



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 981**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03018087 .1**

86 Fecha de presentación : **08.08.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1391472**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2004**

54 Título: **Preparación continua de poliuretanos procesables termoplásticamente.**

30 Prioridad: **21.08.2002 DE 102 38 112**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Bräuer, Wolfgang;**
Heidingsfeld, Herbert;
Peerlings, Henricus y
Trabert, Ludwig

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 275 981 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 continua de poliuretanos procesables termoplásticamente.

5 La invención se refiere a un procedimiento multietapa para la preparación continua de poliuretanos procesables termoplásticamente.

Los elastómeros termoplásticos de poliuretano (TPU) se conocen desde hace mucho tiempo. Son de importancia industrial a causa de la combinación de valiosas características mecánicas con las conocidas ventajas de la económica procesabilidad termoplástica. Usando diferentes componentes de síntesis químicos se puede alcanzar una amplia variedad de características mecánicas. Por ejemplo en Kunststoffe 68 (1978), páginas 819 a 825 o Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 35 (1982), páginas 568 a 584 se da una visión general sobre los TPU, sus características y aplicación.

15 Los TPU se sintetizan a partir de polioles lineales, en la mayoría de los casos poliolésteres o polioléteres, diisocianatos orgánicos y dioles de cadena corta (alargadores de cadena). A través de los polioles se puede ajustar una diversidad de combinaciones de características de forma dirigida. Para la aceleración de la reacción de formación se pueden añadir adicionalmente catalizadores. Para ajustar las características, los componentes de síntesis se pueden variar en proporciones molares relativamente amplias. Han dado buenos resultados proporciones molares de polioles a alargadores de cadena de 1:1 a 1:12. Con esto se obtienen productos en el intervalo de 70 Shore A a 75 Shore D.

20 La síntesis de los elastómeros termoplásticos de poliuretano se puede llevar a cabo o bien por etapas (procedimiento de dosificación de prepolímero) o bien mediante la reacción simultánea de todos los componentes en una etapa (procedimiento de un solo paso).

25 Los TPU se pueden preparar de forma continua o discontinua. Los procedimientos industriales de preparación más conocidos son el procedimiento sobre cinta (documento GB-A 1057018) y el procedimiento de extrusión (documentos DE-A 1964834, DE-A 2302564 y DE-A 2059570). En el caso del procedimiento de extrusión, los materiales de partida se dosifican en un reactor de tornillo sin fin, allí se poliadicionan y se transforman en una forma granulada uniforme. El procedimiento de extrusión es comparativamente simple, pero tiene la desventaja de que la homogeneidad de los productos así preparados no es suficiente para muchas aplicaciones a causa del desarrollo simultáneo del mezclado y la reacción. Además, a causa del limitado espacio de reacción y de las restringidas posibilidades de dosificación, la variabilidad en la utilización pretendida de los distintos polioles está limitada.

35 El proceso de dos etapas descrito en el documento EP-A 0571828, en el que se sintetiza de forma dirigida el prepolímero a partir de un polioliol y un diisocianato en un reactor mezclador antes del extrusor, trajo consigo una mejora en lo referente a una preparación dirigida y controlada de TPU con mejor comportamiento de procesamiento. En el extrusor conectado a continuación se completa la formación de TPU con la adición del alargador de cadena. A causa de las condiciones óptimas en cada etapa del procedimiento, se pueden preparar así TPU de forma dirigida y controlada.

40 Para muchas aplicaciones no obstante no es suficiente usar sólo un polioliol para el TPU. Mediante el uso simultáneo de distintos polioles se pueden alcanzar combinaciones de características de los TPU especiales. Como ejemplo son de mencionar la combinación de poliolésteres y polioléteres y las ventajas que se producen con ello. Mediante la adición de polioles que contienen fósforo especialmente incorporables se puede mejorar la capacidad ignífuga sin que se influya negativamente sobre otras características.

45 Si se hacen reaccionar los polioles en parte muy diferentes químicamente de forma simultánea (procedimiento de prepolímero) o incluso junto con los alargadores de cadena (procedimiento de un solo paso) en un procedimiento de preparación continuo con el diisocianato, se obtendrán probablemente TPU pegajosos pésimamente procesables a causa de las condiciones de reacción ya no óptimas para todos los ingredientes.

50 Era por lo tanto objetivo de la invención, proporcionar un procedimiento económicamente favorable, continuo, con el que fuese posible preparar de forma simple a escala industrial TPU fácilmente procesables, homogéneos, no pegajosos.

