



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 541**

51 Int. Cl.:
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02767274 .0**
86 Fecha de presentación : **30.07.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1419188**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos.**

30 Prioridad: **10.08.2001 DE 101 38 298**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

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

72 Inventor/es: **Pohlmann, Norbert;**
Przybilski, Andreas y
Steinberger, Rolf

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

ES 2 281 541 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).

ES 2 281 541 T3

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos termoplásticos.

La invención se refiere a procedimientos para la obtención de poliuretanos termoplásticos, haciéndose reaccionar

- (i) un poliéster termoplástico con un diol (c), y haciéndose reaccionar a continuación
- (ii) el producto de reacción de (i), que contiene

- (b1) poliesterdioles con un punto de fusión mayor que 150°C, preferentemente de 151°C a 260°C, de modo especialmente preferente 165°C a 245°C, así como, en caso dado (c) diol junto con (b2) polieterdioles y/o poliesterdioles, respectivamente con un punto de fusión menor que 150°C, preferentemente 0°C a 149°C, y un peso molecular de 501 a 8.000 g/mol, así como, en caso dado, otros (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500 g/mol con (a) isocianato, en caso dado en presencia de (d) catalizadores y/o (e) agentes auxiliares. Por lo demás, la invención se refiere a productos que contienen los poliuretanos termoplásticos según la invención.

Independientemente de su composición química, los elastómeros termoplásticos presentan un principio de construcción homogéneo. Constituyen copolímeros en bloques, en los que los bloques duros están unidos a bloques blandos con una cadena de polímero. Se debe entender por bloques duros segmentos de polímero cuya temperatura de reblandecimiento - temperatura de transición vítrea o temperatura de fusión de cristalita - se sitúa muy por encima de la temperatura de empleo. Los bloques blandos son segmentos de polímero con temperaturas de reblandecimiento muy por debajo de la temperatura de empleo, preferentemente por debajo de 0°C. Los bloques duros forman retículos físicos, que se disocian de manera reversible durante la elaboración termoplástica, y se pueden formar de nuevo en el caso de enfriamiento.

Son ejemplos típicos de copolímeros en bloques de estireno-butadieno con bloques de poliestireno duros (temperatura de transición vítrea aproximadamente 105°C) y bloques de polibutadieno blandos (temperatura de transición vítrea aproximadamente -90°C) o poliuretanos termoplásticos (TPU). El último grupo de productos presenta como fase dura parcialmente cristalina el producto de reacción de un diisocianato orgánico con un diol de bajo peso molecular, y como fase blanda amorfa el producto de reacción de un diisocianato orgánico con un poliéster- o polieterdiol con pesos moleculares habitualmente de 500 a 5.000 g/mol.

No obstante, el comportamiento de solidificación de esta fase dura de poliuretano parcialmente cristalina es muy variable, y fácilmente influenciado, presentándose mermas por regla general. A modo de ejemplo, un aumento del denominado índice característico (proporción de mol de isocianato por mol de componentes que contienen grupos OH) en el intervalo de 1,05 a 1,20 influye muy negativamente, al igual que la adición de otros polímeros. También los procedimientos de obtención de uso común, como procedimientos en banda y en extrusora, conducen a TPU con comportamiento de cristalización claramente diferente con la misma receta. En todos los procedimientos de elaboración, sea moldeo por inyección o extrusión, una velocidad de solidificación uniformemente constante y rápida es un factor de influencia esencial sobre la calidad uniforme de las piezas moldeadas, sobre propiedades como dureza, resistencia, rigidez, estabilidad termodimensional, así como sobre la rentabilidad de la obtención.

Existen numerosos esfuerzos para compensar este comportamiento desfavorable de TPU. Además de la adición de los denominados agentes de nucleación, como por ejemplo talco finamente dividido, también se intentó conseguir mejorías mediante adición de otros polímeros que cristalizan rápidamente. De modo especialmente frecuente se emplearon poliésteres termoplásticos, parcialmente cristalinos, y en este caso preferentemente tereftalato de polibutileno debido a su intervalo de fusión de 220 a 230°C, que se adapta muy convenientemente a las temperaturas de elaboración de TPU habituales.

De este modo, la DE-A 26 46 647 describe la composición de poliésteres acabados, de peso molecular elevado, y TPU de peso molecular elevado en extrusoras de uno o dos husillos. La EP-A 334 186 y la DE.-A 41 13 891 dan a conocer la composición de poliésteres de peso molecular elevado y componentes monómeros de TPU. La DE-A 41 28 274 describe la adición de hasta un 5 % de diisocianato en exceso para tales procedimientos. Para una mejora de la compatibilidad, la EP-A 656 397 muestra el empleo de un TPU con índices característicos mayores que 1,16, y mezcla con poliéster de peso molecular elevado. Estos procedimientos conducen a mezclas de polímeros bifásicas, presentando el componente de poliéster, si se presentan fracciones cuantitativas mayores que un 50%, tamaños de partícula de 10 a 50 μm o < 5 μm en el caso de empleo de diisocianato adicional. Tales masas de moldeo presentarán resistencia, rigidez y estabilidad termodimensional elevadas frente a un TPU no modificado. Por el contrario, en el especial en el caso de adición de diisocianato en exceso, es muy desfavorable que se presente una clara reducción de la velocidad de solidificación.

La EP-A 102 115 y la EP-A 846 712 describen la reacción de tereftalatos de polialquileno con poliésteres alifáticos para dar copoliéster-ésteres en bloques, que se hacen reaccionar por su parte con diisocianatos orgánicos. La policondensación de tereftalato de dimetilo, butanodiol y polieterdiol, así como la subsiguiente reacción de poliéster con polieterdiol adicional y diisocianatos para dar un producto de peso molecular elevado se describe en WO 99/51656. En todos estos procedimientos son desfavorables los largos tiempos de reacción y las altas temperaturas, que conducen fácilmente a una fuerte coloración de las masas de moldeo.

