

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 300**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 5/11	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2010 E 10718929 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2424912**

54 Título: **Poliuretano termoplástico blando basado en éster del ácido tricarboxílico**

30 Prioridad:

29.04.2009 WO PCT/CN2009/071551
25.09.2009 WO PCT/CN2009/001077

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

CHEN, BIN-ERIC;
SCHÄFER, FRANK;
KEMPFERT, DIRK;
BAHR, CHRISTOPH;
SCHOLZ, GÜNTER;
OHKUWA, TERUYA;
VALLO, MARTIN;
GÜNTHER, CARSTEN;
SCHULZ, HARALD;
YASUYUKI, SUZUKI y
TIEN KUAN, LIM

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 449 300 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliuretano termoplástico blando basado en éster del ácido tricarbóxico

La invención se refiere a poliuretanos termoplásticos muy blandos, que tienen una resistencia mecánica muy alta y son fácilmente procesables.

5 Los poliuretanos termoplásticos (TPU) son conocidos desde hace tiempo. Tiene una importancia industrial debido a la combinación de sus buenas propiedades mecánicas con las conocidas ventajas de una barata procesabilidad termoplástica. El uso de diferentes componentes formativos químicos permite conseguir una amplia variedad de propiedades mecánicas. Una revisión de los TPU, sus propiedades y sus usos se proporciona, por ejemplo, en Hans-Georg Wussow: "Thermoplastic Elastomers", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7ª ed., capítulo 2 "Thermoplastic Polyurethane Elastomers", Wiley VCH, Weinheim (2004).

10 Los poliuretanos termoplásticos blandos (TPU), que a unas durezas Shore de menos de 70 A todavía pueden ser manipulados como materiales industriales y pueden ser procesados en procesos convencionales, han podido producirse hasta la fecha únicamente con un gasto técnico muy alto o requieren unos materiales de partida muy caros.

15 El hecho de que los TPU exentos de plastificantes con unas durezas Shore de menos de 70 A estén prácticamente ausentes del mercado a pesar de su alta demanda demuestra que, bien los procesos son demasiado costosos, o bien las propiedades mecánicas de dicho material no son suficientes como para sobrevivir en el mercado.

20 Como alternativa se realizaron intentos para obtener un TPU con una dureza Shore de menos de 50 A mediante plastificantes. Sin embargo, ningún TPU que comprenda un plastificante ha dado lugar hasta la fecha a un TPU blando que consiga una resistencia mecánica satisfactoria. Una razón frecuente de esto es la insatisfactoria miscibilidad del plastificante con el TPU. Además, el plastificante añadido en el proceso de producción debilita prácticamente siempre la acumulación de masa molar, lo que a su vez conduce a unas propiedades mecánicas insatisfactorias del que TPU producido de esta forma, y/o la producción mediante un proceso de procesado termoplástico convencional, tal como el moldeo por inyección o la extrusión, ya no es económicamente viable.

25 Los plastificantes son frecuentemente ftalatos o benzoatos para poliuretanos de poliéster (documento EP 1 556 433 US 2007/0049685) o fosfatos para TPU de poliéster (documento EP 1 344 55). Los plastificantes usados comercialmente a menudo no están completamente exentos de problemas desde un punto de vista toxicológico. El procesado, en particular de los benzoatos, es desfavorable dado que los benzoatos afectan al curso de la reacción y de esta forma impiden la acumulación de masa molar. Este problema se produce, en particular, cuando los plastificantes son añadidos directamente durante la síntesis del poliuretano, preferiblemente de un poliuretano termoplástico.

30 Otros plastificantes del grupo de los adipatos, ftalatos hidrogenados, ácidos grasos, según se describen en el documento EP 1108735 o incluso poliolefinas, no son lo suficientemente miscibles con el poliuretano. Los plastificantes del grupo que consiste en fosfatos son menos adecuados para su uso en poliuretano basado en ésteres de polioles debido a su contenido ácido, dado que el grupo ácido puede provocar la escisión del éster.

35 Era pues un objeto de la invención el desarrollo de una formulación para poliuretanos termoplásticos (TPU) que hiciera posible, mediante el uso de materiales de partida convencionales y de unos procedimientos de producción convencionales, la obtención de un TPU blando que, en primer lugar, muestre unas buenas propiedades mecánicas en el intervalo de dureza de menos de 70 Shore A y que pueda ser moldeado por inyección o por extrusión en ciclos de procesado factibles para dar productos terminados.

40 Cuando se usa un plastificante, hay que asegurarse de que éste pueda ser fácilmente incorporado en el TPU, debería migrar hacia fuera y/o salir como un vapor sólo en cierto grado, no debería tener ningún efecto adverso sobre las propiedades del poliuretano, por ejemplo, procesabilidad, estabilidad térmica y estabilidad frente a UV, no debería promover la degradación del TPU y debería ser estable en medios líquidos, y en particular, debería ser adecuado como material para su uso en artículos que entren en contacto con alimentos o constituyentes del cuerpo humano. Al mismo tiempo, las propiedades mecánicas del TPU, por ejemplo, las propiedades de abrasión y elastoméricas, no deberían ser peores que cuando se usan plastificantes comparables. El propio TPU debería tener unas propiedades blandas y formar composiciones de moldeo que pueden extraerse fácilmente del molde y mostrar poco encogimiento y buenas propiedades a baja temperatura.

