

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 171**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2015** **PCT/EP2015/060598**
87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015** **WO15121505**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2015** **E 15723485 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024** **EP 3143063**

54 Título: **Preparaciones con poliuretano y termoplástico y bajo índice de base**

30 Prioridad:

13.05.2014 EP 14168133

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
19.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HENZE, OLIVER STEFFEN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 988 171 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).

DESCRIPCION

Preparaciones con poliuretano y termoplástico y bajo índice de base

Objeto de la invención

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

Estado de la técnica

- 10 Los poliuretanos termoplásticos con materiales de carga, preferiblemente agentes ignífugos, que contienen un grupo fenoxi y/o los derivados correspondientes, son conocidos. De este modo, por ejemplo el documento EP 0 617 079 B1 describe poliuretanos termoplásticos que se autoextinguen así como procedimientos para su fabricación. Son objeto del documento WO 03/099 896 poliuretanos termoplásticos con bajo desarrollo de gases de humo. El documento WO 2009/103765 A1 describe poliuretanos termoplásticos, que contienen un fenilfosfato como agente ignífugo y que se distinguen por propiedades mecánicas ventajosas como unas altas elongación de desgarre y resistencia a la tensión, así como por un comportamiento mejorado frente al fuego.
- 15 Una multiplicidad de los materiales de carga usados en los poliuretanos termoplásticos (TPU), en particular agentes ignífugos, en particular aquellos que contienen un grupo fenoxi y/o los derivados correspondientes, desarrollan muy elevado contenido de fenol o derivados de fenol. El fenol y sus derivados, en particular el fenol en el poliuretano termoplástico, conducen a desagradable contaminación por olor, son muy tóxicos y refuerzan la hidrólisis en particular de poliésteres, que están presentes en el TPU, preferiblemente en el TPU protegido
- 20 contra la llama, o que entran en contacto directo con el TPU protegido contra la llama.

Objeto-solución-aproximación

- 25 El objetivo de la presente invención consistió con ello en suministrar preparaciones que contienen poliuretano termoplástico (TPU) con buena propiedad de protección contra la llama, buena propiedad mecánica, en particular baja abrasión, elevada resistencia a la tensión, elevada elongación de desgarre, elevada resistencia a la propagación de desgarre, suficiente flexibilidad en frío, y al respecto una buena resistencia a los microbios, baja contaminación por olor, baja toxicidad y buena resistencia a la hidrólisis, en donde la resistencia a la hidrólisis debería ser dada en particular con poliésteres que están presentes en el TPU o que entran en contacto con el TPU.

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

Descripción detallada de la invención

- 35 De manera sorprendente se determinó que las preparaciones que contienen materiales de carga, que contienen al menos un grupo fenoxi o al menos un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente al menos un grupo fenoxi, preferiblemente un agente ignífugo con grupo fenoxi y/o contiene poliuretano termoplástico que fue fabricado con materiales de carga de contienen al menos un grupo fenoxi o al menos un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente al menos un grupo fenoxi, preferiblemente un agente ignífugo con grupo fenoxi, satisfacen de manera ventajosa estos objetivos cuando el índice de base, el índice de ácido, o el índice de base y el índice
- 40 de ácido de la preparación o del poliuretano termoplástico y de los materiales de carga, no superan un valor determinado definido a continuación.

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

Los derivados preferidos del grupo fenoxi son los grupos isopropilfenilo, cresilo o xilenol o los radicales correspondientes.

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

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

B) como otro material de carga o como otros materiales de carga (e) aditivos y/o sustancias auxiliares, es decir, por lo menos un aditivo y/o sustancia auxiliar,

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

5 y/o adicionalmente al poliuretano termoplástico está presente en la preparación, en donde al menos un material de carga contiene un grupo fenoxi y/o un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente un grupo fenoxi, y el grupo fenoxi se presenta unido a un material de carga mediante un enlace éster, que es parte de un fosfato y/o de un fosfonato orgánico, y como otra sustancia auxiliar y/o aditivo está presente (e) cianurato de melamina,

10 y el índice de base de la preparación o, en otra forma de realización, el índice de base de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los materiales de carga es menor que 2, preferiblemente menor que 1, más preferiblemente menor que 0,5, más preferiblemente menor que 0,3, todavía más preferiblemente menor que 0,2 y de modo muy particular preferiblemente es menor que 0,15, en donde el contenido de fenol de la preparación o la suma de los contenidos de fenol del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los otros materiales de carga, es menor que 100 ppm en peso.