55 Este objetivo se pudo resolver sorprendentemente mediante un procedimiento de preparación continuo multietapa.

Es por lo tanto objeto de la invención un procedimiento multietapa para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente (TPU) con resistencias a la tracción de >30 Pa (medidas según EN ISO 527-3), que se caracteriza porque

a) se prepara un prepolímero I haciendo reaccionar

A) al menos un diisocianato orgánico con

65 B) un polioliol 1 con, como promedio, al menos 1,8 y como máximo 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerevitinoff y un peso molecular medio numérico \bar{M}_n de 450 a 10000

ES 2 275 981 T3

b) el prepolímero I preparado en a) se hace reaccionar con

C) un poliol 2, que es distinto del poliol 1, con, como promedio, al menos 1,8 y como máximo 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y un peso molecular medio numérico \bar{M}_n de 60 a 10000 para dar un prepolímero II, ajustando, incluyendo los componentes de reacción (A), (B) y (C), una proporción de equivalencia de grupos NCO a la suma de grupos NCO reactivos de 1,2:1 a 10:1.

c) el prepolímero II preparado en b) se hace reaccionar completamente con

D) al menos un poliol o poliamina de bajo peso molecular con, como promedio, al menos 1,8 y como máximo 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y un peso molecular medio numérico \bar{M}_n de 60 a 400 como alargador de cadena en un reactor de alta viscosidad que funciona con alta energía de cizalladura.

en el que las etapas a) a c) se llevan a cabo dado el caso en presencia de catalizadores (F) y dado el caso añadiendo de 0 a 20% en peso, en relación a la cantidad total de TPU, de otros aditivos y adyuvantes E), ajustándose en total, incluyendo todos los componentes de reacción de las etapas a) a c) una proporción de equivalencia de grupos NCO a la suma de grupos NCO reactivos de 0,9:1 a 1,2:1.

Como diisocianatos orgánicos (A) se toman en consideración por ejemplo diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, heterocíclicos y aromáticos, como se describen por ejemplo en Justus Liebig, Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136.

En particular son de mencionar, por ejemplo; diisocianatos alifáticos como hexametilendiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos, como isoforonadiisocianato, 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4 y 2,6-ciclohexanodiisocianato, así como las correspondientes mezclas isoméricas, 4,4', 2,4' y 2,2'-dicrolohexilmetanodiisocianato, así como las correspondientes mezclas isoméricas y diisocianatos aromáticos, como 2,4-toluidendiisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, 4,4'- difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato y 2,2'-difenilmetanodiisocianato, mezclas de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y 4,4'- difenilmetanodiisocianato, 4,4'- difenilmetanodiisocianatos y/o 2,4'- difenilmetanodiisocianatos líquidos modificados con uretano, 4,4'-diisocianatodifenil-etano-(1,2) y 1,5-naftilendiisocianato. Se usan preferiblemente mezclas isoméricas de difenilmetanodiisocianato con un contenido en 4,4'-difenilmetanodiisocianato mayor del 96% en peso, y en especial 4,4'- difenilmetanodiisocianato y 1,5-naftilendiisocianato. Los diisocianatos mencionados se pueden aplicar o bien solos o bien en forma de mezclas entre ellos. Se pueden usar también junto con hasta un 15% (calculado sobre el diisocianato total), pero como máximo esa cantidad, de un poliisocianato que origina un producto procesable termoplásticamente. Son ejemplos trifenilmetan-4,4',4''-trisiisocianato y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.

En el caso del componente B) se trata preferiblemente de poliolésteres, polioléteres, poliolcarbonatos o de polioles, que contienen átomos de nitrógeno, fósforo, azufre y/o silicio, o de mezclas de estos. Entre los polioles con heteroátomos se prefieren especialmente polioles que contienen fosfato, fosfonato o fosfinóxido.

Como componente B) (poliol 1) se emplean preferiblemente polioles lineales terminados en hidroxilo con, como promedio, 1,8 a 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff por molécula, preferiblemente de 1,8 a 2,2 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff por molécula, y con un peso molecular de 450 a 10000. De forma condicionada por la producción, estos contienen con frecuencia pequeñas cantidades de compuestos no lineales. A menudo se habla por ello también de "polioles esencialmente lineales".

