toluilendiisocianato (TDI), diisocianato de hexametileno y/o IP-DI, particularmente 4,4'- MDI y/o hexametilendiisocianato.

b) Como compuestos reactivos en presencia de isocianatos (b) se pueden emplear compuestos reactivos en presencia de isocianatos generalmente conocidos, por ejemplo, poliesteres, polieteres y/o policarbonatodiolos, resumidos habitualmente también bajo el término "polioles", con pesos moleculares de 500 a 12000 g/mol, preferentemente de 600 a 600, particularmente de 800 a 4000, y preferentemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, preferentemente de 1,9 a 2,2, particularmente de 2.

c) Como agentes de alargamiento de cadena (c) se pueden utilizar compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos generalmente conocidos con un peso molecular de 50 a 499, preferentemente compuestos bifuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con de 2 a 10 átomos de carbono en el radical alquileo, particularmente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decalquilenglicoles con de 3 a 8 átomos de carbono, preferentemente los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, donde también pueden emplearse mezclas de alargadores de cadena.

d) catalizadores apropiados, que aceleran particularmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxílicos de los componentes estructurales (b) y (c), son las aminas terciarias conocidas del estado actual de la técnica y corrientes, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares, así como particularmente compuestos metálicos orgánicos como éster del ácido titánico, compuestos del hierro como por ejemplo, acetilacetato de hierro-(III)-, compuestos de estaño, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato estaño o las sales dialquílicas de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se utilizan habitualmente en concentraciones de 0,00001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico (b).

e) Además de catalizadores (d) se pueden añadir a los componentes estructurales (a) a (c) también corrientes auxiliares (e). se citan por ejemplo sustancias de superficie activa, protectores de llama, agentes germinantes, estabilizadores de oxidación, auxiliares de deslizamiento y desmoldeo, colorantes y pigmentos, estabilizadores, por ejemplo, contra hidrólisis, luz, calor o coloración, materiales de relleno inorgánicos y/u orgánicos, agentes reforzantes y plastificantes. Como protector de hidrólisis se usan preferentemente carbodiimidas alifáticas o aromáticas oligoméricas y/o poliméricas. Para estabilizar los TPU conformes a la invención frente al envejecimiento,

se añaden al TPU preferentemente estabilizadores. Estabilizadores en el sentido de la presente invención son aditivos, que protegen un plástico o una mezcla de plásticos frente a los efectos ambientales dañinos. Ejemplos son los antioxidantes primarios y secundarios, amina obstaculizada estabilizador ligero, absorbedor de UV, protector de hidrólisis, extintor y protector de llama. Ejemplos de estabilizadores comerciales se indican en *Plastics Additive Handbook*, 5a Edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S. 98 - S. 136. Si el TPU conforme a la invención TPU se expone durante su empleo al daño termoxidativo, se pueden añadir antioxidantes. Preferentemente se emplean antioxidantes fenólicos. Ejemplos de antioxidantes fenólicos se dan en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, pág. 98 - 107 y pág. 116 - 121. Se prefieren aquellos antioxidantes fenólicos, cuyo peso molecular sea mayor de 700 g/mol. Un ejemplo de un antioxidante fenólico usado preferentemente es pentaeritritil-tetraquis (3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil) propionatos) (Irganox® 1010). Los antioxidantes fenólicos se emplean en general en concentraciones entre el 0,1 y el 5% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 2% en peso, particularmente entre un 0,5 y un 1,5% en peso, en cada caso relativo al peso total del TPU. Preferentemente se estabilizan los TPU por añadidura con un absorbedor de UV. Los absorbedores de UV son moléculas, que absorben la luz UV rica en energía y que disipan energía. Los absorbente de UV corrientes, que se emplean en la técnica, pertenecen, por ejemplo, al grupo de los ésteres de ácido cinámico, de los cianoacrilatos de difenilo, de las formamidinas, de los malonatos de bencilideno, de los diarilbutadienos, triazinas, así como de los benzotriazoles. Ejemplos de absorbedores de UV comerciales se encuentran en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, pág. 116-122. En un modo de operación preferente, los absorbedores de UV presentan un peso molecular medio en número mayor de 300 g/mol, particularmente mayor de 390 g/mol. Además, los absorbedores de UV usados preferentemente deberían tener un peso molecular no mayor de 5000 g/mol, de manera especialmente preferente no mayor de 2000 g/mol. Especialmente apropiado como absorbedor de UV es el grupo de los benzotriazoles. Ejemplos de benzotriazoles especialmente apropiados son Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571, así como Tinuvin® 384 y Eversorb® 82. Preferentemente se dosifican los absorbedores de UV en concentraciones entre un 0,01 y un 5% en peso, relativo a la masa total de TPU, de manera especialmente preferente entre un 0,1 y un 2,0% en peso, particularmente entre un 0,2 y un 0,5% en peso, en cada caso relativo al peso total del TPU. A menudo es suficiente una estabilización de UV arriba descrita basada en un antioxidante y un absorbedor de UV, para garantizar una buena estabilidad del TPU conforme a la invención contra la influencia dañina de la radiación UV. En este caso puede agregarse al componente (e) preferentemente por añadidura al antioxidante y al absorbedor de UV, aún una amina obstaculizada estabilizador ligero (HALS) al TPU conforme a la invención. La actividad de los compuestos de HALS se basa en su habilidad para formar radicales nitroxilo, que intervienen en el mecanismo de la oxidación de polímeros. Los HALS sirven como estabilizadores UV altamente eficientes- para la mayoría de polímeros. Los compuestos de HALS son generalmente conocidos y se comercializan. Ejemplos de estabilizadores de HALS comercializados - se encuentran en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, pág. 123 - 136. Como amina obstaculizada estabilizador ligero (Hindered Amine Light Stabilizer) se toman preferentemente amina obstaculizada estabilizadores ligeros, en que el peso molecular medio en número es mayor de 500 g/mol. Además, el peso molecular de los compuestos de HALS preferidos no debería ser preferentemente mayor de 10000 g/mol, de manera especialmente preferente mayor de 5000 g/mol. Los amina obstaculizada estabilizadores ligeros especialmente preferentes son bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)sebacato (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG) y, el producto de condensación de 1-hidroxiethyl-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622). Se prefiere particularmente preferentemente el producto de condensación de 1-hidroxiethyl-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622), cuando el contenido en titanio del producto sea < 150 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera particularmente preferente < 10 ppm. Los compuestos de HALS se utilizan preferentemente en una concentración entre un 0,01 y un 5% en peso, de manera especialmente preferente entre un 0,1 y un 1% en peso, particularmente entre el 0,15 y el 0,3% en peso, en cada caso relativo al peso total del TPU. Una estabilización de UV especialmente preferente contiene una mezcla de un estabilizador fenólico, un benzotriazol y un compuesto de HALS en las concentraciones preferentes antes descritas.