50 Este objeto ha podido conseguirse sorprendentemente mediante un TPU con una dureza Shore A medida de acuerdo con DIN 53505 de menos de 60 que comprende

A) desde el 50 % en peso hasta el 99 % en peso de un TPU termoplástico producido a partir de al menos un diisocianato orgánico (a)

55 1) al menos un compuesto (b) que es reactivo frente a isocianatos y tiene un peso molecular de desde 0,5 kg/mol hasta 8 kg/mol, preferiblemente un poliol, más preferiblemente un diol polimérico,

- 2) 1,2-etilendiol como extensor de la cadena (c) en el que el 1,2-etilendiol se usa en una cantidad de desde el 2,5 % en peso hasta el 3,5 % en peso basado en el peso total del diisocianato orgánico (a), compuesto (b) que es reactivo frente al isocianato y al extensor de la cadena (c)
 3) opcionalmente catalizadores (d) y/o auxiliares habituales (e) y/o aditivos (f)

5 B) el 1 - 50 % en peso de 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo.

La invención también proporciona procesos de producción para el TPU de la invención, para productos que pueden ser producidos a partir del mismo, y también proporciona el uso de 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo como plastificante en TPU.

10 Los poliuretanos termoplásticos que comprenden el 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo, que preferiblemente actúa como un plastificante, tiene la ventaja de que los plásticos también son adecuados para aplicaciones en las que entran en contacto con alimentos, dado que son significativamente menos toxicológicamente problemáticos que los plastificantes previos. Aquí puede incorporarse fácilmente el éster de un ácido tricarbónico, que sólo migra hacia fuera en una pequeña cantidad, sale como un vapor sólo en una pequeña cantidad y al mismo tiempo mejora las propiedades del TPU tales como procesabilidad, estabilidad térmica y estabilidad frente a UV y no promueve la degradación del plástico.

15 Una ventaja adicional del TPU de la invención es la posibilidad de su uso en el sector alimentario y en contacto directo con alimentos o en contacto directo con la superficie del cuerpo o de otras partes del cuerpo. Además, el TPU tiene una elevada resistencia térmica y por lo tanto una amplia ventana de procesado en un proceso de moldeado termoplástico.

20 Incluso si a continuación no se presentan todas las combinaciones de las formas de realización de una característica con cualquier forma de realización de una característica adicional, la siguiente descripción comprende implícitamente todas las posibles combinaciones de las formas de realización indicadas de las diversas características. Por lo tanto, por ejemplo, la combinación de una característica preferida con una característica particularmente preferida, o de una característica que no está adicionalmente caracterizada con una característica particularmente preferida, etc., está implícitamente comprendida incluso cuando esta combinación no se mencione expresamente.

25 La presente invención proporciona un TPU con una dureza Shore A medida de acuerdo con DIN 53505 de menos de 60, que comprende:

A) el 50 - 99 % en peso de un poliuretano termoplástico producido a partir de

- 30 1) al menos un diisocianato orgánico (a),
 2) al menos un compuesto (b) que es reactivo frente a isocianatos y tiene un peso molecular de desde 0,5 kg/mol hasta 8 kg/mol,
 3) 1,2-etilendiol como extensor de la cadena (c), en el que el 1,2-etilendiol se usa en una cantidad de desde el 2,5 % en peso hasta el 3,5 % en peso basado en el peso total del diisocianato orgánico (a),
 35 compuesto (b) que es reactivo frente al isocianato y al extensor de la cadena (c),
 4) opcionalmente catalizadores (b) y/o auxiliares habituales (e) y/o aditivos (f),

B) el 1 - 50 % en peso de 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo

Los componentes diisocianato orgánico (a), compuesto (b) que es reactivo frente a isocianatos y el extensor de la cadena (c), también se denominan componentes formativos (j).

40 El 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo está comprendido en el termoplástico poliuretano en una cantidad de desde el 1 % en peso hasta el 50 % en peso, preferiblemente desde el 5 % en peso hasta el 40 % en peso, en particular desde el 15 % en peso hasta el 35 % en peso, basado en cada caso en el peso total de los componentes formativos (j).

45 Los procesos para la producción de TPU son generalmente conocidos. Por ejemplo, el TPU puede ser producido mediante la reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos que son reactivos frente a isocianatos y tienen un peso molecular medio en número de desde 0,5 kg/mol hasta 6 kg/mol and (c) extensores de la cadena con un peso molecular medio en número de desde 0,05 kg/mol hasta 0,5 kg/mol, opcionalmente en presencia de (d) catalizadores y/o (e) auxiliares habituales y/o (f) aditivos. El éster (i), que también funciona como plastificante, puede ser añadido a los compuestos (b) que son reactivos frente a isocianatos tanto antes como durante la producción del TPU, o al TPU terminado, por ejemplo, al TPU fundido o ablandado. Una ventaja particular del uso del poliuretano termoplástico es que el TPU puede ser procesado termoplásticamente sin perder el efecto del plastificante. Los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) y/o (e) y/o (f) usados habitualmente en la producción del TPU se describen a modo de ejemplo a continuación:

55 Los diisocianatos orgánicos (a) usados son los habituales isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo, diisocianato de trimetileno, de tetrametileno, de pentametileno, de hexametileno, de