15 El índice de base de la preparación del poliuretano termoplástico y de los otros materiales de carga presentes en la preparación, es determinado de acuerdo con los ejemplos 2 y 4.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de esta preparación y de sus formas preferidas de realización, en donde los materiales de carga son procesados a temperaturas entre 160 °C y 250 °C hasta dar la preparación. Otros objetos de la invención son una parte de extrusión, sinterización de polvo
20 y/o moldeo por inyección, que es fabricada a partir de la preparación de la invención y el uso de esta parte para aplicaciones en las cuales la parte contiene poliéster y/o está en contacto directo con un poliéster.

Las ventajas de la preparación de acuerdo con la invención y de los procedimientos correspondientes de fabricación radican en que la preparación, en comparación con materiales convencionales, exhibe disminución en el contenido de fenol y/o en el contenido derivados de fenol, con el cual está asociada una menor
25 contaminación por olor, que juega un papel en particular en espacios interiores, de modo muy particular para automotores. Además, con la disminución en el contenido de fenol y/o disminución en el contenido derivados de fenol, preferiblemente una disminución en el contenido de fenol, también está asociada una disminución en la toxicidad. Además, las preparaciones de acuerdo con la invención que contienen poliuretano termoplástico tienen una mejor resistencia a la hidrólisis, lo cual en particular también en preparaciones que contienen
30 poliéster y/o preparaciones que están en contacto con poliésteres, las dota de una ventaja no despreciable. De manera sorprendente, estas ventajas son fuertemente sobresalientes en las formas preferidas de realización, en donde para muy buena propiedad de protección contra la llama con materiales comunes, existen simultáneamente propiedades mecánicas comparables.

Las propiedades de protección contra la llama son determinadas por la prueba UL 94V (ISBN 0-7629-0082-2, UL 94, Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, quinta
35 edición, octubre 29 de 1996, 20 mm Vertical Burning Test; V-0, V-1, o V-2. Es decisiva de modo particular para la valoración de la propiedad de protección contra la llama, la calificación determinada en la prueba vertical UL 94V. Se prefieren aquellas preparaciones, en las cuales el resultado en la prueba UL 94 V es al menos V2, más preferiblemente V0, preferiblemente para espesores de 3,2 mm, preferiblemente de 1,5 mm, de modo muy
40 particular preferiblemente para un espesor de 0,75 mm.

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

Los componentes isocianato (a), compuestos (b) reactivos frente a isocianato, preferiblemente polioliol, así como agente (c) de alargamiento de cadena son abordados individualmente o en conjunto también como
50 componentes constituyentes.

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

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

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

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

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

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

Contrario a ello, los promedios aritméticos de peso molecular indicados en este paso son determinados de acuerdo con el ejemplo 16.

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

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

Como compuestos (b) reactivos frente a isocianato se prefieren aquellos con un peso molecular (M_n) entre 500 g/mol y 8×10^3 g/mol, preferiblemente entre $0,6 \times 10^3$ g/mol y 5×10^3 g/mol, en particular entre $0,8 \times 10^3$ g/mol y 3×10^3 g/mol. Más preferiblemente se trata de policarbonatos, poliesteres o polieteres, que también son consolidados bajo el término "polioles", más preferiblemente son policarbonatos y polieteres, de modo

particular preferiblemente son polieteroles, más preferiblemente aquellos a base de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, de modo muy particular se prefiere politetrahidrofurano (PTHF).

