



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0612033-4 B1

(22) Data do Depósito: 14/06/2006

(45) Data de Concessão: 07/02/2017



(54) Título: POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE POLIURETANOS, PARA REAÇÃO DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS COM ISOCIANATO, E PARA MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, ARTIGO MOLDADO POR INJEÇÃO, ARTIGO EXTRUDADO, E, FILME

(51) Int.Cl.: C08K 5/00

(30) Prioridade Unionista: 16/06/2005 DE 10 2005 028 056.0

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): OLIVER STEFFEN HENZE; ROLF STEINBERGER; NORBERT POHLMANN; CHRISTIAN BECKMANN; JÖRN DUWENHORST; RÜDIGER KRECH

“POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE POLIURETANOS, PARA REAÇÃO DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS COM ISOCIANATO, E PARA MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, ARTIGO MOLDADO
5 POR INJEÇÃO, ARTIGO EXTRUDADO, E, FILME”

A invenção refere-se a um poliuretano termoplástico (i) que compreende desde 20% em peso até 70% em peso, de preferência desde 25% em peso até 70% em peso, particularmente de preferência desde 30% em peso até 60% em peso, em particular desde 35% em peso até 60% em peso, muito
10 particularmente de preferência desde 40% em peso até 60% em peso, especialmente de preferência desde 45% em peso até 55% em peso, de isocianato dissolvido no poliuretano termoplástico, baseado no peso total do poliuretano termoplástico (i) que compreende os isocianatos e também a processos para a produção destes poliuretanos termoplásticos (i) que
15 compreendem isocianato, em que é dada preferência à fusão do poliuretano termoplástico e a incorporação subsequente do isocianato na massa fundida, de preferência homogeneamente. Além disso, a invenção refere-se a processos para a produção de poliuretanos, em que a produção é realizada na presença dos poliuretanos termoplásticos da invenção (i) que compreendem
20 os isocianatos. Além disso, a invenção refere-se a processos para a reação dos poliuretanos termoplásticos com isocianato, por exemplo, em uma extrusora, em que os poliuretanos termoplásticos da invenção (i) que compreendem isocianatos são usadas como isocianato. Além disso, a invenção refere-se a processos para moldagem por injeção do poliuretano termoplástico, em que o
25 poliuretano termoplástico é moldada por injeção com o poliuretano termoplástico da invenção (i) que compreende isocianatos.

A produção de poliuretanos termoplásticos, aqui a seguir denominadas TPUs como abreviação, é geralmente conhecida.

As TPUs são materiais parcialmente cristalinos e pertencem à

classe dos elastômeros termoplásticos. Uma característica dos elastômeros de poliuretano é a estrutura segmentada das macromoléculas. Devido a diferentes densidades de energia de coesão destes segmentos, no caso ideal ocorre uma separação de fase em regiões cristalinas “duras” e amorfas “moles”. A
5 estrutura em duas fases resultante determina o perfil de propriedade das TPUs. Os poliuretanos termoplásticos são plásticos que têm uma ampla faixa de aplicações. Desse modo, são usadas TPUs, por exemplo, na indústria de automóveis, por exemplo em revestimentos de painéis de instrumentos, em filmes, em blindagem de cabos, na indústria do lazer, como áreas de
10 deposição, como elementos funcionais e de design em calçados esportivos, como componente flexível, em combinações rígidas-flexíveis e em muitas outras aplicações.

É sabido pela literatura que o perfil de propriedade de TPU pode ser melhorado por introdução da reticulação na TPU, levando ao fato de
15 a resistência ser aumentada, a resistência ao calor sendo aumentada, as deformações por tração e por compressão sendo reduzidas, a resistência aos meios de todos os tipos, a resiliência e o comportamento de deformação sendo melhorados.

Métodos de reticulação conhecidos são, entre outros,
20 reticulação com UV ou reticulação com feixe de elétrons, reticulação por meio de grupos siloxano e a formação de reticulações por adição de isocianatos ao TPU fundido. A reação de um TPU, de preferência no estado fundido, com compostos que contêm grupos isocianato também é preferida até como reticulação de pré-polímero e é geralmente conhecida por US 42 61
25 946, US 43 47 338, DE-A 41 15 508, DE-A 4 412 329, EP-A 922 719, GB 2347933, US 61 42 189, EP-A 1 158 011. Apesar deste conhecimento geral das possíveis maneiras de se conseguir a reticulação de pré-polímero, este processo não foi capaz até agora de ser implementado na prática industrial. Uma razão para isso é, entre outras, a aparelhagem complicada. Uma

misturação muito homogênea da TPU, que está geralmente na forma de Pelotas, com os compostos líquidos ou viscosos que tenham grupos isocianato conduz a dificuldades consideráveis na prática. Em segundo lugar, a reação da TPU com os compostos que têm grupos isocianato também representa uma
5 difícil tarefa química, pois a mistura do TPU fundido com diisocianatos pode levar a uma degradação do peso molecular dos poliuretanos termoplásticos, enquanto a mistura com triisocianatos e poliisocianatos pode provocar um aumento no peso molecular assim como reticulação dos poliuretanos termoplásticos na extrusora. Em ambos os casos, o
10 processamento confiável da poliuretano é tornado difícil ou é evitado. Por outro lado, é procurada obter uma reticulação muito acentuada do produto final.

Foi um objetivo da presente invenção otimizar os componentes químicos de uma maneira tal que possa ser conseguida uma confiabilidade
15 muito boa no processo, por exemplo, estabilidade no estado fundido e uma reticulação muito acentuada. Além disso, os componentes deviam poder ser usados, em particular, em moldagem por injeção e de levar a artigos que possam ser reticulados.

Estes objetivos podem ser alcançados pela realização da
20 introdução do isocianato por meio dos concentrados descritos no início, isto é, a TPU da invenção (i) que compreende isocianatos em alta concentração.

A presente invenção é distinguida da técnica anterior, em particular, pela manipulação substancialmente simplificada dos isocianatos. Embora os isocianatos líquidos precisem ser manipulados na maioria dos
25 documentos citados acima, de acordo com a presente invenção, é possível adicionar sólidos na forma de poliuretanos termoplásticos (i) que compreendem os isocianatos. A adição de um sólido é de particular importância para moldagem por injeção. Além disso, a adesão de um poliuretano termoplástico a outros polímeros termoplásticos, em particular, na

moldagem por injeção com dois componentes foi capaz de ser substancialmente melhorada pelo uso do concentrado (i), seja sozinho ou juntamente com outro poliuretano termoplástico, presumivelmente como um resultado dos grupos isocianato livres.

5 Em particular, os concentrados sólidos (i) oferecem a vantagem de que a volatilidade dos isocianatos é significativamente reduzida. Foi descoberto surpreendentemente que uma TPU que compreende 50% em peso de um pré-polímero baseado em MDI e que tem um teor de NCO de 23% e uma viscosidade de 650 mPas determinada de acordo com DIN 53018
10 era, em primeiro lugar, de escoamento livre e, em segundo lugar, não podia ser detectado MDI volátil. Além disso, os isocianatos são estáveis nas TPUs (i) da invenção, isto é, elas quase não reagem ou nem reagem de modo algum e são, portanto, contrariamente às expectativas, suficientemente estáveis durante a armazenagem.

15 Os poliuretanos termoplásticos da invenção (i) que compreendem os isocianatos podem, portanto, ser usadas e processadas como concentrados. Embora na técnica anterior a adição do isocianato à poliuretano termoplástico seja realizada imediatamente antes do processamento até o produto final e a reticulação, de acordo com a invenção é possível produzir
20 um concentrado (i) estável que possa ser processado somente em um ponto significativamente posterior no tempo juntamente com outro poliuretano termoplástico para formar o produto final. Uma distinção é feita, entretanto no presente texto entre os concentrados da invenção, isto é, o poliuretano termoplástico (i) que compreende o isocianato e os poliuretanos
25 termoplásticos “normais” que não compreendem isocianatos nas quantidades de acordo com a invenção. Os concentrados são representados por (i) no presente texto.

Nos poliuretanos termoplásticos (i) da invenção, os isocianatos estão presentes como uma solução na TPU, em particular na fase mole do

poliuretano termoplástico. Pode ser evitada a reação do isocianato com a TPU e desse modo pode ser evitada a degradação ou a reticulação da TPU, em particular, pelo fato de ser selecionada uma temperatura suficientemente baixa durante a incorporação. O peso molecular da TPU habitualmente não varia ou
5 varia somente muito pouco durante a incorporação dos isocianatos de acordo com a invenção. Por outro lado, é preferível que o poliuretano termoplástico seja fundida durante a incorporação do isocianato para ser capaz de alcançar uma concentração de isocianatos muito alta na TPU muito rapidamente. O poliuretano termoplástico (i) da invenção que compreende isocianato é, de
10 preferência, armazenada a uma temperatura abaixo de 40°C até que seja processada.

O concentrado de acordo com a invenção, isto é, a TPU (i) que compreende os isocianatos, tem a vantagem adicional de que nenhum polímero estranho é introduzido além da TPU a ser reticulada. Desse modo, a
15 TPU a ser reticulada pode ser misturada com a mesma TPU (i) que compreende os isocianatos. Misturas podem assim ser evitadas, como podem adaptações substanciais por meio de mudanças de formulação, isto é, pela adição de um polímero estranho.

As TPUs da invenção, isto é, os poliuretanos termoplásticos (i)
20 que compreendem os isocianatos, particularmente de preferência têm um teor de NCO maior do que 5%, de preferência maior do que 8%, particularmente de preferência desde 10% até 40%.

Neste caso, o teor de NCO é determinado como a soma de isocianato e alofanato. A amostra é, para esta finalidade, dissolvida em
25 dimetilformamida compreende a amina e mantida a 80°C durante 4 horas. O excesso de amina que não reagiu é retro-titulado com ácido.

Especificamente, é empregado o procedimento a seguir:

Uma amostra a ser testada para teor de isocianato é pesada. A quantidade pesada depende do teor esperado de grupos isocianato e é pesada

até uma precisão de $\pm 0,001$ g. A análise é realizada como uma determinação em duplicata.

Para cada análise, são realizadas determinações em branco sem uma amostra, porém, de outra maneira completamente idêntica.

