



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 972**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06016778 .0**

96 Fecha de presentación : **11.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1757632**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54

Título: **Procedimiento para la fabricación de poliuretanos procesables termoplásticamente.**

30

Prioridad: **24.08.2005 DE 10 2005 039 933**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73

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

72

Inventor/es: **Bräuer, Wolfgang;**
Kaufhold, Wolfgang y
Heidingsfeld, Herbert

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 315 972 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

Procedimiento para la fabricación de poliuretanos procesables termoplásticamente.

5 La invención se refiere a un procedimiento multietapa para la fabricación de poliuretanos procesables termoplásticamente con comportamiento de procesamiento mejorado, especialmente con homogeneidad mejorada.

10 Los elastómeros de poliuretano termoplásticos (TPU) son conocidos desde hace largo tiempo. Debido a la combinación de valiosas propiedades mecánicas con las ventajas conocidas de la económica procesabilidad termoplástica estos son técnicamente importantes. Mediante el uso de distintos componentes químicos de síntesis puede conseguirse una gran amplitud de variación de propiedades mecánicas. Una reseña sobre los TPU, sus propiedades y aplicaciones se da p.ej. en Kunststoffe 68 (1978), páginas 819 a 825 o Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 35 (1982), páginas 568 a 584.

15 Los TPU se sintetizan a partir de polioles lineales, mayoritariamente poliol-ésteres o éteres, diisocianatos orgánicos y dioles de cadena corta (alargadores de cadena). Mediante los polioles pueden ajustarse selectivamente una diversidad de combinaciones de propiedades. Para la aceleración de la reacción de formación pueden añadirse adicionalmente catalizadores. Para el ajuste de las propiedades pueden variarse los componentes de síntesis en relaciones molares relativamente amplias. Se han acreditado relaciones molares de polioles a alargadores de cadena de 1:1 a 1:12. De tal manera resultan productos en el intervalo de 60 Shore A a 75 Shore D.

20 La síntesis de los elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente puede realizarse o bien por pasos (procedimiento de dosificación del prepolímero) o bien por la reacción simultánea de todos los componentes en un paso (procedimiento de dosificación "one-shot").

25 Los TPU pueden fabricarse de forma continua o discontinua. Los procedimientos industriales de fabricación más conocidos son el procedimiento de cinta (documento GB-A 1 057 018) y el procedimiento de extrusor (documentos DE-A 19 64 834, DE-A 23 02 564 y DE-A 20 59 570).

30 Para la mejora del comportamiento de procesamiento en los artículos de fundición inyectada es de gran interés una rápida desmoldeabilidad y en los productos de extrusión una elevada estabilidad de la masa fundida, los tubos y los perfiles con una fácil fusión del TPU. La morfología de los TPU, es decir, el especial comportamiento de recristalización, es de importancia decisiva para el comportamiento de desmoldeo y la estabilidad. Además, para una buena homogeneidad deben evitarse reacciones secundarias, en especial por parte del NCO (formación de alofanatos, biuretes y triisocianuratos).

35 En el documento EP-A 0 571 830 se describe como se obtiene en un procedimiento sencillo por lotes por reacción de 1 mol de poliol con 1,1 a 5,0 mol de diisocianato, adición del resto del diisocianato y subsiguiente alargamiento de cadena un TPU con una temperatura de recristalización claramente elevada respecto a un TPU fabricado por el procedimiento estándar. Con ello se obtienen TPU con desmoldeabilidad y estabilidad del tubo de láminas mejoradas. Los productos así obtenidos dan sin embargo a causa del procedimiento de fabricación láminas moteadas y no son por consiguiente adecuados para el procesamiento por extrusión. Son inconvenientes del procesamiento igualmente las elevadas temperaturas de fusión, en especial con una relación diisocianato/poliol de 1,5 a 2,0 descrita en los ejemplos.

45 En el documento DE-A 2 248 382 se describe otro procedimiento de prepolímero de segmento blando. Mediante la reacción de un exceso de 1 mol de poliol con 0,2 a 0,7 mol de un diisocianato distinto del 4,4'-difenilmetanodiisocianato se genera un prepolímero terminado en OH al que en un paso siguiente se le añade un alargador de cadena y se le hace reaccionar con un diisocianato distinto al del 1^{er} paso (optativamente en una o varias etapas). De este modo se consigue un aumento del intervalo de fusión y una baja eflorescencia de oligómeros de bajo peso molecular. Tampoco se consigue con este procedimiento una mejora del comportamiento de recristalización y con ello de la estabilidad. Los productos obtenidos con él son adecuados por consiguiente para el recubrimiento y el procesamiento por calandrado, pero no para el procesamiento de láminas.

