



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 263 725**

51 Int. Cl.:  
**C08J 3/205** (2006.01)  
**C08L 75/04** (2006.01)  
**C08J 3/20** (2006.01)  
**C09D 5/03** (2006.01)  
**B29C 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **02025163 .3**  
96 Fecha de presentación : **11.11.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1323769**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2003**

54 Título: **Procedimiento para la aplicación de materiales funcionales sobre poliuretano termoplástico.**

30 Prioridad: **18.12.2001 DE 101 62 348**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.12.2006**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **10.08.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **10.08.2009**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Etzrodt, Günter;**  
**Leberfinger, Marcus;**  
**Bayer, Robert;**  
**Arenz, Stefan;**  
**Fähndrich, Knud y**  
**Scholz, Günter**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 263 725 T5

# ES 2 263 725 T5

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la aplicación de materiales funcionales sobre poliuretano termoplástico.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de materiales funcionales sobre poliuretano termoplástico, y a una mezcla de partículas que comprende partículas constituidas por

i) un núcleo que contiene poliuretano termoplástico, y

10 ii) una envoltura que contiene materiales funcionales.

La invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados bajo empleo de la mezcla de partículas según la invención.

15 Los poliuretanos termoplásticos (a continuación denominados TPU) son materiales parcialmente cristalinos, y pertenecen a la clase de elastómeros termoplásticos. Entre otras cosas, se distinguen por buenas resistencia, abrasiones, resistencias al desgarramiento progresivo y estabilidad a productos químicos, y se pueden obtener casi en cualquier dureza mediante composición de materias primas apropiada.

20 Por regla general, se tiñen TPU durante la elaboración termoplástica (por ejemplo moldeo por inyección o extrusión) mediante mezclas básicas de colores. Durante la elaboración termoplástica de TPU se pueden añadir también mezclas básicas de aditivos que contienen, a modo de ejemplo, estabilizadores o agentes auxiliares de elaboración, como por ejemplo agentes deslizantes. En general se entiende por "mezcla básica" adiciones que contienen los aditivos, como por ejemplo agentes colorantes, pigmentos, estabilizadores, agentes deslizantes y/o agentes auxiliares de  
25 cristalización, en concentración elevada, y que se añaden finalmente de manera económica en fracciones de mezcla básica de un 0,1 a un 10% al verdadero elastómero a elaborar como termoplástico.

No obstante, mediante la adición de mezclas básicas se puede llegar a mermas del producto, o bien mermas de elaboración. En este caso citense, a modo de ejemplo, formación de manchas, inhomogeneidades, oscilaciones de  
30 presión, por regla general ocasionadas por un mezclado deficiente de la mezcla básica y TPU base.

Por lo demás, los componentes sensibles a temperatura, como por ejemplo agentes reticulantes, no se pueden añadir al TPU base a través de mezclas básicas, ya que estas se transforman, se descomponen, o bien se reticulan bajo  
alimentación de temperatura en la obtención de la mezcla básica.

35 Otro tipo de elaboración termoplástica de TPU, además de moldeo por inyección y extrusión, es el procedimiento de sinterizado, en el que el polvo de TPU se sinteriza para dar láminas mediante introducción de temperatura en herramientas. Como ejemplo cítese el procedimiento de lodo pulverulento. Mediante este procedimiento se obtienen habitualmente superficies de tableros de instrumentos graneadas con un grosor de 0,1 a 2 mm, que se elaboran a  
40 continuación para dar tableros de instrumentos acabados mediante espumado trasero. Otra variante del procedimiento de sinterizado consiste en el revestimiento de superficies, como por ejemplo de metal, madera, materiales sintéticos, o superficies textiles y cerámicas mediante polvo de TPU.

El polvo de TPU, como se describe en la EP-A-928 812, se tiñe en primer lugar como granulado de TPU incoloro con mezcla básica colorante a través de un paso de extrusión, y a continuación se molutra en frío para dar polvo. Por el contrario que en el caso de aplicaciones de extrusión y moldeo por inyección, en este caso, en la verdadera  
45 elaboración termoplástica en el proceso de sinterizado no se puede trabajar directamente con un granulado de mezcla básica colorante o polvo de mezcla básica colorante, ya que debido a la ausencia de cizallamiento y fricción no se garantiza un entremezclado íntimo en el proceso de sinterizado, y por lo tanto una distribución de color uniforme.

50 Se plantean requisitos especiales en superficies salpicadero, en tanto éstas cubran un airbag. En este caso, en comparación con aplicaciones convencionales con TPU, son deseables propiedades mecánicas reducidas (por ejemplo resistencias a la tracción  $< 15 \text{ N/mm}^2$ ), en especial un alargamiento de rotura reducido (por ejemplo  $< 400\%$ , preferentemente  $< 300\%$ ), para garantizar una rotura (aufreisen) sin problema del salpicadero.

55 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento ventajoso a través del cual se puedan aplicar o introducir de manera cuidadosa en TPU materiales funcionales de cualquier tipo, como por ejemplo pigmentos, estabilizadores; agentes deslizantes; agentes auxiliares de elaboración y agentes reticulantes, sin alimentación de temperatura dañina.

60 Además era tarea de esta invención desarrollar un procedimiento de teñido mejorado, que posibilitara un teñido más rápido, más flexible, y más preciso respecto a la exactitud de color, sobre todo para el proceso de sinterizado. Además, también será posible la obtención de tonos de color de efecto con valores de claridad ( $L^*$ ) y croma ( $C^*$ ).

65 Además, era tarea de la invención un cuerpo poner a disposición un cuerpo moldeado, en especial una superficie de salpicadero, que fuera ventajosa como cobertura para un airbag, es decir, para TPU convencionales se debían alcanzar alargamientos de rotura relativamente reducidos para facilitar la rotura de la película en la zona de airbag no visible en el caso de un accionamiento del airbag.

## ES 2 263 725 T5

Se pudieron solucionar los problemas aplicándose, o bien uniéndose los materiales funcionales sobre la superficie de TPU, preferentemente de granulados de TPU y/o TPU, con o sin agente aglutinante.

5 Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la aplicación de materiales funcionales sobre poliuretano termoplástico, que comprende los siguientes pasos:

- a) introducción de poliuretano termoplástico en forma de partículas en un dispositivo de mezclado,
- b) agitación del poliuretano termoplástico en forma de partículas en el dispositivo de mezclado, y entre tanto
- 10 c) introducción de materiales funcionales o de una mezcla que contiene materiales funcionales en forma pulverizada en el dispositivo de mezclado.

Además es objeto de la invención una mezcla de partículas que comprende partículas constituidas por

- 15 i) un núcleo con un diámetro medio de  $10\ \mu\text{m}$  a  $10\ \text{mm}$ , que contiene poliuretano termoplástico, y
  - ii) una envoltura, preferentemente con un grosor medio de  $0,1$  a  $500\ \mu\text{m}$ , que contiene materiales funcionales,
- 20 para el revestimiento de superficies mediante sinterizado.

Además es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de un cuerpo moldeado, en especial una lámina, que comprende los pasos

- 25 a) introducción de una mezcla de partículas descrita a continuación en un molde, y
- b) sinterizado de la mezcla de partículas en el molde,

así como cuerpos moldeados, obtenibles mediante el procedimiento citado a continuación.