- 5 20,00 ml de uma solução de di-n-hexilamina ($8,8 (\pm 0,01)$ g de di-n-hexilamina são completados com DMF para fornecer 2000 ml de solução), são medidos por meio de um Dosimat 665 (Metrohm Dosimat 665 com uma adaptação a uma bureta de 20 ml) em um frasco de gargalo amplo (frascos de laboratório de Schott de 250 ml com tampa de rosca feita de PP
10 (azul), DIN thread GL45). São então adicionados 100 ml de DMF por meio de um Dispensette e a amostra pesada é adicionada subsequente. O frasco de gargalo amplo é tampado firmemente e a amostra sólida ali contida é então dissolvida por meio de uma barra magnética para agitação (barra magnética para agitação, triangular, $l = 55$ mm) no frasco tampado
15 firmemente em um banho de óleo a 80° sobre um agitador magnético.

Em todos os três casos, as amostras são então resfriadas até a temperatura ambiente e podem então ser tituladas.

- Três gotas de solução de indicador (azul de bromofenol, 1% em DMF) são adicionadas às soluções resfriadas. A solução é então retro-
20 titulada com ácido clorídrico 0,1 N (preparado completando o conteúdo de uma ampola de Titrisol 0,1 mol/l de ácido clorídrico até 1 litro com 1-butanol) em 1-butanol usando um Dosimat 665 (Metrohm Dosimat 665 com uma adaptação a uma bureta de 5 ml). O ponto final é atingido quando a cor varia de verde claro para verde amarelado ou amarelo. O consumo de ácido é
25 representado por "A" no cálculo.

A média da quantidade de ácido consumido nas três determinações em branco é representado por "B" no cálculo.

Ambos os valores analíticos são calculados separadamente.

O cálculo do teor total de isocianato em% de NCO (soma dos

grupos isocianato e dos grupos alofanato, calculada como NCO):

W = peso da amostra em g ($\pm 0,001$ g)

B = consumo de ácido no teste em branco (media) em ml

A = consumo de ácido na análise em ml

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

- 5 A média da determinação em duplicata é o teor de NCO da amostra de TPU (i).

Como isocianatos no poliuretano termoplástico (i) da invenção, podem estar presentes geralmente isocianatos conhecidos, por exemplo, isocianatos alifáticos, cicloalifáticos e/ou aromáticos geralmente tendo 2 grupos isocianato. Isocianatos de funcionalidade superior, por exemplo, MDI polimérico ou isocianatos modificados, por exemplo, isocianatos que compreendem grupos biureto e têm desde 2 até 10 grupos isocianato, isocianuratos que de preferência tenham desde 2 até 8, particularmente de preferência 3, grupos isocianato e/ou pré-polímeros que tenham desde 2 até 10 grupos isocianato, isto é, isocianatos e podem ser obtidos por reação de isocianatos com compostos que são reativos em relação a isocianatos, geralmente álcoois, são também possíveis.

Exemplos de isocianatos são, desse modo, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno e/ou diisocianato de 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-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- e/ou 1,3-bis (isocianatometil) ciclo-hexano (HXDI), 1,4-diisocianato de ciclo-hexano, 2,4- e/ou 2,6-diisocianato de 1-metilciclo-hexano e/ou 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-diisocianato de diciclo-hexilmetano, 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato de naftileno (NDI), 2,4- e/ou 2,6-diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de 3,3'-dimetilbifenila, diisocianato de 1,2-difeniletano e/ou diisocianato de

fenileno.

É dada preferência à utilização de MDI, um 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano carbodiimida-modificado (MDI) e/ou um m pré-polímero baseado em 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de

5 difenilmetano (MDI), triisocianatos ou poliisocianatos, em particular biuretos ou isocianuratos dos isocianatos mencionados, em particular um isocianurato que tem um teor de NCO de desde 20% até 25% e uma viscosidade a 23°C na faixa de desde 2500 mPas e 4000 mPas e/ou misturas de diisocianatos e triisocianatos, de preferência misturas (ii) que compreendem compostos (iia)

10 que tenham pelo menos três, de preferência três, grupos isocianato e estão baseados em isocianatos alifáticos, de preferência diisocianato de hexametileno (HDI) e/ou 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), particularmente de preferência diisocianato de hexametileno (HDI) e (iib) compostos que têm dois grupos

15 isocianato e estão baseados em isocianatos aromáticos, de preferência 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), particularmente, de preferência, 4,4'-diisocianato de difenilmetano. Como (iia), é dada preferência à utilização de um isocianurato que tenha três grupos isocianato, de preferência um isocianurato baseado em HDI, isto é, um HDI trimerizado

20 em que três unidades HDI formam uma estrutura de isocianurato e três grupos isocianato livres estão presentes. Particular preferência é dada à utilização de um isocianurato que tenha um teor de NCO de desde 20% até 25%, de preferência de desde 21,5% até 22,5% e uma viscosidade a 23°C na faixa de desde 2500 mPas e 4000 mPas como (iia). Como (iib), é dada preferência à

25 utilização de 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), um MDI carbodiimida-modificado e/ou um pré-polímero baseado em MDI. Particular preferência é dada à utilização de um pré-polímero baseado em 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), alcanodiol, de preferência dipropileno glicol, que tenha um peso molecular de desde 60

g/mol até 400 g/mol e poliéter diol, de preferência polipropileno glicol éter, que tem um peso molecular de desde 500 g/mol até 4000 g/mol como (iib). Particularmente é dada preferência à utilização de um pré-polímero que tem uma viscosidade a 25°C na faixa de desde 500 mPas até 800 mPas, de preferência de desde 550 mPas até 770 mPas e um teor de NCO de desde 20% até 25%, de preferência de desde 22,4% até 23,4%, pois (iib), (iia) e (iib) são de preferência usados em uma proporção em peso de (iia):(iib) de desde 1:1 até 1:10, de preferência desde 1:3 até 1:4.

Os isocianatos particularmente preferidos são 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) carbodiimida-modificado, um pré-polímero baseado em 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'- diisocianato de difenilmetano (MDI), de preferência um pré-polímero que tenha um teor de NCO de desde 20 até 25% e uma viscosidade a 25°C de desde 500 até 1000 mPas determinada de acordo com DIN 53018, isocianatos que compreendem grupos biureto e/ou isocianurato, particularmente de preferência um isocianurato que tem um teor de NCO de desde 20% até 25% e uma viscosidade a 23°C de desde 2500 mPas e 4000 mPas determinada de acordo com DIN EN ISO 3219, em particular uma baseada em diisocianato de hexametileno (HDI).

Particular preferência é dada a 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) carbodiimida-modificado particularmente de preferência que tenha um teor de isocianato de desde 25% em peso até 33% em peso, em particular de desde 29,5% em peso, por exemplo, Lupranat® MM 103 (BASF Aktiengesellschaft), pré-polímeros baseados em óxido de etileno / óxido de propileno, de preferência que tem um peso molecular na faixa de desde 400 até 600 g/mol, em particular $M_w = 450$ g/mol, de preferência que tenha um teor de isocianato na faixa de desde 20 até 28% em peso, em particular 23% em peso, por exemplo, Lupranat® MP 102 (BASF Aktiengesellschaft), e/ou um diisocianato de hexametileno trimerizado, de preferência que tenha um

teor de isocianato na faixa de desde 20 até 28% em peso, em particular 23% em peso, por exemplo, Basonat® HI 100 (BASF Aktiengesellschaft).

Para produzir o poliuretano termoplástico (i) que compreende os isocianatos, é possível usar poliuretanos termoplásticos geralmente conhecidas, por exemplo, umas baseadas em substâncias de partida alifáticas ou aromáticas. Os poliuretanos termoplásticos nas quais são introduzidos os isocianatos e que representam subseqüentemente os poliuretanos termoplásticos da invenção (i) que compreendem os isocianatos podem ter uma dureza geralmente conhecida. No entanto, é dada preferência, em particular, a poliuretanos termoplásticos que tenham uma dureza Shore de desde 80 A até 60 D, particularmente de preferência de desde 85 A até 95 A, em particular de desde 90 A até 95 A, como material de partida para a produção dos concentrados (i). Os poliuretanos termoplásticos nas faixas de dureza preferidas para a produção dos poliuretanos termoplásticos da invenção (i) que compreendem os isocianatos são otimizadas em relação a dois aspectos: primeiro, o isocianato é dissolvido predominantemente na fase mole de modo que a TPU devia ser tão mole quanto possível para dissolver uma grande quantidade de isocianato na TPU. Em segundo lugar, a TPU devia ser suficientemente de escoamento livre depois da incorporação. Isto deve ser conseguido pela TPU que é suficientemente dura para a fase dura para ser capaz de cristalizar suficientemente rapidamente depois da incorporação do isocianato.

O poliuretano termoplástico (i) que compreende o isocianatos está de preferência na forma de pelotas, de preferência pelotas que tenham um diâmetro médio da partícula preferido de desde 0,05 mm até 10 mm, de preferência de desde 1 mm até 5 mm.

A produção do poliuretano termoplástico (i) da invenção que compreende isocianato pode ser realizada por fusão do poliuretano termoplástico e subseqüentemente incorporando o isocianato na massa

fundida de poliuretano termoplástico, de preferência homogeneamente. A massa fundida de poliuretano termoplástico resultante (i) devia de preferência ter uma temperatura na faixa de desde 120°C até 160°C. Particular preferência é dada à fusão do poliuretano termoplástico a uma temperatura de
5 desde 170°C até 280°C, de preferência de desde 170 até 240°C e subsequentemente misturando o isocianato a uma temperatura de desde 20 até 80°C nesta massa fundida de modo que a mistura resultante tenha uma temperatura menor do que 160°C, de preferência na faixa de desde 120°C até 160°C. Tal processamento a uma temperatura alvo menor do que 160°C
10 oferece a vantagem de que a degradação do poliuretano termoplástico causada pela adição de diisocianatos ou a reticulação do poliuretano termoplástico em consequência da introdução de triisocianatos ou de poliisocianatos pode ser evitada a esta temperatura.

O isocianato pode, de preferência, ser incorporado à
15 poliuretano termoplástico por meio de uma extrusora, de preferência por meio de uma extrusora de parafuso duplo.

O produto que pode ser obtido da extrusora, isto é, o poliuretano termoplástico (i) que compreende o isocianato, pode, de preferência, ser resfriado em um banho de água imediatamente depois de sair
20 da matriz da extrusora e o filamento obtido pode subsequentemente ser pelotizado, por exemplo, por meio de métodos geralmente conhecidos.

Como uma alternativa, o produto que pode ser obtido da extrusora, isto é, a massa fundida de TPU (i) que compreende o isocianato, pode de preferência ser extrudada através de uma matriz com orifício múltiplo
25 diretamente da extrusora para um banho de água e subsequentemente cortado por meio de uma lâmina giratória (pelotização debaixo d'água). Neste caso, a massa fundida de TPU (i) é, de preferência, extrudada na água, de preferência, através de uma matriz com orifício múltiplo e cortada por meio de uma lâmina giratória, de preferência, na água.