- heptametileno y/o de octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, h,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- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de 1-metilciclohexano, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato de naftileno (NDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianato de tolieno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno, preferiblemente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de dicitlohexilmetano y/o diisocianato de hexametileno (HDI).
- En una forma de realización particularmente preferida, el diisocianato orgánico es un isocianato que comprende al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso, particularmente preferiblemente al menos el 99 % en peso, de diisocianatos de difenilmetano (MDI).
- Como compuestos (b) que son reactivos frente a isocianatos, es posible usar los compuestos generalmente conocidos que son reactivos frente a isocianatos, por ejemplo, poliesteroles, polieteroles y/o dioles de policarbonato, que habitualmente también se engloban bajo el término "polioles (b)", con unos pesos moleculares medios en número en el intervalo de desde 0,5 kg/mol hasta 8 kg/mol, preferiblemente desde 0,6 kg/mol hasta 6 kg/mol, en particular desde 0,8 kg/mol hasta 3 kg/mol. La funcionalidad media del poliol (b) frente al diisocianato (a) está en el intervalo de desde 1,7 hasta 2,3, más preferiblemente desde 1,8 hasta 2,2, más preferiblemente desde 1,9 hasta 2,1, más preferiblemente desde 1,95 hasta 2,05, incluso más preferiblemente desde 1,98 hasta 2,02, y particularmente preferiblemente desde 1,99 hasta 2,01, y es muy particularmente preferiblemente 2.
- Los polioles (b) son particularmente preferiblemente polioles lineales terminados en hidroxilo (b). Debido al procedimiento de producción, estos polioles (b) comprenden a menudo pequeñas cantidades de compuestos no lineales. Son por lo tanto frecuentemente denominados también como "polioles esencialmente lineales". Se da preferencia a estos dioles de poliéster, dioles de poliéter, dioles de policarbonato o mezclas de los mismos.
- Los polioles (b) usados son preferiblemente polioles de poliéter, por ejemplo, aquellos basados en sustancias iniciadoras conocidas generalmente y óxidos de alquileo habituales, por ejemplo, óxido de etileno, epiclorhidrina, óxido de propileno y/u óxido de 2,3-butileno, preferiblemente polieteroles basados en óxido de 1,2-propileno y en óxido de etileno. Se da una preferencia muy particular a los polioxitetrametilenglicoles.
- Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, alternativamente o sucesivamente o como mezclas.
- Las posibles moléculas iniciadoras son, por ejemplo: agua, aminoalcoholes tales como N-alquildietanolaminas, por ejemplo, N-metildietanolamina, y dioles, etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Si fuera apropiado, también es posible usar mezclas de moléculas iniciadoras. Algunos polieteroles adecuados adicionales son los productos de polimerización del tetrahidrofurano que comprenden hidroxilo.
- El poliol (b) es particularmente preferiblemente un polímero de ácido adípico, butanodiol y/o etilenglicol. En una forma de realización alternativa particularmente preferida, el poliol es un polímero de ácido adípico, butanodiol y hexanodiol, estando el peso molecular medio en número de esta forma de realización particularmente preferida del poliol (b) en el intervalo de desde 0,8 kg/mol hasta 2,5 kg/mol.
- Si el poliol (b) es un polímero basado en butanodiol y ácido adípico, el peso molecular medio en número está en el intervalo de desde 0,8 kg/mol hasta 2,5 kg/mol, más preferiblemente desde 0,8 kg/mol hasta 2 kg/mol.
- Si el poliol (b) está basado en etilenglicol y ácido adípico, el peso molecular medio en número preferido del poliol (b) está en el intervalo de desde 1 kg/mol hasta 2,5 kg/mol, más preferiblemente desde 1,5 kg/mol hasta 2,5 kg/mol, particularmente preferiblemente desde 1,8 hasta 2,3 kg/mol.
- Si el poliol (b) está basado en etilenglicol, butanodiol y ácido adípico, el peso molecular medio en número está preferiblemente en el intervalo de desde 1 kg/mol hasta 2,5 kg/mol. La proporción molar entre etilenglicol y butanodiol en el poliol (b) está preferiblemente en el intervalo de desde 1:4 hasta 4:1, más preferiblemente desde 3:1 hasta 1:3, incluso más preferiblemente desde 1:2 hasta 2:1 y particularmente preferiblemente de 1:1.
- Si el poliol (b) está basado en ácido adípico, butanodiol y hexanodiol, preferiblemente tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de desde 1 kg/mol hasta 2,5 kg/mol, y la proporción molar entre butanodiol y hexanodiol en este poliol (b) está más preferiblemente en el intervalo de desde 1:4 hasta 4:1, preferiblemente desde 3:1 hasta 1:3, más preferiblemente desde 1:2 hasta 2:1 y particularmente preferiblemente de 1:1.
- Adicionalmente también es posible el uso de polieteroles con un bajo nivel de insaturaciones como polieteroles. Para los propósitos de la presente invención, los polioles con un bajo nivel de saturación son, en particular, alcoholes de poliéter con un contenido en compuestos insaturados de menos de 0,02 meq/g, preferiblemente de menos de 0,01 meq/g. Dichos alcoholes de poliéter se preparan habitualmente mediante la adición de óxidos de alquileo, en particular de óxido de etileno, de óxido de propileno y mezclas de los mismos, sobre los anteriormente descritos dioles o trioles en presencia de catalizadores de gran actividad.

Dichos catalizadores de gran actividad son, por ejemplo, hidróxido de potasio o de cesio y catalizadores de cianuro multimetales, también conocidos como catalizadores DMC. Un catalizador DMC usado frecuentemente es el hexacianocobaltato de cinc. El catalizador DMC puede dejarse en el alcohol de poliéter tras la reacción, pero habitualmente se elimina, por ejemplo, mediante sedimentación o filtración.

5 En lugar de un poliol (b), también es posible usar mezclas de varios polioles, que están asimismo cubiertas por la expresión poliol (b). El poliuretano termoplástico de la invención se basa particularmente preferiblemente en politetrahydrofurano con un peso molecular en el intervalo de desde 0,6 kg/mol hasta 2 kg/mol, preferiblemente desde 0,8 kg/mol hasta 1,4 kg/mol, particularmente preferiblemente desde 0,95 kg/mol hasta 1,05 kg/mol, como poliol (b1).

10 Como extensores de la cadena (c), es posible usar compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos generalmente conocidos que tienen un peso molecular de desde 0,06 kg/mol hasta 0,5 kg/mol, preferiblemente compuestos bifuncionales, por ejemplo, diaminas y/o alcanodiolos con desde 2 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquileo, en particular 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o glicoles de dialquileo, de trialquileo, de tetraalquileo, de pentaalquileo, de hexaalquileo, de heptaalquileo, de octaalquileo, de nonaalquileo y/o de decaalquileo con desde 3 hasta 8 átomos de carbono, preferiblemente los correspondientes oligopropilenglicoles y/o polipropilenglicoles, siendo también posible el uso de mezclas de extensores de cadena. El uso de 1,2-etanodiol (también conocido como 1,2-etilendiol) como extensor de la cadena es obligatorio de acuerdo con la invención.