Se pueden preparar polidiolésteres adecuados haciendo reaccionar uno o más óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo con una molécula iniciadora que contenga dos átomos de hidrógeno activos unidos. Como óxidos de alquileo son de mencionar, por ejemplo: óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epíclorhidrina y óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno. Se aplican preferiblemente óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar solos, de forma alterna uno tras otro o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se toman en consideración, por ejemplo: agua, aminoalcoholes como N-alquil-dietanolaminas, como por ejemplo N-metil-dietanolamina y dioles, como etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Dado el caso se pueden emplear también mezclas de moléculas iniciadoras. También son poliolésteres adecuados los productos de polimerización del tetrahidrofurano que contienen grupos hidroxilo. También se pueden emplear poliéteres trifuncionales en proporciones de 0 a 30% en peso en relación a los poliéteres difuncionales, no obstante como máximo en una cantidad tal que se origine un producto procesable termoplásticamente. Los polidiolésteres esencialmente lineales tienen preferiblemente pesos moleculares de 450 a 5000 g/mol. Se pueden aplicar tanto por separado como también en forma de mezclas entre sí.

Se pueden preparar polidiolésteres por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihidroxílicos. Como ácidos dicarboxílicos se toman en consideración, por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico y ácidos dicarboxílicos aromáticos como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden usar solos o como mezclas, por ejemplo, en forma de una mezcla de ácido succínico, glutárico y adípico. Para la preparación de los polidiolésteres, puede resultar ventajoso dado el caso usar en lugar de los ácidos dicarboxílicos, los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos, como

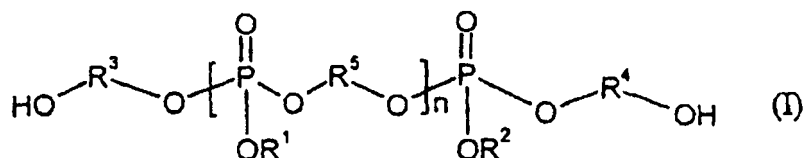
diésteres de ácidos dicarboxílicos con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alcohol, anhídridos de ácidos carboxílicos o cloruros de ácidos carboxílicos. Son ejemplos de alcoholes polihidroxfílicos glicoles con 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol y dipropilenglicol. En función de las características deseadas, los alcoholes polihidroxfílicos se pueden usar solos o dado el caso mezclados entre sí. Además son adecuados ésteres del ácido carbónico con los dioles mencionados, en especial aquellos con 4 a 6 átomos de carbono, como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol, productos de condensación de ácidos ω -hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico y preferiblemente productos de polimerización de lactonas, por ejemplo ω -lactonas dado el caso sustituidas. Como polidialésteres se usan preferiblemente poli(adipato de etanodiol), poli(adipato de 1,4-butanodiol), poli(adipato de etanodiol-1,4-butanodiol), poli(adipato de 1,6-hexanodiol-neopentilglicol), poli(adipato de 1,6-hexanodiol-1,4-butanodiol) y policaprolactonas. Los polidialésteres poseen preferiblemente pesos moleculares de 450 a 5000 g/mol y se pueden aplicar solos o en forma de mezclas entre sí.

Como componente C) (poliol 2) se emplean asimismo polioles lineales terminados en hidroxilo con, como promedio, 1,8 a 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff por molécula y con un peso molecular de 60 a 10000 g/mol. Se pueden usar los compuestos anteriormente mencionados que se emplean como componente B), siendo el poliol 2 no obstante distinto del poliol 1.

Se prefieren especialmente como poliol (2) poliolésteres, polioléteres, poliolcarbonatos o mezclas de estos con un peso molecular de 100 a 5000 g/mol y con, como promedio, 1,8 a 2,2 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff por molécula.

Se pueden emplear preferiblemente también polioles especiales con heteroátomos, como por ejemplo polioles que contienen nitrógeno, fósforo, silicio o azufre. Se prefieren especialmente polioles que contienen fosfato, fosfonato o fosfinóxido con un peso molecular de 100 a 5000 g/mol y con, como promedio, 1,8 a 2,2 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff por molécula.