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

En una forma preferida de realización, como compuesto (b) reactivo frente a isocianato se usa por lo menos un policarbonatodiol, preferiblemente un policarbonatodiol alifático. Los policarbonatodiolos más preferidos son policarbonatodiolos, que se basan en alcanodiolos. Los policarbonatodiolos particularmente adecuados son policarbonatodiolos estrictamente difuncionales para OH, preferiblemente policarbonatodiolos alifáticos estrictamente difuncionales para OH. Los policarbonatodiolos adecuados se basan preferiblemente en butanodiol, pentanodiol o hexanodiol, en particular 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metilpentano-(1,5)-diol o mezclas de ellos, de modo particular se prefieren 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de ellos. Preferiblemente se usan policarbonatodiolos a base de butanodiol y hexanodiol, policarbonatodiolos a base de pentanodiol y hexanodiol, policarbonatodiolos a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos policarbonatodiolos.

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

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

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

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

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

Aparte de los catalizadores (d), como materiales de carga durante la fabricación del TPU termoplástico, pueden añadirse también aditivos y/o sustancias auxiliares (e) comunes, a los componentes (a) a (c) constituyentes. Por ejemplo se mencionan sustancias con actividad superficial, materiales de relleno, agentes ignífugos, agentes de formación de núcleo, lubricantes y ayudas para el desmolde, colorantes y pigmentos, dado el caso estabilizantes, preferiblemente contra la hidrólisis, la luz, el calor, la oxidación o la coloración, materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, preferiblemente también polímeros, preferiblemente poliolefinas, poliésteres, poliamida, polioximetileno, poliestireno y/o copolímeros de estireno, agentes de refuerzo y/o plastificantes.

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

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

- 5 Como sustancias que absorben UV es adecuado de modo particular el grupo de los benzotriazoles. Son ejemplos de los benzotriazoles adecuados de modo particular, Tinuvin® 213, Tinuvin® 234, Tinuvin® 571, así como Tinuvin® 384 y el Eversorb® 82. Usualmente, las sustancias que absorben UV son dosificadas en cantidades de 0,01 % en peso, a 5 % en peso, referidas a la masa total de TPU, preferiblemente 0,1 % en peso - 2,0 % en peso, en particular 0,2 % en peso - 0,5 % en peso.
- 10 Frecuentemente, para garantizar una buena estabilidad del TPU de acuerdo con la invención contra la influencia dañina de rayos UV, no es suficiente todavía una estabilización contra UV descrita anteriormente, a base de un antioxidante y una sustancia que absorbe UV. En este caso puede añadirse al TPU de acuerdo con la invención, adicionalmente al antioxidante y la sustancia que absorbe UV, todavía un Estabilizante contra la Luz de Amina Impedida (HALS). La actividad de los compuestos HALS se basa en su capacidad para formar
- 15 radicales nitroxilo, que intervienen en el mecanismo de la oxidación de los polímeros. Los HALS son válidos como estabilizantes altamente eficientes contra UV para la mayoría de los polímeros.

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

- 20 Se toman como Estabilizantes contra la Luz de Amina Impedida preferiblemente los Estabilizantes contra la Luz de Amina Impedida en los cuales el promedio aritmético de peso molecular es mayor que $0,5 \times 10^3$ g/mol. Además, el peso molecular de los compuestos HALS preferidos no debería ser mayor que 10×10^3 g/mol, de modo particular preferiblemente no debería ser mayor que $5,0 \times 10^3$ g/mol.

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

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

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

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

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

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

- Más preferiblemente, en un primer paso en la mezcla de reacción reaccionan sólo los componentes (a), (b), dado el caso, (c) en formas preferidas de realización en presencia de por lo menos un catalizador (d), hasta dar un TPU. Al respecto, más preferiblemente se añade a la mezcla de reacción un agente antioxidante, preferiblemente un agente antioxidante fenólico, como se citó anteriormente. La preferencia adicional es como la descrita anteriormente.
- 55

En procedimientos preferidos, en un primer paso se llevan mutuamente a reacción todos los materiales de carga requeridos para la fabricación del TPU, y en un segundo paso se añaden mezclando los otros materiales de carga de la preparación.