El 1,2-etanodiol es ampliamente conocido como un posible extensor de la cadena para el TPU. Sin embargo, este diol no se utiliza debido a que la fase dura formada a partir del mismo con diisocianato de difenilmetano (MDI) o con otros isocianatos sólo tiene una baja estabilidad térmica y es por lo tanto adecuada únicamente hasta un grado muy limitado para el procesamiento termoplástico convencional. Sin embargo, la muy pequeña proporción de fase dura en los materiales blandos con una dureza de menos de Shore 60 A, preferiblemente de menos de Shore 50 A y particularmente preferiblemente de menos de Shore 40 A, podría sorprendentemente ser utilizada para obtener materiales con unas propiedades mecánicas mejoradas. Estas propiedades mecánicas están complementadas mediante el uso de polioles (b), preferiblemente aquellos basados en ácido adípico, en particular, los descritos a continuación. Cuando además se usa un éster (i) de un ácido tricarbónico (g), preferiblemente como plastificante, es posible producir de esta forma materiales que pueden ser procesados industrialmente de una forma muy simple, preferiblemente en un proceso en una etapa, y que consiguen la dureza Shore mencionada anteriormente.

En la forma de realización de acuerdo con la invención, el 1,2-etilendiol se usa en una cantidad de desde el 2,5 % en peso hasta el 3,5 % en peso, basada en el peso total de los componentes formativos (j) que comprenden diisocianato orgánico (a), compuesto (b) que es reactivo frente al isocianato y al extensor de la cadena (c). Más preferiblemente, el 1,2-etilendiol se usa de esta forma en una cantidad de desde el 2,5 % en peso hasta el 3 % en peso.

Algunos catalizadores adecuados (d) que, en particular, aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos orgánicos (a) y los grupos hidroxilo de los constituyentes de los componentes formativos (b) y (c) son las aminas terciarias que son conocidas y habituales en la técnica anterior, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilpiperacina, 2-(dimetilaminoetoxi)etanol, diazabicyclo[2.2.2]octano, y también, en particular, compuestos organometálicos tales como ésteres de titanio, compuesto de hierro tales como (III) acetilacetato de hierro, compuestos de estaño, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño. Los catalizadores se usan habitualmente en unas cantidades de desde 0,0001 hasta 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto de polihidroxilo (b). Se da preferencia al uso de catalizadores de estaño, en particular, dioctoato de estaño.

Aparte de los catalizadores d), pueden añadirse auxiliares habituales (e) y/o aditivos (f) además del 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo, preferiblemente usado como plastificante, a los componentes formativos (a) hasta (c). Como auxiliares (f), puede hacerse mención, a modo de ejemplo, de sustancias tensioactivas, pirorretardantes, agentes de nucleación, estabilizantes de la oxidación, lubricantes y agentes de liberación de moldeo, colorantes y pigmentos, estabilizantes, por ejemplo, frente a la hidrólisis, la luz, el calor o la decoloración, y como aditivos (f), puede hacerse mención, a modo de ejemplo, de agentes de relleno inorgánicos y/u orgánicos y materiales de refuerzo. Como inhibidores de la hidrólisis se da preferencia al uso de carbodiimidas oligoméricas y/o poliméricas alifáticas o aromáticas. Para estabilizar el TPU, de la invención frente al envejecimiento, preferiblemente se añaden estabilizantes al TPU. Para los propósitos de la presente invención, los estabilizantes son aditivos que protegen un plástico o una mezcla plástica frente a los daños medioambientales. Algunos ejemplos son los antioxidantes primarios y secundarios, "fotoestabilizantes de aminas impedidas", absorbentes de UV, inhibidores de la hidrólisis, neutralizadores y pirorretardantes. Algunos ejemplos de estabilizantes comerciales se proporcionan en Plastics Additive Handbook, 5ª Edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Múnich, 2001 ([1]), página 98 - página 136.

Si el TPU de la invención se expone a un daño termooxidativo durante su uso, pueden añadirse antioxidantes. Se da preferencia al uso de antioxidantes fenólicos. Algunos ejemplos de antioxidantes fenólicos se proporcionan en Plastics Additive Handbook, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001, páginas 98 - 107 y página 116 - página 121.