30 En el procedimiento según la invención se emplea TPU en forma de partículas. En general se debe entender por este un granulado de TPU, polvo de TPU, o una mezcla de los mismos. En una forma de ejecución preferente, el TPU en forma de partículas presenta un diámetro medio de partícula de  $10\ \mu\text{m}$  a  $10\ \text{mm}$ . De modo especialmente preferente se emplea granulado de TPU con un diámetro medio de partícula de  $800\ \mu\text{m}$  a  $5\ \text{mm}$ , en especial de  $1\ \text{mm}$  a  $4\ \text{mm}$ . Del mismo modo, es especialmente preferente un polvo de TPU con un diámetro medio de partícula de  $10\ \mu\text{m}$  a  $700\ \mu\text{m}$ , en especial de  $50\ \mu\text{m}$  a  $600\ \mu\text{m}$ .

40 El diámetro medio de partícula, que se denomina también valor  $d_{50}$  de la distribución integral de masas, se define como el diámetro de partícula en el que un 50% en peso de partículas tienen un diámetro más reducido que el diámetro que corresponde al valor  $d_{50}$ . Del mismo modo, un 50% de partículas tienen un diámetro mayor que el valor  $d_{50}$ . La determinación del diámetro de partícula se efectuó mediante tamizado fraccionado.

45 Como dispositivo de mezcla para el procedimiento según la invención, en principio es apropiado cualquier dispositivo en el que se pueda mantener en movimiento el TPU en forma de partículas, y que posibilite la introducción de materiales funcionales o de una mezcla que contiene materiales funcionales en forma pulverizada. Además es preferente que el dispositivo de mezclado sea calentable. Son ejemplos de tales dispositivos de mezclado mezcladoras de doble cono, o un mezclador con mecanismo agitador. Preferentemente se emplea un reactor de fluidizado por pulverizado o un lecho fluidizado por pulverizado.

50 Se entiende por agitación del TPU en forma de partículas un movimiento, mezclado o fluidizado del granulado de TPU y/o polvo de TPU, de modo que se puedan poner en contacto siempre diferentes partículas, o bien diferentes puntos sobre la superficie de las respectivas partículas con materiales funcionales introducidos, o la mezcla que contiene materiales funcionales. La agitación se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante movimientos vibratorios, mediante agitación con un dispositivo de agitación, o mediante insuflado de una corriente gaseosa en el dispositivo de mezclado.

60 Es preferente el insuflado de una corriente gaseosa, por regla general, a tal efecto el TPU en forma de partículas se sitúa sobre un fondo perforado, a través del cual se insufla el gas. En una forma de ejecución especialmente preferente, el insuflado de gas se lleva a cabo de tal manera que se produce una capa fluidizada, es decir, el TPU en forma de partículas se encuentra en un movimiento turbulento ascendente y descendente constante, y de este modo permanece en suspensión en cierta medida. En principio es posible como gas cualquier gas inerte frente al TPU y a los materiales funcionales, es preferente aire o nitrógeno.

65 Mientras se efectúa una agitación del TPU en forma de partículas se introducen materiales funcionales o una mezcla que contiene materiales funcionales en forma pulverizada en el dispositivo de reacción. En este caso, los materiales funcionales se pueden introducir en substancia, o preferentemente con un disolvente o mezcla de disolventes en forma de una disolución o dispersión.

## ES 2 263 725 T5

La dispersión o disolución que contiene materiales funcionales se puede pulverizar en el dispositivo de mezclado, a modo de ejemplo en un reactor de fluidizado por pulverizado, a modo de ejemplo, bajo presión a través de una tobera unitaria, o sin presión mediante pulverizado del líquido en una tobera múltiple mediante gas compactado. Los materiales funcionales se almacenan en la superficie de sustrato, es decir, en la superficie de TPU en forma de partículas, y se adhieren a la misma. La adherencia de la superficie de sustrato es dependiente de las sustancias de empleo, y se puede mejorar, en caso dado, mediante adición de agentes aglutinantes. En una forma de ejecución preferente se añade el agente aglutinante al disolvente.

El grosor de capa de materiales funcionales, que se aplica sobre el TPU en forma de partículas dependerá del tipo de materiales funcionales empleados y del tiempo de realización del procedimiento según la invención. En este caso, un tiempo de realización más largo conduce a un grosor elevado. El grosor de capa que contiene materiales funcionales no está limitado, en general se sitúa entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $500 \mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $250 \mu\text{m}$ .

En el procedimiento según la invención, en especial en el caso de empleo de un reactor de fluidizado por pulverizado como dispositivo de mezcla, se emplea preferentemente un agente aglutinante, pero esto no es forzosamente necesario, es decir, se puede prescindir de agente aglutinante. Como agentes aglutinantes son apropiados, por ejemplo, acrilatos oligómeros o polímeros dispersables y/o solubles, PUR y/o epóxidos. A modo de ejemplo se emplean preferentemente sistemas de PUR de cualquier tipo, por ejemplo dispersiones de PUR acuosas. Habitualmente se emplean agentes aglutinantes en una cantidad de un 0 a un 15% en peso, preferentemente un 0 a un 5% en peso, referido al peso de poliuretano termoplástico.

En tanto se emplee disolvente, a modo de ejemplo como soporte o para el control de la reología de reactivos a pulverizar, el disolvente se evapora en general en el dispositivo de mezclado, y se puede recuperar de nuevo mediante condensación en el refrigerante.

Una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención se ilustra en la figura 1. En este caso se emplea como dispositivo de mezclado un reactor de fluidizado por pulverizado.

En la figura 1 significa:

- 1 disolución o dispersión que contiene materiales funcionales,
- 2 calentador de gas,
- 3 gas de tobera (por ejemplo nitrógeno, aire, dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos),
- 4 tobera binaria,
- 5 nitrógeno,
- 6 soplador de presión,
- 7 gas (por ejemplo nitrógeno, aire, dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos),
- 8 aire de escape,
- 9 aspirador,
- 10 TPU en forma de partículas,
- 11 lavador,
- 12 bomba,
- 13 refrigerante,
- 14 reactor de fluidizado por pulverizado,
- 15 producto acabado, es decir, mezcla de partículas según la invención,
- 16 bomba.

Para la obtención de la dispersión o disolución, que contiene materiales funcionales y disolvente, son empleables generalmente todos los disolventes que no reaccionan o se hinchan preferentemente con el TPU o los materiales funcionales bajo las circunstancias dadas, y que se pueden eliminar de modo ventajoso del dispositivo de mezclado: a modo de ejemplo mediante destilación. Son ejemplos a tal efecto agua o disolvente orgánico, como acetona, dietiléter, tetrahidrofurano, diclorometano, pentano, hexano, acetato de etilo y similares.

## ES 2 263 725 T5

Para la obtención de una dispersión apropiada, la proporción disolvente respecto a materiales funcionales, en caso dado incluyendo agentes aglutinantes, asciende preferentemente a 10:1 hasta 1:10, referido a partes en peso.

5 La temperatura en la puesta en práctica del procedimiento según la invención, en especial la temperatura de la dispersión y del reactor de fluidizado por pulverizado, no son decisivas para el proceso. Se pueden seleccionar temperaturas en un amplio intervalo, en general, el procedimiento según la invención para la aplicación de materiales funcionales se lleva a cabo entre 0°C y 200°C, preferentemente entre 20°C y 80°C. La temperatura de proceso en el reactor de pulverizado en el reactor de pulverizado se ajusta generalmente al disolvente empleado y al tipo de TPU empleado.