- 5 El poliuretano obtenido mediante el procedimiento descrito es enfriado y granulado, es decir, la preparación se presenta preferiblemente como granulado, que es la base para las partes de extrusión, sinterización en polvo o moldeo por inyección fabricadas a partir de él.

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

- 15 La preparación 1 reivindicada es una preparación que contiene A) poliuretano termoplástico que, como se describió anteriormente, es fabricado al menos a partir de los siguientes materiales de carga: (a) isocianato, (b) una sustancia reactiva con isocianato, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular entre 500 g/mol a 100×10^3 g/mol, que preferiblemente es un poliol, así como en una forma preferida de realización (c) agente de alargamiento de cadena, y/o catalizador (d) y B) como otros materiales de carga, así como (e) aditivos y/o sustancias auxiliares que contienen cianurato de melamina, que bien sea son añadidos durante la fabricación al poliuretano termoplástico y con ello están presentes en el poliuretano termoplástico y/o están presentes en la preparación adicionalmente al poliuretano termoplástico, en donde está presente al menos un material de carga y al menos uno de los materiales de carga contiene un grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente un grupo fenoxi, y el grupo fenoxi está presente mediante un enlace éster unido a un material de carga, que es parte de un fosfato y/o un fosfonato orgánico, y el contenido de fenol en la preparación o la suma de los contenidos de fenol del poliuretano termoplástico presente en la preparación y en todos los otros aditivos, es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso.

- 30 La preparación 3 4 más preferida contiene todos los rasgos de una de las preparaciones 1 a 2 o de sus formas de realización más preferidas, y la suma de los contenidos de fenol de todos los materiales de carga del TPU fabricado como se describió anteriormente y de los otros materiales de carga de la preparación, es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso.

Así mismo, se prefieren las siguientes preparaciones: preparación 4a, que contiene todos los rasgos de la preparación 1 y de la preparación 3 o de una de sus formas preferidas de realización o preparación 4b, que contiene todos los rasgos de la preparación 2 y preparación 3 o de una de sus formas preferidas de realización.

- 35 Las preparaciones 1 a 4 y sus formas preferidas de realización, entre ellas se cuentan también las preparaciones 4a y 4b, contienen un grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi, preferiblemente un grupo fenoxi, que se presenta unido mediante un enlace éster a uno de los materiales de carga, en donde el enlace éster es parte de un fosfato y/o de un fosfonato orgánico.

- 40 Más preferida es una preparación 7 que tiene todos los rasgos de las preparaciones 1 a 4 en donde el enlace éster, que es parte de un fosfato y/o un fosfonato orgánico, está presente en un aditivo y/o sustancia auxiliar (e) de la preparación, el cual es más preferiblemente un agente ignífugo.

- 45 Se prefiere más una preparación 8 que tiene todos los rasgos de una de las preparaciones 7 o de una de sus formas preferidas de realización, en donde el agente ignífugo es elegido de entre el grupo de: trifenilfosfato isopropilado (ITP), mono-, bis- y tris(isopropilfenil)fosfato de diferentes grados de isopropilación, trifenilfosfato (TPP), tricresilfosfato (TKP), resorcinol-bis(difenilfosfato) (RDP), bisfenol-A-bis(difenilfosfato) (BDP), difenilcresilfosfato (DPK), difenil-2-etilhexilfosfato (DPO), y/o xilenolresorcinol (RDXP), de modo particular se prefiere resorcinol-bis-(difenil fosfato) (RDP)

La preparación reivindicada contiene adicionalmente cianurato de melamina como aditivo (e).