Descripciones a fondo sobre los auxiliares y aditivos antes indicados pueden extraerse de la bibliografía técnica, por ejemplo, de *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001. Todos los pesos moleculares indicados en este documento tienen la unidad [g/mol].

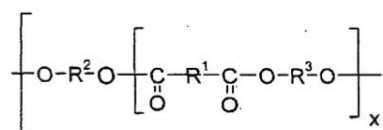
Para el ajuste de la dureza de los TPU se pueden variar los componentes estructurales (b) y (c) en razones molares relativamente amplias. Han dado buen resultado las razones molares de componente (b) respecto a todos los agentes de alargamiento de cadena (c) a emplear de 10: 1 a 1: 10, particularmente de 1: 1 a 1: 4, donde la dureza de los TPU aumenta con el contenido creciente de (c).

La reacción puede realizarse a índices corrientes, preferentemente a un índice entre 950 y 1050, de manera especialmente preferente a un índice entre 970 y 1010, particularmente entre 980 y 995. El índice se define mediante la relación molar de todos los grupos isocianato del componente (a) usados en la reacción respecto a los grupos reactivos en presencia de los isocianatos, es decir los hidrógenos activos de los componentes (b) y (c). A un índice de 1000 corresponde a un grupo isocianato del componente (a) un átomo de hidrógeno activo, es decir una función reactiva en presencia de isocianatos, de los componentes (b) y (c). a índices superiores a 1000 hay más grupos isocianato que grupos OH. La producción del TPU puede realizarse por los procedimientos conocidos en

continuo, por ejemplo, con extrusoras de reacción o la colada continua tras one-shot o el procedimiento de prepolímero, o discontinuamente por el proceso conocido de prepolímero. En estos procedimientos se pueden mezclar los componentes participantes en la reacción (a), (b) y en cada caso (c), (d) y/o (e) sucesiva o simultáneamente juntos, donde la reacción comienza directamente. En el procedimiento de extrusora se introducen los componentes estructurales (a), (b) así como en cada caso (c), (d) y/o (e) individualmente o como mezcla en la extrusora, por ejemplo, se lleva a reacción a temperaturas de 100 °C a 280 °C, preferentemente de 140 °C a 250 °C, el TPU obtenido se extrusiona, se enfría y se granula.

Debido a su especialmente buena adhesión, los TPU conformes a la WO 03/014179 son preferentemente apropiados, tanto para la producción de los concentrados (i) como también para mezclar con el concentrado (i). las siguientes ejecuciones hasta los ejemplos se refieren a estos TPU especialmente preferentes.

Estos TPU especialmente preferentes pueden obtenerse preferentemente por reacción de (a) isocianatos con (b1) poliésterdioles con un punto de fusión mayor de 150 °C, (b2) poliéterdioles y/o poliésterdioles en cada caso con un punto de fusión menor de 150 °C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como en cada caso (c) dioles con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol. Se prefieren especialmente además los poliuretanos termoplásticos, en los que la razón molar de los dioles (c) con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol respecto al componente (b2) sea menor que 0,2, de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,01. Se prefieren especialmente los poliuretanos termoplásticos, en los que los poliésterdioles (b1), que poseen preferentemente un peso molecular de 1000 g/mol a 5000 g/mol, que tengan la siguiente unidad estructural (I):



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

R1: esqueleto de carbono con de 2 a 15 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquileo con de 2 a 15 átomos de carbono y/o un radical aromático bivalente con de 6 a 15 átomos de carbono, de manera especialmente preferente con de 6 a 12 átomos de carbono

R2: en cada caso grupo alquileo de cadena ramificada con de 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6, de manera particularmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono, particularmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

R3: en cada caso grupo alquileo de cadena ramificada con de 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6, de manera especialmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono, particularmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

X: un número entero del intervalo de 5 a 30. El punto de fusión preferido representado inicialmente y/o el peso molecular preferido se refieren en este modo de operación preferente a la unidad estructural representada (I).