ES 2 281 541 T3

La US 4102868, la EP-A 159053 y la DE-A 3933204 dan a conocer la reacción de isocianatos con poliésteres.

La DE-A 199 39 112 describe la degradación de poliuretanos termoplásticos duros con dioles de bajo peso molecular, y la subsiguiente reacción con isocianatos para la obtención de TPU blando.

Por consiguiente, era objetivo de la presente invención desarrollar poliuretanos termoplásticos con un comportamiento de cristalización de fase dura mejorado, así como una velocidad de solidificación lo más constante y rápida posible en la elaboración.

Este problema se pudo solucionar mediante los procedimientos presentados inicialmente.

Bajo la expresión "punto de fusión", en este documento se debe entender el máximo del pico de fusión de una curva de calentamiento, que se midió con un aparato comercial (por ejemplo DSC 7/firma Perkin-Elmer), preferentemente un aparato DSC, y se evaluó según ISO 11357-3.

Los pesos moleculares indicados en este documento representan los pesos moleculares promedio en número en [g/mol].

Los poliuretanos termoplásticos según la invención se obtienen

- (i) haciéndose reaccionar un poliéster, preferentemente de peso molecular elevado, de modo preferente parcialmente cristalino, termoplástico, con un diol (c), y a continuación
- (ii) haciéndose reaccionar el producto de reacción de (i) que contiene (b1) poliesterdiol con un punto de fusión mayor que 150°C, así como, en caso dado (c) diol junto con (b2) polieterdioles y/o poliesterdioles, respectivamente con un punto de fusión menor que 150°C, y un peso molecular de 501 a 8.000 g/mol, así como, en caso dado, otros (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500 g/mol con (a) isocianato, en caso dado en presencia de (d) catalizadores y/o (e) agentes auxiliares.

En la reacción (ii), la proporción molar de dioles (c) con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol respecto al componente (b2) es preferentemente menor que 0,2, preferentemente de 0,1 a 0,01.

Mientras que mediante el paso (i) las fases duras se ponen a disposición para el producto final a través del poliéster empleado en el paso (i), mediante el empleo del componente (b2) en el paso (ii) se efectúa la síntesis de las fases blandas. La enseñanza técnica según la invención consiste en fundir poliéster con una estructura de fase dura marcada, que cristaliza convenientemente, de modo preferente en una extrusora de reacción, y degradar los mismos con un diol de bajo peso molecular en primer lugar para dar poliésteres más cortos con grupos hidroxilo terminales libres. En este caso, la elevada tendencia a la cristalización original de poliéster se conserva, y se puede aprovechar a continuación para obtener, en una reacción que se desarrolla rápidamente, TPU con propiedades ventajosas, como son valores de resistencia a la tracción elevados, valores de abrasión reducidos, y estabilidades termodimensionales elevadas debido al intervalo de fusión elevado y estrecho, y deformaciones permanentes reducidas. Por consiguiente, conforme al procedimiento según la invención se degradan preferentemente poliésteres termoplásticos de peso molecular elevado, parcialmente cristalinos, con dioles de bajo peso molecular (c) bajo condiciones apropiadas en tiempo de reacción corto, para dar poliesterdioles que cristalizan rápidamente (b1), que se unen por su parte a otros poliesterdioles y/o polieterdioles y diisocianatos en cadenas de polímero de peso molecular elevado.

En este caso, el poliéster termoplástico empleado, es decir, antes de la reacción (i) con el diol (c), presenta preferentemente un peso molecular de 15.000 g/mol a 40.000 g/mol, así como preferentemente un punto de fusión mayor que 160°C, de modo especialmente preferente de 170°C a 260°C.

Como producto de partida, es decir, como poliéster, que se hace reaccionar en el paso (i) preferentemente en estado fundido, de modo especialmente preferente a una temperatura de 230°C a 280°C, preferentemente durante un tiempo de 0,1 minuto a 4 minutos, de modo especialmente preferente 0,3 minutos a 1 minuto, con el diol o los dioles (c), se pueden emplear poliésteres termoplásticos conocidos generalmente, preferentemente de peso molecular elevado, de modo preferente parcialmente cristalinos, a modo de ejemplo en forma granulada. Los poliésteres apropiados se basan, a modo de ejemplo, en ácidos ω -hidroxicarboxílicos alifáticos y/o en ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, a modo de ejemplo ácido láctico y/o ácido tereftálico, así como dialcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, a modo de ejemplo 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol.

Como poliésteres se emplean de modo especialmente preferente: ácido poli-L-láctico y/o tereftalato de polialquilenos, a modo de ejemplo tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, en especial tereftalato de polibutileno.

La obtención de estos ésteres a partir de las citadas sustancias de partida es conocida generalmente por el especialista, y se describe frecuentemente. Los poliésteres apropiados son además adquiribles comercialmente.

El poliéster termoplástico se funde preferentemente a una temperatura de 180°C a 270°C. La reacción (i) con el diol (c) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 230°C a 280°C, preferentemente 240°C a 280°C.

ES 2 281 541 T3

Como diol (c) se emplean los dioles conocidos generalmente en el paso (i) para la reacción con el poliéster termoplástico, y en caso dado en el paso (ii), con un peso molecular de 62 a 500 g/mol, a modo de ejemplo los citados más adelante, por ejemplo etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, preferentemente 1,4-butanodiol y/o 1,2-etanodiol.

La proporción ponderal de poliéster termoplástico respecto a diol (c) en el paso (i) asciende habitualmente a 100:1,0 a 100:10, preferentemente 100:1,5 a 100:8,0.

La reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso de reacción (i) se lleva a cabo preferentemente en presencia de catalizadores habituales, a modo de ejemplo aquellos que se describen más adelante. Para esta reacción se emplean preferentemente catalizadores a base de metales. La reacción en el paso (i) se lleva a cabo preferentemente en presencia de un 0,1 a un 2% en peso de catalizadores, referido al peso de diol (c). La reacción en presencia de tales catalizadores es ventajosa para poder llevar a cabo la reacción en el reactor, a modo de ejemplo una extrusora de reacción, en el tiempo de residencia corto disponible.

Como catalizadores, para este paso de reacción (i) entran en consideración, a modo de ejemplo: ortotitanato de tetrabutilo y/o dioctoato de estaño (2), preferentemente dioctoato de estaño.

El poliesterdiol (b1) como producto de reacción de (i) presenta preferentemente un peso molecular de 1.000 g/mol a 5.000 g/mol. El punto de fusión del poliesterdiol como producto de reacción de (i) asciende preferentemente a 150 hasta 260°C, de modo especialmente preferente 151°C a 260°C, en especial 165°C a 245°C, es decir, el producto de reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso (i) contiene compuestos con el citado punto de fusión, que se emplean en el siguiente paso (ii).

Mediante la reacción de poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso (i) se disocia la cadena de polímero de poliéster a través del diol (c) mediante transesterificado. El producto de reacción de TPU presenta, por consiguiente, grupos hidroxilo libres, y se elabora adicionalmente según la invención en el subsiguiente paso (ii) para dar el verdadero producto, el TPU.

La reacción del producto de reacción del paso (i) en el paso (ii) se efectúa según la invención mediante adición de (a) isocianato (a), así como (b2) polieterdioles y/o poliesterdioles, respectivamente con un punto de fusión menor que 150°C, y un peso molecular de 501 a 8.000 g/mol, así como, en caso dado, otros dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500, (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares para dar el producto de reacción de (i). La reacción del producto de reacción con el isocianato se efectúa a través de los grupos hidroxilo terminales producidos en el paso (i). La reacción en el paso (ii) se efectúa preferentemente a una temperatura de 190 a 250°C, preferentemente durante un tiempo de 0,5 a 5 minutos, de modo especialmente preferente 0,5 a 2 minutos, preferentemente en una extrusora de reacción, de modo especialmente preferente en la misma extrusora de reacción en la que se llevó a cabo también el paso (i). A modo de ejemplo, la reacción del paso (i) se puede efectuar en las primeras carcassas de una extrusora de reacción habitual, y en un punto posterior, es decir, carcassas posteriores, tras la adición de componentes (a) y (b2), se puede llevar a cabo la correspondiente reacción del paso (ii). A modo de ejemplo se puede emplear para el paso (i) el primer 30 a 50% de longitud de la extrusora de reacción, y el 50 a 70% restante para el paso (ii).

La reacción en el paso (ii) se efectúa preferentemente con un exceso de grupos isocianato respecto a grupos reactivos frente a isocianatos. En la reacción (ii), la proporción de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo asciende a 1:1 a 1,2:1, de modo especialmente preferente 1,02:1 a 1,2:1.

Las reacciones (i) y (ii) se llevan a cabo preferentemente en una extrusora de reacción conocida en general. Tales extrusoras de reacción se describen, a modo de ejemplo, en los documentos de empresa de Werner & Pfleiderer o en la DE-A 2 302 564.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente de tal manera que en la primera carcassa de una extrusora de reacción de dosifica al menos un poliéster termoplástico, por ejemplo tereftalato de polibutileno, y se funde a temperaturas preferentemente entre 180°C y 270°C, preferentemente 240°C a 270°C, en una carcassa subsiguiente se añade un diol (c), por ejemplo butanodiol, y preferentemente un catalizador de transesterificación, a temperaturas entre 240°C y 280°C, se degrada el poliéster a través del diol (c) para dar oligómeros de poliéster con grupos hidroxilo terminales y pesos moleculares entre 1.000 a 5.000 g/mol, en una carcassa subsiguiente se añade isocianato (a) y (b2) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 501 a 8.000 g/mol, así como, en caso dado (c), dioles con un peso molecular de 62 a 500, se añade con dosificación (d) catalizadores y/o (e) sustancias auxiliares, y a continuación se lleva a cabo la síntesis de los poliuretanos termoplásticos según la invención a temperaturas de 190 a 250°C.

En el paso (ii), con excepción de los dioles (c) contenidos en el producto de reacción de (i), con un peso molecular de 62 a 500, no se alimentan preferentemente dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500.

La extrusora de reacción, en la zona en la que se funde el poliéster termoplástico, presenta preferentemente bloques de amasado neutros y/o recirculantes, y elementos de recirculación, así como preferentemente elementos mezcladores helicoidales, ruedas dentadas y/o elementos mezcladores dentados, en combinación con elementos de recirculación, en la zona en la que se hace reaccionar el poliéster termoplástico con el diol.

ES 2 281 541 T3

con los siguientes significados para R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, n, m y X:

- 5 R₁: esqueleto de carbono con 2 a 15 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquileo con 2 a 15 átomos de carbono y/o un resto aromático con 6 a 15 átomos de carbono,
- R₂: grupo alquileo, en caso dado de cadena ramificada, con 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6, de modo especialmente preferente 2 a 4 átomos de carbono, en especial -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,
- 10 R₃: grupo alquileo, en caso dado de cadena ramificada, con 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6, de modo especialmente preferente 2 a 4 átomos de carbono, en especial -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,
- R₄: resto que resulta del empleo de polieterdioles y/o poliesterdioles, respectivamente con pesos moleculares entre 501 g/mol y 8.000 g/mol como (b2), o del empleo de alcanodios con 2 a 12 átomos de carbono,
- 15 R₅: esqueleto de carbono con 2 a 15 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquileo con 2 a 15 átomos de carbono y/o un resto aromático bivalente con 6 a 18 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 6 a 15 átomos de carbono,
- X: un número entero del intervalo 5 a 30,
- 20 n, m: un número entero del intervalo 5 a 20.