- 50 Una preparación 10 preferida de modo particular contiene como poliuretano termoplástico el producto de reacción de los materiales de carga isocianato 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciclohexilmetano-diisocianato (MDI), de modo particular preferiblemente 4,4'-diciclohexilmetano-diisocianato (4,4'-MDI), con el poliol politetrahidrofurano con un promedio aritmético de peso molecular de $1,0 \times 10^3$ g/mol, el agente de alargamiento de cadena 1,4-butanodiol, así como además 10 % en peso a 40 % en peso, 20 % en peso a 35 % en peso, preferiblemente 22 % en peso a 28 % en peso de cianurato de melamina y de 5 % en peso a 20 % en peso, preferiblemente 5 % en peso a 10 % en peso, más preferiblemente 7 a 8 % en peso de resorcinol-bis-(difenil) fosfato (RDP), en donde el índice de base de la preparación o de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los materiales de carga presentes es menor que 2, preferiblemente menor que 1 y de modo particular preferiblemente menor que 0,5, más preferiblemente el índice de ácido de la

preparación o de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los materiales de carga presentes de la preparación, es menor que 20, preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5, y de modo particular preferiblemente menor que 2,5, más preferiblemente el contenido de fenol de la preparación o la suma de los contenidos de fenol del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los otros materiales de carga, es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso.

En una preparación 11 más preferida, que tiene todos los rasgos de la preparación 10, además la relación en peso del peso neto de politetrahydrofurano con un promedio aritmético de peso molecular de $1,0 \times 10^3$ g/mol a 1,4 butanodiol está en el intervalo de 10:1 a 10:1,5.

La preparación 12 más preferida contiene todos los rasgos de las preparaciones 9, 10 u 11 o de sus formas preferidas de realización, en donde el cianurato de melamina contiene un exceso de melamina menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, más preferiblemente menor que 0,25 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,1 % en peso referido a la cantidad total de cianurato de melamina usado, y el exceso de ácido cianúrico es menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, más preferiblemente menor que 0,3 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,15 % en peso, referido a la cantidad total de cianurato de melamina usado.

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

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

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

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

Una preparación 19 más preferida contiene todos los rasgos de una de las preparaciones 1 a 18 o de una de las formas de realización preferidas en cada caso, y se caracteriza adicionalmente porque el contenido total de agua de todos los materiales de carga es menor que 0,1 % en peso, preferiblemente menor que 0,05 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,02 % en peso. El contenido de agua debería ser tan bajo ya en los materiales de carga, para impedir productos secundarios indeseados, ruptura de la cadena, hidrólisis o también malas propiedades mecánicas. El contenido de agua de la mezcla es determinado acuerdo con DIN EN ISO 15512, método B. Para mantener bajo el contenido de agua en las preparaciones, se seca el poliuretano termoplástico o las preparaciones fabricadas con él, preferiblemente por lo menos 20 horas a 80 °C.

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

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

Se prefiere más un procedimiento, que tiene los rasgos del procedimiento 1 en donde la suma de los contenidos de fenol de los materiales de carga usados en la preparación es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular

preferiblemente menor que 10 ppm en peso, en donde el contenido se refiere al peso total de todos los materiales de carga en la preparación.

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

Otro objeto de la invención es una parte de extrusión, sinterización en polvo y/o moldeo por inyección, que fue fabricada a partir de una de las preparaciones 1 a 20 o de una de las formas preferidas de realización en cada caso.

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

Preferiblemente estas partes de extrusión, sinterización en polvo y/o moldeo por inyección son elegidas de entre el grupo de: recubrimiento, elemento amortiguador, fuelle, lámina, fibra, artículo moldeado, piso para edificios y transporte, tela no tejida, sello, rollo, suela para zapato, manguera, cable, conector de cable, recubrimiento de cable, cojín, laminado, perfil, correa, silla de montar, espuma, mediante la formación adicional de espuma de la preparación, conexión de enchufe, cable de arrastre, módulo solar, revestimiento de automóviles, escobilla de limpiaparabrisas, modificador para materiales termoplásticos, es decir, sustancia que influye en las propiedades de otro material. Cada una de estas aplicaciones por sí misma es una forma preferida de realización, que es denominada también como aplicación. Un grupo preferido de aplicaciones es cable, conector de cable, revestimiento de cable. Las partes de extrusión, sinterización en polvo y/o moldeo por inyección son fabricadas, como lo dice el nombre, preferiblemente mediante moldeo por inyección, calandrado, sinterización en polvo o extrusión.