Bajo la expresión "punto de fusión" ha de entenderse en este documento el máximo del pico de fusión de una curva de calentamiento, medida con un aparato DSC comercial (por ejemplo, DSC 7 / Fab. Perkin-Elmer).

Los pesos moleculares indicados en este documento representan los pesos moleculares medios en número en [g/mol].

Estos poliuretanos termoplásticos especialmente preferentes se pueden producir preferentemente transformando en un primer paso (I) un poliéster termoplástico, preferentemente de alto peso molecular, preferentemente parcialmente cristalino, con un diol (c) y transformando a continuación en otra reacción (II) el producto de reacción de (I) que contiene (b1) poliésterdiol con un punto de fusión mayor de 150 °C, así como en cada caso (c) diol junto con (b2) poliéterdioles y/o poliésterdioles en cada caso con un punto de fusión menor de 150 °C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como en cada caso otros (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500 g/mol con (a) isocianato en cada caso en presencia de (d) catalizadores y/o (e) auxiliares.

La razón molar de los dioles (c) con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol respecto del componente (b2) en la reacción (II) es preferentemente menor que 0,2, preferentemente de 0,1 a 0,01.

Mientras que mediante el paso (I) se proporcionan las fases duras mediante el poliéster usado en el paso (I) para el producto final, se lleva a cabo mediante el empleo del componente (b2) en el paso (II) el montaje de las fases

5 blandas. La enseñanza técnica preferida consiste en que el poliéster se funde con una estructura de fase dura
acentuada de buena cristalización preferentemente en una extrusora de reacción y se montan primero con un diol de
bajo peso molecular para dar poliésteres más cortos con grupos terminales hidroxilo libres. En este contexto, se
conserva la alta tendencia a la cristalización inicial del poliéster y puede emplearse a continuación, para obtener en
una reacción de rápido transcurso TPU con las propiedades favorables, como son los altos valores de resistencia a
la tracción, los bajos valores de desgaste y debido al alto y estrecho intervalo de fusión, altas resistencias a la
deformación por calor y bajas deformaciones permanentes. Por consiguiente, por el procedimiento preferido se
montan preferentemente poliésteres termoplásticos de alto peso molecular, parcialmente cristalinos, con dioles de
bajo peso molecular (c) en condiciones apropiadas en menor tiempo de reacción para dar poliésterdioles de rápida
cristalización (b1), que se incorporan a su vez entonces con otros poliésterdioles y/o poliéterdioles y diisocianatos en
cadenas poliméricas de alto peso molecular.

Además, el poliéster termoplástico utilizado muestra, es decir antes de la reacción (I) con el diol (c), preferentemente
un peso molecular de 15000 g/mol a 40000 g/mol, así como preferentemente un punto de fusión mayor de 160°C, de
manera especialmente preferente de 170°C a 260°C.

15 Como producto final, es decir como poliéster, que se transforma en el paso (I) preferentemente en estado fundido de
manera especialmente preferente a una temperatura de 230°C a 280°C preferentemente durante de 0,1 min a 4 min,
de manera especialmente preferente de 0,3 min a 1 min con el o los diol(es) (c), se pueden usar poliésteres
termoplásticos generalmente conocidos, preferentemente de alto peso molecular, preferentemente parcialmente
cristalinos, por ejemplo, en forma granulada. Los poliésteres apropiados se basan por ejemplo en ácidos
dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo, ácido láctico y/o tereftálico, así como
dialcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo, etanodiol-1,2, butanodiol-1,4 y/o
hexanodiol-1,6.

De manera especialmente preferente se emplean como poliéster: ácido poli-L-láctico y/o tereftalato de polialquileño,
por ejemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, particularmente
tereftalato de polibutileno.

La producción de este éster a partir de los materiales de partida citados es generalmente conocida para el experto y
se describe en múltiples ocasiones. Los poliésteres apropiados pueden obtenerse además comercialmente.

El poliéster termoplástico se funde preferentemente a una temperatura de 180°C a 270°C. La reacción (I) con el diol
(c) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 230°C a 280°C, preferentemente de 240°C a 280°C.

30 Como diol (c) se pueden emplear en el paso (I) para la reacción con el poliéster termoplástico y en cada caso en el
paso (II) dioles generalmente conocidos con un peso molecular de 62 a 500 g/mol, por ejemplo, los indicados
posteriormente, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol,
heptanodiol, octanodiol, preferentemente butano-1,4-diol y/o etano-1,2-diol.

La relación en peso del poliéster termoplástico al diol (c) en el paso (I) asciende habitualmente a de 100: 1,0 a 100:
10, preferentemente de 100: 1,5 a 100: 8,0.

La reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso de reacción (I) se realiza preferentemente en
presencia de catalizadores corrientes, por ejemplo, aquellos, que se describen más tarde. Preferentemente se
utilizan para esta reacción catalizadores a base de metales. Preferentemente se lleva a cabo la reacción en el paso
(I) en presencia de del 0,1 al 2% en peso de catalizadores; relativo al peso del diol (c). La reacción en presencia de
estos catalizadores es favorable, para poder realizar la reacción en el corto tiempo de permanencia disponible en el
reactor, por ejemplo, una extrusora de reacción.

Como catalizadores se emplean por ejemplo para este paso de reacción (I): ortotitanato de tetrabutilo y/o dioctoato
de estaño-(II), preferentemente dioctoato de estaño.

45 El poliésterdiol (b1) como producto de reacción de (I) muestra preferentemente un peso molecular de 1000 g/mol a
5000 g/mol. El punto de fusión del poliésterdiol como producto de reacción de (I) asciende preferentemente a de
150°C a 260°C, particularmente de 165°C a 245°C, es decir que el producto de reacción del poliéster termoplástico
con el diol (c) en el paso (I) contiene compuestos con el punto de fusión indicado, que se utilizan en el posterior paso
(II).

50 Mediante la reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso (I) se divide la cadena polimérica del
poliéster mediante el diol (c) mediante transesterificación. El producto de reacción del poliéster termoplástico
muestra por tanto grupos terminales hidroxilo libres y se procesa ulteriormente preferentemente en otro paso
adicional (II) para dar el producto propiamente dicho, el TPU.

La reacción del producto de reacción del paso (I) en el paso (II) se lleva a cabo preferentemente mediante adición de a) isocianato (a) así como (b2) poliéterdioles y/o poliesterdioles en cada caso con un punto de fusión menor de 150°C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como en cada caso otros dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500, (d) catalizadores y/o (e) auxiliares al producto de reacción de (I). La reacción del producto de reacción con el isocianato se lleva a cabo a través de los grupos terminales hidroxilo originados en el paso (I). La reacción en el paso (II) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 190°C a 250°C preferentemente durante de 0,5 a 5 min, de manera especialmente preferente de 0,5 a 2 min, preferentemente en una extrusora de reacción, de manera especialmente preferente en la misma extrusora de reacción, en que se realizó también el paso (I). Por ejemplo, la reacción del paso (I) puede realizarse en la primera carcasa de una extrusora de reacción corriente y en un punto posterior, es decir en carcasas posteriores, tras la adición de los componentes (a) y (b2), efectuar la correspondiente reacción del paso (II). Por ejemplo, se puede utilizar el primer del 30 al 50% de la longitud de la extrusora de reacción para el paso (I) y el restante del 50 al 70% para el paso (II).

La reacción en el paso (II) se lleva a cabo preferentemente con un exceso de los grupos isocianato respecto de los grupos reactivos en presencia de isocianatos. En la reacción (II) la relación de los grupos isocianato respecto de los grupos hidroxílicos asciende preferentemente a de 1: 1 a 1,2: 1, de manera especialmente preferente de 1,02: 1 a 1,2: 1.

Preferentemente se efectúan las reacciones (I) y (II) en una extrusora de reacción generalmente conocida. Estas extrusoras de reacción se describen para ejemplificar en los periódicos de empresa de Werner & Pfleiderer o en la DE-A 2 302 564.

Preferentemente se lleva a cabo el procedimiento preferido de tal manera, que en la primera carcasa de una extrusora de reacción se dosifique por lo menos un poliéster termoplástico, por ejemplo tereftalato de polibutileno, y se funde a temperaturas preferentemente entre 180°C y 270°C, preferentemente de 240°C a 270°C, en una siguiente carcasa se agrega un diol (c), por ejemplo butanodiol, y preferentemente un catalizador de transesterificación, a temperaturas entre 240°C y 280°C se descompone el poliéster mediante el diol (c) para dar oligómeros de poliéster con grupos terminales hidroxilo y pesos moleculares entre 1000 y 5000 g/mol, en una siguiente carcasa se añaden isocianato (a) y (b2) compuestos reactivos en presencia de isocianatos con un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como en cada caso (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500, (d) catalizadores y/o (e) auxiliares y a continuación se realiza a temperaturas de 190°C a 250°C el montaje para dar los poliuretanos termoplásticos preferidos.

Preferentemente no se introduce en el paso (II) a excepción de los dioles (c) contenidos en el producto de reacción de (I) con un peso molecular de 62 a 500 ningún (c) diol con un peso molecular de 62 a 500.

La extrusora de reacción muestra en el intervalo, en que se funde el poliéster termoplástico, preferentemente bloques de amasado neutrales y/o de retorno y elementos de retorno, así como en el intervalo, en que se transforma el poliéster termoplástico con el diol, preferentemente elementos mezcladores de husillo, arandelas dentadas y/o elementos mezcladores dentados en combinación con elementos de retorno.