Como fosfato se emplean preferiblemente compuestos de fórmula general (I):



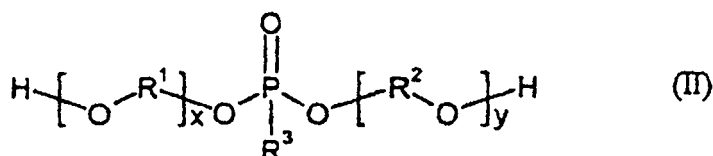
con

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$, restos alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, pudiendo ser R^1 y R^2 iguales o diferentes,

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$ restos alquilenos ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arileno sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarileno sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, pudiendo ser R^3, R^4 y R^5 iguales o diferentes,

$n = 0$ a 100

Como fosfonato se emplean preferiblemente compuestos de fórmula general (II),



con

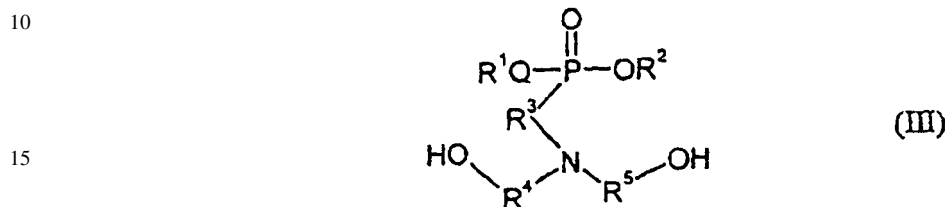
$\text{R}^1, \text{R}^2 =$ restos alquilenos ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arileno sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarileno sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, pudiendo ser R^1 y R^2 iguales o diferentes,

ES 2 275 981 T3

$R^3 = H$, restos alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, pudiendo ser R^1 y R^2 iguales o diferentes,

5 $x, y = 1$ a 50, preferiblemente 2 a 40.

Asimismo se pueden emplear preferiblemente como fosfonato compuestos de fórmula general (III):



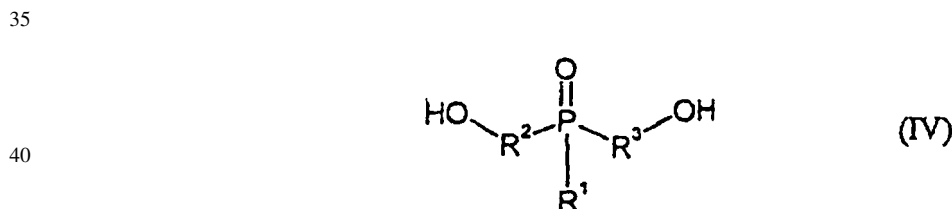
20 con

$R^1, R^2 = H$, restos alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, pudiendo ser R^1 y R^2 iguales o diferentes,

25 $R^3 =$ restos alquilenos ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C

30 $R^4, R^5 =$ restos alquilenos ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, pudiendo ser R^4 y R^5 iguales o diferentes,

Como fosfinóxido se emplean preferiblemente compuestos de fórmula general (IV):



45 con

$R^1 = H$, restos alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarilo sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, pudiendo ser R^1 y R^2 iguales o diferentes,

50 $R^2, R^3 =$ restos alquilenos ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, restos arilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 20 átomos de C, restos aralquilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, restos alcarilenos sustituidos o no sustituidos con 6 a 30 átomos de C, pudiendo ser R^2 y R^3 iguales o diferentes.

55 Como alargadores de cadena D) se emplean polioles o poliaminas de bajo peso molecular con, como promedio, al menos 1,8 y como máximo 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y un peso molecular medio numérico de 60 a 400 g/mol, preferiblemente dioles con 2 a 14 átomos de carbono, como por ejemplo etanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol y especialmente 1,4-butanodiol. No obstante también son adecuados diésteres del ácido tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono, con por ejemplo ácido tereftálico-bis-etilenglicol o ácido tereftálico-bis-1,4-butanodiol, éteres hidroxialquilénicos de la hidroquinona, como por ejemplo 1,4-di(β -hidroxietil)-hidroquinona, bisfenoles etoxilados, como por ejemplo 1,4-di(β -hidroxietil)-bisfenol A, diaminas (ciclo)alifáticas, como por ejemplo isofofondiamina, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, N-metil-propilen-1,3-diamina, N,N'-dimetil-etilendiamina y diaminas aromáticas, como por ejemplo 2,4-toluilendiamina y 2,6-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluilendiamina y/o 3,5-dietil-2,6-toluilendiamina y 4,4'-diaminodifenilmetanos primarios sustituidos con mono, di, tri y/o tetraalquilo. También se pueden emplear mezclas de los alargadores de cadena anteriormente mencionados. Además se pueden añadir cantidades más pequeñas de trioles. El poliol de bajo peso molecular (D) es diferente al poliol 2.