50 En el documento EP-A 0 010 601 se describe un procedimiento para la fabricación continua de elastómeros de poliuretano y poliuretanourea en un extrusor de tornillo sin fin con elementos de tornillo sin fin especiales y con una dosificación de componentes de uno o dos componentes monómeros en al menos dos cantidades parciales. A este respecto se utiliza tanto un prepolímero NCO (exceso de NCO) como también un prepolímero OH (exceso de OH; por mol de poliol de 0,3 a 0,8 mol de diisocianato). También aquí la cantidad restante de diisocianato y el alargador de cadena se dosifica optativamente en una o varias etapas. Con este procedimiento se compensan distintas reactividades de las materias primas y se obtienen elastómeros con un nivel de propiedades reproducible y con tensión de flexión límite, resiliencia y elasticidad de rebote mejoradas.

55 Ha sido por consiguiente el objetivo proporcionar un procedimiento con el que fuera posible fabricar TPU procesables en cuerpos de moldeo homogéneos, en especial láminas, con buena estabilidad.

60 Este objetivo ha podido conseguirse sorprendentemente mediante el procedimiento de fabricación en varias etapas conforme a la invención.

ES 2 315 972 T3

Es objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente (TPU) con comportamiento de procesamiento mejorado, caracterizado porque en una reacción de varias etapas

- 5 A) se mezcla en un equipo de mezcla con elevada energía de corte uno o más polioles lineales terminados en hidroxilo a) con un peso molecular ponderado medio de 500 a 5000 con un diisocianato orgánico b) en una relación de equivalencia de grupos reactivos frente a NCO a grupos NCO de 1,1:1 a 5,0:1,
- 10 B) la mezcla de reacción preparada en la etapa A) se hace reaccionar a temperaturas de $> 80^{\circ}\text{C}$ hasta una transformación de $> 90\%$, referida al componente b), para obtener un prepolímero terminado en OH
- C) el prepolímero OH preparado en la etapa B) se mezcla con uno o más alargadores de cadena c) con un peso molecular de 60 a 490,
- 15 D) la mezcla preparada en la etapa C) se hace reaccionar con una cantidad de componente b) para obtener el poliuretano termoplástico de modo que teniendo en cuenta todos los componentes se ajuste una relación de equivalencia de grupos NCO a grupos reactivos frente a NCO de 0,9:1 a 1,1:1,

20 en el que los pasos A) a D) se llevan a cabo dado el caso en presencia de catalizadores y dado el caso con adición de 0 a 20% en peso, referido a la cantidad total de TPU, de coadyuvantes y aditivos.

Como diisocianatos orgánicos b) se consideran por ejemplo diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, heterocíclicos y aromáticos, como los descritos p.ej. en Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136.

25 En particular son de mencionar a modo de ejemplo: diisocianatos alifáticos, como hexametilendiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos, como isoforondiisocianato, 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y -2,6-ciclohexano-diisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetano-diisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, y diisocianatos aromáticos, como 2,4-toluidendiisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato y 2,2'-dif-

30 nilmetanodiisocianato, mezclas de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianatos y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianatos líquidos uretanizados, 4,4'-diisocianatodifenil-etano-(1,2) y 1,5-naftilendiisocianato. Preferiblemente se utilizan mezclas de isómeros de difenilmetanodiisocianato con un contenido de 4,4'-difenilmetanodiisocianato mayor del 96% en peso y en especial 4,4'-difenilmetanodiisocianato, hexametilendiisocianato y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetano-diisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros.

35 Los diisocianatos indicados pueden utilizarse solos o en forma de mezclas entre sí. Pueden utilizarse también junto con hasta 15% (calculado sobre el diisocianato total) de un poliisocianato, pero como máximo la cantidad con la que se forme un producto procesable termoplásticamente. Son ejemplos trifenilmetano-4,4', 4"-triisocianato y polifenilpolimetilen-poliisocianatos.

40 Como polioles a) se utilizan polioles terminados en hidroxilo. Debido a la producción estos contienen a menudo pequeñas cantidades de compuestos no lineales. Frecuentemente se habla por consiguiente de "polioles esencialmente lineales".