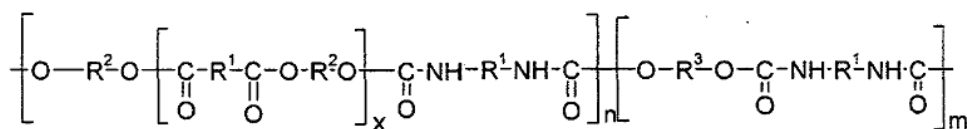
Tras la extrusora de reacción se introduce la fusión clara habitualmente por medio de una bomba de engranajes en una granulación subacuática y se granula.

Los poliuretanos termoplásticos especialmente preferentes muestran fusiones monofásicas ópticamente claras, que se solidifican rápido y debido a la fase dura de poliéster parcialmente cristalina forman cuerpos moldeados débilmente opacos a opacos blancos. El rápido comportamiento de solidificación es una ventaja decisiva respecto a las recetas y procedimientos de producción conocidos para poliuretanos termoplásticos. El rápido comportamiento de solidificación es tan acentuado, que pueden procesarse incluso productos con durezas de 50 a 60 Shore A en el moldeado por inyección con duraciones de ciclo menores de 35s. También en la extrusión, por ejemplo, en la producción de películas de burbuja de aire, no aparece ninguno de los problemas típicos del TPU como pegado o bloqueo de las láminas o mangueras.

La proporción del poliéster termoplástico en el producto final, es decir el poliuretano termoplástico, asciende preferentemente a del 5 al 75% en peso. poliuretanos termoplásticos preferidos representan de manera especialmente preferente los productos de la reacción de una mezcla que contiene del 10 al 70% en peso del producto de reacción de (I), del 10 al 80% en peso de (b2) y del 10 al 20 % en peso de (a), donde las descripciones en peso se refieren al peso total de la mezcla que contiene (a), (b2), (d), (e) y el producto de reacción de (I).

Los poliuretanos termoplásticos preferidos presentan preferentemente una dureza de Shore 45 A a Shore 78 D, de manera especialmente preferente de 50 A a 75 D.

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



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

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

5 R2: en cada caso grupo alquileo de cadena ramificada con de 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6, de manera particularmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono, particularmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

10 R3: radical producido mediante el empleo de poliéterdioles y/o poliésterdioles con en cada caso pesos moleculares entre 501 g/mol y 8000 g/mol como (b2) o mediante el empleo de alcanodiolos con de 2 a 12 átomos de carbono para la reacción con diisocianatos,

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

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

15 El radical R1 se define mediante el isocianato usado, el radical R2 mediante el producto de reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en (I) y el radical R3 mediante los componentes de salida (b2) y en cada caso (c) en la producción del TPU.

Ejemplos

En los ejemplos descritos a continuación se emplearon los siguientes isocianatos y poliuretanos termoplásticos (TPU):

isocianatos:

20 Lupranat® MM 103 diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado por carbodiimida (MDI) ;

contenido en NCO: 29,5% en peso

Lupranat® MP 102: prepolímero a base de MDI, dipropilenglicol y un poliéterdiol a base de óxido de etileno/óxido de propileno con peso molar 450;

contenido en NCO: 23,0% en peso

25 Basonat® H 100: diisocianato de hexametileno trimerizado; contenido en NCO: 22,0% en peso

Poliuretanos termoplásticos(TPU):

Elastollan® C 78 A, C 80 A, poliuretano de poliéster a base de MDI, butanodiol-1,4 como alargador de cadena y

C 85 A: poliésterdiol (copoliéster de butanodiol-hexanodiol-ácido adípico) con peso molar 2000.

Elastollan® 1195 A, 1154 poliuretano de poliéter a base de MDI, butanodiol -1,4 como alargador de cadena y

30 D, 1174 D: politetrametilenglicol con peso molar 1000.

Elastollan® C 85 A 15 HPM: poliuretano de poliéster modificado por fase dura a base de MDI, butanodiol-1,4, poliésterdiol como en los tipos Elastollan® C y un segmento de tereftalato de polibutileno como fase dura.

Ejemplo 1

Para la producción de los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (I) conforme a la reivindicación 1 se empleó una extrusora de doble eje tipo ZE 40. A del Fab. Berstorff con una duración parcial del proceso de 35 D, subdividida en 10 carcassas. La distribución de elementos de husillo mostraba en la carcassa 2 dos bloques de amasado de promoción hacia atrás como unidad de fusión para el granulado de TPU. La carcassa 3 comprendía una posibilidad de adición de isocianatos líquidos a la fusión de TPU. Las carcassas 3, 6 y 7 comprendían, además de los elementos corrientes de promoción, elementos de mezcla en forma de bloques de discos dentados.

Las temperaturas de carcassa se ajustaron primero todas a 210°C y 15.0 kg/h de Elastollan® C 85 A granulado se agregaron en continuo por dosificación gravimétrica en la carcassa 1. Posteriormente se introdujeron 5.0 kg/h de Lupranat® MM 103 por medio de una bomba de engranajes y dosificación gravimétrica en la carcassa 3 en continuo en la fusión de TPU y en las siguientes carcassas se mezcló intensivamente. Tras la adición de Lupranat® MM 103 se redujeron a partir de la carcassa 4 todas las demás temperaturas de carcassa a 150°C. Después de que los cordones de fusión ópticamente claros emergentes de la cabeza de difusión de la extrusora hubieran alcanzado temperaturas de 150-160°C, se refrigeraron en un baño de agua, se liberaron del agua adherida a través de un dispositivo de succión y se granularon de manera convencional. Se obtuvo un granulado bien cristizable y no adherente, que sin podía utilizarse sin secado posterior (concentrado nº 1).