10 Como materiales funcionales entran en consideración todas las sustancias que son posibles en general como sustancias auxiliares, sustancias adicionales y/o aditivos para poliuretanos termoplásticos. El concepto material funcional comprende en especial las sustancias indicadas a continuación.

15 Agentes para el teñido, como colorantes y pigmentos;

estabilizadores, como filtros UV, a modo de ejemplo benzotriazoles, agentes antisolares, como por ejemplo compuestos HALS, antioxidantes, como por ejemplo antioxidantes fenólicos y estabilizadores de hidrólisis, como por ejemplo carbodiimidas y epóxidos;

20 agentes ignífugos, como hidróxidos inorgánicos, como por ejemplo hidróxido de aluminio, fosfatos inorgánicos, como por ejemplo polifosfato amónico o compuestos orgánicos nitrogenados, como melamina o derivados de melamina;

25 agentes deslizantes, ceras y/o agentes auxiliares de elaboración, como amidas de ácido graso, a modo de ejemplo estearilamida, ésteres de ácido montánico; polisiloxanos;

agentes propulsores, en este caso se emplean preferentemente dos tipos:

30 a) microesferas expandibles por vía térmica, que contienen gases orgánicos o hidrocarburos halogenados,

b) agentes propulsores a base de productos sólidos desintegrables, como hidrogenocarbonato sódico, hidrogenotartrato amónico, oxalato amónico, azodicarbonamida, difenoxidisulfohidróxido, p-toluisulfonilsemicarbazida, 5-feniltertrazol y/o ácido cítrico;

35 agentes reticulantes, como compuestos activos de zerewitinoff polifuncionales, como por ejemplo trimetilpropano, pentaeritrita o glicerina, peróxidos, o compuestos reticulables mediante luz o radiación  $\beta$  o  $\gamma$ , que contienen preferentemente dos dobles enlaces, que comprenden monómeros, oligómeros o polímeros; y/o

40 agentes auxiliares de nucleación o agentes de mateado, como hollín o talco.

Los materiales funcionales se pueden emplear tanto por separado, como también en mezcla de dos o más materiales funcionales.

45 El procedimiento según la invención es apropiado en especial para la aplicación de pigmentos orgánicos e inorgánicos sobre TPU. En el caso de pigmentos orgánicos se puede tratar de pigmentos de color, blancos y negros (pigmentos de color) y pigmentos fluidocrystalinos. Los pigmentos inorgánicos pueden ser igualmente pigmentos de color, así como pigmentos brillantes, y los pigmentos inorgánicos empleados habitualmente como cargas. A continuación cítense como ejemplos de pigmentos de color orgánicos apropiados:

- 50 - pigmentos monoazoicos: C. I. Pigment Brown 25;  
C. I. Pigment Orange 5, 36 y 67;  
55 C. I. Pigment Red 3, 48 : 2, 48 : 3, 48 :4, 52 : 2, 63, 112 y 170;  
C. I. Pigment Yellow 3, 74, 151 y 183;
- pigmentos disazoicos: C. I. Pigment Red 144, 166, 214 y 242;  
60 C. I. Pigment Yellow 83;
- pigmentos de antraquinona: C. I. Pigment Yellow 147 y 177;  
C. I. Pigment Violet 31;
- 65 - pigmentos de bencimidazol: C. I. Pigment Orange 64;

## ES 2 263 725 T5

- 5 - pigmentos de quinacridona: C. I. Pigment Orange 48 y 49;  
C. I. Pigment Red 122, 202 y 206;  
C. I. Pigment Violet 19;
- 10 - pigmentos de quinofthalona: C. I. Pigment Yellow 138;
- pigmentos de dicetopirrolpirrol: C. I. Pigment Orange 71 y 73;  
C. I. Pigment Red 254, 255, 264 y 270;
- 15 - pigmentos de dioxazina: C. I. Pigment Violet 23 y 37;
- pigmentos de indantrona: C. I. Pigment Blue 60;
- pigmentos de isoindolina: C. I. Pigment Yellow 139 y 185;
- 20 - pigmentos de isoindolinona: C. I. Pigment Orange 61;  
C. I. Pigment Yellow 109 y 110;
- pigmentos de complejo metálico: C. I. Pigment Yellow 153;
- 25 - pigmentos de perinona: C. I. Pigment Orange 43;
- pigmentos de perileno: C. I. Pigment Black 32;  
C. I. Pigment Red 149, 178 y 179;
- 30 C. I. Pigment Violet 29;
- pigmentos de ftalocianina: C. I. Pigment Blue 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 5 y 16;  
C. I. Pigment Green 7 y 36;
- 35 C. I. Pigment Black 1 (negro de anilina).

Los pigmentos de color inorgánicos apropiados son, por ejemplo:

- 40 - pigmentos blancos: dióxido de titanio (C. I. Pigment White 6),  
blanco de cinc, óxido de cinc;
- 45 sulfuro de cinc, litipones;
- pigmentos negros: negro de óxido de hierro (C. I. Pigment Black 11), negro de hierro-manganeso,  
negro de espinela (C. I. Pigment Black 27), hollín (C. I. Pigment Black 7);
- 50 - pigmentos de color: óxido de cromo, verde de óxido de cromo hidrato; verde de cromo (C. I. Pigment  
Green 48); verde de cobalto (C. I. Pigment Green 50); verde ultramarino:  
azul de cobalto (C. I. Pigment Blue 28 y 36); azul ultramarino; azul de manganeso;  
violeta ultramarino; violeta de cobalto y manganeso;
- 55 rojo de óxido de hierro (C. I. Pigment Red 101); sulfoseleniuro de cadmio (C. I.  
Pigment Red 108); rojo de molibdato (C. I. Pigment Red 104), rojo ultramarino;
- 60 marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón (C. I. Pigment  
Brown 24, 29 y 31), naranja de cromo;
- 65 amarillo de óxido de hierro (C. I. Pigment Yellow 42); amarillo de níquel y titanio  
(C. I. Pigment Yellow 53; C. I. Pigment Yellow 157 y 164); amarillo de cromo y  
titanio; sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio y cinc (C. I. Pigment Yellow 37  
y 35); amarillo de cromo (C. I. Pigment Yellow 34); vanadato de bismuto (C. I.  
Pigment Yellow 184).

## ES 2 263 725 T5

Como ejemplos de pigmentos inorgánicos empleados habitualmente como cargas cítense dióxido de silicio transparente, harina de cuarzo, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, mica natural, creta natural y precipitada, y sulfato de bario.

5 Además, conforme al procedimiento según la invención es posible, además de las conocidas coloraciones con tonos de color uniformes, también tonos de color de efecto con valores de claridad  $L^*$  y valores de croma  $C^*$  elevados. En la coloración clásica a través de la extrusora de doble husillo, los pigmentos en copos sensibles, como plaquetas de aluminio o plaquetas de mica revestidas, se destruyen mecánicamente en tal medida que la claridad  $L^*$  y el croma  $C^*$  muestran valores claramente más reducidos tras la incorporación en el material sintético. Conforme al procedimiento  
10 según la invención, los copos se introducen cuidadosamente en la dispersión de baja viscosidad a pulverizar, de modo que no se efectúe un deterioro mecánico. De este modo llegan en estado original a la superficie de las partículas de material sintético, adicionalmente se protegen contra influencias de productos químicos y ambientales mediante el agente aglutinante. La claridad  $L^*$  y el croma  $C^*$  muestran valores claramente más reducidos que según el modo de trabajo conocido por el estado de la técnica tras la incorporación en el material sintético.