- 5 Se da preferencia a los antioxidantes fenólicos cuyo peso molecular es mayor de 0,7 kg/mol. Un ejemplo de un antioxidante fenólico que se usa preferiblemente es tetraquis(3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritilo (Irganox® 1010). Los antioxidantes fenólicos se usan generalmente en unas concentraciones de desde el 0,1 % en peso hasta el 5 % en peso, preferiblemente desde el 0,1 % en peso hasta el 2 % en peso, en particular desde el 0,5 % en peso hasta el 1,5 % en peso.
- 10 Los TPU que están expuestos a luz UV son estabilizados preferiblemente adicionalmente con un absorbente de UV. Los absorbentes de UV se conocen generalmente como moléculas que absorben luz UV de alta energía y disipan la energía. Los absorbentes de UV habituales que se emplean en la industria pertenecen, por ejemplo, al grupo de ésteres cinámicos, acrilatos de difenilciano, formamidas, malonatos de bencilideno, diarilbutadienos, triacinas y benzotriazoles. Algunos ejemplos de absorbentes de UV comerciales pueden encontrarse en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001, páginas 116 - 122.
- 15 En una forma de realización preferida, los absorbentes de UV tienen un peso molecular medio en número mayor de 0,3 kg/mol, en particular mayor de 0,39 kg/mol. Adicionalmente, los absorbentes de UV que se usan preferiblemente deberían tener un peso molecular no mayor de 5 kg/mol, particularmente preferiblemente no mayor de 2 kg/mol.
- 20 Algunos absorbentes de UV particularmente útiles son el grupo de los benzotriazoles. Algunos ejemplos de benzotriazoles particularmente adecuados son Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571 y Tinuvin® 384 y también Eversorb®82. Los absorbentes de UV se añaden habitualmente en unas cantidades de desde el 0,01 hasta el 5 % en peso, basado en la masa total del TPU, preferiblemente del 0,1 - 2,0 % en peso, en particular del 0,2 - 0,5 % en peso.
- 25 Una estabilización frente a UV descrita anteriormente basada en un antioxidante y un absorbente de UV a menudo no es suficiente aún para asegurar una buena estabilidad del TPU de la invención frente a la nociva influencia de los rayos UV. En este caso puede añadirse un fotoestabilizante de amina impedida (HALS) además del antioxidante y el absorbente de UV del TPU de la invención. La actividad de los compuestos HALS se basa su capacidad de formar radicales nitroxilo que intervienen en el mecanismo de la oxidación de polímeros. Los HALS son estabilizantes frente a UV muy eficaces para la mayoría de los polímeros.
- 30 Los compuestos HALS son conocidos generalmente y están disponibles comercialmente. Algunos ejemplos de HALS disponibles comercialmente pueden encontrarse en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, Hanser Publishers, Múnich, 2001, páginas 123 - 136. Como "fotoestabilizantes de amina impedida", se da preferencia a "fotoestabilizantes de amina impedida" con un peso molecular medio en número mayor de 0,5 kg/mol.
- 35 Adicionalmente, el peso molecular de los compuestos HALS preferidos no debería ser mayor 10 kg/mol, particularmente preferiblemente no mayor de 5 kg/mol. Los "fotoestabilizantes de amina impedida" particularmente preferidos son sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo) (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG) y el producto de condensación de la 1-hidroxiethyl-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina con ácido succínico (Tinuvin® 622). Se da una preferencia muy particular al producto de condensación de la 1-hidroxiethyl-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina con ácido succínico (Tinuvin® 622), cuando el contenido en titanio del producto es < 150 ppm, preferiblemente < 50 ppm, en particular < 10 ppm. Los compuestos HALS se usan preferiblemente en una concentración de desde el 0,01 hasta el 5 % en peso, particularmente preferiblemente desde el 0,1 hasta el 1 % en peso, en particular desde el 0,15 hasta el 0,3 % en peso.
- 40 Una estabilización UV particularmente preferida comprende una mezcla de un estabilizante fenólico, un benzotriazol y un compuesto HALS en las cantidades preferidas descritas anteriormente.
- Los detalles adicionales relativos a los auxiliares y aditivos mencionados anteriormente pueden encontrarse en la bibliografía especializada, por ejemplo, en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001.
- 45 Todos los pesos moleculares especificados en este texto tienen la unidad [kg/mol] y se refieren, salvo que se indique de otro modo, al peso molecular medio en número (Mn).
- 50 Para ajustar la dureza del TPU, los componentes formativos del compuesto (b) que es reactivo frente a isocianatos y extensores de la cadena (c), se pueden variar dentro de un intervalo relativamente amplio de proporciones molares. Las proporciones molares que se ha averiguado que son útiles entre el componente (b) y el total de extensores de la cadena (c) que se va a usar es desde 10:1 hasta 1:10, en particular desde 1:1 hasta 1:4, aumentando la dureza del TPU con un contenido creciente en (c). La reacción puede realizarse a los índices habituales, preferiblemente a un índice de desde 60 hasta 120, particularmente preferiblemente a un índice de desde 80 hasta 110. El índice se define como la proporción entre los grupos de isocianato totales del componente (a) usado en la reacción y los grupos que son reactivos frente a isocianatos, es decir, los hidrógenos activos, de los componentes (b) y (c). A un índice de 100, hay un átomo de hidrógeno activo, es decir, una función que es activa frente a isocianatos, de los componentes (b) y (c) por grupo isocianato del componente (a). A unos índices superiores a 100, hay presentes más grupos isocianato que grupos OH.
- 55 El TPU puede ser producido mediante procesos conocidos, bien de forma continua, por ejemplo, mediante extrusoras de reacción o un proceso en cinta mediante el proceso en una etapa o un proceso con prepolímero, o por

lotes mediante un proceso con prepolímero. En estos procesos, los componentes (a), (b), (c), y si se usa, (d) y/o (e) que se van a reaccionar pueden mezclarse entre sí sucesivamente o simultáneamente, comenzando la reacción inmediatamente. En el proceso con la extrusora, los componentes formativos (a), (b) y (c) y si se usa, (d) y/o (e) son introducidos individualmente o como una mezcla en la extrusora, se hacen reaccionar, por ejemplo, a unas 5 temperaturas de desde 100 °C hasta 280 °C, preferiblemente desde 140 °C hasta 250 °C, y el TPU obtenido se extrusiona, se enfría y se pelletiza.

El TPU de la invención también puede producirse particularmente preferiblemente en el proceso en una etapa en el que todos los constituyentes del TPU se mezclan en una cámara de mezcla y subsiguientemente se hacen reaccionar para formar el deseado TPU.

10 Más preferiblemente, el TPU producido en el proceso en una etapa se coloca en una unidad en cinta con objeto de que sea capaz de reaccionar totalmente y es subsiguientemente preferiblemente procesado para formar pellas, preferiblemente mediante una extrusora que está conectada directamente a la unidad de la cinta, y funde el TPU y lo extruye para formar una hebra. Para producir las pellas, esta hebra se rompe mecánicamente, por ejemplo, para formar pellas. En una forma de realización igualmente preferida, la hebra se corta directamente, preferiblemente bajo 15 el agua, según sale fundida de la placa del troquel de la extrusora.

Adicionalmente, la mezcla de reacción se hace reaccionar preferiblemente en un proceso en "una etapa" en una extrusora de tornillo doble para sintetizar un TPU y subsiguientemente se pelletiza como se ha descrito anteriormente.