Ejemplo 2:

Con la misma construcción de extrusora y la misma conducción se mezclaron 12.0 kg/h de Elastollan C 85 A con 8.0 kg/h de una mezcla líquida de isocianato del 80% de Lupranat MP 102 y 20% de Basonat® H 100 y se granularon. (concentrado nº 2) i

Tabla 1:

Concentrado	Composición	contenido en NCO (% en peso)	
		teórico	hallado
Nº1	EC 85 A + 25% Lupranat® MM 103	7,5	7,0
Nº 2	EC 85 A + 32% Lupranat® MP 102 + 8% Basonat® M 100	9,1	8,7

El contenido en NCO reducido determinado analíticamente se explica por el hecho de que el agua remanente en el granulado en el orden de magnitud del 0,05-0,15% en peso mediante reacción con grupos NCO conlleva una reducción del contenido en NCO.

Ejemplo 3:

Para la producción de los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (I) conforme a la reivindicación 1 se empleó una extrusora de doble eje tipo ZSK 58 del Fab. Werner & Pfleiderer con una duración parcial del proceso de 48 D, subdividida en 12 carcassas. La descarga de la fusión de la extrusora se llevó a cabo por medio de una bomba de engranajes calentada, la granulación por medio de un dispositivo de granulación subacuática corriente (UWG). La distribución de elementos de husillo correspondió a la distribución descrita en el ejemplo 1.

Todas las temperaturas de carcassa se ajustaron primero a 210°C y se dosificaron 75,0 kg/h de Elastollan® C 85 A de forma continua gravimétricamente en la carcassa 1, se fundió, se extrajo a través de la bomba de engranajes asimismo calentada a 210°C de la extrusora y se granuló en el UWG para determinar el peso molar del material de EC 85 A extrusionado.

Posteriormente se añadieron 75,0 kg de Lupranat® MP 102 de forma continua gravimétricamente en la carcassa 5 a la fusión de TPU, se mezcló y se repartió sin reducción de temperatura. Una granulación subacuática no era posible debido a la viscosidad de la fusión extraordinariamente pequeña. Se tomó sin embargo una muestra para determinar la reducción del peso molar (concentrado nº3).

A continuación se redujeron las temperaturas de carcassa tras la carcassa 5 y las temperaturas de la bomba de bomba de engranajes a 140°C. Después de que la fusión ópticamente clara saliente hubiera alcanzado asimismo temperaturas de 140-145°C, fue posible una granulación subacuática sin problemas. El granulado emergente se liberó en una centrífuga del agua superficialmente adherida y se concentró sin secado adicional (concentrado nº4).

Tabla 2:

Concentrado	Composición	contenido en NCO (% en peso)		peso molar Mn Dalton
		teórico	hallado	
	EC 85 A extrusionado con temperatura de fusión de 210°C	-	0,10	34900
Nº 3	EC 85 A + 50% Lupranat® MP 102 extrusionado con temperatura de fusión de 210°C	11,5	10,8	15000
Nº 4	EC 85 A + 50% Lupranat® MP 102 extrusionado con temperatura de fusión de 140°C	11,5	9,9	33100

Los pesos molares se determinaron convencionalmente por cromatografía de permeabilidad en gel con dimetilformamida como disolvente/eluyente y calibración de masas con metacrilato de polimetilo estrechamente distribuido.

Ejemplo 4:

Granulado de Elastollan® C 80 A 10 se mezcló con granulados de concentrado nº1 y concentrado nº4, esta mezcla granulada se procesó en el moldeo por inyección convencionalmente para dar placas de ensayo, las placas de ensayo se templaron 20 h a 100°C y se determinaron las propiedades mecánicas.

Para comparar la resistencia al almacenamiento de los concentrados de tal manera ricos en isocianato, se efectuó tras un periodo de almacenamiento de 4 meses del concentrado nº4 una serie de mezclas comparable con Elastollan® C 80 A 10.

Los resultados se describen en la Tabla 3.