15 Para la obtención de coloraciones “metálicas” de color se dispersa el pigmento de color transparente, por regla general difícilmente dispersable, en la dispersión de disolvente/agente aglutinante de baja viscosidad mediante empleo de fuerzas de cizallamiento elevadas, de este modo se obtienen coloraciones con valores croma  $C^*$  elevados. En esta dispersión se pueden introducir con agitación pigmentos en copos, a continuación se pulveriza la dispersión sobre la  
20 superficie de las partículas de material sintético en lecho fluidizado. Tras la elaboración subsiguiente de partículas de material sintético se obtienen tonos de color de efecto muy atractivos ópticamente.

Los pigmentos brillantes pueden presentar estructura tanto monofásica, como también bifásica.

25 Como pigmentos brillantes monofásicos son de especial interés pigmentos metálicos en forma de plaquetas, como las plaquetas de aluminio adquiribles en el comercio.

Los pigmentos brillantes de estructura polifásica se pueden basar en partículas de substrato en forma de plaquetas, que se revisten una o varias veces, o en partículas, igualmente de estructura estratificada, que se obtienen mediante  
30 aplicación pelicular sucesiva de los materiales de capa deseados sobre una lámina soporte, subsiguiente eliminación de la lámina soporte de la película multicapa, y su desmenuzado a tamaño de partícula de pigmento.

En la variante citada en primer lugar, los pigmentos metálicos en forma de plaqueta ya citados, en especial las plaquetas de aluminio, y plaquetas oxídicas, como plaquetas, preferentemente de óxido de hierro (III) dopado con  
35 aluminio y manganeso, y plaquetas de mica, constituyen materiales substrato preferentes. En la variante citada en segundo lugar se emplean como materiales para la capa central preferentemente metales, como aluminio, y óxidos, como dióxido de silicio. En ambas variantes se emplean habitualmente óxidos metálicos y metales como materiales de revestimiento.

40 Como ejemplos de plaquetas pigmentarias de revestimiento simple cítense plaquetas de mica y aluminio revestidas con dióxido de titanio, óxido de hierro (III) u óxidos de titanio inferiores y/u oxinitruros de titanio. Se pueden obtener pigmentos de color goniocromáticos, que muestran cambio de color dependiente del ángulo especialmente pronunciado, se pueden obtener mediante revestimiento de plaquetas de substrato (por ejemplo plaquetas de mica revestidas con aluminio, óxido de hierro, o revestidas ya con dióxido de titanio) con capas alternantes de materiales de bajo índice de  
45 refracción, como dióxido de silicio y fluoruro de magnesio, y materiales de alto índice de refracción, como óxido de hierro (III), dióxido de titanio, y los demás compuestos de titanio ya citados.

Tales pigmentos brillantes polifásicos son conocidos y adquiribles en el comercio, por ejemplo bajo los nombres Paliocrom® y Variocrom® (BASF), Iriodin®, Xirallic® y Colorstream® (Merck), así como Chromaflair® (Flex  
50 Products).

Mediante el procedimiento descrito a continuación es obtenible una mezcla de partículas según la invención, que comprende partículas constituidas por

- 55 i) un núcleo con un diámetro medio de  $10\ \mu\text{m}$  a  $10\ \text{mm}$ , que contiene poliuretano termoplástico, y  
ii) una envoltura, preferentemente con un grosor medio de  $0,1$  a  $25\ \mu\text{m}$ , que contiene materiales funcionales.

El núcleo (i) contiene TPU, y presenta un diámetro medio de partícula de  $10\ \mu\text{m}$  a  $10\ \text{mm}$ . De modo especialmente  
60 preferente se emplea como núcleo un granulado de TPU con un diámetro medio de partícula de  $800\ \mu\text{m}$  a  $5\ \text{mm}$ , en especial de  $1\ \text{mm}$  a  $4\ \text{mm}$ . Del mismo modo, es igualmente preferente como núcleo un polvo de TPU con un diámetro medio de partícula de  $10\ \mu\text{m}$  a  $700\ \mu\text{m}$ , en especial de  $50\ \mu\text{m}$  a  $600\ \mu\text{m}$ .

Habitualmente, la mezcla de partículas comprende partículas con diferente diámetro de partícula, es decir, el tamaño de partícula se presenta en forma de una distribución. No obstante, también es posible que todas las partículas que  
65 contribuyen a la mezcla de partículas presenten un mismo diámetro de núcleo (i), o un mismo diámetro de partícula (núcleo y envoltura).

## ES 2 263 725 T5

El núcleo (i) se cubre por una cubierta (ii) que se adhiere al núcleo, y contiene un material funcional o una mezcla de al menos dos materiales funcionales. La envoltura presenta preferentemente un grosor de 0,1  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , y de modo especialmente preferente de 1 a 5  $\mu\text{m}$ .

5 En una forma de ejecución preferente, la envoltura rodea completamente el núcleo. No obstante, también es posible que la envoltura presente orificios, o rodee sólo parcialmente el núcleo de otro modo. En general está cubierto por la envoltura un promedio de al menos un 50%, preferentemente al menos un 75%, en especial al menos un 90% de la superficie del núcleo.

10 La elaboración de las partículas obtenidas según la invención, que se presentan habitualmente como granulado o en forma de polvo, para dar cuerpos moldeados deseados, como láminas, piezas moldeadas, rodillos, fibras, revestimientos en automóviles, tubos flexibles, clavijas para cables, fuelles de intercomunicación, cables de arrastre, revestimientos de cables, juntas, correas o elementos amortiguadores, se puede efectuar según procedimientos habituales, como por ejemplo moldeo por inyección o extrusión..

15 En una forma de ejecución preferente, la mezcla de partículas según la invención sirve para la obtención de cuerpos moldeados, preferentemente de cuerpos moldeados citados anteriormente, en especial de láminas, que comprende los pasos

20 a) introducción de una mezcla de partículas descrita a continuación en un molde, y

b) sinterizado de la mezcla de partículas en el molde.

25 En otra forma de ejecución, la mezcla de partícula según la invención sirve para el revestimiento de superficies mediante sinterizado.

Del mismo modo, la mezcla de partícula según la invención puede servir para la elaboración termoplástica en moldeo por inyección o en la extrusión.

30 Por consiguiente, el procedimiento descrito anteriormente comprende los procedimientos lodo y lodo pulverulento conocidos por el estado de la técnica. En general, la mezcla de partículas según la invención se sinteriza en la pared interna de la herramienta de moldeo calentada en un intervalo de tiempo breve para dar un cuerpo moldeado homogéneo, que se puede desmoldear sin deformación tras el enfriamiento.

35 Los cuerpos moldeados según la invención se pueden emplear preferentemente para la obtención de láminas, suelas de zapato, rodillos, fibras, revestimientos en automóviles, hojas limpiaparabrisas, tubos flexibles, clavijas para cables, fuelles de intercomunicación, cables de arrastre, revestimientos de cables, juntas, correas o elementos amortiguadores.