20 La producción de un TPU de acuerdo con la invención se lleva a cabo particularmente preferiblemente mediante el uso de los siguientes componentes en un proceso en una etapa,

A) el 50 - 99 % en peso de un poliuretano termoplástico producido a partir de:

- 1) al menos un diisocianato orgánico (a),
- 2) al menos un compuesto (b) que es reactivo frente a isocianatos y tiene un peso molecular de desde 0,5 kg/mol hasta 8 kg/mol,
- 25 3) extensores de la cadena (c) con unos pesos moleculares de desde 0,06 kg/mol hasta 0,5 kg/mol,
- 4) opcionalmente catalizadores (d) y/o auxiliares habituales (e) y/o aditivos (f),

B) el 1 - 50 % en peso del éster (i) de un ácido tricarbóxico (g) con al menos un alcohol (h),

en el que todos los grupos del ácido tricarbóxico están esterificados con un alcohol (h).

30 En los productos producidos de esta forma, están particularmente fuertemente pronunciadas las ventajas indicadas al principio para el TPU de la invención.

El TPU que comprende 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo tiene una dureza Shore medida de acuerdo con DIN 53505 menor de 60 Shore A, más preferiblemente menor de 50 Shore A y particularmente preferiblemente menor de 40 Shore A. En una forma de realización preferida adicional, la resistencia a la tracción del TPU, medida de acuerdo con DIN 53504, es mayor de 5 MPa, preferiblemente mayor de 8 MPa, particularmente preferiblemente mayor de 10 MPa. En otras formas de realización preferidas, el TPU de la invención tiene una resistencia a la abrasión medida de acuerdo con DIN 53516 de menos de 200 mm³, preferiblemente menor de 150 mm³, particularmente preferiblemente menor de 100 mm³.

El procesado del TPU de la invención que comprende 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo se realiza mediante procesos habituales, por ejemplo, moldeo por inyección, calandrado, sinterización en polvo o extrusión. El 40 TPU de la invención está presente habitualmente como pellas o un forma de polvo y se procesa mediante los procesos mencionados para dar productos tales como películas, fibras y moldes, recubrimientos, elementos de amortiguación, precintos, fuelles, fibras, solados de inmuebles y transporte, cables, enchufes de cables, revestimientos de cables, laminados, perfiles, cinturones, rodillos, mangueras, cables de remolque, suelas de zapatos, módulos solares, conexiones de tomas, revestimientos de automóviles o de palas de escobillas, dando 45 preferencia a partes de automóviles, fibras, películas, cables, mangueras o zapatos. Adicionalmente, el poliuretano termoplástico de la invención se usa como modificador de materiales termoplásticos.

La invención también proporciona el uso de 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo para la producción de un poliuretano termoplástico con una dureza medida de acuerdo con DIN 53505 de menos de 60 Shore A, más preferiblemente menor de 50 Shore A y particularmente preferiblemente menor de 40 Shore A.

50 En una forma de realización preferida adicional, se añade un agente de soplado químico y/o físico al poliuretano termoplástico de la invención. Los productos espumados se producen de esta forma; éstos pueden ser, además de los artículos mencionados anteriormente, en particular, zapatos, empuñaduras y elementos de amortiguación.

Ejemplos

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos se demuestran en los siguientes ejemplos. Todos los materiales o mezclas de acuerdo con la invención se produjeron en un proceso en una etapa en una extrusora de reacción.

Ejemplo 1

5 Se procesan 350 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 76,92 g de 1,4-butanodiol y 1.000 g de un diol polimérico con una masa molar media de 2 kg/mol derivado del ácido adípico, 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol, el último en una proporción másica de 1:1, en una extrusora de reacción para sintetizar un TPU. Adicionalmente se añaden 8 g de un estabilizante de la hidrólisis (carbodiimida oligomérica derivada de TMDXI), 3,21 g de un antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno y polietilenglicol), 3,21 g de lubricante (éster montánico parcialmente hidrolizado) y 345,92 g del plastificante (= 20 % en peso) 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo. Las pellas de TPU se moldean mediante moldeo por inyección para dar los cuerpos de prueba y las barras de prueba S2 (de acuerdo con DIN 53504) troqueladas a partir de estos y se someten a pruebas mecánicas. La temperatura máxima de fusión en la producción de los cuerpos de prueba es de 210 °C.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 mediante el uso de un dibenzoato de dipropilenglicol comercial como plastificante y añadiendo 345,92 g (20 % en peso) de este.

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 mediante el uso de un dibenzoato de dipropilenglicol comercial como plastificante y añadiendo 351,75 g (20 % en peso) de este.

20 Ejemplo 4

Las pruebas mecánicas se llevan a cabo de acuerdo con DIN 53505 (Shore), 53504 (resistencia a la tracción, alargamiento en la ruptura) y DIN 53516 (abrasión). Todas las barras de prueba S2 (de acuerdo con DIN 53504) de los ejemplos descritos se almacenaron a 100 °C durante 15 horas después de la producción con el interés de una mejor comparabilidad.

25

Tabla 1

Ejemplo	Dureza Shore	Resistencia a la tracción / MPa	Alargamiento en la ruptura / %	Abrasión / mm ³
1	57A	32	970	58
2 (C)	62A	42	910	61
3 (C)	65A	32	720	62

A partir de los datos de la prueba mecánica puede observarse que los materiales de la invención son TPU utilizables que, en comparación con los plastificantes comerciales, representan un TPU con un buen perfil de propiedades.

30 Los datos mecánicos para los diversos TPU se comparan en los Ejemplos 5 a 12, a continuación. En el caso de materiales muy blandos con una dureza de menos de 50 Shore A, no hay datos comparativos para las formulaciones convencionales porque hasta la fecha no ha habido ningún material de este tipo que pueda ser procesado de una forma convencional y que también sea medible. Para comparar, los TPU que se fabricaron mediante el proceso descrito en el documento EP 1277773 B1.