60

65

ES 2 275 981 T3

Adicionalmente también se pueden emplear en pequeñas cantidades compuestos monofuncionales, por ejemplo como interruptores de cadena o ayudantes de desmoldeo. Son de mencionar, por ejemplo, alcoholes como octanol y alcohol estearílico o aminas como butilamina y esearilamina.

- 5 Para la preparación de los TPU se pueden hacer reaccionar los componentes de síntesis, dado el caso en presencia de catalizadores, coadyuvantes y/o aditivos, preferiblemente en cantidades tales que la proporción de equivalencia de grupos NCO de A) a la suma de los grupos NCO reactivos, en especial de los grupos -OH (o NH-) de los compuestos de bajo peso molecular D) u de los polioles B) y C), ascienda a 0,9:1,0 a 1,2:1,0, preferiblemente a 0,95:1,0 a 1,10:1,0.

10 Son catalizadores adecuados las aminas terciarias conocidas del estado de la técnica y habituales, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares, así como en especial compuestos organometálicos como ésteres del ácido titánico, compuestos de hierro, compuestos de cinc, como por ejemplo diacetato de cinc, dioctoato de cinc, dilaurato de cinc o las sales dialquílicas de cinc de ácidos carboxílicos alifáticos como diacetato de dibutilcinc, dilaurato de dibutilcinc o similares. Son catalizadores preferidos compuestos organometálicos, en especial ésteres del ácido titánico, compuestos de hierro y/o compuestos de cinc.

- 20 Además de los componentes del TPU y de los catalizadores, se pueden añadir también coadyuvantes y/o aditivos (E) hasta el 20% en peso en relación a la cantidad total de TPU. Estos se pueden disolver en uno de los componentes del TPU, preferiblemente en el componente B) o también se pueden dosificar dado el caso una vez realizada la reacción en un equipo de mezclado conectado a continuación, como por ejemplo un extrusor.

25 Son de mencionar por ejemplo agentes lubricantes, como ésteres de ácidos grasos, sus jabones metálicos, amidas de ácidos grasos, amidas de los ésteres de ácidos grasos y compuestos de silicona, agentes antiadherencia, inhibidores, estabilizantes frente a la hidrólisis, luz, calor y coloración, agentes ignífugos, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y/u orgánicas y agentes de refuerzo. Los agentes de refuerzo son especialmente sustancias de refuerzo fibrosas, como por ejemplo fibras inorgánicas que se preparan según el estado de la técnica y también pueden estar solicitadas con un encolante. Datos más concretos sobre los coadyuvantes y aditivos mencionados se pueden extraer de la bibliografía especializada, por ejemplo de la monografía de J.H. Saunders y K.C. FRISCO "High Polymers", volumen XVI, Polyurethane, Partes 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o 1964, del Taschenbuch für Kunststoff-Additive de R. Gächter y H. Müller (editorial Hanser, Munich, 1990) o del documento DE-A 2901774.

35 Otros aditivos que se pueden introducir en el TPU son termoplásticos, por ejemplo policarbonatos y terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno, en especial ABS. Del mismo modo se pueden usar otros elastómeros como caucho, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de estireno/butadieno así como otros TPU. Además son adecuados para su introducción plastificantes usuales en el mercado, como fosfatos, ftalatos, adipatos, sebacatos y ésteres de ácidos alquilsulfónicos.

- 40 El procedimiento de preparación según la invención se realiza preferiblemente como sigue.

Los componentes de la etapa a) se mezclan en continuo a temperaturas por encima de su punto de fusión, preferiblemente a temperaturas de 50 a 220°C y se hacen reaccionar para dar prepolímero I. Esta etapa se lleva a cabo preferiblemente en un equipo de mezclado con alta energía de cizalladura. Por ejemplo se puede usar un cabezal
45 mezclador o un mezclador tubular de alta velocidad, una tobera o un mezclador estático. Se describen mezcladores estáticos que se pueden emplear en Chem-Ing. Techn. 52, N° 4, páginas 285 a 291 así como en "Mischen von Kunststoff und Kautschuckprodukten", editorial VDI, Dusseldorf, 1993. Por ejemplo son de mencionar mezcladores estáticos SMX de la empresa Sulzer.

- 50 En otra forma de realización, para la reacción se puede usar también un tubo como reactor.