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

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

Ejemplos

Ejemplo 1 materiales de carga

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aproximadamente 1g, pesado exactamente de la preparación, alternativamente del TPU usado en la preparación, que contiene los materiales (a), (b) de carga usados para la fabricación del TPU, en tanto sean usados en la fabricación del TPU también los materiales de carga (c) (d), y (e) con los otros materiales de carga de la preparación es decir, otras sustancias auxiliares y/o aditivos (e), en tanto no estén presentes ya en el TPU, que son añadidos a la preparación justo después de la fabricación del TPU, son disueltos o suspendidos en la relación preestablecida por la receta, en 100,0 ml de DMF (solvente) bajo agitación durante 24 horas a 25 °C. A continuación se añaden a la solución 10,0 ml de agua así como 3 gotas de azul de bromocresol (1 % en peso en metanol) y a continuación se titula con ácido clorhídrico 0,1 N butanólico hasta el punto de cambio. De la misma manera se determina como ensayo blanco el solvente con el agua y el azul de bromocresol.

10 **Ejemplo 3) Determinación del índice de ácido**

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

Ahora se titula con potasa cáustica 0,1 N etanólica hasta el punto de cambio. De la misma manera se determina como ensayo blanco el solvente con el agua y la fenolftaleína.

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

Se determinan los consumos correspondientes. El consumo de reactivo del análisis entra en el cálculo como A, el del ensayo blanco como B.

E = peso en [g]

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

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

25 Deducción detallada de la fórmula de cálculo:

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

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

Ejemplo 5: Determinación del contenido de fenol.

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

35 **Ejemplo 6: Determinación del contenido de agua**

El contenido de agua de la mezcla fue determinado de acuerdo con DIN EN ISO 15512, procedimiento B. El agua no es un material de carga identificado de la preparación, sino que está contenido en los materiales de carga. Se pretende un valor tan bajo como sea posible en la preparación.

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

40 En las siguientes tablas se citan composiciones, en las cuales se indican el TPU 1 usado y los materiales de carga, en partes en peso (GT). Las mezclas homogéneas fueron preparadas en cada caso con un extrusor de tornillo doble del tipo ZE 40 A de la compañía Berstorff, con una longitud de parte de tratamiento de 35 D subdividida en 10 carcasas.

45 Al respecto, el proceso de extrusión fue diseñado de modo que el TPU fue fundido en primera instancia mediante elementos adecuados de amasado y mezcla y a continuación se añadieron los materiales adicionales de carga al TPU fundido.

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

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

Ejemplo 8:

Material (*es de acuerdo con la invención)	1*	2*	3*	4*
Índice de amina de la mezcla de TPU y de los materiales de carga	0,4	0,4	0,4	0,4
Índice de amina de la preparación	0,4	0,4	0,4	0,4
Contenido de agua del TPU y de la mezcla de todos los materiales de carga en % en peso	0,01	0,1	0,18	0,66
TPU 1	67,50	67,50	67,50	67,50
Cianurato de melamina 15 ED	25,00	25,00	25,00	25,00
Fyrolflex RDP	7,50	7,50	7,50	7,50
Contenido de fenol [ppm en peso] preparación seca	8	8	8	9

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

Ejemplo 9: Melamina

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

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

- 15 **Ejemplo 10: Melamina**

Material (* es de acuerdo con la invención)	10	11	12	13
Índice de amina de la mezcla de TPU y de los materiales de carga	4,67	4,67	4,67	4,67
Índice de amina de la preparación	4,67	4,67	4,67	4,67
Contenido de agua de la mezcla de TPU y de todos los materiales de carga en % en peso	0,37	0,37	0,37	0,37
TPU 1	84,00	54,00	49,00	69,00
Cianurato de melamina 15 ED	10,00	40,00	40,00	10,00
Fyrolflex RDP	5,00	5,00	10,00	20,00
Melamina	1,00	1,00	1,00	1,00
Contenido de fenol [ppm en peso] de la preparación, seca	86	113	189	240