Tabla 3:

			concentrado nº1					concentrado nº4				concentrado nº4 tras un periodo de almacenamiento de 4 meses			
proporción (% en peso)			0	4	5	6	8	4	5	6	8	4	5	6	8
Propiedad	Unidad	Norma de verificación													
Dureza	Shore	DIN 53 505	83 A	84 A	84 A	84 A	84 A	82 A	83 A	83 A	84 A	83 A	84 A	84 A	85 A
Densidad	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1	1,18 1	1,18 2	1,18 4	1,18 5	1,18 6	1,18 4	1,18 4	1,18 4	1,18 6	1,184	1,184	1,184	1,186
resistencia a la tracción	MPa	DIN 53 504	47	48	50	52	51	50	51	56	51	48	49	51	48
alargamiento a la rotura	%	DIN 53 504	620	560	550	530	540	520	520	540	500	540	510	500	490
desgaste	mm ³	DIN 53 516	32	30	31	32	30	28	30	32	30	30	32	29	33
deformación permanente	%	DIN ISO 815													
72h/23°C			19	17	18	19	19	17	16	16	20	20	17	18	18
24h/70°C			31	29	26	27	25	26	21	21	20	26	26	26	24
24h/100°C			55	50	47	39	39	44	40	38	37	48	45	43	41
Vicat A 120	°C	DIN EN ISO 306	110	125	130	134	136	129	130	132	136	125	126	127	133

5 La modificación de las propiedades mecánicas mediante la adición de los concentrados de isocianato afectan a la reducción del alargamiento a la rotura, una reducción de los valores de deformación permanente, particularmente a 100°C, y un aumento de la estabilidad térmica medida según VICAT A 120.

Estos efectos se basan en una reticulación del Elastofan® C 85 A 10 mediante adición de isocianato.

[0113] Además mostró la comparación de los efectos de concentrado nº4 y concentrado nº4 tras almacenamiento de 4 meses, que los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención (i) en caso de almacenamiento apropiado pueden conservarse sin pérdida de efecto.

10 Ejemplo 5:

El granulado de Elastollan® C 85 A 15 HPM se mezcló con concentrado nº4, se procesó y se examinó del mismo modo descrito en el ejemplo 4.

Tabla 4:

proporción (% en peso)			concentrado nº4				
			0	4	5	6	8
Propiedad	Unidad	Norma de verificación					
Dureza	Shore	DIN 53 505	84 A	86 A	86 A	87 A	87 A
Densidad	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1	1,194	1,196	1,196	1,198	1,198
resistencia a la tracción	MPa	DIN 53 504	35	41	43	43	45

alargamiento a la rotura	%	DIN 53 504	750	730	680	640	600
desgaste	mm ³	DIN 53 516	40	35	33	30	34
deformación permanente							
72h/23°C	%	DIN ISO 815	15	17	18	16	18
24h/70°C			25	28	26	27	23
24h/100°C			50	42	45	43	46
Vicat A 120	°C	DIN EN ISO 306	120	134	136	138	142

Los resultados muestran, que los efectos de los poliuretanos conformes a la invención (i) en caso de adición a TPU modificado por fase dura son comparables a los efectos en caso de empleo de TPU con una estructura conforme a los tipos Elastollan® C.

5 Ejemplo 6:

El concentrado nº4, obtenido según el ejemplo 3, se fundió en una extrusora con zona de entrada acanalada, duración parcial del proceso 32 D y se dosificó un husillo mezclador de barrera como mezcla granulada con Elastollan® 1195 A y Elastollan® 1154 D, se mezcló y se extrusionó como manguera. Se obtuvieron extrusionados con superficie lisa.

- 10 Para la determinación del grado de reticulación se extrusionó Elastollan® 1195 A y 1154 D sin adición de concentrado nº4 de igual modo. De los extrusionados se removieron aproximadamente 4 g en 50 ml de dimetilformamida durante 14 h y a continuación se determinó la fracción soluble.

Tabla 5:

concentrado nº4 proporción (% en peso)	tipo Elastollan®	fracción soluble (% en peso)
0	1195 A	100%
8	1195 A	60%
0	1154 D	100%
8	1154 D	55%

15 Ejemplo 7:

Elastollan® 1174 D se procesó convencionalmente en el moldeo por inyección para dar placas. Estas placas se imprimieron entonces durante 2 min. A 180°C con una lámina de color de transferencia térmica (que contiene amina) y se enfriaron de nuevo. Las placas así preparadas se almacenaron a continuación 3 días a 80°C. En las secciones transversales de estas placas se determinó por fotomicroscopía una difusión del color de aproximadamente 800 mm. La imagen de impresión era difusa tras el almacenamiento en caliente.

20

Ejemplo 8:

Elastollan® 1174 D con adición de 5% concentrado nº4, obtenido según el ejemplo 3, se procesó asimismo como mezcla granulada en el moldeo por inyección para dar placas, se imprimió con lámina de color de transferencia térmica y se almacenó 3 días a 80°C del mismo modo que se describió en el ejemplo 7.

En las secciones transversales de estas placas se determinó por fotomicroscopía una difusión del color de aproximadamente 300 mm. La imagen de impresión era también nítida tras el almacenamiento en caliente y no difuminada.

Ejemplo 9:

5 En una máquina de moldeo por inyección bicomponente se configuró Ultramid® B3, una poliamida 6 del Fab. BASF, en una placa con las dimensiones 4 x 65 x 130 mm y a continuación se inyectó Elastollan® C 78 A 10 como componente blando a esta placa dura de Ultramid® B3 de forma que ambas placas igual de grandes estuvieran unidas por la superficie de la sección transversal 4 x 130 mm. A partir de estas placas se fresaron varillas de control S1 conforme a la DIN 53 504, de forma que la superficie límite se encuentre exactamente en el centro de la varilla S1.