Como indicado no início, a invenção também fornece processos para a produção de poliuretanos, por exemplo, poliuretanos reticuladas ou termoplásticas, compactas ou celulares, rígidas, semi- rígidas ou flexíveis que podem, se apropriado, compreender grupos uréia e/ou isocianurato, com a produção sendo realizada na presença dos poliuretanos termoplásticos (i) da invenção. Neste caso, os poliuretanos termoplásticos (i) que compreendem os isocianatos são usadas como concentrado de isocianato, eficazmente como o único componente isocianato adicional, se apropriado, além de outros isocianatos costumeiros. A produção de poliuretanos, por exemplo, reticuladas ou termoplásticas, compactas ou celulares, rígidas, semi-rígidas ou flexíveis que podem, se apropriado, compreender grupos uréia e/ou isocianurato é geralmente conhecida e tem sido amplamente descrita. Os processos para a produção de poliuretanos são habitualmente realizados por reação de (a) isocianatos com (b) compostos que sejam reativos em relação a isocianatos, de preferência por reação de (a) isocianatos com (b) compostos que tenham átomos de hidrogênio que sejam reativos em relação a grupos isocianato, de preferência, na presença de catalisadores (d), (f) agentes de insuflação físicos e/ou químicos e, se apropriado, (e) aditivos e são geralmente conhecidos. O processo da invenção é distinguido destes processos conhecidos, como indicado, pelos poliuretanos termoplásticos da invenção (i) que compreendem os isocianatos que são usados como o isocianato (a).

Como descrito no início, a invenção também fornece, em particular, processos para a reação de poliuretanos termoplásticos com isocianato, com o poliuretano termoplástico (i) da invenção que compreendem isocianatos que são usados como o isocianato. Neste processo, são assim usadas duos poliuretanos termoplásticos diferentes: primeiro, o poliuretano termoplástico que está habitualmente na forma pelotizada ou fundida e precisa ser reticulada pela adição de isocianatos e, em segundo lugar, o poliuretano

termoplástico (i) da invenção que compreende os isocianatos, isto é, o concentrado de isocianato, que é adicionado à TPU para ser reticulado.

Como um resultado do excesso de grupos isocianato produzidos pela adição do poliuretano termoplástico (i) que compreende os isocianatos à poliuretano termoplástico, estes grupos isocianato formam reticulações na forma, por exemplo, de estruturas de uretano, alofanato, uretdiona e/ou isocianurato e possivelmente ligações de uréia e de biureto durante e/ou depois da mistura da TPU com o poliuretano termoplástico (i) no estado gelado ou de preferência quente, particularmente de preferência fundido, dos componentes, levando a propriedades aperfeiçoadas dos produtos de poliadição do poliisocianato. A formação de reticulações pode, se apropriado, ser promovida pela adição de catalisadores que são geralmente conhecidas para esta finalidade, por exemplo, acetatos e/ou formiatos de metal alcalino. Além disso, também ocorre a reticulação por grupos isocianato-reativos livres, grupos hidroxila de grupos amino primários ou secundários, em particular grupos hidroxila, do polímero TPU linear. Estes grupos reativos podem estar presentes originalmente nos grânulos de TPU, porém eles também são formados na massa fundida de TPU na extrusora, por exemplo, por dissociação térmica do filamento de polímero sob condições de processamento ou durante a armazenagem ou o aquecimento do material rico em isocianato.

É dada preferência à utilização de desde 1 até 70 partes em peso, de preferência desde 5 até 60 partes em peso, particularmente de preferência desde 10 até 50 partes em peso, de poliuretano termoplástico (i) que compreende isocianatos por 100 partes em peso de poliuretano termoplástico. A adição de até mesmo pequenas proporções do concentrado pode ser útil para compensar as flutuações na composição de bateladas de TPU pela adição de pequenas quantidades de isocianato.

O concentrado (i) é, de preferência, adicionado à poliuretano

termoplástico pela introdução, de preferência, de poliuretano termoplástico
pelotizada, isto é, o poliuretano termoplástico em que os grupos isocianato
precisam ser introduzidos por meio do concentrado (i), juntamente com, de
preferência, o poliuretano termoplástico (i) pelotizada, isto é, o concentrado
5 que compreende o isocianato, em uma extrusora e fusão e misturação das
mesmas, de preferência no estado fundido.

Como uma alternativa, também é possível introduzir o
poliuretano termoplástico na extrusora, fundi-la e subsequente adicionar
o concentrado (i), de preferência como pelotas, à massa fundida.

10 O poliuretano termoplástico pelotizada pode ser introduzida
juntamente com o poliuretano termoplástico (i) na extrusora, de preferência
por meio de um auxiliar de alimentação. A extrusora de preferência tem um
parafuso barreira.

O uso preferido de um auxiliar de alimentação na extrusora ou
15 na aparelhagem de moldagem por injeção através do qual a TPU e o
poliuretano termoplástico (i) que compreende os isocianatos são alimentados
à extrusora torna possível introduzir as pelotas de TPU sólido rapidamente e
confiavelmente na extrusora ou na aparelhagem de moldagem por injeção,
seja juntamente com ou separadamente, de preferência juntamente com, o
20 poliuretano termoplástico (i) que compreende os isocianatos. O poliuretano
termoplástico (i) é, particularmente, de preferência, introduzida juntamente
com os poliuretanos termoplásticos através do auxiliar de alimentação na
extrusora ou na aparelhagem de moldagem por injeção, isto é, o mesmo
auxiliar de alimentação é usado para a TPU e o poliuretano termoplástico (i).

25 A extrusora pode ser geralmente uma extrusora conhecida,
como é geralmente conhecida, por exemplo, para a extrusão de TPU, por
exemplo, uma extrusora de parafuso único ou, de preferência, de parafuso
duplo, particularmente, de preferência, uma extrusora de parafuso único com
auxiliar de alimentação, em particular auxiliar de alimentação com ranhuras.

Estas configurações particularmente preferidas levam a misturação e reação particularmente eficazes e econômicas de TPU com os isocianatos contidos no poliuretano termoplástico (i).

Os auxiliares de alimentação para as extrusoras são geralmente conhecidos dos peritos na técnica de extrusão e têm sido amplamente descritos. O auxiliar de alimentação é, de preferência, uma zona de alimentação com ranhuras. Auxiliares de alimentação com ranhuras, extrusoras com barril com ranhuras ou extrusoras que têm uma zona de alimentação com ranhuras são geralmente conhecidos dos peritos na técnica de tecnologia de extrusoras e têm sido amplamente descritos, por exemplo, em “Der Extruder im Extrusionsprozeß - Grundlage für Qualität und Wirtschaftlichkeit”, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3, páginas 13 a 27. Uma característica da zona de alimentação com ranhuras é a presença de ranhuras longitudinais na parede do barril que são habitualmente essencialmente paralelas na extensão longitudinal do parafuso na zona de alimentação da extrusora e habitualmente se afunilam conicamente na direção do transporte até o final da zona de alimentação.

As ranhuras, de preferência, têm uma profundidade que está na faixa de desde 10% até 90% do diâmetro médio da partícula da TPU, isto é, a profundidade das ranhuras é significativamente menor do que o diâmetro médio da partícula da TPU pelotizada. As ranhuras particularmente de preferência têm uma profundidade de desde 1 mm até 8 mm, de preferência desde 2 mm até 5 mm. A zona de alimentação com ranhuras de preferência tem um comprimento na faixa de desde 2 vezes até 4 vezes o diâmetro do parafuso. A zona de alimentação com ranhuras de preferência tem desde 4 até 32 ranhuras, particularmente de preferência desde 4 até 16 ranhuras, que de preferência estão paralelas ou helicoidais, de preferência paralelas, em relação ao eixo longitudinal da extrusora.

Como parafusos, é possível usar geralmente parafusos

conhecidos, por exemplo, 3- ou 5-zonas de parafusos. Vantagens especiais são obtidas no presente processo quando for usada uma extrusora que tem um parafuso barreira. Os parafusos barreira são geralmente conhecidos em extrusão, por exemplo, em “Der Extruder im Extrusionsprozeß - Grundlage für
5 Qualität und Wirtschaftlichkeit“, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989, ISBN 3-18-234141-3, páginas 107 até 125, páginas 139 até 143.

A temperatura da massa fundida na extrusora ou na aparelhagem de moldagem por injeção, de preferência na extrusora, é habitualmente de desde 150°C até 240°C, de preferência de desde 180°C até
10 230°C.

O tempo de residência da TPU na extrusora é, de preferência, de desde 120 segundos até 600 segundos.

Além disso, a presente invenção fornece processos para moldagem por injeção de poliuretano termoplástico, em que o poliuretano termoplástico à qual precisa ser adicionado o isocianato por meio do
15 concentrado (i) e que habitualmente precisa ser reticulada por meio destes grupos isocianato depois da moldagem por injeção é moldada por injeção juntamente com o poliuretano termoplástico (i) da invenção que compreende isocianatos. O concentrado da invenção, isto é, o poliuretano termoplástico (i)
20 que compreende o isocianato, tem a vantagem especial de medição dos sólidos para a moldagem por injeção. Os concentrados sólidos (i) permitem que os isocianatos líquidos sejam fornecidos com eles mesmos. Não obstante, um alto teor de grupos isocianato livres pode ser introduzido no corpo moldado por injeção por meio do concentrado (i). Este teor de grupos
25 isocianato livre pode ser subsequente utilizado como desejado para reticulação.

Além disso, particular preferência é dada aos processos para moldagem por injeção do poliuretano termoplástico, em que o poliuretano termoplástico é moldada por injeção como um componente na moldagem por

injeção de dois componentes juntamente com o poliuretano termoplástico (i) que compreende os isocianatos e é, de preferência, moldada por injeção sobre um outro polímero termoplástico, de preferência, em uma maneira com aderência.

5 A moldagem por injeção de polímeros termoplásticos é geralmente conhecida e tem sido amplamente descrita, em particular para poliuretano termoplástico, também. Desse modo, o princípio de moldagem por injeção com dois componentes (2-C) é apresentado na figura 2 em Simon Amesöder e outros, *Kunststoffe* 9/2003, páginas 124 até 129.