Los restos R₁, R₂ y R₃ se definen mediante el producto de reacción de poliéster termoplástico con el diol (c) en (i), el resto R₄ se define a través del componentes de partida (b2), y en caso dado (c), y el resto R₅ a través del isocianato empleado.

El producto según la invención del paso (ii), es decir, el TPU, se puede extrusionar, enfriar y granular.

La elaboración de TPU obtenido según la invención para dar las láminas deseadas, fibras, piezas moldeadas, revestimientos en automóviles, rodillos, juntas, revestimientos de cables, fuelles de intercomunicación, tubos flexibles, receptáculos para cables, cables de alimentación, correas o elementos de amortiguación, en especial láminas, se puede efectuar según procedimientos habituales, como por ejemplo moldeo por inyección, extrusión, procedimiento de hilatura o procedimiento de sinterizado, que es conocido también como procedimiento Powder-slush.

Los componentes empleados habitualmente en la obtención de TPU, (a), (b2), (c), (d) y/o (e), se describen a modo de ejemplo a continuación:

- 40 a) como isocianatos orgánicos (a) se emplean isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, preferentemente diisocianatos, a modo de ejemplo diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-butileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato metilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-dicrohexilmetano, diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno, preferentemente diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI) y/o diisocianato de hexametileno (HDI).
- 50 b) Adicionalmente a los poliesterdioles según la invención (b1), como compuestos reactivos frente a isocianatos (b2) se emplean, a modo de ejemplo, compuestos polihidroxílicos, también denominados polioles, con pesos moleculares de 501 a 8.000, preferentemente 700 a 6.000, en especial 800 a 4.000, y preferentemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,6, preferentemente 1,9 a 2,2, en especial 2. Bajo la expresión "funcionalidad" se debe entender en especial el número de átomos de hidrógeno activos, en especial grupos hidroxilo. Como (b2) poliesteroles y/o polieteroles y/o dioles de policarbonato, de modo especialmente preferente se emplean poliesterdioles, a modo de ejemplo policaprolactona, y/o polieterpolioles, preferentemente polieterdioles, a modo de ejemplo aquellos a base de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, preferentemente polipropilenglicol, en especial polieteroles. Como (b2) se emplean de modo especialmente preferente compuestos que son apropiados para la síntesis de una fase blanda en TPU, a modo de ejemplo copoliésteres basados en ácido adípico, y mezclas de 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol, copoliésteres basados en ácido adípico, y mezclas de 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol, poliésteres basados en ácido adípico y 3-metil-1,5-pentanodiol y/o politetrametilenglicol (politetrahidrofurano PTHF), de modo especialmente preferente copoliésteres basados en ácido adípico, y mezclas de 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol y/o politetrametilenglicol (PTHF).
- 65 c) Como dioles (c) se pueden emplear generalmente compuestos conocidos como prolongadores de cadenas, a modo de ejemplo alcanodios con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2, 3, 4 o 6 átomos de carbono, pudiéndose emplear también mezclas de los citados compuestos. A modo de ejemplo cítense los siguientes compuestos: 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol.

ES 2 281 541 T3

- d) Catalizadores apropiados, que aceleran en especial la reacción entre los grupos NCO de diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b2) y (b1), son las aminas terciarias conocidas y habituales según el estado de la técnica, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metil-morfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano, y compuestos metálicos similares, así como especialmente orgánicos, como titanatos, a parte de la reacción en el paso (i), los catalizadores se emplean habitualmente en cantidades de 0,0001 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico (b).

Los catalizadores apropiados que aceleran la reacción de degradación de poliésteres termoplásticos, preferentemente de peso molecular elevado, de modo preferente parcialmente cristalinos, con el componente (c), son especialmente compuestos metálicos orgánicos, como titanatos, por ejemplo ortotitanato de tetrabutilo, compuestos de hierro, como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño, o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, o similares.

- e) Además de catalizadores, a los componentes estructurales (a) y (b2) se pueden añadir también agentes auxiliares habituales (e). A modo de ejemplo cítense sustancias tensioactivas, agentes ignífugos, antiestáticos, agentes de germinación, agentes deslizantes y desmoldeantes, colorantes y pigmentos, inhibidores, estabilizadores contra hidrólisis, luz, calor, oxidación o coloración, agentes protectores contra degradación microbiana, cargas inorgánicas y/u orgánicas, agentes de refuerzo y plastificantes.

De la literatura técnica se pueden extraer datos más detallados sobre los agentes auxiliares citados anteriormente.

Por lo demás, corresponden a la invención mezclas que contienen los poliuretanos termoplásticos según la invención, así como al menos otro material termoplástico, a modo de ejemplo poliolefinas, poliésteres, poliamida, polioxi-metileno, poliestireno y/o copolímeros de estireno.

Las ventajas según la invención se representarán por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

La obtención de los ejemplos 1 a 21 descritos a continuación se llevó a cabo en una extrusora de doble husillo tipo ZSK 58 de la firma Werner & Pfleiderer. La longitud de la parte de procedimiento de extrusora asciende a 12 carcasas, la longitud de la propia carcasa era cuatro veces el diámetro de hélice. La descarga de hélice de la extrusora se llevó a cabo por medio de una bomba de rueda dentada; el granulado se efectuó en una instalación de granulado sumergida habitual. El granulado producido se secó entonces en un secador de lecho fluidizado a temperaturas entre 60°C y 80°C, y tiempos de residencia de 5 a 10 minutos, a contenidos en agua < 0,03%, y a continuación se temperó 15 horas a 80°C.