La resistencia a la tracción, es decir, la adherencia entre Ultramid® B3 y Elastollan® C 78 A 10, se examinó entonces conforme a la DIN 53 504.

El mismo procedimiento se realizó también para mezclas granuladas de Elastollan® C 78 A 10 y concentrado nº4 como componente blando para la inyección a Ultramid® B3.

Tabla 6:

Componente blando	Adherencia (MPa)	
	no templado	templado 20h/100°C
C 78 A 10 sin adición	7,5	10,0
C 78 A 10 +1% concentrado nº4	8,0	10,8
C 78 A 10 +2% concentrado nº4	8,5	11,5
C 78 A 10 +3% concentrado nº4	9,2	13,5
C 78 A 10 +4% concentrado nº4	9,6	16,7

Tal y como puede deducirse de los resultados, se pueden mejorar considerablemente las adherencias de un conjunto de poliamida 6 dura y TPU blando mediante la adición de los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención. Pueden obtenerse incrementos similares, si como componente duro se emplea tereftalato de polibutileno o polietileno, policarbonato, plásticos ABS, entre otros.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano termoplástico (i) en forma de un granulado, que contiene entre el 20% en peso y el 70% en peso de isocianato disuelto en el poliuretano termoplástico, relativo al peso total del poliuretano termoplástico (i) que contiene los isocianatos, producible mediante un procedimiento, en el que se funde el poliuretano termoplástico a temperaturas entre 170 y 240 °C y a continuación en esta fusión el isocianato con temperaturas entre 20 y 80 °C se mezcla, de forma que la mezcla resultante tenga una temperatura entre 120 y 160 °C.
2. Poliuretano termoplástico (i) según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en NCO del poliuretano termoplástico (i) que contiene el isocianato es mayor que el 5%.
3. Poliuretano termoplástico (i) según la reivindicación 1, caracterizado porque como isocianato hay diisocianato de 2,2'-, 2,4'-y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), un diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'- difenilmetano modificado por carbodiimida (MDI), un prepolímero a base de diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), isocianatos conteniendo grupos biuret y/o isocianurato en el poliuretano termoplástico (i).
4. Poliuretano termoplástico (i) según la reivindicación 1, caracterizado porque como isocianato hay diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado por carbodiimida (MDI), prepolímero a base de óxido de etileno/óxido de propileno y/o diisocianato trimerizado de hexametileno en el poliuretano termoplástico (i).
5. Poliuretano termoplástico (i) según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano termoplástico, en el que se disuelve el isocianato, antes de la incorporación del isocianato presenta una dureza Shore entre 80 A y 60 D.
6. Procedimiento para la producción de un poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianato según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se funde poliuretano termoplástico y a continuación se incorpora en la fusión el isocianato, donde se funde un poliuretano termoplástico a temperaturas entre 170 y 240 °C y a continuación se mezcla en esta fusión el isocianato con temperaturas entre 20 y 80 °C, de forma que la mezcla resultante tenga una temperatura entre 120 y 160 °C.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el isocianato se incorpora por medio de una extrusora en el poliuretano termoplástico.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el isocianato se incorpora por medio de una extrusora de dos ejes en el poliuretano termoplástico.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el producto obtenible de la extrusora, es decir el poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianato, se enfría en un baño de agua directamente tras la salida del difusor de la extrusora y a continuación se granula el cordón obtenido.
10. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el producto obtenible de la extrusora, es decir la fusión de TPU (i) que contiene el isocianato, se extrusiona mediante un difusor multiorificio directamente de la extrusora en un baño de agua y se fragmenta a continuación con un cuchillo rotatorio.
11. Procedimiento para la producción de poliuretanos mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos en presencia de isocianatos, caracterizado porque la producción se realiza en presencia de poliuretanos termoplásticos (i) según una de las reivindicaciones 1 a 5.
12. Procedimiento para la reacción de poliuretanos termoplásticos con isocianato, caracterizado porque como isocianato se emplea poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos según una de las reivindicaciones 1 a 5.
13. Procedimiento acorde a la reivindicación 12, caracterizado porque por 100 partes en peso de poliuretano termoplástico se utilizan entre 1 y 70 partes en peso de poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos según una de las reivindicaciones 1 a 5.
14. Procedimiento acorde a la reivindicación 12, caracterizado porque el poliuretano termoplástico (i) se introduce en una extrusora y se funde en conjunto con el poliuretano termoplástico.
15. Procedimiento para el moldeo por inyección de poliuretano termoplástico, caracterizado porque el poliuretano termoplástico se moldea por inyección en conjunto con poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos según una de las reivindicaciones 1 a 5.
16. Procedimiento para el moldeo por inyección de poliuretano termoplástico acorde a la reivindicación 15, caracterizado porque en el moldeo por inyección bicomponente se moldea por inyección poliuretano termoplástico

en conjunto con poliuretano termoplástico (i) que contiene isocianatos según una de las reivindicaciones 1 a 5 como un componente.

17. Artículo moldeado por inyección obtenible por un procedimiento según la reivindicación 15 o 16.

18. Artículo extrusionado obtenible por un procedimiento según la reivindicación 12 a 14.

5 19. Láminas obtenibles por un procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14.