10 A temperatura na moldagem por injeção do poliuretano termoplástico é, de preferência, de desde 140°C até 250°C, particularmente, de preferência, de desde 160°C até 230°C. As TPUs são de preferência processadas sob condições brandas. As temperaturas podem ser adaptadas dependendo da dureza. A velocidade circunferencial durante a plastificação é,
15 de preferência, menor do que ou igual a 0,2 m/s e a contra pressão é, de preferência, de desde 30 até 200 bar. A velocidade de injeção é, de preferência, baixa para manter baixo o esforço de cisalhamento. O tempo de resfriamento é, de preferência escolhido de modo a ser suficientemente longo, com a pressão de manutenção, de preferência, sendo de desde 30 até 80% da
20 pressão de injeção. Os moldes são, de preferência, aquecidos até 30°C a 70°C. A entrada é escolhida na parte mais espessa do componente. No caso de superinjeções em área ampla, pode ser usada uma cascata de ponto de injeção.

Como outros polímeros termoplásticos, de preferência polímeros termoplásticos rígidos, geralmente é possível usar outros polímeros
25 termoplásticos conhecidos, por exemplo, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, ABS, juntamente com a TPU. É dada preferência para primeiro produzir a moldagem de um polímero termoplástico rígido por meio de moldagem por injeção e subsequente moldagem por injeção do poliuretano termoplástico que compreende o concentrado (i) sobre este.

Os artigos moldados por injeção que podem ser obtidos de acordo com a invenção, em particular, os artigos que, de preferência, compreendem poliuretano aderente a um outro polímero termoplástico e podem ser obtidos por moldagem por injeção de dois componentes, têm a
5 vantagem especial de que eles podem ser reticulados por meio dos grupos isocianato livres. Além disso, em consequência de os isocianatos introduzidos pelo concentrado (i), o poliuretano termoplástico adere particularmente bem a outros polímeros termoplásticos que se sabe geralmente que são usados juntamente com o poliuretano termoplástico em moldagem por injeção de
10 dois componentes.

O produto do processo de acordo com a invenção, isto é, a TPU que compreende o poliuretano termoplástico (i) com o isocianato, pode ser processada por métodos geralmente conhecidos, por exemplo, por meio de moldagem por injeção ou extrusão, para produzir moldagens de todos os
15 tipos, cilindros, solas de sapatos, revestimentos em automóveis, mangueiras, plugues de cabos, foles, cabos de estopa, lâminas de raspadores, blindagem de cabos, gaxetas, esteiras ou elementos de umidificação, filmes ou fibras. A temperatura de processamento na produção dos filmes, de peças moldadas ou de fibras é de preferência desde 150°C até 230°C, particularmente de
20 preferência desde 180°C até 220°C. O processamento da mistura para produzir os filmes desejados, peças moldadas ou fibras é, de preferência, realizado imediatamente depois ou durante a mistura da TPU com o poliuretano termoplástico (i), pois o processamento termoplástico dos produtos de poliadição do poliisocianato para produzir filmes, peças moldadas
25 ou fibras é, de preferência realizada antes e/ou durante a formação das reticulações. Os produtos do processo provenientes de extrusão, moldagem por injeção ou fiação no estado fundido, por exemplo, as peças moldadas, filmes ou fibras, podem ser subsequenteiramente tratados a quente / armazenados a uma temperatura, por exemplo, de desde 20°C até 100°C durante um período

de habitualmente pelo menos 2 horas, de preferência desde 12 até 48 horas, para formar reticulações de alofanato, uretdiona e/ou isocianurato, possivelmente também ligações de uréia e de biuretos por hidrólise, por meio dos grupos isocianato presentes em excesso nos dos produtos de poliadição do poliisocianato. Estas reticulações conduzem a propriedades muito vantajosas dos produtos em relação ao comportamento de estabilidade térmica e de histerese depois do carregamento.

Particular preferência também é dada a processos para a produção de filmes, de preferência, transparentes, de preferência impressos, em que o poliuretano termoplástico é extrudada juntamente com o poliuretano termoplástico (i) que compreende isocianatos. A produção de filmas baseados em TPU é geralmente conhecida e foi amplamente descrita.

Particular preferência é dada a esquis que têm estes filmes de acordo com a invenção, em particular como suportes para a decoração do esqui. Estes filmes de preferência transparentes são impressos no lado de trás e subsequente colados adesivamente ao suporte do esqui. A vantagem do filme de TPU é a resistência à abrasão particularmente boa, flexibilidade a frio e grande transparência. Um esqui produzido desta maneira não precisa mais ser pós-tratado.

A vantagem especial dos filmes da invenção é particularmente evidente no caso de filmes impressos. Neste caso, podem ser usadas várias técnicas de impressão: impressão por termo sublimação, impressão em tela e impressão digital. A impressão por termo sublimação não foi possível até agora para filmes de TPU. O corante para sublimação escorre ainda mais para a matriz depois da impressão e a impressão se torna borrada muito rapidamente. A adição do concentrado de TPU (i) que compreende isocianato à TPU e assim a incorporação de grupos isocianato ao filme de TPU permite a migração da tinta de impressão no filme e assim deve ser evitada uma imagem impressa borrada. Esta vantagem, isto é, a prevenção eficaz da

migração do corante, é particularmente útil quando se usam corantes de amina.

Exemplos de possíveis aglutinantes para corante (camada de doador) são: amido, celulose, ágar, materiais porosos, PVC-PVA hidrolisado ou PVA (EP0531579B1 e US6063842). Como corantes, é possível usar, por exemplo, corantes de antraquinona, corantes, monoazo e azometina (de preferência tendo grupos amino, alcóxi, oxalila, halogênio e ciano), leuco bases tais como difenilaminas que são oxidadas a amino quinonas (leuco base = sistema geral redox). Os aglutinantes possíveis sobre papel / veículo filme são, por exemplo, ZnO, CaCO₃, álcool polivinílico, celulose, sais de metal, sulfetos de metal, TiO₂ ou SiO₂, com isto também servindo como pigmento branco para melhorar o contraste e também como carga para tornar opaco o material.

A presente invenção portanto também fornece esquis que, de preferência têm um filme transparente, impresso, de preferência por meio de corantes de amina, de preferência por meio de impressão por termo sublimação baseado em um poliuretano termoplástico que compreende isocianato, de preferência um poliuretano termoplástico (i) que compreende isocianato, em pelo menos parte de sua superfície visível.

É possível usar geralmente TPUs conhecidas como TPUs tanto para a produção da TPU (i) da invenção e para reticulação, isto é, para misturação com os poliuretanos termoplásticos da invenção (i) que compreendem isocianatos. As TPUs podem ser usadas na forma costumeira, de preferência material granulado ou pelotas, de preferência material granulado, no processo da invenção. As TPUs são geralmente conhecidas e foram descritas amplamente.

Os processos para a produção de TPU são geralmente conhecidos, por exemplo, os poliuretanos termoplásticos podem ser produzidas por reação de (a) isocianatos com (b) compostos que são reativos

em relação a isocianatos e têm um peso molecular de desde 500 até 10 000 e, se apropriado, (c) extensores de cadeia que têm um peso molecular de desde 50 até 499, se apropriado, na presença de (d) catalisadores e/ou de (e) auxiliares costumeiros.

5 Os componentes de partida e os processos para a produção das TPUs preferidas são apresentados a seguir para fins de exemplo. Os componentes (a), (b), (c) e, se apropriado, (d) e/ou (e) habitualmente usados na produção de TPUs são descritos para fins de exemplo a seguir:

a) Como isocianatos orgânicos (a), é possível usar isocianatos
 10 geralmente conhecidos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos e/ou aralifáticos, de preferência diisocianatos, por exemplo, 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato de naftileno (NDI), 2,4- e/ou 2,6-diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetilbifenila, diisocianato de 1,2-difeniletano e/ou diisocianato de
 15 fenileno, diisocianato de trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno e/ou 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-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- e/ou 1,3-
 20 bis (isocianatometil) ciclo-hexano (HXDI), 1,4-diisocianato de ciclo-hexano, 2,4- e/ou -2,6-diisocianato de 1-metilciclo-hexano e/ou 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-diisocianato de diciclo-hexilmetano, de preferência 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato de naftileno (NDI), 2,4- e/ou 2,6-diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de
 25 hexametileno e/ou IPDI, em particular 4,4'- MDI e/ou diisocianato de hexametileno.

b) Como compostos (b) que são reativos em relação a isocianatos, é possível usar compostos geralmente conhecidos que sejam reativos em relação a isocianatos, por exemplo, poliésteróis, polieteróis e/ou

polycarbonatodióis, que são habitualmente denominados coletivamente “polióis”, que têm pesos moleculares de desde 500 até 12 000 g/mol, de preferência desde 600 até 6000 g/mol, em particular desde 800 até 4000 g/mol e de preferência uma funcionalidade média de desde 1,8 até 2,3, de preferência desde 1,9 até 2,2, em particular 2.

c) Como extensores de cadeia (c), é possível usar é possível usar compostos geralmente conhecidos alifáticos, aralifáticos, aromáticos e/ou cicloalifáticos que têm um peso molecular de desde 50 até 499, de preferência compostos 2-funcionais, por exemplo, diaminas e/ou alcanodióis que tenham desde 2 até 10 átomos de carbono no radical alquilenos, em particular 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e/ou dialquilenos, triaquilenos, tetraaquilenos, pentaquilenos, hexaquilenos, heptaquilenos, octaquilenos, nonaquilenos e/ou decaquilenos glicóis que tenham desde 3 até 8 átomos de carbono, de preferência oligopropileno glicóis e/ou polipropileno glicóis correspondentes, com misturas de extensores de cadeia também sendo capazes de serem usados.

d) Catalisadores adequados que, em particular, aceleram a reação entre os grupos NCO dos diisocianatos (a) e os grupos hidroxila do componentes de formação (b) e (c) são as aminas terciárias conhecidas e costumeiras tais como trietilamina, dimetilciclo-hexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetóxi) etanol, diazabíciclo [2.2.2] octano e similares e também, em particular, compostos orgânicos de metal tais como ésteres titânicos, compostos de ferro tal como acetilacetato de ferro (III), compostos de estanho, por exemplo, diacetato de estanho, dioctoato de estanho, dilaurato de estanho ou os sais de dialquil estanho de ácidos carboxílicos alifáticos, por exemplo, diacetato de dibutil estanho, dilaurato de dibutil estanho ou similares. Os catalisadores são habitualmente usados em quantidades de desde 0,00001 até 0,1 parte em peso por 100 partes em peso de composto de poli-hidroxila (b).