La temperatura de la carcasa de la extrusora 1 ascendía a 260°C, la de la carcasa 2-4 a 250°C, la de la carcasa 5 a 240°C, la de las carcasas 6-12, incluyendo la instalación de descarga de fusión, a 230°C. Bajo estas condiciones, en una conversión de aproximadamente 200 kg/h y un índice de revoluciones de 200 rpm, se produce una temperatura de fusión de 220-230°C.

Como poliéster parcialmente cristalino de peso molecular elevado se empleó un tereftalato de polibutileno comercial (Ultradur® B 4500/BASF Aktiengesellschaft), como diol de bajo peso molecular para la degradación de PBT de peso molecular elevado se empleó 1,4-butanodiol, y como diisocianato aromático 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI). Los polidíoles (PDO) empleados se describen y caracterizan en la tabla 1.

TABLA 1

Denominación	Composición	Peso molecular promedio en número M_n (g/mol)	Índice de OH (mg KOH/1 g)
PD0 1	poliéster de ácido adípico, etilenglicol y 1,4-butanodiol (proporción molar 1:1)	2.000	56,1
PD0 2	poliéster de ácido adípico, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol (proporción molar 2:1)	2.000	56,1
PD0 3	poliéster de ácido adípico y 3-metil-1,5-pentanodiol	2.000	56,1
PD0 4	polieterdiol a base de politetrametilenglicol	1.000	112,2

ES 2 281 541 T3

En el ejemplo 1 se describe la degradación de Ultradur® B 4500 a través de 1,4-butanodiol, y se caracterizan los productos de degradación.

En la carcasa de la extrusora de doble husillo se dosificó continuamente granulado de Ultradur®, en la carcasa 3 1,4-butanodiol junto con dioctoato de estaño como catalizador para la aceleración de la degradación, y se descargaron muestras de fusión de la carcasa 5 abierta. El tiempo de residencia de la fusión (carcasas 1-5) ascendía aproximadamente a 44 segundos.

TABLA 2

Nº de muestra	ULTRADUR® B 4500 kg/h	1,4-butanodiol kg/h	Dioctoato de estaño g/h
1	40	0	0
2	40	1,20	4,0
3	40	1,80	4,0
4	40	2,40	4,0

Para la determinación de 1,4-butanodiol no transformado se suspendieron respectivamente 10 g de muestra de fusión tras pulverizado en 30 g de isopropanol, y se agitó 48 horas a temperatura ambiente para la extracción completa de butanodiol. En la disolución de isopropanol se determinó butanodiol mediante cromatografía de gases. La fracción insoluble se extrajo por filtración, se lavó con isopropanol, y se secó completamente varias horas a 100°C. De estas muestras extraídas se llevaron a cabo las siguientes determinaciones:

- Indice de viscosidad VZ: viscosidad en disolución (ml/g) de una disolución al 0,5% en fenol/clorobenceno (1:1) a 25°C, medida con un viscosímetro Ubbelohde.
- Análisis de grupos terminales: disolución en diclorobenceno a 190°C, reacción con anhídrido de ácido acético y titración con disolución de NaOH 0,1 n.
- Análisis por GPC: agente eluyente hexafluorisopropanol + 0,5% de ácido trifluoroacético, sal potásica, calibrado con patrón de PMMA distribuido estrechamente.

TABLA 3

Nº de muestra	Contenido en butanodiol no transformado (% en peso)	Indice de viscosidad VZ (ml/g)	Grupos terminales		Valores de Mn	
			Hidroxilo mmol/kg	Acido mmol/kg	de grupos terminales	de GPC
1	-	101	60,6	32,1	21.600	16.800
2	0,29	26,7	485	16,0	4.000	3.700
3	0,75	19,6	675	17,8	2.900	2.700
4	0,85	16,0	848	21,4	2.300	2.200

De los valores de la tabla 3 se puede extraer que, conforme al procedimiento según la invención, el tereftalato de polibutileno de peso molecular elevado se puede degradar para dar cadenas de poliéster con grupos hidroxilo terminales y valores de Mn de 2.000 a 4.000 en un intervalo de tiempo de residencia breve.

En los siguientes ejemplos 2 a 4 se describe como se transforman adicionalmente las muestras número 2, 3 y 4 según la invención, añadiéndose poliesterdiol, MDI y dioctoato de estaño a la carcasa 5 de la extrusora de doble husillo.

ES 2 281 541 T3

TABLA 4

Ejemplo n°	Ultradur®	Butanodiol	Dioctoato de estaño		Poliesterdiol PDO20	MDI	Proporción molar MDI / (BD0+PD02)
	B 4500		carcasa 3	carcasa 5			
	kg/h	kg/h	g/h	g/h	kg/h	kg/h	
2	40	1,20	4,0	4,0	128,7	20,80	1,07
3	40	1,80	4,0	4,0	128,7	22,58	1,07
4	40	2,40	14,0	4,0	128,7	24,36	1,07
5	40	-	-	4,0	128,7	17,23	1,07

BD0 = butanodiol

En el ejemplo 5 no correspondiente a la invención se hizo reaccionar Ultradur B 4500 sin degradación a través de butanodiol, pero bajo condiciones de reacción iguales por lo demás, con PD0 2 y MDI. En contrapartida a las fusiones claras ópticamente y monofásicas de los ejemplos 2 a 4, la fusión según el ejemplo 5 era opaca, translúcida y bifásica. Ya después de pocos minutos de tiempo de operación, en la instalación de granulado sumergida se presentó un aglomerado de granos de granulado extremadamente adhesivos, y hubo que interrumpir el ensayo. El producto formado hasta el momento no era elaborable en moldeo por inyección. Para medidas comparativas se prensaron placas de ensayo de 2 mm de grosor a aproximadamente 190-200°C.

Para la determinación de las propiedades mecánicas se elaboraron los productos de ensayo de modo habitual, en moldeo por inyección, para dar cuerpos de ensayo que se temperaron 20 horas a 100°C antes del control.