Como componente a) pueden prepararse polidioléteres adecuados haciendo reaccionar uno o más óxidos de alquileno con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileno con una molécula iniciadora que contenga unidos dos átomos de hidrógeno activos. Como óxidos de alquileno son de mencionar p.ej.: óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epí-

45 clorhidrina y óxido de 1,2-butileno y 2,3-butileno. Preferiblemente se utilizan óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los óxidos de alquileno pueden utilizarse solos, alternadamente uno tras otro, o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se consideran a modo de ejemplo: agua, aminoalcoholes, como N-alquil-dietanolaminas, por ejemplo N-metil-dietanolamina y dioles, como etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Dado el caso pueden utilizarse también mezclas de moléculas iniciadoras. Son además polioléteres adecuados los productos de polimerización del tetrahidrofurano que contienen grupos hidroxilo. Pueden utilizarse también poliéteres trifuncionales en proporciones de 0 a 30% en peso referido a los poliéteres bifuncionales, sin embargo como máximo en aquella cantidad con la que se forme un producto todavía procesable termoplásticamente.

50 Los polidioléteres esencialmente lineales poseen preferiblemente pesos moleculares numéricos M_n medios de 500 a 5000.

Pueden utilizarse tanto solos como también en forma de mezclas entre sí.

55 Pueden prepararse polidiolésteres (componente a)) adecuados por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihidroxílicos. Como ácidos dicarboxílicos se consideran: ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico, o ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse solos o como mezclas, p.ej. en forma de una mezcla de

60 ácido succínico, glutárico y adípico. Para la preparación de los polidiolésteres puede ser ventajoso dado el caso utilizar en lugar de los ácidos dicarboxílicos los correspondientes derivados de los ácidos dicarboxílicos, como diésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alcohol, anhídridos de ácidos carboxílicos o cloruros de ácidos carboxílicos. Son ejemplos de alcoholes polihidroxílicos glicoles con 2 a 10, preferiblemente 2 a 6, átomos

ES 2 315 972 T3

de carbono, p.ej. etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol o dipropilenglicol. Son adecuados además ésteres del ácido carbónico con los dioles indicados, en especial aquellos con 4 a 6 átomos de carbono, como 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, productos de condensación como ácidos ω -hidroxicarboxílicos, como ácido ω -hidroxicaproico o productos de polimerización de lactonas, p.ej. ω -caprolactonas dado el caso substituidas.

Los polidiolésteres poseen pesos moleculares numéricos M_n medios de 500 a 5000 y pueden utilizarse solos o en forma de mezclas entre sí.

Como alargadores de cadena c) se utilizan dioles de bajo peso molecular, dado el caso con pequeñas cantidades de diaminas, con un peso molecular de 60 a 490 g/mol, preferiblemente dioles alifáticos con 2 a 14 átomos de carbono, como p.ej. etanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol y en especial 1,4-butanodiol. Son también adecuados sin embargo diésteres del ácido tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono, como p.ej. ácido tereftálico-bis-etilenglicol o ácido tereftálico-bis-1,4-butanodiol, hidroxialquilenéteres de la hidroquinona, como p.ej. 1,4-di(β -hidroxietil)-hidroquinona, bisfenoles etoxilados, como p.ej. 1,4-di(β -hidroxietil)-bisfenol-A, diaminas (ciclo) alifáticas, como p.ej. isoforondiamina, etilendiamina, 1,2-propilen-diamina, 1,3-propilen-diamina, N-metil-propilen-1,3-diamina, N,N'-dimetil-etilendiamina y diaminas aromáticas, como p.ej. 2,4-toluilen-diamina y 2,6-toluilen-diamina, 3,5-dietil-2,4-toluilen-diamina y/o 3,5-dietil-2,6-toluilen-diamina y 4,4'-diaminodifenilmetanos mono-, di-, tri- y/o tetraalquilsustituidos. Se prefieren como alargadores de cadena etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-di(β -hidroxietil)-hidroquinona o 1,4-di(β -hidroxietil)-bisfenol A. También pueden utilizarse mezclas de los alargadores de cadena anteriormente indicados. Además pueden añadirse también cantidades menores de trioles.