40 De modo especialmente preferente, los cuerpos moldeados según la invención se emplean para la obtención de superficies de paneles de instrumentos, en caso dado graneadas. Estas superficies de tableros de instrumentos se pueden espumar en su parte posterior, a modo de ejemplo con una espuma semidura de poliuretano.

45 Los procedimientos para la obtención de TPU son conocidos generalmente. En general se pueden obtener TPU mediante reacción de (a) isocianatos con compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 500 a 10.000, y en caso dado (c) agentes de prolongación de cadenas con un peso molecular de 50 a 499, en caso dado en presencia de (d) catalizadores y/o (e) agentes auxiliares y/o aditivos.

50 A continuación se representarán de manera ejemplar los componentes de partida y procedimientos para la obtención de poliuretanos preferentes. Los componentes (a), (b), así como, en caso dado (c), (d) y/o (e), empleados habitualmente en la obtención de poliuretanos, se describirán a continuación a modo de ejemplo:

55 a) Como isocianatos orgánicos (a) se pueden emplear isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos conocidos generalmente, a modo de ejemplo diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato metilciclohexano (diisocianato de isoforona IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano, y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano, diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetilfenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno. Preferentemente se emplea 4,4'-MDI.

60 b) Como compuestos reactivos frente a isocianatos (b) se pueden emplear los compuestos reactivos frente a isocianatos conocidos generalmente, a modo de ejemplo poliesteroles, polieteroles y/o dioles de policarbonato, que se reúnen habitualmente también bajo el concepto "polioles", con pesos moleculares de 500 a 8.000, preferentemente 600 a 6.000, en especial 800 a 4.000, y preferentemente presentan una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, preferentemente 1,9 a 2,2, en especial 2. Preferentemente se emplean polieterpolioles, a modo de ejemplo aquellos a base de sustancias iniciadoras conocidas generalmente y óxidos de alquileo

## ES 2 263 725 T5

habituales, a modo de ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, preferentemente polieteroles basados en óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, y en especial polioxitetrametilenglicoles. Los polieteroles presentan la ventaja de poseer una estabilidad a la hidrólisis más elevada que los poliesteres.

- 5
- c) Como agentes de prolongación de cadenas (c) se pueden emplear compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos generalmente, con un peso molecular de 50 a 499, preferentemente compuestos bifuncionales, a modo de ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, en especial 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono, preferentemente correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, pudiéndose emplear también mezclas de prolongadores de cadenas.
- 10
- d) Catalizadores apropiados, que aceleran en especial la reacción entre los grupos NCO de diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de componentes estructurales (b) y (c), son las aminas terciarias conocidas por el 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 compuestos metálicos similares, así como especialmente orgánicos, como titanatos, compuestos de hierro, como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño, o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, como diacetato de dibutilestaño o dilaurato de dibutilestaño. Los catalizadores se emplean habitualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico (b).
- 15
- e) Además de catalizadores d) también se pueden añadir agentes auxiliares y/o aditivos (e) a los componentes estructurales (a) a (c). A modo de ejemplo, cítense sustancias tensioactivas, cargas, agentes ignífugos, agentes de germinación, estabilizadores de oxidación, agentes deslizantes y desmoldeantes, colorantes y pigmentos, en caso dado adicionalmente a los inhibidores según la invención otros estabilizadores, por ejemplo frente a hidrólisis, luz, calor o coloración, cargas inorgánicas y/u orgánicas, agentes de refuerzo y plastificantes.
- 20
- 25

30 Además de los citados componentes a) y b), y en caso dado c), d) y e), también se pueden emplear reguladores de cadenas, habitualmente con un peso molecular de 31 a 499. Tales reguladores de cadena son compuestos que presentan únicamente un grupo funcional reactivo frente a isocianatos, como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Mediante tales reguladores de cadenas se puede ajustar selectivamente un comportamiento de fluidez, en especial en el caso de TPU. Los reguladores de cadenas se pueden emplear en general en una cantidad de 0 a 5, preferentemente 0,1 a 1 parte en peso, referido a 100 partes en peso de componente b), y corresponden a los componentes c) según definición.

35

Todos los pesos moleculares citados en este documento presentan la unidad [g/mol].

40 Para el ajuste de la dureza de TPU, los componentes estructurales (b) y (c) se pueden variar en proporciones molares relativamente anchas. Han dado buen resultado proporciones molares de componente (b) respecto a agentes de prolongación de cadena a emplear en total (c) de 10:1 a 1:10, en especial de 1:1 a 1:4, aumentando la dureza de TPU con contenido creciente en (c).

45 La reacción se puede efectuar con índices característicos de isocianato habituales, preferentemente con un índice característico de isocianato de 700 a 1.200, de modo especialmente preferente con un índice característico de 800 a 1.100, significando un índice característico de isocianato de 1.000 una reacción estequiométrica, referida a la proporción de grupos isocianato respecto a grupo reactivo frente a isocianato.

50 La obtención de TPU se puede efectuar continuamente según los procedimientos conocidos, a modo de ejemplo con extrusoras de reacción o el procedimiento de banda después de una etapa, o el procedimiento de prepolímero, o discontinuamente según el proceso de prepolímero conocido. En estos procedimientos, los componentes (a), (b), y en caso dado (c), (d) y/o (e), que entran en reacción, se pueden mezclar entre sí sucesiva o simultáneamente, estableciéndose la reacción de manera inmediata.

55

La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos. En los ejemplos, todos los datos en % se refieren a % en peso, en tanto no se indique lo contrario.

### Ejemplo 1.1

(Ejemplo comparativo)

60 Un granulado de TPU-A incoloro a base de HDI/hexanodiol-butanodiol-éster de adipato MW=2000/hexanodiol de dureza 89A y un índice característico de 980, se compuso en una mezcla con un 2% de concentrado de color 1 y secado previo (3 h/110°C), a través de una extrusora de 40 mm a una temperatura de 190°C, para dar granulado de TPU teñido de negro. El granulado se efectuó a través de un granulado de barra o a través de un granulado sumergido.

## ES 2 263 725 T5

### Obtención de TPU-A

Se reunieron 1.000 partes en peso de un poliesterpoliol (Lupraphen<sup>®</sup> VP9066; adipato de butanodiol/hexanodiol; peso molecular 2.000; índice OH = 56,1) a 80°C con 148 partes en peso de 1,6-hexanodiol, respectivamente un 0,5% de Tinuvin<sup>®</sup> 328, Tinuvin<sup>®</sup> 622 LD, Irganox<sup>®</sup> 1010, Elastostab<sup>®</sup> H01, y como catalizador 100 ppm de DBTL en un recipiente bajo agitación. A continuación se añadieron a 80°C bajo agitación intensiva 289 partes en peso de diisocianato de hexametileno en una fundición. Al alcanzar la mezcla de reacción la temperatura de 110°C, la masa se vierte en una cubeta, y la reacción se completa a 80°C durante 15 horas en el horno de temperado. La corteza sometida a reacción se granuló a continuación.

#### Concentrado de color 1

##### Concentrado de color 1:

granulado de TPU-A	40 %
Blanc Fixe N <sup>®</sup> (BaSO <sub>4</sub> )	33,6 %
TiO R-FC <sup>®</sup> 5 (TiO <sub>2</sub> )	6,4 %
Elftex TP <sup>®</sup> (pigmento negro)	20 %.