La reacción prepolimérica de la etapa a) se debe llevar esencialmente hasta la reacción completa (referida al polioli 1). Preferiblemente, en esta etapa se debe hacer reaccionar más del 85% en moles del polioli empleado. Las temperaturas de reacción deben encontrarse por encima de 100°C, preferiblemente entre 120°C y 250°C. Para el procedimiento
55 que transcurre de forma continua, el reactor se dimensiona en su volumen de tal forma que, conjuntamente con la temperatura de reacción y el caudal, se garantiza la reacción pretendida.

En la etapa b), el polioli 2, que se ha precalentado por encima de su punto de fusión, se mezcla en el polímero 1 con alta energía de cizalladura de forma continua y se lleva a reacción con el prepolímero II. También se pueden usar los
60 reactores anteriormente mencionados para esta etapa. Preferiblemente, para esta etapa se utiliza un reactor separado al de la etapa a).

También para esta etapa b), el reactor se dimensiona en su volumen de tal forma que, conjuntamente con la temperatura de reacción y el caudal, se garantiza una reacción de >85% del polioli 2 empleado.

- 65 En una forma de realización especial, esta etapa también se puede llevar a cabo en la primera parte de un extrusor multiárbol (por ejemplo en un amasador de doble árbol ZSK).

ES 2 275 981 T3

Incluyendo todos los componentes de reacción de las etapas a) y b) se ajusta preferiblemente una proporción de equivalencia de grupos NCO a la suma de los grupos NCO reactivos de 1,2:1 a 10:1.

5 En la etapa c), el prepolímero II se mezcla preferiblemente de forma continua con el polioli o poliamina de bajo peso molecular como alargador de cadena y se hace reaccionar para dar TPU en un reactor de alta viscosidad.

10 La incorporación del alargador de cadena se lleva a cabo preferiblemente en un equipo de mezclado que funcione con energía de cizalladura más elevada. Por ejemplo son de mencionar un cabezal mezclador, un mezclador estático, una tobera o un extrusor multiárbol. La mezcla y la reacción de los componentes de esta etapa se llevan a cabo preferiblemente en un extrusor multiárbol (por ejemplo en un amasador de doble árbol ZSK) después la etapa b).

La etapa de reacción c) se lleva a cabo preferiblemente en un tipo de reactor diferente de a) y de b).

15 Las temperaturas de la carcasa del extrusor se seleccionan de tal forma que los componentes de reacción se lleven hasta una reacción completa y la posible introducción de los coadyuvantes anteriormente mencionados o de componentes adicionales se pueda llevar a cabo con la mayor protección del producto posible.

Al final del extrusor se granula. Se obtienen granulados que se pueden procesar bien.

20 El TPU preparado según el procedimiento según la invención se puede procesar para formar artículos de moldeo por inyección y artículos extrudidos homogéneos.

La invención se explicará con más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

25 Ejemplos

Receta de TPU

30	Poliol 1:	Terathane® 1000	52,3 partes en peso
	Poliol 2:	Exolit® OP 560	5,5 partes en peso
	Alargador de cadena D):	1,4-butanodiol	6,2 partes en peso
	Isocianato:	Desmodur® 44 M (MDI)	35,1 partes en peso
	Aditivos:	Licowax® C	0,4 partes en peso
35		Irganox® 1010	0,5 partes en peso
		Dioctoato de Cinc	0,011 partes en peso
40	Terathane® 1000	poliéter con un peso molecular de $M_n = 1000$ g/mol; producto de la empresa Du Pont de Nemours	
	Desmodur® 44 M	difenilmetano-4,4-diisocianato de la empresa Bayer AG.	
45	Exolit® OP 560	agente ignífugo basado en diol-fosfonato de la empresa Clariant GmbH - peso molecular aproximadamente 300	
	Irganox® 1010	tetraquis(metilen-(4-hidroxycinamato de 3,5-di- <i>terc</i> -butilo))metano de la empresa Ciba Specialty Chemicals Inc.	
50	Licowax® C	etilen-bis-estearilamida de la empresa Clariant.	

Ejemplo 1

(Comparación)

55 Procedimiento de un solo paso ZSK

60 El polioli 1, en el que estaba disuelto dioctoato de cinc como catalizador, se calentó a 200°C y se dosificó por medio de una bomba de rueda dentada de forma continua en la primera carcasa de un ZSK 35 (extrusor de doble árbol de la empresa Werner/Pfleiderer).

En la misma carcasa se dosificaron de forma continua el polioli 2 previamente mezclado con 1,4-butanodiol (60°C), 4,4'-difenilmetanodiisocianato (Desmodur® 44M) (60°C) y Licowax® C.