Además pueden utilizarse también en pequeñas cantidades compuestos monofuncionales habituales, p.ej. como interruptores de cadena o coadyuvantes de desmoldeo. A modo de ejemplo son de mencionar alcoholes como octanol y alcohol estearílico o aminas como butilamina y estearilamina.

Para la fabricación de los TPU los componentes de síntesis se hacen reaccionar, dado el caso en presencia de catalizadores, coadyuvantes y/o aditivos, preferiblemente en cantidades tales que la relación de equivalencia de los grupos NCO del componente b) a la suma de los grupos reactivos frente a NCO, en especial de los grupos OH (o NH) de los compuestos de bajo peso molecular c) y de los polioles a) sea de 0,9:1,0 a 1,1:1,0, preferiblemente de 0,95:1,0 a 1,05:1,0.

Son catalizadores adecuados las aminas terciarias conocidas y habituales del estado de la técnica, como p.ej. trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilamino-etoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares, así como en especial compuestos organometálicos como ésteres del ácido titánico, compuestos de hierro, compuestos de estaño, p.ej. diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Son catalizadores preferidos compuestos organometálicos, en especial ésteres del ácido titánico, compuestos de hierro y/o estaño. La cantidad total de catalizadores en los TPU asciende por regla general a aproximadamente 0 a 5% en peso, preferiblemente a 0 a 1% en peso, referida al TPU.

Además de los componentes de reacción y los catalizadores pueden añadirse también coadyuvantes y/o aditivos hasta en un 20% en peso, referido a la cantidad total de TPU. Estos pueden disolverse en uno de los componentes de reacción, preferiblemente en el componente a) o también dosificarse dado el caso una vez realizada la reacción en un equipo de mezcla post-conectado, como p.ej. en un extrusor.

Son de mencionar por ejemplo lubricantes, como ésteres de ácidos grasos, sus jabones metálicos, amidas de ácidos grasos, esteramidas de ácidos grasos y compuestos de silicona, agentes antiadherencia, inhibidores, estabilizadores frente a la hidrólisis, la luz, el calor y la coloración, agentes ignífugos, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y/o orgánicas y agentes de refuerzo. Son agentes de refuerzo en especial sustancias de refuerzo de tipo fibroso, como p.ej. fibras inorgánicas que se fabrican conforme al estado de la técnica y que también pueden estar recubiertas con un encolante. Datos más detallados sobre los coadyuvantes y aditivos indicados pueden sacarse de la literatura especializada, por ejemplo de la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frish "High Polymers", volumen XVI, Poliuretanos, parte 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 ó 1964, del Taschenbuch für Kunststoff-Additive (manual de aditivos de plásticos) de R. Gächter y H. Müller (editorial Hanser, Munich 1990) o del documento DE-A 29 01 774.

Otros aditivos que pueden incorporarse en el TPU son termoplásticos, por ejemplo policarbonatos y terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno, en especial ABS. Igualmente pueden utilizarse otros elastómeros como caucho, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de estireno/butadieno así como otros TPU. Además son adecuados para la incorporación plastificantes comerciales como fosfatos, ftalatos, adipatos, sebacatos y ésteres de ácidos alquilsulfónicos.

El procedimiento de fabricación multietapa puede realizarse por lotes o en continuo.

Los componentes de la etapa A) se mezclan a temperaturas por encima de su punto de fusión, preferiblemente a temperaturas de 50 a 220°C, en una relación OH/NCO de 1,1:1 a 5,0:1.

ES 2 315 972 T3

En la etapa B) esta mezcla se lleva a temperaturas superiores a 80°C, preferiblemente entre 100°C y 250°C, esencialmente a transformación total, preferiblemente de más del 90% (referida al componente isocianato). Se obtiene un prepolímero terminado en OH.

Estas etapas se llevan a cabo preferiblemente en un equipo de mezcla con elevada energía de corte. Por ejemplo, pueden utilizarse un agitador en un recipiente o un cabezal mezclador o un mezclador tubular de alto número de revoluciones, una tobera o un mezclador estático. Mezcladores estáticos que pueden utilizarse están descritos en Chem.-Ing. Techn 52, n° 4, página 285 a 291 así como en "Mischen von Kunststoff y Kautschukprodukten", editorial VDI, Düsseldorf 1993. A modo de ejemplo son de mencionar los llamados mezcladores estáticos SMX de la firma Sulzer.

En una forma de realización especial, para la reacción puede utilizarse también un tubo como reactor.