35 Todos los materiales de acuerdo con la invención se produjeron en un proceso en una etapa en una extrusora de reacción, y las pellas formadas fueron procesadas mediante moldeo por inyección para dar placas de prueba de 2 mm de grosor a partir de las cuales se troquelaron barras S2 de acuerdo con DIN 53504 y las últimas fueron subsiguientemente sometidas a pruebas mecánicas.

Ejemplo 5

40 Se procesan 336 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 49,35 g de 1,2-etanodiol y 1.600 g de un diol polimérico con una masa molar media en número de 3.000 g/mol derivado del ácido adípico y 1,3-metilpropanodiol y 1,4-butanodiol, el último en una proporción másica de 1:1, en una extrusora de reacción para sintetizar un TPU. Adicionalmente se añaden a la misma 12,8 g de un estabilizante de la hidrólisis (carbodiimida oligomérica derivada de TMXDI), 6,02 g de un antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno y polietilenglicol) y 4,02 g de lubricante (éster montánico parcialmente hidrolizado). Las pellas de TPU se moldean mediante moldeo por inyección para dar los cuerpos de prueba y se someten a pruebas mecánicas. La temperatura máxima de la fusión en la producción de los cuerpos de prueba es de 215 °C.

45

Ejemplo comparativo 6

Se produjo un TPU de poliéster comercial descrito en el documento EP 1277773 B1, en el que el TPU se produjo en un proceso de polimerización en dos etapas (ficha técnica Elastollan C 60 A 10 HPM).

Ejemplo comparativo 7

- 5 Los detalles a partir del documento EP 1338614 B1, en el que el TPU se produjo en un proceso de prepolímero en dos etapas.

Tabla 2

- 10 Las pruebas mecánicas se llevan a cabo de acuerdo con DIN 53505 (Shore), 53504 (resistencia a la tracción, alargamiento) y DIN 53516 (abrasión). Las muestras de prueba se almacenaron a 100 °C durante 15 horas después de la producción con el interés de una mejor comparabilidad.

Los ejemplos comparativos que usan los otros dioles alifáticos como extensores de la cadena no se muestran porque no pudieron ser procesados mediante moldeo por inyección para dar cuerpos de prueba usables debido a una baja cristalización.

Ejemplo	Dureza Shore	Resistencia a la tracción / MPa	Alargamiento en la ruptura / %	Abrasión / mm ³
E 5	57 A	30	730	65
C 6	60 A	22	1100	70
C 7	60 A	13	880	no figura

- 15 A partir de los datos de la prueba mecánica puede observarse que los materiales de la invención son TPU de alta calidad que muestran un muy buen perfil de propiedades mecánicas a pesar de la baja dureza.

Los siguientes ejemplos (8 a 12) demuestran que una adecuada formulación mediante el uso de 1,2-etanodiol, extensor de la cadena y plastificante, hace posible producir un TPU muy blando con una todavía muy buena calidad técnica.

Ejemplo comparativo 8

- 20 Se procesan 350 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 76,74 g de 1,4-butanodiol y 1.000 g de un diol polimérico con una masa molar media en número de 2.000 g/mol derivado del ácido adípico y 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol, el último en una proporción másica de 1:1, en una extrusora de reacción para sintetizar un TPU. Adicionalmente se añaden a la misma 10 g de un estabilizante de la hidrólisis (carbodiimida oligomérica derivada de TMXDI), 3,4 g de un antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno y polietilenglicol), 3,4 g de un lubricante (éster montánico parcialmente hidrolizado) y 254,74 g del plastificante (15 % en peso) 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo. Las pellas de TPU se moldean mediante moldeo por inyección para dar los cuerpos de prueba y se someten a pruebas mecánicas. La temperatura máxima de la fusión en la producción de los cuerpos de prueba es de 215 °C.

Ejemplo 9

- 30 Se procesan 260 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 32,33 g de 1,2-etanodiol y 1.400 g de un diol polimérico con una masa molar media en número de 2.000 g/mol derivado del ácido adípico y 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol, el último en una proporción másica de 1:1, en una extrusora de reacción para sintetizar un TPU. Adicionalmente se añaden a la misma 10 g de un estabilizante de la hidrólisis (carbodiimida oligomérica derivada de TMXDI), 3,08 g de un antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno y polietilenglicol), 3,08 g de un lubricante (éster montánico parcialmente hidrolizado) y 230,89 g del plastificante (15 % en peso) 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo. Las pellas de TPU se moldean mediante moldeo por inyección para dar los cuerpos de prueba y se someten a pruebas mecánicas. La temperatura máxima de la fusión en la producción de los cuerpos de prueba es de 215 °C.

Ejemplo 10

- 40 Se procesan 260 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 33,87 g de 1,2-etanodiol y 1.000 g de un diol polimérico con una masa molar media en número de 2.000 g/mol derivado del ácido adípico y 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol, el último en una proporción másica de 1:1, en una extrusora de reacción para sintetizar un TPU. Adicionalmente se añaden a la misma 10 g de un estabilizante de la hidrólisis (carbodiimida oligomérica derivada de TMXDI), 3,08 g de un antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno y polietilenglicol), 3,08 g de lubricante (éster montánico parcialmente hidrolizado) y 230,89 g del plastificante (15 % en peso) 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de

tributilo. Las pellas de TPU se moldean mediante moldeo por inyección para dar los cuerpos de prueba y se someten a pruebas mecánicas. La temperatura máxima de la fusión en la producción de los cuerpos de prueba es de 215 °C.