e) Além de catalisadores (d), também podem ser adicionados auxiliares costumeiros (e) aos componentes da formação (a) a (c). Pode ser feita menção, por exemplo, a substâncias tensoativas, retardadores de chama, agentes de nucleação, estabilizadores de oxidação, lubrificantes e agentes de
5 liberação de molde, corantes e pigmentos, estabilizadores, por exemplo, contra hidrólise, luz, calor ou descoloração, cargas inorgânicas e/ou orgânicas, materiais de reforço e plastificantes. Como inibidores de hidrólise, é dada preferência à utilização de carbodiimidas oligoméricas e/ou poliméricas alifáticas ou aromáticas. Para estabilizar as TPUs da invenção
10 contra envelhecimento, são de preferência adicionados estabilizadores à TPU. Os estabilizadores para as finalidades da presente invenção são aditivos que protegem o polímero ou a mistura de polímero contra influências ambientais prejudiciais. Exemplos são antioxidantes primários e secundários, estabilizadores à luz de amina, absorvedores de UV, inibidores de hidrólise,
15 resfriadores rápidos e retardadores de chama. Exemplos de estabilizadores comerciais são fornecidos em *Plastics Additive Handbook*, 5ª. Edição, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001 ([1]), p. 98 - p. 136. Se a TPU da invenção for sujeita a danos térmicos por oxidação durante o uso, podem ser adicionados antioxidantes. É dada preferência à utilização de
20 antioxidante fenólicos. Exemplos de antioxidantes fenólicos são fornecidos em *Plastics Additive Handbook*, 5ª. Edição, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001, pp. 98 – 107 e pp. 116 – 121. É dada preferência aos antioxidantes fenólicos cujo peso molecular for maior do que 700 g/mol. Um exemplo de um antioxidante fenólico preferido é o tetrakis (3-(3,5-bis
25 (1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil) propionato) de pentaeritritila (Irganox® 1010). Os antioxidantes fenólicos são geralmente usados em concentrações de desde 0,1 até 5% em peso, de preferência de desde 0,1 até 2% em peso, em particular de desde 0,5 até 1,5% em peso, em cada caso baseado no peso total da TPU. As TPUs são de preferência adicionalmente estabilizadas por meio

de um absorvente de UV. Os absorventes de UV são moléculas que absorvem luz UV de alta energia e dissipam a energia. Os absorventes de UV costumeiros que são usados na indústria pertencem, por exemplo, ao grupo de ésteres cinâmicos, cianoacrilatos de difenila, formamidinas, malonatos de benzilideno, diarilbutadienos, triazinas e benzotriazóis. Exemplos de absorventes de UV comerciais podem ser encontrados em *Plastics Additive Handbook*, 5ª. Edição, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001, páginas 116 - 122. Em uma modalidade preferida, os absorventes de UV têm um peso molecular médio em número maior do que 300 g/mol, em particular maior do que 390 g/mol. Além disso, os absorventes de UV preferidos têm um peso molecular de não mais do que 5000 g/mol, particularmente de preferência não mais do que 2000 g/mol. O grupo de benzotriazóis é particularmente útil como absorvente de UV. Exemplos de benzotriazóis particularmente úteis são Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571 e Tinuvin® 384 e Eversorb®82. Os absorventes de UV são, de preferência, adicionados em quantidades de desde 0,01 até 5% em peso, baseado na massa total de TPU, particularmente de preferência de desde 0,1 até 2,0% em peso, em particular de desde 0,2 até 0,5% em peso, em cada caso baseado no peso total da TPU. Uma estabilização a UV descrita acima baseada em um antioxidante e um absorvente de UV muitas vezes não é suficiente para garantir uma boa estabilidade da TPU da invenção na presença da influência prejudicial dos raios UV. Neste caso, é adicionado um estabilizador à luz de amina impedida (HALS) de preferência ao componente (e), de preferência além do antioxidante e do absorvente de UV, à TPU da invenção. A atividade de compostos HALS está baseada em sua capacidade de formar radicais nitroxila que interferem no mecanismo de oxidação dos polímeros. Os HALSs são estabilizadores à UV altamente eficientes para a maioria dos polímeros. Os compostos HALS são geralmente conhecidos e comercialmente disponíveis. Exemplos de HALSs comercialmente disponíveis podem ser

encontrados no *Plastics Additive Handbook*, 5ª. Edição, H. Zweifel, Hanser Publishers, Munique, 2001, pp. 123 - 136. Os estabilizadores à luz de amina impedida usados são de preferência estabilizadores à luz de amina impedida em que o peso molecular médio em número é maior do que 500 g/mol. Além disso, o peso molecular dos compostos HALS preferidos deviam de preferência não ser mais do que 10 000 g/mol, particularmente de preferência não mais do que 5000 g/mol. Os estabilizadores à luz de amina impedida particularmente preferidos são sebaçato de bis (1,2,2,6,6-pentametilpiperidila) (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG) e o produto de condensação de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina e ácido succínico (Tinuvin® 622). É dada preferência muito especial ao produto de condensação de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina e ácido succínico (Tinuvin® 622) quando o teor de titânio do produto for < 150 ppm, de preferência < 50 ppm particularmente de preferência < 10 ppm. Os compostos HALS são de preferência usados em uma concentração de desde 0,01 até 5% em peso, particularmente de preferência desde 0,1 até 1% em peso, em particular desde 0,15 até 0,3% em peso, em cada caso baseado no peso total da TPU. Uma estabilização a UV particularmente preferida compreende uma mistura de um estabilizador fenólico, um benzotriazol e um composto HALS nas quantidades preferidas descritas acima.

Outros detalhes referentes aos auxiliares e aditivos mencionados acima podem ser encontrados na literatura especializada, por exemplo, *Plastics Additive Handbook*, 5ª. Edição, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001. Todos os pesos moleculares mencionados no presente texto têm as unidades [g/mol].

Para ajustar a dureza das TPUs, as razões molares dos componentes (b) e (c) de formação podem ser variados dentro de uma faixa relativamente ampla. Foi descoberto que são úteis razões molares do componente (b) para o total de extensores de cadeia (c) a serem usados de

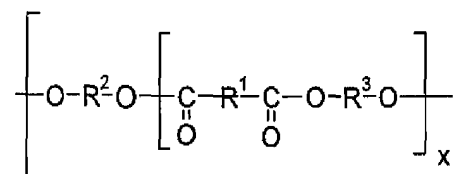
desde 10:1 até 1:10, em particular de desde 1:1 até 1:4, com a dureza das TPUs aumentando com um aumento do teor de (c).

A reação pode ser realizada a índices costumeiros, de preferência a um índice de desde 950 até 1050, particularmente de preferência a um índice na faixa de desde 970 até 1010, em particular desde 980 até 995. O índice é definido como a razão molar do total dos grupos isocianato do componente (a) usado na reação para os grupos isocianato-reativos, isto é, os hidrogênios ativos, dos componentes (b) e (c). A um índice de 1000, há um átomo de hidrogênio ativo, isto é, uma função isocianato-reativa, dos componentes (b) e (c) por grupo isocianato do componente (a). A índices acima de 1000, há mais grupos isocianato do que grupos OH presentes. A produção das TPUs pode ser realizada por métodos conhecidos seja continuamente, por exemplo, por meios de extrusoras com reação ou pelo processo em esteira por um processo de uma única etapa ou de pré-polímero ou descontinuamente pelo processo conhecido de pré-polímero. Nestes processos, os componentes (a), (b) e, se apropriado, (c), (d) e/ou (e) que são reagidos podem ser misturados um com o outro ou em sucessão ou simultaneamente, com a reação começando imediatamente. No processo em extrusora, os componentes de formação (a), (b) e, se apropriado, (c), (d) e/ou (e) são introduzidos individualmente ou como uma mistura na extrusora, reagidos, por exemplo, a temperaturas de desde 100°C até 280°C, de preferência de desde 140°C até 250°C e a TPU obtida é extrudada, resfriada e pelletizada.

Devido à adesão particularmente boa, as TPUs como descrito na WO 03/014179, são particularmente adequadas tanto para a produção dos concentrados (i) como para a misturação com o concentrado (i). A informação a seguir para os exemplos está baseada nesta TPU particularmente preferida.

Estas TPUs particularmente preferidas podem ser, de preferência, obtidas pela reação de (a) isocianatos com (b1) poliéster dióis que

tenham um ponto de fusão mais alto do que 150°C, (b2) poliéter dióis e/ou poliéster dióis em cada caso tendo um ponto de fusão menor do que 150°C e um peso molecular de desde 501 até 8000 g/mol e, se apropriado, (c) dióis que tenham um peso molecular de desde 62 g/mol até 500 g/mol. Particular
 5 preferência é dada às poliuretanos termoplásticos em que a razão molar dos dióis (c) que tem um peso molecular de desde 62 g/mol até 500 g/mol para o componente (b2) é menor do que 0,2, particularmente de preferência de desde 0,1 até 0,01. Particular preferência é dada às poliuretanos termoplásticos em que os poliéster dióis (b1), que, de preferência, têm um peso molecular de
 10 desde 1000 g/mol até 5000 g/mol, compreendem a unidade estrutural (I) a seguir:



em que R1, R2, R3 e X têm os significados a seguir:

R1:esqueleto de carbono que tem desde 2 até 15 átomos de carbono, de preferência um grupo alquilenos que tem desde 2 até 15 átomos de
 15 carbono e/ou um radical aromático divalente que tenha desde 6 até 15 átomos de carbono, particularmente de preferência desde 6 até 12 átomos de carbono,

R2:grupo alquilenos opcionalmente ramificado que tem desde 2 até 8 átomos de carbono, de preferência desde 2 até 6 átomos de carbono, particularmente de preferência desde 2 até 4 átomos de carbono, em particular
 20 -CH₂-CH₂- e/ou -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

R3:grupo alquilenos opcionalmente ramificado que tem desde 2 até 8 átomos de carbono, de preferência desde 2 até 6 átomos de carbono, particularmente de preferência desde 2 até 4 átomos de carbono, em particular
 -CH₂-CH₂- e/ou -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

25 X:um número inteiro na faixa de desde 5 até 30. O ponto de fusão preferido indicado acima e/ou o peso molecular preferido são nesta

modalidade preferida baseados na unidade estrutural (I) apresentada.

Para as finalidades do presente texto, a expressão “ponto de fusão” refere-se a um máximo do pico de fusão de uma curva de aquecimento medida com a utilização de um instrumento usando-se DSC comercial (por exemplo, DSC 7 / de Perkin-Elmer).

Os pesos moleculares apresentados no presente texto são os pesos moleculares médios em números em [g/mol].