En una forma de realización especial la reacción puede llevarse a cabo también en una primera parte de un extrusor de varios árboles (por ejemplo una amasadora de dos árboles (ZSK)).

En la etapa C) se mezcla intensamente el prepolímero terminado en OH con el alargador de cadena de bajo peso molecular c).

El mezclado del alargador de cadena se realiza preferiblemente en un equipo de mezcla que trabaja con elevada energía de corte. A modo de ejemplo son de mencionar un cabezal mezclador, un mezclador estático, una tobera o un extrusor de varios árboles.

En la etapa D) se mezcla intensamente el resto del diisocianato b) y la reacción se lleva a término hasta el poliuretano termoplástico, ajustándose en total en las etapas A) a D) una relación de equivalencia de grupos NCO a grupos reactivos frente a NCO de 0,9:1 a 1,1:1.

También el mezclado citado en último lugar se realiza preferiblemente en un equipo de mezcla que trabaja con elevada energía de corte, como p.ej. un cabezal mezclador, un mezclador estático, una tobera o un extrusor de varios árboles.

Las temperaturas de la carcasa de extrusión se eligen de modo que los componentes de reacción lleguen a la transformación total y la posible incorporación de los coadyuvantes anteriormente mencionados o de los otros componentes pueda llevarse a cabo con el mayor ahorro posible de producto.

Al final del extrusor se granula. Se obtiene un granulado que puede procesarse bien.

El TPU fabricado según el procedimiento conforme a la invención puede procesarse para obtener artículos de fundición inyectada y artículos de extrusión homogéneos, en especial láminas.

La invención se ilustrará seguidamente con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Materias primas utilizadas:

PE 1000 Poliéter con un peso molecular $M_n = 1000$ g/mol

PES 2250 Adipato de butanodiol con un peso molecular $M_n = 2250$ g/mol

MDI Difenilmetano-4,4'-diisocianato

HDI Hexametilendiisocianato-1,6

TDI Toluilendiisocianato

IPDI Isoforondiisocianato

BUT Butanodiol-1,4

Fabricación (lote) del TPU

En un recipiente de reacción se calentó un poliol a 180°C. En el poliol estaba disuelto 0,4% en peso, referido al TPU, de bis-etilenestearilamida (cera).

ES 2 315 972 T3

Con agitación (300 rpm) se añadió la cantidad parcial 1 del diisocianato (60°C). Se obtuvo el prepolímero (transformación > 90% en moles). Al prepolímero agitado se le añadieron conforme a los datos de la Tabla 1.

- a) el butanodiol y a continuación con entremezclado intenso la cantidad parcial 2 del diisocianato (ensayo 2, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 13, 14) o
- b) la cantidad parcial 2 del diisocianato y a continuación con entremezclado intenso el butanodiol (ensayo 1, 5, 7, 9) o
- c) la cantidad parcial 2 del diisocianato y simultáneamente con entremezclado intenso el butanodiol (ensayo 8 y 15).

En los ensayos en los que se utilizó HDI, se utilizaron aprox. 40-100 ppm, referidas al poliol, de dilaurato de dibutilestano (catalizador).

Tras aprox. 20-60 s (según cada diisocianato) la mezcla de reacción se vertió sobre una chapa recubierta y se mantuvo durante 30 minutos a 120°C. Las placas con el vertido se cortaron y se granularon.

Los datos de cantidades y relaciones pueden tomarse de la Tabla 1.

Procesamiento de fundición inyectada

El granulado se fundió en una máquina de fundición inyectada D 60 (sin fin 32) de la firma Mannesmann y se conformó en placas (125x50x2 mm).

La medición de la dureza se realizó conforme a la norma DIN 53505.

Procesamiento de láminas

El granulado se fundió en un extrusor de un árbol 30/25D (Plasticorder PL 2000-6 de la firma Brabender) (dosificación 3 kg/h; 230 a 195°C) y se extruyó a través de una cabeza de película plana obteniéndose una película plana.