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

Ejemplo 11: Ácido cianúrico

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

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

Ejemplo 12: Ácido cianúrico

Material (* es de acuerdo con la invención)	19*	20*	21*	22*
Índice de ácido de la mezcla de TPU y de los materiales de carga	4,27	4,27	4,27	4,27
Índice de ácido de la preparación	4,27	4,27	4,27	4,27

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

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

Ejemplo 13: Hidróxido de calcio

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

5

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

Ejemplo 14: Ácido cítrico y ácido p-toluenosulfónico

Material (* es de acuerdo con la invención)	26*	27*	28*	29*
Índice de ácido de la mezcla de TPU y de los materiales de carga	2,74	0,68	8,49	2,12
Índice de ácido de la preparación	2,74	0,68	8,49	2,12
Contenido de agua de la mezcla de TPU y de todos los materiales de carga en % en peso	0,1	0,1	0,55	0,55
TPU 1	66,80	67,55	66,80	67,55
Cianurato de melamina 15 ED	24,80	24,80	24,80	24,80

Material (* es de acuerdo con la invención)	26*	27*	28*	29*
Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40	7,40
Ácido p-tolueno sulfónico	1,00	0,25		
Ácido cítrico			1,00	0,25
Contenido de fenol [ppm en peso] de la preparación, seca	14	13	18	16

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

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

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

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

Ejemplo 16- Determinación del promedio aritmético de peso molecular

Se disuelve la muestra aproximadamente al 1% en (dimetilformamida + 0,1% de dibutilamina) y a continuación se filtra mediante un filtro PTFE de 0,45 µm. Para la medición por GPC se ajustaron los siguientes parámetros: cuatro columnas de GPC conectadas sucesivamente: 2x PSS_SDV500 300*8mm, 5µm; PSS_SDV100, 300*8mm, 5µm; PSS_SDV50 300*8mm, 5µm; temperatura de columna 35 °C; flujo 1,5 mL/min; detector de IR. Al respecto, la calibración de la base de poliol ocurre de manera correspondiente. PEG-éter con calibradores de PEG; PPG con homólogos de PPG; PTHF-éter con los homólogos de PTHF; éster de adipato con los homólogos de polibutanodioladipato. Los polioles restantes son calibrados mediante los homólogos de PMMA.