Ejemplo 11

5 Se procesan 260 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 34,23 g de 1,2-etanodiol y 1.000 g de un diol polimérico con una masa molar media en número de 2.000 g/mol derivado del ácido adípico y 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol, el último en una proporción másica de 1:1, en una extrusora de reacción para sintetizar un TPU. Adicionalmente se añaden a la misma 10 g de un estabilizante de la hidrólisis (carbodiimida oligomérica derivada de TMXDI), 3,09 g de un antioxidante (tetraquis[metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] de metano), 4,63 g de lubricante (éster montánico parcialmente hidrolizado) y 231,52 g del plastificante (15 % en peso) dibenzoato de dipropilenglicol. Las pellas de TPU se moldean mediante moldeo por inyección para dar los cuerpos de prueba y se someten a pruebas mecánicas. La temperatura máxima de la fusión en la producción de los cuerpos de prueba es de 215 °C.

Ejemplo comparativo 12

15 Se procesan 325 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 73,83 g de 1,4-butanodiol y 1.000 g de un diol polimérico con una masa molar media en número de 2.000 g/mol derivado del ácido adípico y 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol, el último en una proporción másica de 1:1, en una extrusora de reacción para sintetizar un TPU. Adicionalmente se añaden a la misma 10 g de un estabilizante de la hidrólisis (carbodiimida oligomérica derivada de TMXDI), 3,78 g de un antioxidante (tetraquis[motilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)], 5,67 g de lubricante (éster montánico parcialmente hidrolizado) y 472,76 g del plastificante (25 % en peso) dibenzoato de dipropilenglicol. Las pellas de TPU se moldean mediante moldeo por inyección para dar los cuerpos de prueba y se someten a pruebas mecánicas. La temperatura máxima de la fusión en la producción de los cuerpos de prueba es de 215 °C.

Tabla 3

Las pruebas mecánicas se llevan a cabo de acuerdo con DIN 53505 (Shore), 53504 (resistencia a la tracción, alargamiento) y DIN 53516 (abrasión). Las muestras de prueba se almacenaron a 100 °C durante 15 horas después de la producción con el interés de una mejor comparabilidad.				
Ejemplo	Dureza Shore	Resistencia a la tracción / MPa	Alargamiento en la ruptura / %	Abrasión / mm ³
C 8	66 A	40	800	31
E 9	51 A	35	810	29
E 10	35 A	11	1110	185
E 11	38 A	9	1160	253
C 12	45 A	5	1210	320

25 En los valores de la Tabla 3 puede observarse que pueden obtenerse TPU muy blandos que comprenden un plastificante de una forma apropiada mediante el uso de materiales de partida habituales para los TPU en el proceso en una etapa únicamente por medio de la formulación de acuerdo con la invención. Los TPU que tienen una dureza Shore por debajo de 40 A y que pueden ser procesados mediante moldeo por inyección para dar artículos industriales no son conocidos en la bibliografía, por lo que no pueden presentarse ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano termoplástico con una dureza Shore A medida de acuerdo con DIN 53505 de menos de 60, que comprende
- A) el 50 - 99 % en peso de un poliuretano termoplástico producido a partir de
- 5 1) al menos un diisocianato orgánico (a),
 2) al menos un compuesto (b) que es reactivo frente a isocianatos y tiene un peso molecular de desde 0,5 kg/mol hasta 8 kg/mol,
 3) 1,2-etilendiol como extensor de la cadena (c), en el que el 1,2-etilendiol se usa en una cantidad de desde el 2,5 % en peso hasta el 3,5 % en peso basado en el peso total del diisocianato orgánico (a), compuesto (b)
- 10 que es reactivo frente al isocianato y al extensor de la cadena (c),
 4) opcionalmente catalizadores (b) y/o auxiliares habituales (e) y/o aditivos (f),
- B) 1 - 50 % en peso del 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo
2. El poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos el 90 % en peso del diisocianato orgánico es diisocianato de difenilmetano (MDI).
- 15 3. El poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto que es reactivo frente a isocianatos es un polioliol (b1).
4. El poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el polioliol (b1) es un polímero basado en ácido adípico, butanodiol y/o etilenglicol y el peso molecular medio en número está en el intervalo de desde 0,8 kg/mol hasta 2,5 kg/mol.
- 20 5. El poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el polioliol (b1) es un polímero basado en ácido adípico, butanodiol y hexanodiol y el peso molecular medio en número del polioliol (b1) está en el intervalo de desde 0,8 kg/mol hasta 2,5 kg/mol.
6. El poliuretano termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el 1,2-etilendiol se usa en una cantidad de desde el 2,5 % en peso hasta el 3 % en peso basado en el peso total del diisocianato orgánico (a), compuesto (b) que es reactivo frente al isocianato y al extensor de la cadena (c).
- 25 7. El poliuretano termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una dureza Shore A medida de acuerdo con DIN 53505 de menos de 50.
8. El poliuretano termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una dureza Shore A medida de acuerdo con DIN 53505 de menos de 40.
- 30 9. Un proceso para la producción de un poliuretano termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el poliuretano es producido a partir de los siguientes componentes en un proceso en "una etapa":
- A) el 50 - 99 % en peso de un poliuretano termoplástico producido a partir de
- 1) al menos un diisocianato orgánico (a),
- 35 2) al menos un compuesto (b) que es reactivo frente a isocianatos y tiene un peso molecular de desde 0,5 kg/mol hasta 8 kg/mol,
 3) 1,2-etilendiol como extensor de la cadena (c), en el que el 1,2-etilendiol se usa en una cantidad de desde el 2,5 % en peso hasta el 3,5 % en peso basado en el peso total del diisocianato orgánico (a), compuesto (b) que es reactivo frente al isocianato y al extensor de la cadena (c),
 4) opcionalmente catalizadores (b) y/o auxiliares habituales (e) y/o aditivos (f),
- 40 B) 1 - 50 % en peso del 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo.
10. Un producto que comprende un poliuretano termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. El uso de 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo como plastificante en un poliuretano termoplástico para la producción de un poliuretano termoplástico con una dureza medida de acuerdo con DIN 53505 de menos de 60 Shore A.
- 45