(Tabla pasa a página siguiente)

Ejemplo	Etapa A+B	Etapa A+B	Etapa A+B	Etapa C	Etapa D	Dureza TPU	Placa de fundición inyectada	Película plana
	1 mol polioli	mol diisocianato	relación OH : NCO			Shore A	Homogeneidad	Homogeneidad
1*	PES 2250	1,5 MDI	0,67	2,1 mol MDI	2,6 mol BUT	85	homogénea	muy inhomogénea
2	PES 2250	0,67 MDI	1,50	2,6 mol BUT	2,93 mol MDI	85	homogénea	homogénea
3*	PES 2250	0,67 TDI	1,50	2,6 mol BUT	2,93 mol MDI	82	marrón	no procesable
4*	PES 2250	0,67 MDI	1,50	2,6 mol BUT	2,93 mol TDI		no procesable	no procesable
5*	PE 1000	1,5 MDI	0,67	0,5 mol MDI	1,0 mol BUT	80	homogénea	inhomogénea
6	PE 1000	0,67 MDI	1,50	1,0 mol BUT	1,33 mol MDI	80	homogénea	homogénea
7*	PE 1000	0,67 MDI	1,50	1,33 mol MDI	1,0 mol BUT	80	homogénea	muy inhomogénea
8*	PE 1000	0,67 MDI	1,50	1,33 mol MDI 1,0 mol BUT	-	80	homogénea	inhomogénea
9*	PES 2250	1,50 mol HDI	0,67	2,1 mol HDI	2,6 mol BUT	93	muy inhomogénea	muy inhomogénea
10	PES 2250	0,67 mol HDI	1,50	2,6 mol BUT	2,93 mol HDI	93	homogénea	homogénea

Ejemplo	Etapa A+B	Etapa A+B	Etapa A+B	Etapa C	Etapa D	Dureza TPU	Placa de fundición inyectada	Película plana
11*	PES 2250	0,67 mol HDI	1,50	2,6 mol BUT	2,93 mol MDI		muy inhomogénea	
12*	PES 2250	0,67 mol MDI	1,50	2,6 mol BUT	2,93 mol HDI		muy inhomogénea	
13*	PES 2250	0,67 mol IPDI	1,50	2,6 mol BUT	2,93 mol HDI		muy inhomogénea	
14*	PES 2250	0,67 mol IPDI	1,50	2,6 mol BUT	2,93 mol IPDI		no procesable	
15*	PES 2250	0,67 mol HDI	1,50	2,6 mol BUT 2,93 mol HDI	-	94	inhomogénea	inhomogénea

* ejemplo comparativo no conforme a la invención

Los resultados de la Tabla anterior muestran inequívocamente que solo pueden fabricarse películas y placas homogéneas con los TPU fabricados conforme a la invención, mientras que con los TPU que se fabricaron como comparación conforme al estado de la técnica, o solo pueden producirse películas inhomogéneas o el TPU no puede procesarse en absoluto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente (TPU) con comportamiento de procesamiento mejorado en una reacción de varias etapas que comprende los pasos de

A) mezclar en un equipo de mezcla con elevada energía de corte uno o más polioles lineales terminados en hidroxilo a) con un peso molecular ponderado medio de 500 a 5000 con un diisocianato orgánico b) en una relación de equivalencia de grupos reactivos frente a NCO a grupos NCO de 1,1:1 a 5,0:1,

B) hacer reaccionar la mezcla de reacción preparada en la etapa A) a temperaturas de $> 80^{\circ}\text{C}$ hasta una transformación de $> 90\%$, referida al componente b), para obtener un prepolímero terminado en OH

C) mezclar el prepolímero OH preparado en la etapa B) con uno o más alargadores de cadena c) con un peso molecular de 60 a 490,

D) hacer reaccionar la mezcla preparada en la etapa C) con una cantidad de componente b) para obtener el poliuretano termoplástico de modo que teniendo en cuenta todos los componentes se ajuste una relación de equivalencia de grupos NCO a grupos reactivos frente a NCO de 0,9:1 a 1,1:1,

en el que los pasos A) a D) se llevan a cabo dado el caso en presencia de catalizadores y dado el caso con adición de 0 a 20% en peso, referido a la cantidad total de TPU, de coadyuvantes y aditivos.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que como polioles a) se utilizan poliolésteres, polioléteres, poliolkarbonatos o mezclas de estos.

3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que como diisocianato orgánico b) se utiliza un diisocianato alifático, en especial hexametildiisocianato 1,6 ó 4,4'-, 2,4'- ó 2,2'-diciclohexilmetano-diisocianato o las correspondientes mezclas de isómeros.

4. Uso de los elastómeros de poliuretano procesables termoplásticamente fabricados según el procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 a 3 para la fabricación de artículos de fundición inyectada y artículos de extrusión.