65 El ZSK se calentó a 220 a 230°C (carcasas 1 a 8). Las últimas 4 carcasas se enfriaron. El número de revoluciones de la espiral ascendió a 290 rpm.

Al final del tornillo sin fin se extrajo la masa fundida como una barra, se enfrió en un baño de agua y se granuló.

ES 2 275 981 T3

Ejemplo 2

(Comparación)

5 Procedimiento de prepolímero-ZSK

Este ensayo se realizó de forma análoga al ejemplo 1, con la diferencia no obstante de que el poliol 2 y el 1,4-butanodiol no se dosificaron en la carcasa 1, sino en la carcasa 7 del ZSK.

10 Ejemplo 3

(Comparación)

Procedimiento de dos etapas

15

Este ensayo se realizó de forma análoga al ejemplo 1, con la diferencia no obstante de que el poliol 1 y el MDI se dosificaron de forma continua en un mezclador estático con un recorrido de mezclador estático de 3x DN 20 (SMX de la empresa Sulzer). Este recorrido de mezclador estático conducía directamente a la carcasa 1 del ZSK.

20 Ejemplo 4

(Según la invención)

Procedimiento multietapa de dosificación de prepolímero

25

Este ensayo se realizó de forma análoga al ejemplo 3. La adición continua y la reacción del poliol 2 se llevó a cabo en un reactor compuesto de un mezclador estático DN 18 y un tubo (proporción longitud: diámetro: 80). Este reactor estaba montado directamente después del recorrido de mezclador estático del ejemplo 3 y conducía directamente a la carcasa 1 del ZSK.

30

Los resultados de la comprobación del producto se indican en la tabla.

Medición de los valores MVR (MVR= Melt volume rate; índice de volumen fundido)

35

El valor MVR de los granulados se midió según ISO 1133 con 10 kg de peso.

Fabricación de los cuerpos moldeados por inyección

40 El granulado de TPU respectivo de los ejemplos 1 a 4 se fundió (temperatura de la masa aproximadamente 230°C) en una máquina de fundido por inyección D 60 (árbol de calibre 32 de la empresa Mannesmann) y se conformó en placas (125 mm x 50 mm x 2 mm).

Extrusión de tubo flexible

45

El granulado de TPU respectivo de los ejemplos 3 y 4 se fundió en un extrusor de un árbol 30/25D (Plasticorder PL 2000-6 de la empresa Brabender) (dosificación 3 kg/h; 230 a 195°C) y se extruyó para dar un tubo flexible a través de un cabezal para tubo flexible.

Comprobación mecánica a temperatura ambiente

50

Se midieron el módulo a una elongación del 100% y la resistencia a la rotura en los cuerpos de prueba moldeados por inyección según DIN 53405.

Determinación de las características ignífugas

55

Las características ignífugas se determinaron según UL94V con un grosor del cuerpo de prueba de 3 mm (descrito en Underwriter Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", página 14 y siguientes, Northbrook 1998 y J. Triotzsch, "International Plastics Flammability Handbook", página 346 y siguientes, editorial Hanser, Munich 1990).

60

En esta prueba, una valoración V 0 significa un goteo que no arde. Un producto con esta valoración se califica por tanto como ignífugo. Una valoración V 2 significa un goteo que arde, es decir, no ignífugo.

65

Resultados

Ejemplo	Reactor: extrusor mezclador estático	Dosificación de poliol 1	Dosificación de poliol 2	Dosificación de alargador cadena D	Dosificación de MDI	Granulado	MVR 200° C 10 kg	Módulo al 100% [MPa]	Resistencia a la rotura [MPa]	Prueba UL=94	Extrusión en tubo flexible
1*	ZSK 53	Carc. 1-ZSK	Carc. 1-ZSK	Carc. 1-ZSK	Carc. 1-ZSK	pegajoso	20	6,7	39	V 2	
2*	ZSK 53	Carc. 1-ZSK	Carc. 7-ZSK	Carc. 7-ZSK	Carc. 1-ZSK	muy pegajoso, no se puede procesar	42				
3*	3xDN20 / ZSK53	1er DN20	Carc. 1-ZSK	Carc. 1-ZSK	1er DN20	pegajoso	25	6,2	47	V 0	extrudido heterogé- neo
4	3xDN20 / 1xDN18 / Tubo / ZSK53	1er DN20	1er DN18	Carc. 1-ZSK	1er DN20	pegajoso, no se puede granular	7	6,7	48	V 0	extrudido homogé- neo