El granulado de color se molido en frío por medio del procedimiento de molino de discos.

Distribución de grano de polvo	< 125 µm	22,0 %
	< 200 µm	40,0 %
	<315 µm	63,5 %
	< 400 µm	81,02 %
	< 600 µm	100,0 %
Peso aparente:	489 g/l.	

#### Ejemplo 1.2

Un polvo de TPU-A incoloro o teñido previamente (molido en frío según el procedimiento de molino de discos) a base de HDI/hexanodiol-butanodiol-éster de adipato MW=2000/hexanodiol de dureza 89A y un índice característico de 980 se introdujo en el reactor de fluidizado por pulverizado como se representa en la figura 1. Mediante insuflado de gas calentado a través del fondo del reactor se mantuvo el polvo permanentemente en movimiento, es decir, se fluidizó. La temperatura de gas se determinó mediante el calor de evaporación necesario del líquido soporte, y a través de la máxima temperatura de proceso compatible de aditivos.

Distribución de grano de polvo	< 125 µm	24,6 %
	< 200 µm	46,9 %
	<315 µm	73,7 %
	< 400 µm	90,4 %
	< 600 µm	100,0 %
Peso aparente:	504 g/l.	

Pesada del polvo de TPU: 9,682 kg.

La dispersión de pigmento se obtuvo como sigue:

en 500 g de acetona se disolvieron 200 g Parocryl<sup>®</sup> (agente aglutinante). Los pigmentos indicados a continuación se dispersaron bajo empleo de fuerzas de cizallamiento elevadas en esta disolución:

Blanc Fixe N <sup>®</sup> (BaSO <sub>4</sub> )	65,8 %
TiO R-FC <sup>®</sup> 5 (TiO <sub>2</sub> )	12,8 %
Elftex TP <sup>®</sup> (pigmento negro)	40,0 %.

## ES 2 263 725 T5

Esta “pasta madre” se diluyó con otros 2.500 g de acetona a viscosidad de pulverizado.

Era igualmente posible emplear una “preparación de resina sólida” obtenida en una amasadora, en lugar de la “pasta madre”. A tal efecto se fundió la anterior cantidad de Parocryl® a una temperatura de operación de 150°C en una amasadora, y se añadió en porciones los pigmentos anteriores. La preparación de resina sólida tenía la ventaja del mejor manejo y de almacenabilidad ilimitada.

La cantidad total de esta dispersión de pigmentos se pulverizó en el reactor de fluidizado por pulverizado durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 60 minutos. La temperatura de la dispersión se situaba en temperatura ambiente, la temperatura de producto en el reactor de lecho fluidizado ascendía a 45°C. El rendimiento ascendía a 10,0 kg.

Una vez concluida la introducción de la dispersión de pigmentos, después de aproximadamente otros 5 minutos, se extrajo una muestra que se pudo sinterizar inmediatamente sin ningún tratamiento previo adicional, en un mecanismo de lodo pulverulento de producción, técnica o laboratorio, para dar una lámina graneada para superficies de paneles de instrumentos, o generalmente para superficies interiores. Pudieron medir inmediatamente y comparar con las muestras originales colores (valores de L, a, b) y grado de brillo de la superficie. Tras liberación se pudo descargar el polvo del reactor de fluidizado de pulverizado. Si no se consiguió brillo y/o color, el polvo de producto aún presente en el reactor se pudo tratar adicionalmente mediante selección apropiada de una segunda dispersión de pigmentos de corrección, del mismo modo que se describe anteriormente.

Tal corrección de color es imposible, o bien es posible sólo mediante gasto muy elevado, con el procedimiento de coloración convencional a través de una mezcla básica de colorantes y extrusión. El motivo de ello radica en que, en primer lugar, se debe obtener una mezcla básica de color de corrección adicional a través de una amasadora o extrusora, y la carga deficiente se debe mezclar de nuevo con la mezcla básica de color de corrección, y secar de manera muy compleja, antes de conducir esta mezcla de nuevo a través de la extrusora. Otro inconveniente consiste en que el material se somete una segunda vez a una elaboración termoplástica, y de este modo no se pueden excluir posibles deterioros. En el procedimiento de coloración a través de una mezcla básica, el granulado teñido se debe teñir aún en frío a continuación. Sólo entonces se puede efectuar la liberación de color definitiva mediante lodo pulverulento.

A partir de los polvos de los ejemplos 1.1 (referencia) y del ejemplo 1.2 se obtuvieron películas para paneles de instrumentos según el procedimiento de lodo pulverulento a una temperatura de 220°C. Los resultados de control mecánico y de envejecimiento a 130°C se pueden extraer de la tabla 1.

TABLA 1.1

*Película de lodo (0,8 mm) del ejemplo 1.1 (referencia)*

*Teñido mediante mezcla en la extrusora*

Almacenaje a 130°C [h]	ZF [N/mm <sup>2</sup> ]	Dif. ZF respecto a Oh [%]	RD [%]	Dif. RD respecto a Oh [%]
0	9	-	980	-
336	12	33	650	-34
672	10	11	450	-54
1008	8	-11	300	-69
1344	7	-22	260	-73
1680	5	-44	160	-84
2016	6	-33	140	-86
2352	5	-44	100	-90
2688	4	-56	80	-92
3024	4	-56	90	-91

## ES 2 263 725 T5

TABLA 1.2

*Película de lodo (0,8 mm) del ejemplo 1.2*

*Teñido en procedimiento de fluidizado por pulverizado*

Almacenaje a 130°C [h]	ZF [N/mm <sup>2</sup> ]	Dif. ZF respecto a Oh [%]	RD [%]	Dif. RD respecto a Oh [%]
0	8	-	280	-
336	9	+13	330	+18
672	9	+13	300	+7
1008	9	+13	290	+4
1344	8	0	240	-14
1680	7	-13	190	-32
2016	5	-25	150	-46
2352	5	-38	130	-54
2688	5	-38	100	-64
3024	5	-38	110	-61

ZF = resistencia a la tracción según DIN 53504-S2  
RD = alargamiento de rotura según DIN 53504-S2

Sorprendentemente se descubrió que el alargamiento de rotura en el caso del ejemplo 1.2, es decir, en el caso de una coloración a través del procedimiento de fluidizado por pulverizado, era claramente más reducido en comparación con el mismo material, que se tiñó según el procedimiento estándar, es decir, a través de extrusión.

El motivo de los alargamientos de rotura más reducidos en el caso de coloración a través del procedimiento de fluidizado por pulverizado consiste en que, en el sinterizado de este polvo, las partículas de polvo no penetran, sino que se llega sólo a una adhesión superficial de partículas de polvo aisladas. De este modo, casi en las regiones límite entre las partículas de polvo se llega a puntos de rotura teóricos, que conducen a un alargamiento de rotura claramente más reducido.

Estas circunstancias se ilustran mediante los registros de microscopía óptica en las figuras 2 y 3.

La figura 2 muestra una microscopía óptica de una película de lodo en sección transversal, obtenida según ejemplo 1.1 (comparación).

La figura 3 muestra una microscopía óptica de una película de lodo en sección transversal, obtenida según ejemplo 1.2.