Estes poliuretanos termoplásticos particularmente preferidas podem, de preferência, ser preparadas por reação, de preferência, de um poliéster termoplástico de alto peso molecular, de preferência parcialmente cristalino, com um diol (c) em uma primeira etapa (I) e subsequente, em uma outra reação (II), reagindo o produto da reação proveniente de (I) que compreende (b1) poliéster diol que tem um ponto de fusão maior do que 150°C e, se apropriado, (c) diol juntamente com (b2) poliéter dióis e/ou poliéster dióis em cada caso tendo um ponto de fusão menor do que 150°C e um peso molecular de desde 501 até 8000 g/mol e, se apropriado, outros (c) dióis tendo um peso molecular de desde 62 até 500 g/mol com (a) isocianato, se apropriado, na presença de (d) catalisadores e/ou (e) de auxiliares.

A razão molar dos dióis (c) que têm um peso molecular de desde 62 g/mol até 500 g/mol para o componente (b2) na reação (II) é de preferência menor do que 0,2, de preferência desde 0,1 até 0,01.

Embora as fases duras sejam tornadas disponíveis para o produto final na etapa (I) por meio do poliéster usado na etapa (I), o uso do componente (b2) na etapa (II) resulta na formação das fases moles. O ensinamento técnico preferido é que os poliésteres que têm uma estrutura de fase dura facilmente cristalizável são fundidos, de preferência em uma extrusora com reação e primeiro degradados pela reação com um diol de baixo peso molecular para formar poliésteres mais curtos que tenham grupos hidroxila terminais livres. Neste caso, a tendência original de alta cristalização

do poliéster é mantida e pode subseqüentemente ser utilizada em uma reação que ocorre rapidamente para se obter TPUs que tenham as propriedades vantajosas tais como alta resistência à tração, baixos valores de abrasão e, por causa da faixa de fusão alta e limitada, altas resistências de distorção térmica e baixas deformações por compressão. Desse modo, no processo preferido, poliésteres termoplásticos, de preferência, de alto peso molecular, parcialmente cristalinos, são degradados em um curto período de tempo de reação pela reação com dióis (c) de baixo peso molecular sob condições adequadas para fornecer poliéster dióis (b1) que se cristalizam rapidamente que, por sua vez, são então incorporados a cadeias de polímero de alto peso molecular juntamente com outros poliéster dióis e/ou poliéter dióis e diisocianatos.

Neste caso, o termoplástico poliéster usado, isto é, antes da reação (I) com o diol (c), de preferência tem um peso molecular de desde 15 000 g/mol até 40 000 g/mol e de preferência tem um ponto de fusão maior do que 160°C, particularmente, preferivelmente, de desde 170°C até 260°C.

Como material de partida, isto é, como poliéster, que é reagido na etapa (I), de preferência no estado fundido, particularmente de preferência a uma temperatura de desde 230°C até 280°C durante um período de tempo, de preferência, de desde 0,1 minutos até 4 minutos, particularmente, de preferência, de desde 0,3 minuto até 1 minuto, com o (s) diol (óis) (c), é possível usar geralmente poliésteres termoplásticos conhecidos, de preferência, de alto peso molecular, de preferência parcialmente cristalinos, por exemplo, em forma pelletizada. Os poliésteres adequados são baseados, por exemplo, em ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos, por exemplo, ácido láctico e/ou ácido tereftálico e diálcoois alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos, por exemplo, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol e/ou 1,6-hexanodiol.

Os poliésteres particularmente preferidos são: ácido poli-L-

lático e/ou tereftalato de polialquileno, por exemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, em particular o tereftalato de polibutileno.

A preparação destes ésteres partindo dos materiais de partida mencionados é geralmente conhecida dos peritos na técnica e foi descrita amplamente. Além disso, os poliésteres adequados são comercialmente disponíveis.

O poliéster termoplástico é, de preferência, fundido a uma temperatura de desde 180°C até 270°C. A reação (I) com o diol (c) é, de preferência, realizada a uma temperatura de desde 230°C até 280°C, de preferência, de desde 240°C até 280°C.

Como o diol (c) para a reação com o poliéster termoplástico na etapa (I) e, se apropriado, na etapa (II), é possível usar geralmente dióis conhecidos que tenham um peso molecular de desde 62 até 500 g/mol, por exemplo, os dióis mencionados em um ponto posterior, por exemplo, etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, de preferência 1,4-butanodiol e/ou 1,2-etanodiol.

A proporção em peso do poliéster termoplástico para o diol (c) na etapa (I) é habitualmente de desde 100:1.0 até 100:10, de preferência de desde 100:1.5 até 100:8.0.

A reação do poliéster termoplástico com o diol (c) na etapa da reação (I) é de preferência realizada na presença de catalisadores costumeiros, por exemplo, aqueles que são descritos em um ponto posterior. É dada preferência à utilização de catalisadores baseados nos metais para esta reação.

A reação na etapa (I) é de preferência realizada na presença de desde 0,1 até 2% em peso de catalisadores, baseado no peso do diol (c). A reação na presença de tais catalisadores é vantajosa para permitira que a reação seja realizada no breve período de tempo de residência disponível no reator, por exemplo, na reação na extrusora.

Os catalisadores possíveis para esta etapa da reação (I) são, por exemplo: ortotitanato de tetrabutila e/ou dioctoato de estanho (II), de preferência o dioctoato de estanho.

O poliéster diol (b1) como produto da reação de (I) de preferência tem um peso molecular de desde 1000 g/mol até 5000 g/mol. O ponto de fusão do poliéster diol como produto da reação de (I) é de preferência de desde 150°C até 260°C, em particular de desde 165°C até 245°C, isto é, o produto da reação do poliéster termoplástico com o diol (c) na etapa (I) compreende compostos que têm o ponto de fusão mencionado e são usados na etapa subsequente (II).

Na reação do poliéster termoplástico com o diol (c) na etapa (I), a cadeia de polímero do poliéster é clivada por transesterificação por meio do diol (c). O produto da reação do poliéster termoplástico portanto tem grupos terminais hidroxila livres e é de preferência processada também na etapa posterior (II) para fornecer o produto real, a saber, a TPU.

A reação do produto da reação proveniente da etapa (I) na etapa (II) é de preferência realizada pela adição de um a) isocianato (a) e (b2) poliéter dióis e/ou poliéster dióis em cada caso tendo um ponto de fusão menor do que 150°C e um peso molecular de desde 501 até 8000 g/mol e, se apropriado, outros dióis (c) que tenham um peso molecular de desde 62 até 500, (d) catalisadores e/ou (e) auxiliares para o produto da reação de (I). A reação do produto da reação com o isocianato ocorre através dos grupos terminais hidroxila formados na etapa (I). A reação na etapa (II) é de preferência realizada a uma temperatura de desde 190°C até 250°C durante um período de tempo de preferência de desde 0,5 até 5 minutos, particularmente de preferência de desde 0,5 até 2 minutos, de preferência em uma extrusora com reação, particularmente de preferência na mesma extrusora com reação em que também foi realizada a etapa (I), por exemplo, a reação da etapa (I) pode ser realizada na primeira seção do barril de uma

extrusora com reação costumeira e a reação correspondente da etapa (II) pode ser realizada em um ponto posterior, isto é, seções posteriores do barril depois da adição dos componentes (a) e (b2). Por exemplo, os primeiros 30-50% do comprimento da extrusora com reação podem ser usados para a etapa (I) e os
5 restantes 50-70% podem ser usados para a etapa (II).

A reação na etapa (II) é, de preferência, realizada com um excesso de grupos isocianato em relação aos grupos que são reativos em relação aos isocianatos. A razão de grupos isocianato para grupos hidroxila na reação (II) é de preferência desde 1:1 até 1.2:1, particularmente de preferência
10 desde 1,02:1 até 1.2:1.

As reações (I) e (II) são de preferência realizadas em uma extrusora com reação geralmente conhecida. Tais extrusoras com reação são descritas, por exemplo, na brochura da companhia Werner & Pfleiderer ou na DE-A 2 302 564.

15 O processo preferido é de preferência realizado pela introdução (com medição) de pelo menos um poliéster termoplástico, por exemplo, tereftalato de polibutileno, na primeira seção do barril de uma extrusora com reação e fusão do mesmo a temperaturas, de preferência, de desde 180°C até 270°C, de preferência de desde 240°C até 270°C,
20 adicionando-se um diol (c), por exemplo, o butanodiol e, de preferência, um catalisador de transesterificação em uma seção subsequente do barril, degradando o poliéster pela reação com o diol (c) a temperaturas de desde 240°C até 280°C para formar oligômeros de poliéster que tenham grupos terminais hidroxila e pesos moleculares de desde 1000 até 5000 g/mol, adição
25 do isocianato (a) e (b2) compostos que são reativos com os isocianatos e que têm um peso molecular de desde 501 até 8000 g/mol e, se apropriado, (c) dióis que têm um peso molecular de desde 62 até 500, (d) catalisadores e/ou (e) auxiliares em uma seção subsequente do barril e subsequentemente realização da formação dos poliuretanos termoplásticos preferidas a

temperaturas de desde 190°C até 250°C.

Na etapa (II), é dada preferência à alimentação de no dióis (c) que tenham um peso molecular de desde 62 até 500 além dos dióis (c) presentes no produto da reação proveniente de (I).

- 5 A extrusora com reação de preferência tem blocos de amassar neutros e/ou de transporte para trás e elementos de transporte para trás, de preferência elementos de misturação com parafuso, discos com dentes e/ou elementos de misturação com dentes em combinação com elementos de transporte para trás, na região em que o poliéster termoplástico é fundido e
10 também na região em que o poliéster termoplástico é reagido com o diol.

Depois da extrusora com reação, a massa fundida transparente é habitualmente transportada por meio de uma bomba de engrenagem para pelletização de baixo d'água e pelletizada.

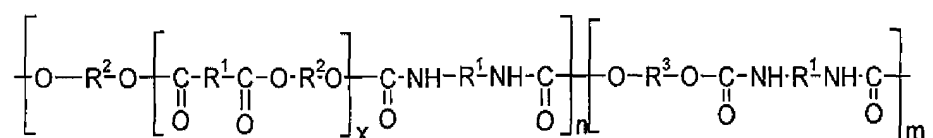
- Os poliuretanos termoplásticos particularmente preferidas
15 fornecem massas fundidas em fase única, opticamente transparentes, que se solidificam rapidamente e, devido à fase de poliéster duro parcial cristalina, formam peças moldadas ligeiramente opacas a brancas opacas. O comportamento de solidificação rápida é uma vantagem importante comparada às formulações conhecidas e aos processos de produção para
20 poliuretanos termoplásticos. O comportamento de solidificação rápida é tão acentuado que até mesmo produtos que tenham durezas de desde 50 até 60 Shore A podem ser processados por moldagem por injeção com tempos de ciclo menores do que 35 segundos. Na extrusão, também, por exemplo, na produção de filme insuflado, não ocorrem problemas típicos de TPUs, por
25 exemplo, a congutinação ou o bloqueio dos filmes ou de bolhas de filme.