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

REIVINDICACIONES

1. Preparación que contiene:

- 5 A) poliuretano termoplástico, que es fabricado al menos a partir de los siguientes materiales de carga: (a) isocianato, (b) una sustancia reactiva con isocianato, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular entre 500 g/mol y 100×10^3 g/mol, que es preferiblemente un poliol, así como preferiblemente (c) agente de alargamiento de cadena y/o (d) catalizador,
- 10 B) como otros materiales de carga
(e) aditivos y/o sustancias auxiliares,
que bien sea son añadidos al poliuretano termoplástico durante la fabricación y con ello están presentes en el poliuretano termoplástico
y/o
están presentes en la preparación adicionalmente al poliuretano termoplástico,
en donde al menos uno de los materiales de carga contiene un grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi,
preferiblemente un grupo fenoxi y el grupo fenoxi se presenta unido mediante un enlace éster a un material de
15 carga, que es parte de un fosfato y/o de un fosfonato orgánico,
y como otras sustancias auxiliares y/o aditivos (e) contiene cianurato de melamina,
caracterizada porque
el índice de base de la preparación o el índice de base de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los materiales de carga presentes es menor que 2, preferiblemente menor que 1 y
20 de modo particular preferiblemente menor que 0,5,
en donde el contenido de fenol de la preparación o la suma de los contenidos de fenol del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los otros materiales de carga, es menor que 100 ppm en peso.
- 25 2. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizada porque el contenido total de agua de todos los materiales de carga es menor que 0,1 % en peso, referido al peso total de todos los materiales de carga en la preparación.
- 30 3. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizada porque el índice de ácido de la preparación o el índice de ácido de la mezcla del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los materiales de carga presentes en la preparación es menor que 20, preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5, y de modo particular preferiblemente menor que 2,5.
4. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el contenido de fenol de la preparación o la suma de los contenidos de fenol del poliuretano termoplástico presente en la preparación y de todos los otros materiales de carga, es menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso.
- 35 5. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el isocianato (a) es elegido de entre 1,6-hexametilen-diisocianato (HDI), una mezcla de 4,4'-,2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetan-diisocianato (H12MDI) y/o una mezcla de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetan-diisocianato (MDI).
- 40 6. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque como agente (c) de alargamiento de cadena se usan 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, o una mezcla de los agentes de alargamiento de cadena.
7. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi es componente de una sustancia auxiliar y/o aditivo (e), que es preferiblemente un agente ignífugo.
- 45 8. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el grupo fenoxi o un derivado del grupo fenoxi es un agente ignífugo elegido de entre trifenilfosfato isopropilado (ITP), mono-, bis- y tris(isopropilfenil)fosfato de diferentes grados de isopropilación, trifenilfosfato (TPP), tricresilfosfato (TKP), resorcinol-bis(difenilfosfato) (RDP), bisfenol-A-bis(difenilfosfato) (BDP), difenilcresilfosfato (DPK), difenil-2-etilhexilfosfato (DPO), y/o xilenolresorcinol (RDXP), de modo particular se prefiere resorcinol-bis-(difenil fosfato) (RDP)
- 50 9. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizada porque el cianurato de melamina contiene un exceso de melamina menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, más preferiblemente menor que 0,25 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,1 % en peso y el exceso de ácido cianúrico es menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, más preferiblemente menor que 0,3 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,15 % en peso.
- 55 10. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la sustancia reactiva con isocianato es un poliéter y/o un policarbonato, preferiblemente un poliéter.

11. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizada porque el poliéter es politetrahidrofurano (PTHF).
12. Preparación de acuerdo con la reivindicación precedente caracterizada porque el promedio aritmético de peso molecular del politetrahidrofurano (PTHF) está entre $0,5 \times 10^3$ g/mol y 5×10^3 g/mol, preferiblemente entre $0,6 \times 10^3$ g/mol y $2,2 \times 10^3$ g/mol, más preferiblemente entre $0,8 \times 10^3$ g/mol y $1,5 \times 10^3$ g/mol, y de modo particular preferiblemente $1,0 \times 10^3$ g/mol.
13. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el contenido total de agua de todos los materiales de carga es menor que 0,05 % en peso y de modo particular preferiblemente menor que 0,02 % en peso, referido al peso total de todos los materiales de carga en la preparación.
14. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la preparación contiene un poliéster como sustancia auxiliar y/o aditivo (e).
15. Material compuesto caracterizado porque el material compuesto contiene, aparte de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, todavía un poliéster.
16. Procedimiento para la fabricación de la preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los materiales de carga son procesados a temperaturas entre 160 °C y 250 °C para dar la preparación, en donde la suma de los contenidos de fenol de los materiales de carga usados es menor que 100 ppm en peso, en donde el contenido se refiere al peso total de todos los materiales de carga, y el contenido total de agua de todos los materiales de carga es menor que 0,1 % en peso, referido al peso total de todos los materiales de carga en la preparación.
17. Procedimiento para la fabricación de la preparación de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque la suma de los contenidos de fenol de los materiales de carga usados es menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso, en donde el contenido se refiere al peso total de todos los materiales de carga.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque el contenido de fenol en la preparación, inmediatamente después de la fabricación, es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menor que 50 ppm en peso, más preferiblemente menor que 20 ppm en peso y de modo particular preferiblemente menor que 10 ppm en peso, en donde el contenido de fenol se refiere al peso total de la preparación.
19. Parte de extrusión, sinterización en polvo y/o moldeo por inyección, fabricada a partir de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14.
20. Uso de una parte de acuerdo con la reivindicación precedente para aplicaciones en las cuales la parte está en contacto directo con un poliéster.