Se puede identificar claramente que, en el caso del ejemplo 1.1 (figura 2), la película de lodo está completamente teñida, mientras que en el caso del ejemplo 1.2 (figura 3) las partículas de polvo aisladas son claramente visibles, y están teñidas sólo en las interfases. Sin embargo, en el caso de consideración de superficies graneadas no se pueden observar diferencias visuales entre ambas películas de lodo.

Esto es ventajoso ya que un alargamiento de rotura reducido conduce a un desgarro seguro y más sencillo del airbag invisible. También de este modo se muestra que el desecho relativo en un envejecimiento a 130°C precipita claramente menos en el horno, como se puede extraer de la tabla 1. El desecho relativo porcentual tras un determinado tiempo se valora por la industria automovilística frecuentemente más que el nivel mecánico absoluto tras un determinado tiempo de almacenaje.

### Ejemplo 2

Se introdujeron 1920 g de un granulado de TPU a base de Elastollan® 1185A en el reactor de fluidizado por pulverizado según la figura 1. Mediante insuflado de gas calentado a través del fondo del reactor se mantuvo el granulado permanentemente en movimiento, es decir, se fluidizó. La temperatura de gas se determinó mediante el calor de evaporación necesario del líquido soporte, y mediante la máxima temperatura de proceso compatible de los aditivos.

## ES 2 263 725 T5

La dispersión de pigmentos se obtuvo como sigue:

en 250 g de acetona se disolvieron 100 g de Parocryl® (agente aglutinante). Los pigmentos indicados a continuación se dispersaron bajo empleo de fuerzas de cizallamiento elevadas en esta disolución.

Black Pearls® 880            6,0 g

Ketjenblack® 600 JD        1,2 g.

Esta "pasta madre" se diluyó con otros 1.000 g de acetona para el pulverizado. La cantidad total de esta dispersión de pigmentos se pulverizó en el reactor de fluidizado en 30 minutos. La temperatura de la dispersión y del gas pulverizado se sitúa en temperatura ambiente, la temperatura de producto en el reactor de fluidizado asciende a 45°C. En el recubrimiento se dotó el granulado de un revestimiento pigmentario uniforme.

El granulado se puede elaborar extraordinariamente y sin manchas en moldeo por inyección o extrusión.

### Ejemplo 3

Se introdujeron 2.000 g de un polvo de TPU-A a base de HDI/hexanodiol-butanodiol-adipato MW=2000/hexanodiol de dureza 89A, y un índice característico de 980, en el reactor de fluidizado por pulverizado según la figura 1. Mediante insuflado de gas calentado a través del fondo fluidizado se mantuvo el polvo permanentemente en movimiento, es decir, se fluidizó.

La distribución de grano y el peso aparente de polvo era como en el ejemplo 1.

En este ejemplo se añadió adicionalmente un reticulante a la dispersión colorante del ejemplo 1, que se convirtió en la cantidad de empleo del ejemplo 3.

TABLA 2

Ejemplo	Alimentación de dispersión del ejemplo 1 [g]	Tipo de reticulante	Adición de reticulante [g]	Ensayo 1 en la superficie graneada recubierta, o bien estabilidad al rallado [nota]	Ensayo 2 en la superficie graneada recubierta, o bien estabilidad al rozamiento [nota]
2.0	660	-	-	3	3
2.1	660	trimetilolpropano	2,2		2
2.2	660	trimetilolpropano	4	1	1
2.3	660	Basonat HB 100	2	1	1
2.4	660	Basonat HI 100	2	1	1
2.5	660	hidroxietilmeta-crilato	2	1	1

Basonat HB100:

biuret-HDI:

funcionalidad: aproximadamente 3,7

Basonat HI 100:

isocianurato-HDI:

funcionalidad: aproximadamente 3,7.

En el caso de los ejemplos 2.3 y 2.4, en los que se empleó Basonat HB100 y Basonat HI100, se debía procurar trabajar estrictamente en medio anhidro, ya que, en caso contrario, se llegaría a una reacción de poliadición. La introducción de las disoluciones se efectuó del mismo modo que en el ejemplo 1. A continuación se aglomeró el polvo en un mecanismo de laboratorio (placa galvanoplástica de tamaño aproximadamente DIN A4 con superficie graneada).

## ES 2 263 725 T5

La valoración de superficies se efectuó mediante dos ensayos:

### Ensayo 1

5 *Descripción de ensayo para la valoración de la resistencia al rallado*

**Instalación de ensayo:** aparato percursor de péndulo Zwick.  
tipo 5102,100/00  
10 corte de martillo percutor 4 julios.

15 Una varilla normalizada (área de sección transversal 6 x 4 mm) de Elastollan 1185A10 se fijó al corte de martillo percutor de modo que la varilla normalizada, con su área de sección transversal, pasaba sobre la película de TPU aglomerada graneada, fijada en toda su superficie con una banda adhesiva doble, en la liberación del corte de martillo percutor. Mediante un paso único de la varilla normalizada sobre la superficie se dejaron marcas más o menos intensas en la superficie, que se valoraron en la norma VW PV3906. La velocidad y el impulso con la que la varilla normalizada toca la superficie se predeterminó exactamente mediante el corte de martillo de 4 julios, y la altura de desvío predeterminada.

### 20 Ensayo 2

*Descripción de ensayo para la valoración de la resistencia al rozamiento*

25 **carga por presión de rozamiento:** 30 N  
**vía de rozamiento (una embolada ida y vuelta):**  
**velocidad de rozamiento** 260 mm  
30 **(una embolada ida y vuelta)** 15 seg.

**número de emboladas (ida y vuelta):** 10  
**tejido normalizado:** tejido abrasivo de algodón según DIN  
35 EN ISO 12947-1  
1996-02

**superficie de apoyo:** 227 mm<sup>2</sup>  
40 **material de superficie de apoyo:** elastómero 50 Shore A  
**valoración de la superficie:** en ajuste a la norma VW PV3906.

45 El tejido abrasivo de algodón se tensó bajo la superficie de apoyo, y se llevó a cabo el control con 10 emboladas bajo las condiciones descritas anteriormente. La valoración de la superficie se efectuó en ajuste a la norma VW PV3906.

*Criterios de valoración según la norma VW PV3906*

Nota 1: sin modificaciones visibles; por ejemplo sin rastros de fricción,  
50 Nota 2: modificaciones reducidas, por ejemplo rastros de rozamiento ligeramente identificables.  
Nota 3: claras modificaciones; por ejemplo modificación de color; lesión superficial,  
55 Nota 4: fuerte modificación: por ejemplo aparición del material base.

60 La valoración de los ejemplos se puede extraer de la tabla 2. Se mostró que, mediante la introducción cuidadosa de agente reticulante, mediante el procedimiento de fluidizado por pulverizado y el subsiguiente reticulado inducido por vía térmica durante el proceso de lodo se pudo conseguir una clara mejora de las propiedades superficiales frente a acciones mecánicas.

65 Si se añade este agente de reticulado directamente ya en la obtención de TPU, o a través de una mezcla básica, ya en esta incorporación se induciría el reticulado mediante la introducción de temperatura, de modo que se perdería la propiedad de elaborabilidad termoplástica, y el material sería inútil para el procedimiento de lodo pulverulento.