A proporção de poliéster termoplástico no produto final, isto é, no poliuretano termoplástico, é, de preferência desde 5 até 75% em peso. Os poliuretanos termoplásticos preferidas são particularmente, de preferência, produtos da reação de uma mistura que compreendem desde 10 até 70% em

peso do produto da reação de (I), desde 10 até 80% em peso de (b2) e desde 10 até 20% em peso de (a), com as percentagens em peso estando baseadas no peso total da mistura que compreende (a), (b2), (d), (e) e o produto da reação de (I).

- 5 Os poliuretanos termoplásticos preferidas, de preferência, têm um a dureza de desde Shore 45 A até Shore 78 D, particularmente de preferência desde 50 A até 75 D.

Os poliuretanos termoplásticos preferidas, de preferência, compreendem a unidade estrutural (II) a seguir:



- 10 em que R1, R2, R3 e X têm os seguintes significados:

R1: esqueleto de carbono que tem desde 2 até 15 átomos de carbono, de preferência um grupo alquilenos que tenha desde 2 até 15 átomos de carbono e/ou um radical aromático que tem desde 6 até 15 átomos de carbono,

- 15 R2: grupo alquilenos opcionalmente ramificado que tem desde 2 até 8 átomos de carbono, de preferência desde 2 até 6 átomos de carbono, particularmente de preferência desde 2 até 4 átomos de carbono, em particular -CH₂-CH₂- e/ou -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

- R3: um radical que é formado pelo uso de poliéter dióis e/ou
20 de poliéster dióis em cada caso tendo pesos moleculares de desde 501 g/mol até 8000 g/mol como (b2) ou por uso de alcanodiolis que tenham desde 2 até 12 átomos de carbono para a reação com os diisocianatos,

X: um número inteiro na faixa de desde 5 até 30,

n, m: um número inteiro cada um na faixa de desde 5 até 20,

- 25 O radical R1 é definido pelo isocianato usado, o radical R2 é definido pelo produto da reação do poliéster termoplástico com o diol (c) em (I) e o radical R3 é definido pelos componentes (b2) de partida e, se

apropriado, (c) na produção da TPU.

Exemplos

Nos exemplos descritos aqui a seguir, foram usados os isocianatos e os poliuretanos termoplásticos (TPUs) a seguir:

5 Isocianatos:

Lupranat® MM 103: 4,4'-Diisocianato dedifenilmetano carbodiimida-modificado (MDI);

Teor de NCO: 29,5% em peso

Lupranat® MP 102: Pré-polímero baseado em MDI, dipropileno glicol

10 e um poliéter diol baseado em óxido de etileno /
óxido de propileno que tem um peso molecular de 450;

Teor de NCO: 23,0% em peso

Basonat® H 100: Diisocianato de hexametileno trimerizado;

Teor de NCO: 22,0% em peso

15 Poliuretanos termoplásticos (TPUs):

Elastollan® C 78 A,: Poliéster poliuretanos baseadas em MDI, 1,4-

C 80 A, C 85 A butanodiol como o extensor de cadeia e poliéster
diol (copoliéster de butanodiol-hexanodiol-ácido
adípico) que tem um peso molecular de 2000,

20 Elastollan® 1195 A, Poliéter poliuretanos baseadas em MDI, 1,4-
1154 D, 1174 D: butanodiol como o extensor de cadeia e
politetrametileno glicol que tem um peso
molecular de 1000.

Elastollan® C85 A Poliéster poliuretano modificada em fase dura à

25 15 HPM: base de MDI, 1,4-butanodiol, poliéster diol como
no caso de graus Elastollan® C e um segmento de
tereftalato de polibutileno como a fase dura.

Exemplo 1

Foram usadas poliuretanos (i) de acordo com a reivindicação

1, uma extrusora de parafuso duplo modelo ZE 40 A de Berstorff que tem um comprimento da seção do processo de 35 D dividido em 10 barris. O arranjo do elemento parafuso tinha dois blocos de amassar de transporte para trás como unidade de fusão para as pelotas de TPU no barril 2. O barril 3 compreendia um dispositivo para a adição de isocianatos líquidos a uma massa fundida de TPU. Os barris 3, 6 e 7 tinham elementos de mistura na forma de blocos de disco serrados além de elementos de transporte convencionais.

As temperaturas do barril foram inicialmente todas ajustadas até 210°C e 15,0 kg/hora de pelotas de Elastollan® C 85 A foram alimentados continuamente por medição gravimétrica no barril 1. 5,0 kg/h de Lupranat® MM 103 foram então introduzidos continuamente em uma massa fundida de TPU por meio de uma bomba de engrenagem e medição gravimétrica para o barril 3 e misturados intensivamente nos barris subsequentes. Depois da adição de Lupranat® MM 103, todas as outras temperaturas do barril desde o barril 4 em diante foram reduzidas até 150°C. Depois que os fios opticamente transparentes de massa fundida que saem da câmara da matriz da extrusora tinham atingido temperaturas de 150 – 160°C, eles foram resfriados em um banho aquoso, liberados de água aderente em uma aparelhagem de extração e pelotizados da maneira habitual. Isto resultou em grânulos duros, não pegajosos que cristalizaram facilmente e podiam ser usados sem pós-secagem (concentrado N° 1).

Exemplo 2:

Usando-se o mesmo sistema de extrusora e o mesmo modo de operação, 12,0 kg/hora de Elastollan C 85 A foram misturados com 8,0 kg/h de uma mistura líquida de isocianato de 80% de Lupranat® MP 102 e 20% de Basonat® H 100 e pelotizados. (Concentrado N° 2)

Tabela 1:

Concentrado	Composição	Teor de NCO (% em peso)	
		Teórico	Encontrado
No. 1	EC 85 A+ 25% de Lupranat® MM 103	7,5	7,0
No. 2	EC 85 A+ 32% de Lupranat® MP 102 + 8% de Basonat® M 100	9,1	8,7

O teor de NCO reduzido determinado por análise pode ser explicado pela água que permanece no material pelletizado em uma quantidade de 0,05 - 0,15% em peso que leva a uma redução no teor de NCO por reação com grupos NCO.

Exemplo 3:

Para produzir os poliuretanos termoplásticos da invenção (i) de acordo com a reivindicação 1, foi usada uma extrusora de parafuso duplo modelo ZSK 58 de Werner & Pfleiderer que tem um comprimento da seção do processo de 48 D dividido em 12 barris. A massa fundida foi descarregada da extrusora por meio de uma bomba de engrenagem aquecida e a pelletização foi efetuada por meio de uma aparelhagem de pelletização debaixo d'água convencional (UWP). O arranjo do elemento do parafuso correspondia ao arranjo descrito no exemplo 1.

Todas as temperaturas do barril foram ajustadas inicialmente a 210°C e 75,0 kg/hora de Elastollan® C 85 A foram introduzidas, com medição gravimétrica, continuamente no barril 1, fundidos, descarregados da extrusora por meio da bomba de engrenagem que tinha sido similarmente aquecida até 210°C e pelletizada na UWP para determinar o peso molecular do material EC 85 A extrudado.

75,0 kg de Lupranat® MP 102 foram então continuamente adicionados gravimetricamente a uma massa fundida de TPU no barril 5, misturados e descarregados sem redução da temperatura. Devido à viscosidade da massa fundida extraordinariamente baixa, não foi possível a pelletização debaixo d'água. No entanto, foi retirada uma amostra para

determinar a redução do peso molecular (concentrado N°. 3).

As temperaturas do barril depois do barril 5 e a temperatura da bomba de engrenagem foram reduzidas subseqüentemente até 140°C. Depois que a massa fundida opticamente transparente que está sendo descarregada tivesse similarmente alcançado temperaturas de 140 – 145°C, foi possível a pelotização debaixo d'água sem problemas. As pelotas obtidas foram liberadas da água que adere à superfície em uma centrífuga e coletadas sem secagem adicional (concentrado N°. 4).

Tabela 2:

Concentrado	Composição	Teor de NCO (% em peso)		Peso molecular Mn em dälton
		teórico	encontrado	
	EC 85 A extrudado à temperatura no estado fundido de 210°C	-	0,10	34900
N°. 3	EC 85 A+ 50% de Lupranat® MP 102 extrudado à temperatura no estado fundido de 210°C	11,5	10,8	15000
N°. 4	EC 85 A+ 50% de Lupranat® MP 102 extrudado à temperatura no estado fundido de 140°C	11,5	9,9	33100

Os pesos moleculares Mn foram determinados de uma maneira costumeira por meio de cromatografia de permeação em gel usando-se dimetilformamida como solvente / eluente e calibração de massa usando metacrilato de polimetila de distribuição limitada.

Exemplo 4:

Pelotas de Elastollan® C 80 A 10 foram misturadas com Pelotas de

Concentrado N°. 1 e de concentrado N°. 4 e estas misturas de Pelotas foram processadas de uma maneira costumeira por moldagem por injeção para produzir placas para teste, as placas para teste foram tratadas a quente a 100°C durante 20 horas e foram determinadas as propriedades mecânicas.

Para testar a estabilidade durante a armazenagem de tais concentrados ricos em isocianato, foi realizada uma tentativa de mistura que pode ser comparada usando Elastollan® C 80 A 10 depois da

armazenagem de concentrado N°. 4 durante quatro meses.

Os resultados são descritos na tabela 3.