Los controles se llevaron a cabo según las siguientes condiciones:

Dureza: Shore A o Shore D, medida según DIN 53505.

ZF: resistencia a la tracción (MPa), medida según DIN 53504.

RF: alargamiento de rotura (%), medido según DIN 53504.

WRF: resistencia a la rotura progresiva (N/mm), medida según DIN 53515.

Abrasión: abrasión (mm³), medida según DIN 53516.

Valores de DSC: medidos con un aparato DSC 7 de la firma Perkin-Elmer, y valorado según ISO 11357-3; velocidades de calentamiento, o bien enfriamiento: 20°K/min.

T_M: máximo de fusión (°C) de la segunda curva de calentamiento.

T_{Kmax}: máximo de cristalización (°C) de la curva de enfriamiento.

Estas condiciones son válidas para los ejemplos 2 a 5, así como para todos los ejemplos siguientes.

TABLA 5

Ejemplo n°	Dureza	ZF	RD	WRF	Abrasión	VZ	Valores de DSC	
							T _M	T _{Kmax}
2	67 A	19	850	41	57	329	209	165
3	71 A	23	880	50	47	328	196	134
4	73 A	25	840	51	47	337	186	119
5	58 A	8	800	10	> 500	222	212	159

Los valores de los productos de ensayo según la invención (ejemplos 2-4) muestran un extraordinario nivel de propiedades, en especial respecto al comportamiento de solidificación en el moldeo por inyección.

ES 2 281 541 T3

Los valores del ejemplo 5 no correspondiente a la invención muestran que se trata únicamente de una mezcla física de un PBT de peso molecular elevado con una fase blanda de poliuretano de peso molecular elevado, de lo cual, además de la extrema adherencia, resulta también la resistencia a la tracción reducida, resistencia a la rotura progresiva reducida, y la abrasión extraordinariamente elevada.

En los siguientes ejemplos 6 a 9 se mostrará que, conforme al procedimiento según la invención, se pueden obtener productos en el intervalo de dureza Shore 44 D a 75 D.

TABLA 6

Ejemplo n°	Ultradur® B 4500 kg/h	Butanodiol kg/h	Dioctoato de estaño		Poliesterdiol PD02 kg/h	MDI kg/h	Proporción molar MDI / (BD0+PD02)
			carcasa 3 g/h	carcasa 5 g/h			
6	65,7	3,30	4,0	4,0	56,0	17,1	1,06
7	75,0	4,50	4,0	4,0	43,7	19,0	1,06
8	87,0	5,22	4,0	4,0	30,60	19,43	1,06
9	99,0	5,94	4,0	4,0	19,40	20,06	1,06

Adicionalmente a las sustancias citadas en la tabla 6, en la carcasa 8 de la extrusora de doble husillo, a través de un aparato de dosificación helicoidal aplicado lateralmente, se añadieron 1,45 kg/h de una mezcla pulverulenta constituida por un 25% de un talco finamente dividido, (Talkum IT extra/firma Omya), un 25% de un antioxidante (Irganox® 1010/firma Ciba-Geigy), y un 50% de un agente deslizante y desmoldeante (Uniwax 1760/firma Uniquema). El rendimiento total ascendía entonces a 144-146 kg/h.

TABLA 7

Ejemplo n°	Dureza	ZF	RD	WRF	Abrasión	VZ	Valores de DSC	
							T _M	T _{Kmax}
6	44 D	32	590	112	15	271	190	140
7	54 D	38	410	151	18	249	189	142
8	66 D	49	440	183	16	241	193	150
9	75 D	45	430	251	20	229	195	155

En los siguientes Ejemplos 10 a 17 se mostrará que, conforme al procedimiento según la invención, se pueden obtener productos en el intervalo de dureza Shore 50 A a 80 A.

TABLA 8

Ejemplo n°	Ultradur® B 4500 kg/h	Butanodiol kg/h	Dioctoato de estaño		Poliesterdiol PD02 kg/h	MDI kg/h	Proporción molar MDI / (BD0+PD02)
			carcasa 3 g/h	carcasa 5 g/h			
10	20,0	1,20	4,0	4,0	146,9	24,24	1,116
11	27,0	1,62	4,0	4,0	139,3	24,48	1,116
12	33,0	1,98	4,0	4,0	132,7	24,66	1,116
13	40,0	2,40	4,0	4,0	125,0	24,90	1,116

ES 2 281 541 T3

TABLA 9

Ejemplo n°	Ultradur® B 4500 kg/h	Butanodiol kg/h	Dioctoato de estaño		Poliesterdiol PD0 2 kg/h	Poliesterdiol PD0 3 kg/h	MDI kg/h	Proporción molar MDI / (BD0+ PD02+ PD03)
			carcasa 3 g/h	carcasa 5 g/h				
14	22,0	1,10	4,0	4,0	118,2	29,5	23,05	1,07
15	27,5	1,38	4,0	4,0	114,1	28,5	23,20	1,07
16	33,0	1,65	4,0	4,0	109,2	27,3	23,18	1,07
17	36,5	1,86	4,0	4,0	106,4	26,6	23,33	1,07

Adicionalmente a las sustancias citadas en las tabla 8 y 9, en la carcasa 8 de la extrusora de doble husillo se introdujeron 2,00 kg/g de una mezcla pulverulenta que se describió ya en los ejemplos 6 a 9.