## ES 2 263 725 T5

### Ejemplo 4

5 Se introdujeron 1920 g de un granulado de TPU a base de Elastollan® 1185A en el reactor de fluidizado por pulverizado según la figura 1. Mediante insuflado de gas calentado a través del fondo del reactor se mantuvo el granulado permanentemente en movimiento, es decir, se fluidizó. La temperatura de gas se determinó mediante el calor de evaporación necesario del líquido soporte, y mediante la máxima temperatura de proceso compatible de los aditivos.

10 La dispersión de pigmentos se obtuvo como sigue:

en 200 g de acetona se disolvieron 40 g de Parocryl® (agente aglutinante), y a continuación se incorporaron bajo agitación cuidadosa 61,5 g de copos de aluminio (Stapa Hydrolux® 2153, forma de suministro como pasta al 65%).

15 Esta "pasta madre" se diluyó con otros 200 g de acetona para el pulverizado. La cantidad total de esta dispersión de pigmentos se pulverizó en el reactor de fluidizado en 60 minutos. La temperatura de la dispersión y del gas pulverizado se sitúa en temperatura ambiente, la temperatura de producto en el reactor de fluidizado asciende a 43°C. En el recubrimiento se dotó el granulado de un revestimiento pigmentario uniforme.

20 El rendimiento ascendía a 1980 g.

Un cuerpo de ensayo obtenido con este material de partida según el procedimiento de lodo mostraba una coloración de plata muy clara, uniforme. Este procedimiento ofrece posibilidades colorísticas no realizables hasta la fecha.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## ES 2 263 725 T5

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la aplicación de materiales funcionales sobre poliuretano termoplástico, que comprende los siguientes pasos:
- a) introducción de poliuretano termoplástico en forma de partículas en un dispositivo de mezclado,
  - b) agitación del poliuretano termoplástico en forma de partículas en el dispositivo de mezclado, y entre tanto
  - 10 c) introducción de materiales funcionales o de una mezcla que contiene materiales funcionales en forma pulverizada en el dispositivo de mezclado.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, en el caso del dispositivo de mezcla, se trata de un reactor de fluidizado por pulverizado.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el poliuretano termoplástico en forma de partículas se mantiene en movimiento mediante fluidizado por medio de una corriente gaseosa.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los materiales funcionales se disuelven o dispersan en un disolvente o en una mezcla de disolventes, y se pulverizan en el dispositivo de mezclado.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los materiales funcionales comprenden pigmentos, cargas, colorantes, agentes auxiliares de nucleación, agentes de reticulado, agentes deslizantes, agentes auxiliares de elaboración, estabilizadores, agentes ignífugos, agentes propulsores, o mezclas de los mismos.
6. Empleo de una mezcla de partículas que comprende partículas constituidas por
- i) un núcleo con un diámetro medio de  $10\ \mu\text{m}$  a  $10\ \text{mm}$ , que contiene poliuretano termoplástico, y
  - 30 ii) una envoltura, preferentemente con un grosor medio de  $0,1$  a  $500\ \mu\text{m}$ , que contiene materiales funcionales.
7. Empleo según la reivindicación 6, **caracterizada** porque el núcleo presenta un diámetro medio de  $10\ \mu\text{m}$  a  $700\ \mu\text{m}$ .
- 35 8. Procedimiento para la obtención de un cuerpo moldeado, en especial una lámina graneada, que comprende los pasos
- a) introducción de una mezcla de partículas que comprende partículas, constituida por
  - 40 i) un núcleo con un diámetro medio de  $10\ \mu\text{m}$  a  $10\ \text{mm}$ , que contiene poliuretano termoplástico, y
  - ii) una envoltura, preferentemente con un grosor medio de  $0,1$  a  $500\ \mu\text{m}$ , que contiene materiales funcionales, en un molde
  - 45 b) sinterizado de la mezcla de partículas en el molde.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el núcleo presenta un diámetro medio de  $10\ \mu\text{m}$  a  $700\ \mu\text{m}$ .
- 50 10. Cuerpos moldeados obtenibles mediante un procedimiento según la reivindicación 8 o 9.
- 55 11. Empleo del cuerpo moldeado según la reivindicación 10, para la obtención de superficies de paneles de instrumentos.
- 60
- 65

FIG.1

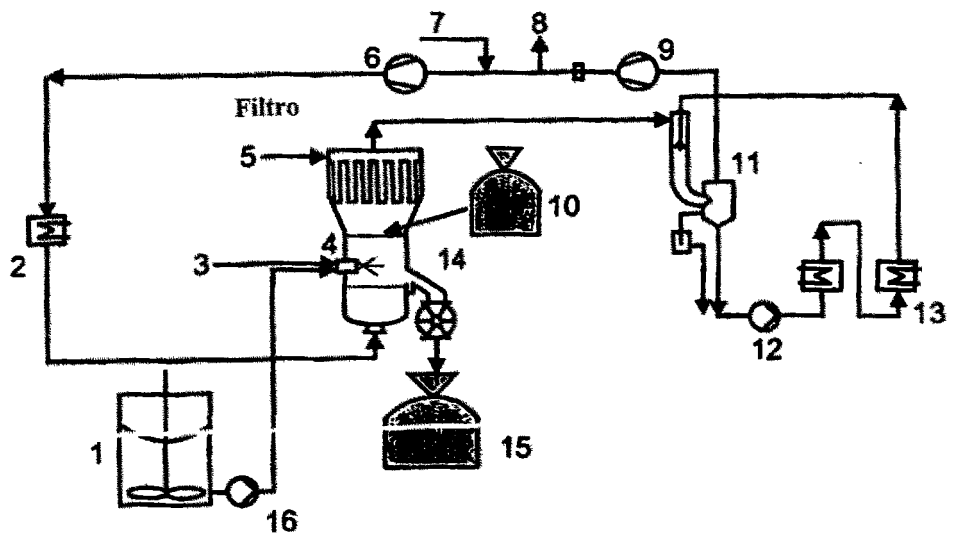
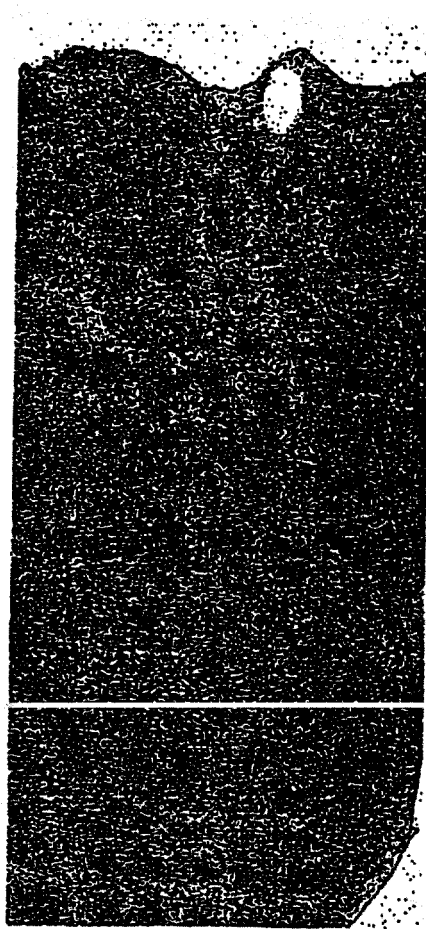


FIG.2



**FIG.3**