Tabela 3:

			Concentrado N°. 1					Concentrado N°. 4				Concentrado N°. 4 depois da armazenagem durante quatro meses			
Proporção na mistura (% em peso)			0	4	5	6	8	4	5	6	8	4	5	6	8
Propriedade	Unidade	Método Teste													
Dureza	Shore	DIN 53 505	83 A	84 A	84 A	84 A	84 A	82A	83 A	83 A	84 A	83 A	84 A	84 A	85 A
Densidade	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1	1.181	1.182	1.184	1.185	1.186	1.184	1.184	1.184	1.186	1.184	1.184	1.184	1.186
Resistência à tração	MPa	DIN 53 504	47	48	50	52	51	50	51	56	51	48	49	51	48
Alongamento na ruptura	%	DIN 53 504	620	560	550	530	540	520	520	540	500	540	510	500	490
Abrasão	mm ³	DIN 53 516	32	30	31	32	30	28	30	32	30	30	32	29	33
Deformação por compressão															
72 horas / 23°C	%	DIN ISO 815	19	17	18	19	19	17	16	16	20	20	17	18	18
24 horas / 70°C			31	29	26	27	25	26	21	21	20	26	26	26	24
24 h/100°C			55	50	47	39	39	44	40	38	37	48	45	43	41
Vicat A 120	°C	DIN EN ISO 306	110	125	130	134	136	129	130	132	136	125	126	127	133

As variações nas propriedades mecânicas que resultam da adição dos concentrados de isocianato são uma redução no alongamento na ruptura, uma diminuição nos valores de deformação por compressão em particular a 100°C e um aumento na resistência à distorção pelo calor, medida pelo valor VICAT A 120.

Estes efeitos são baseados na reticulação do Elastollan® C 85 A 10 que resulta da adição de isocianato.

Além disso, a comparação dos efeitos do concentrado N°. 4 e do concentrado N°. 4 depois da armazenagem durante 4 meses demonstrou que os poliuretanos termoplásticos (i) da invenção irão se manter sem perda de eficiência quando armazenadas corretamente.

Exemplo 5:

Pelotas de Elastollan® C 85 A 15 HPM foram misturadas com o concentrado N°. 4, processadas e testadas da mesma maneira como descrito no exemplo 4.

Tabela 4:

Proporção (% em peso)			Concentrado N°. 4				
			0	4	5	6	8
Propriedade	Unidade	Método Teste					
Dureza	Shore	DIN 53 505	84 A	86 A	86 A	87 A	87 A
Densidade	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1	1.194	1.196	1.196	1.198	1.198
Resistência à tração	MPa	DIN 53 504	35	41	43	43	45
Alongamento na ruptura	%	DIN 53 504	750	730	680	640	600
Abrasão	mm ³	DIN 53 516	40	35	33	30	34
Deformação por compressão	%	DIN ISO 815					
72 horas/23°C			15	17	18	16	18
24 horas /70°C			25	28	26	27	23
24 horas /100°C			50	42	45	43	46
Vicat A 120	°C	DIN EN ISO 306	120	134	136	138	142

Os resultados demonstram que o modo de ação das poliuretanos (i) da invenção por adição à TPU modificada com fase dura são comparáveis aos efeitos quando se usa TPU que tem uma estrutura

correspondente aos graus Elastollan® C.

Exemplo 6:

O Concentrado N°. 4 obtido como descrito no exemplo 3 foi alimentado como uma mistura para pelota com Elastollan® 1195 A e Elastollan® 1154 D em uma extrusora que tem uma zona de alimentação com ranhura, comprimento da seção do processo de 32 D e um parafuso na parte de mistura com barreira, fundido, misturado e extrudado como um tubo. Foram obtidos extrudados tendo uma superfície lisa.

Para determinar o grau de reticulação, Elastollan® 1195 A e 1154 D foram extrudados da mesma maneira sem adição de concentrado N°. 4. Aproximadamente 4 g dos extrudados foram agitados em 50 ml de dimetilformamida durante 14 horas e as proporções da material solúvel foram subsequentemente determinadas.

Tabela 5:

Concentrado N°. 4 Proporção na mistura (% em peso)	Grau Elastollan®	Proporção de material solúvel (% em peso)
0	1195 A	100%
8	1195 A	60%
0	1154 D	100%
8	1154 D	55%

Exemplo 7:

Elastollan® 1174 D foi processado de uma maneira costumeira por moldagem por injeção para produzir placas. Estas placas foram então impressas usando-se um filme colorido para termotransferência (que compreende amina) durante 2 minutos a 180°C e resfriadas de novo. As placas preparadas desta maneira foram subsequentemente armazenadas a 80°C durante 3 dias. A difusão do corante de aproximadamente 800 µm foi determinada nas seções transversais destas placas por meio de microscopia óptica. A imagem impressa ficou borrada depois da armazenagem a quente.

Exemplo 8:

Elastollan® 1174 D com adição de 5% de concentrado N°. 4

obtido como descrito no exemplo 3 foi processado similarmente como uma mistura para pelota por moldagem por injeção para produzir placas, impressas usando-se um filme colorido para termotransferência e armazenadas a 80°C durante 3 dias da mesma maneira como descrito no exemplo 7.

- 5 A difusão do corante de aproximadamente 300 µm foi determinada nas seções transversais destas placas por meio de microscopia óptica. A imagem impressa ficou nítida e não escorreu mesmo depois da armazenagem a quente.

Exemplo 9:

- 10 Ultramid® B3, a saber, uma poliamida 6 da BASF, foi moldada em uma máquina para moldagem por injeção de dois componentes para produzir uma placa que tem as dimensões de 4 × 65 × 130 mm Elastollan® C 78 A 10 como componente mole foi subsequentelemente injetado sobre esta placa dura de Ultramid® B3 de modo que as duas placas
15 de igual tamanho foram associadas uma à outra sobre a área da seção transversal de 4 × 130 mm. As barras para teste S1 de acordo com DIN 53 504 foram moídas destas placas de modo que a interface estava precisamente no meio da barra S1.

- A resistência à tração, isto é, a resistência à adesão entre
20 Ultramid® B3 e Elastollan® C 78 A 10, foi então testada de acordo com DIN 53 504.

 O mesmo procedimento também foi realizado para mesclas de pelota de Elastollan® C 78 A 10 e concentrado N°. 4 como componente mole para injeção sobre Ultramid® B3.

Tabela 6:

Componente mole	Resistência à adesão (MPa)	
	não tratada a quente	tratada a quente a 100°C/20 h
C 78 A 10 sem aditivo	7,5	10,0
C 78 A 10+ 1% de concentrado N°. 4	8,0	10,8
C 78 A 10+ 2% de concentrado N°. 4	8,5	11,5
C 78 A 10+ 3% de concentrado N°. 4	9,2	13,5
C 78 A 10+ 4% de concentrado N°. 4	9,6	16,7

Como pode ser observado pelos resultados, as resistências à adesão de um compósito de poliamida 6 dura e de TPU mole podem ser melhoradas significativamente pela adição dos poliuretanos termoplásticos (i) da invenção. Podem ser conseguidos aumentos similares quando forem usados tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, policarbonato, plásticos ABS etc., são usados como o componente duro.

REIVINDICAÇÕES

1. Poliuretano termoplástico (i), caracterizado pelo fato de que está na forma de pelotas e compreende desde 20% em peso até 70% em peso de isocianato dissolvido no poliuretano termoplástico, baseado no peso total do poliuretano termoplástico (i) que compreende os isocianatos, em que é produzível por um processo em que o poliuretano termoplástico é fundido a temperaturas de desde 170 até 240°C e o isocianato a uma temperatura na faixa de desde 20 até 80°C é subsequentemente misturado nesta massa fundida de modo que a mistura resultante tem uma temperatura na faixa de desde 120 até 160°C.

2. Poliuretano termoplástico (i) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de NCO do poliuretano termoplástico (i) que compreende o isocianato é maior do que 5%.

3. Poliuretano termoplástico (i) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), um 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) carbodiimida-modificado, um pré-polímero baseado em 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'- diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianatos que compreendem grupos biureto e/ou isocianurato, estão presentes como isocianato no poliuretano termoplástico (i).

4. Poliuretano termoplástico (i) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) carbodiimida-modificado, o pré-polímero baseado no óxido de etileno / óxido de propileno e/ou o diisocianato de hexametileno trimerizado estão presentes como isocianato no poliuretano termoplástico.

5. Poliuretano termoplástico (i) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o poliuretano termoplástico na qual está dissolvido o isocianato tem uma dureza Shore de desde 80 A até 60 D antes da incorporação do isocianato.

6. Processo para produção de poliuretanos termoplásticos (i) que compreendem isocianato como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o poliuretano termoplástico é fundida e o isocianato é subsequenteiramente incorporado à massa fundida, em que o poliuretano termoplástico é fundido a temperaturas de desde 170 até 240°C e o isocianato a uma temperatura na faixa de desde 20 até 80°C é subsequenteiramente misturado nesta massa fundida de modo que a mistura resultante tem uma temperatura na faixa de desde 120 até 160°C.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o isocianato é incorporado à poliuretano termoplástico por meio de uma extrusora.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o isocianato é incorporado à poliuretano termoplástico por meio de uma extrusora de parafuso duplo.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o produto que pode ser obtido pela extrusora, isto é, o poliuretano termoplástico (i) que compreende isocianato, é resfriado em um banho de água imediatamente depois de sair da matriz da extrusora e o fio obtido é subsequenteiramente pelletizado.

10. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o produto que pode ser obtido pela extrusora, isto é, a massa fundida de TPU (i) que compreende o isocianato, é extrudado através de uma matriz de multi-orifício diretamente da extrusora para dentro de um banho de água e é subsequenteiramente cortado por meio de uma lâmina giratória.

11. Processo para produção de poliuretanos por reação (a) dos isocianatos com (b) os compostos que são reativos com os isocianatos, caracterizado pelo fato de que a produção é realizada na presença de poliuretanos termoplásticos (i) como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

12. Processo para reação de poliuretanos termoplásticos com isocianato, caracterizado pelo fato de que o poliuretano termoplástico (i) que compreende isocianato como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 é usada como isocianato.

5 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que desde são usadas 1 até 70 partes em peso de poliuretano termoplástico (i) que compreende isocianatos como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 por 100 partes em peso de poliuretano termoplástico.

10 14. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o poliuretano termoplástico (i) é introduzido em uma extrusora e fundido juntamente com o poliuretano termoplástico.

15 15. Processo para moldagem por injeção de poliuretano termoplástico, caracterizado pelo fato de que o poliuretano termoplástico é moldada por injeção juntamente com o poliuretano termoplástico (i) que compreende isocianato de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

20 16. Processo para moldagem por injeção do poliuretano termoplástico de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o poliuretano termoplástico é moldada por injeção por moldagem por injeção com dois componentes juntamente com o poliuretano termoplástico (i) que compreende isocianatos como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 como um componente.

17. Artigo moldado por injeção, caracterizado pelo fato de que pode ser obtido por um processo como definido na reivindicação 15 ou 16.

25 18. Artigo extrudado, caracterizado pelo fato de que pode ser obtido por um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 12 a 14.

19. Filme, caracterizado pelo fato de que pode ser obtido por um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 12 a 14.