TABLA 10

Ejemplo n°	Dureza	ZF	RD	WRF	Abrasión	VZ	Valores de DSC	
							T _M	T _{Kmax}
10	57 A	23	880	41	36	461	200	155
11	65 A	25	820	46	35	476	195	140
12	71 A	23	850	53	33	472	200	150
13	77 A	31	860	62	35	458	197	144
14	52 A	19	1.240	24	104	387	195	139
15	56 A	18	1.330	31	82	354	198	145
16	65 A	26	1.060	37	68	361	201	153
17	69 A	28	1.080	41	68	348	197	155

Los productos según los ejemplos 10 a 17 muestran, además de buenas propiedades mecánicas, un comportamiento de solidificación y cristalización marcado y muy conveniente, que influye muy positivamente sobre el comportamiento de elaboración en moldeo por inyección y en la extrusión, como se mostrará aún a continuación.

Los ejemplos 14 a 17 demuestran que también se pueden emplear mezclas de poliesterdiolos con diferente estructura química en el procedimiento según la invención. Eventualmente esto es significativo para suprimir una recristalización de la fase blanda de poliuretano, originalmente amorfa, y con ello un endurecimiento subsiguiente, en el almacenaje de los productos.

Además de poliesterdiolos, también se pueden emplear polieterdiolos o mezclas de poliesterdiol/polieterdiol en el procedimiento según la invención, como se explicará en los ejemplos 18 a 20.

TABLA 11

Ejemplo n°	Ultradur® B 4500 kg/h	Butanodiol kg/h	Dioctoato de estaño		Poliesterdiol PD04 kg/h	MDI kg/h	Proporción molar MDI / (BD0+PD04)
			carcasa 3 g/h	carcasa 5 g/h			
18	34,0	2,76	4,0	4,0	118,2	39,48	1,06
19	50,0	4,02	4,0	4,0	101,6	38,79	1,06
20	70,0	5,64	4,0	4,0	80,74	38,02	1,06

ES 2 281 541 T3

Adicionalmente a las sustancias citadas en la tabla 11, en la carcasa 8 de la extrusora de doble husillo se introdujeron 2,00 kg/h de una mezcla pulverulenta como se describió en los ejemplos 6 a 9.

TABLA 12

Ejemplo n°	Dureza	ZF	RD	WRF	Abrasión	VZ	Valores de DSC	
							T _M	T _{Kmax}
18	70 A	40	710	38	30	1.603	178	71
19	80 A	43	610	64	27	1.282	176	75
20	90 A	50	470	74	30	640	180	80

En el siguiente ejemplo 21 se mostrará que un tereftalato de polietileno comercial (tipo de poliéster RT 51/firma Kosa) se puede transformar conforme al procedimiento según la invención.

TABLA 13

Ejemplo n°	PET RT 51 kg/h	Butano-diol kg/h	Dioctoato de estaño		Poliéster-diol PD0 2 kg/h	Poliéster-diol PD0 3 kg/h	MDI kg/h	Propor-ción molar MDI / (BD0+PD0 2 +PD0 3)
			carcasa 3 g/h	carcasa 5 g/h				
21	36,5	2,92	12,0	4,0	105,4	26,3	25,33	1,03

Debido al intervalo de fusión más elevado de tereftalato de polietileno, el perfil de temperaturas de la extrusora de doble husillo se modificó de la siguiente manera:

carcasas 1 a 4: 270°C
 carcasa 5: 260°C
 carcasas 6 a 12: 250°C
 dispositivo de descarga de fusión: 230°C.

Adicionalmente a las sustancias citadas en la tabla 13, en la carcasa 8 de la extrusora de doble husillo se introdujeron 2,00 kg/h de una mezcla pulverulenta, como se describió en los ejemplos 6 a 9.

TABLA 14

Ejemplo n°	Dureza	ZF	RD	WRF	Abrasión	VZ	Valores de DSC	
							T _M	T _{Kmax}
21	68 A	15	960	24	120	230	238	196

En los siguientes ejemplos 22 a 24 se mostrará que un 1,6-diisocianato de hexametileno alifático (HDI) se puede transformar conforme al procedimiento según la invención.

ES 2 281 541 T3

TABLA 15

Ejemplo n°	Ultradur® B 4500 kg/h	Butanodiol kg/h	Diocato de estaño		Poliesterdiol PD02 kg/h	HDI kg/h	Proporción molar MDI / (BD0+PD02)
			Carcasa 3 g/h	Carcasa 5 g/h			
22	37,5	2,25	4,0	12,0	95,8	12,38	1,01
23	45,0	2,70	4,0	12,0	87,7	12,53	1,01
24	52,5	3,15	4,0	12,0	79,5	12,69	1,01

TABLA 16

Ejemplo n°	Dureza	ZF	RD	WRF	Abrasión	VZ	Valores de DSC	
							T _M	T _{Kmax}
22	79 A	13	950	41	100	150	179	71
23	84 A	15	880	50	52	163	179	68
24	89 A	19	820	60	41	148	182	63

Los presentes ejemplos 2 a 24 muestran que, conforme al procedimiento según la invención, se pueden obtener copolímeros en bloques que se diferencian de los poliuretanos termoplásticos comerciales en que el segmento de fase dura habitual, constituido por unidades butanodiol/MDI, se substituyó por segmentos de poliéster duros parcialmente cristalinos, que cristalizan rápidamente.

Se pueden obtener productos que sobrepasan un intervalo de dureza de Shore 50 A a Shore 75 D, y presentan en este caso comportamiento elastómero, en especial también las propiedades ventajosas de poliuretanos termoplásticos comerciales, como por ejemplo resistencias elevadas en combinación con alargamiento de rotura elevado, resistencias a la rotura progresiva elevadas y estabilidades a la abrasión elevadas.

La ventaja frente a los poliuretanos termoplásticos comerciales, no obstante, se basa en el intervalo de fusión estrecho y en la tendencia a la cristalización de la fase dura de poliéster parcialmente cristalina, de modo que será una elaboración sin problemas y rápida en moldeo por inyección y en extrusión, incluso si se trata de productos muy blandos en el intervalo de dureza Shore 50 A a Shore 75 A.