* Ejemplo comparativo no según la invención

Carc.= Carcasa

ZSK 53= (amasador de doble árbol de la empresa Werner/Pfleiderer)

3 x DN 20= recorrido de mezclador estático de tres mezcladores estáticos DN 20 de la empresa Sulzer

1 x DN 18= un mezclador estático de la empresa Sulzer

ES 2 275 981 T3

Los granulados de TPU que se prepararon según el procedimiento de un solo paso (ejemplo 1), eran pegajosos y alcanzaron en la prueba de inflamabilidad sólo una valoración V2. La pegajosidad de los granulados dificulta su procesamiento posterior y su manejo (transporte, traspaso, etc.).

5 Los productos preparados según el procedimiento de prepolímero ZSK eran tan pegajosos que no se podían procesar (ejemplo 2).

10 Los productos de TPU preparados según el procedimiento de prepolímero de dos etapas (ejemplo 3) también eran pegajosos. Durante el procesamiento se obtuvo un extrudido heterogéneo.

Los granulados preparados según el procedimiento multietapa según la invención (ejemplo 4) sin embargo no eran pegajosos y se pudieron procesar muy bien para formar artículos de TPU (por ejemplo tubos flexibles de extrusión) con características de TPU excelentes.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 275 981 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento multietapa para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente (TPU) con resistencias a la tracción de >30 Pa (medidas según EN ISO 527-3), **caracterizado** porque

a) se prepara un prepolímero I haciendo reaccionar

A) al menos un diisocianato orgánico con

B) un poliol 1 con, como promedio, al menos 1,8 y como máximo 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y un peso molecular medio numérico M_n de 450 a 10000

b) el prepolímero I preparado en a) se hace reaccionar con

C) un poliol 2, que es distinto del poliol 1, con, como promedio, al menos 1,8 y como máximo 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y un peso molecular medio numérico M_n de 60 a 10000 para dar un prepolímero II, ajustando, incluyendo los componentes de reacción (A), (B) y (C), una proporción de equivalencia de grupos NCO a la suma de grupos NCO reactivos de 1,2:1 a 10:1.

c) el prepolímero II preparado en b) se hace reaccionar completamente con

D) al menos un poliol o poliamina de bajo peso molecular con, como promedio, al menos 1,8 y como máximo 3,0 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y un peso molecular medio numérico M_n de 60 a 400 como alargador de cadena en un reactor de alta viscosidad que funciona con alta energía de cizalladura.

en el que las etapas a) a c) se llevan a cabo dado el caso en presencia de catalizadores F) y dado el caso añadiendo de 0 a 20% en peso, en relación a la cantidad total de TPU, de otros aditivos y adyuvantes E), ajustándose en total, incluyendo todos los componentes de reacción de las etapas a) a c) una proporción de equivalencia de grupos NCO a la suma de grupos NCO reactivos de 0,9:1 a 1,2:1.

2. Procedimiento para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los polioles 1 y 2 que contienen átomos de hidrógeno reactivos de Zerewitinoff son poliolésteres, polioléteres, poliolcarbonatos o polioles que contienen átomos de nitrógeno, fósforo, azufre o silicio, o mezclas de estos.

3. Procedimiento para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los polioles de bajo peso molecular que contienen átomos de hidrógeno reactivos de Zerewitinoff en D) son etilenglicol, butanodiol, hexanodiol, 1,4-di-(β -hidroxietil)-hidroquinona y/o 1,4-di-(β -hidroxietil)-bisfenol A.

4. Procedimiento para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el diisocianato orgánico A) es un diisocianato aromático, en especial una mezcla isomérica de difenilmetanodiisocianato con un contenido en 4,4'-difenilmetanodiisocianato de $>96\%$ en peso.

5. Procedimiento para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliol 2 que contiene átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff es un compuesto orgánico que contiene fósforo con, como promedio, al menos 1,5 y como máximo 2,5 átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y con un peso molecular medio numérico M_n de 100 a 5000 en una cantidad de 0,01 a 50% en peso, en relación a la cantidad total de TPU.

6. Procedimiento para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las etapas a) y b) se llevan a cabo en reactores separados.

7. Procedimiento para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa de reacción c) se lleva a cabo en un reactor distinto de a) y b).

8. Procedimiento para la preparación continua de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa c) se lleva a cabo en un extrusor multiárbol.

9. Uso de los elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente preparados según el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de artículos de moldeo por inyección y artículos de extrusión.