Estas propiedades de elaboración ventajosas se explicarán en los siguientes ejemplos 25 a 26.

En el documento DE-A 199 39 112 se describen poliuretanos termoplásticos en el intervalo de dureza Shore 50 A a 75 A. Los productos de ensayo según el ejemplo 9, 10 y 11 de la DE-A 199 39 112 se basan en poliesterdiol PD0 1, como los productos según el ejemplo 10, 11 y 12 de la presente invención.

TABLA 17

DEA 199 39 112	Dureza
ejemplo 9	73 A
ejemplo 10	66 A
ejemplo 11	58 A
Según la invención	
ejemplo 10	57 A
ejemplo 11	65 A
ejemplo 12	71 A

ES 2 281 541 T3

Ejemplo 25

Aptitud para elaboración en moldeo por inyección

5 Los productos mencionados en la tabla 17 se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección, tipo ES 330/125 de la firma Engel, bajo condiciones optimizadas, para dar un disco con un diámetro de 120 mm y un grosor de 2 mm. Condiciones optimizadas significan que para cada producto aislado las condiciones de inyección, el perfil de temperatura del agregado de inyección y del canal de calefacción, así como las temperaturas superficiales de herramienta, se variaron y optimizaron hasta que resultó un disco homogéneo plano con buena aptitud para desmoldeo y estabilidad
10 dimensional. Los tiempos de ciclo determinados según tal procedimiento constituyen una buena medida comparativa para la valoración de la aptitud para elaboración, debiéndose valorar positivamente tiempos de ciclo más cortos.

TABLA 18

15

	DEA 199 39 112			Ejemplos según la		
	ejemplos			invención		
	11	10	9	10	11	12
dureza (Shore)	58 A	66 A	73 A	57 A	65 A	71 A
tiempo de ciclo (segundos)	100	90	75	45	40	35

20

25

Ejemplo 26

Aptitud para elaboración en extrusión (obtención de láminas sopladas)

30 En una instalación de laboratorio de la firma Brabender con extrusora de fusión, cabeza de soplado de láminas y dispositivo de extracción, se elaboraron los productos descritos en la tabla 15 para dar láminas sopladas. Tras optimizado correspondiente del perfil de temperatura de la extrusora, de la anchura de ranura anular de la cabeza de soplado de láminas, de la cantidad de aire de soplado y de la velocidad de extracción, en todos los casos se pudieron obtener y
35 arrollar láminas sopladas inmejorables. No obstante, en el caso de productos según la DE-A 199 39 112, las láminas sopladas transparentes se pegan en el arrollado en tal medida que la bobina no se pudo desenrollar sin destrucción de la lámina en un momento posterior. Debido al fuerte pegado, el tubo flexible laminar ya no era apto para soplado.

40 Por el contrario, los productos según la invención dieron por resultado tubos flexibles laminares ligeramente opacos sin tendencia al pegado. Las bobinas eran convenientemente desarrollables en cualquier momento posterior, el propio tubo flexible laminar era apto para soplado sin problema. Entre las etapas de dureza aisladas no se pudo identificar ninguna diferencia respecto a tendencias al pegado.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de poliuretanos termoplásticos, **caracterizado** porque

- 5 (i) haciéndose reaccionar un poliéster, preferentemente de peso molecular elevado, de modo preferente parcialmente cristalino, termoplástico, con un diol (c), y a continuación
- 10 (ii) haciéndose reaccionar el producto de reacción de (i) que contiene (b1) poliesterdiol con un punto de fusión mayor que 150°C, así como, en caso dado (c) diol junto con (b2) polieterdioles y/o poliesterdioles, respectivamente con un punto de fusión menor que 150°C, y un peso molecular de 501 a 8.000 g/mol, así como, en caso dado, otros (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500 g/mol con (a) isocianato, en caso dado en presencia de (d) catalizadores y/o (e) agentes auxiliares.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proporción molar de los (c) dioles con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol respecto al componente (b2) en la obtención (ii) es menor que 0,2.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliéster termoplástico presenta un peso molecular de 15.000 g/mol a 40.000 g/mol.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como poliéster termoplástico se emplea tereftalato de polialquileno y/o ácido poli-L-láctico.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliéster termoplástico se funde a una temperatura de 180°C a 270°C, y la reacción (i) con el diol (c) se lleva a cabo a una temperatura de 240°C a 280°C.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliesterdiol (b1) como producto de reacción de (i) presenta un peso molecular de 1.000 g/mol a 5.000 g/mol.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en (i), y en caso dado en (ii), se emplea como diol (c) 1,4-butanodiol y/o 1,2-etanodiol.

35 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las reacciones (i) y (ii) se llevan a cabo en una extrusora de reacción.

40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la extrusora de reacción presenta bloques de amasado neutros y/o recirculantes y elementos de recirculación en la zona en la que se funde el poliéster termoplástico, así como elementos mezcladores helicoidales, ruedas dentadas y elementos mezcladores dentados en combinación con elementos de recirculación en la zona en la que el poliéster termoplástico se hace reaccionar con el diol.

45 11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, en la reacción (ii), la proporción de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo asciende a 1:1 a 1,2:1.

12. Poliuretanos termoplásticos obtenibles mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.

50 13. Poliuretanos termoplásticos según la reivindicación 12, que comprenden un intervalo de dureza de Shore 45 A a Shore 78 D.

14. Láminas, piezas moldeadas, rodillos, fibras, revestimientos en automóviles, tubos flexibles, receptáculos para cables, fuelles de dilatación, cables de alimentación, revestimientos para cables, juntas, correas o elementos de amortiguación que contienen poliuretanos termoplásticos según la reivindicación 12 o 13.

55 15. Mezclas que contienen poliuretanos termoplásticos según una de las reivindicaciones 12 o 13, así como al menos otro material termoplástico.

60

65