

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 759**

51 Int. Cl.:

C08K 5/103 (2006.01)

C08L 75/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2011** **E 11717674 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015** **EP 2569359**

54 Título: **Poliuretano termoplástico que contiene glicerina, que está esterificado con al menos un ácido carboxílico alifático como plastificante**

30 Prioridad:

10.05.2010 EP 10162406

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

11.08.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**PRISSOK, FRANK;
DUWENHORST, JÖRN y
KAMM, ANDRE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 542 759 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 que contiene glicerina, que está esterificado con al menos un ácido carboxílico alifático como plastificante

- 5 La presente invención se refiere a poliuretanos termoplásticos, a continuación también designado como TPU, que contiene al menos un plastificante (i) basado en glicerina.

Poliuretanos termoplásticos presentan un campo de aplicación múltiple. De este modo los poliuretanos termoplásticos son de uso en la industria del automóvil, por ejemplo, en salpicaderos, en láminas, en revestimientos de cables, en la industria de tiempo libre, como elementos de función y diseño en calzado deportivo, como componentes blandos en combinaciones duras-blandas.

- 10 Normalmente poliuretanos termoplásticos presentan un grado de dureza de 80 Shore A a 74 Shore D. Muchas de las aplicaciones anteriormente citadas requieren un grado de dureza por debajo de 80 Shore A. Por este motivo es estado de la técnica añadir plastificantes a plásticos termoplásticos, con lo que se puede reducir la dureza Shore. Ejemplos de plastificantes habituales son benzoatos, ftalatos y éster de ácido fosfórico.

- 15 En la elección del plastificante se tiene que prestar atención preferiblemente a que el producto sea compatible con el poliuretano termoplástico. Compatible significa a este respecto que el plastificante se debe poder mezclar durante el procedimiento habitual para la preparación de poliuretanos termoplásticos con el poliuretano termoplástico y el plastificante a continuación permanece durante todo el tiempo posible en el producto y no se pierde por condensación o evaporación. Además se debería no empeorar las propiedades mecánicas del poliuretano termoplástico, por ejemplo, abrasión y las propiedades elastoméricas. Muchos poliuretanos termoplásticos
20 plastificados van a aplicaciones que se exponen además a la luz solar, por ejemplo, elementos de diseño de la industria del zapato. Aquí es desventajoso que el plastificante contribuya a un amarilleamiento del producto por degradación por radiación UV.

El documento US 2007/0049685 describe el uso de trimetilolalcanos que están esterificados con ácidos carboxílicos aromáticos con al menos 6 átomos de carbono y/o ácidos carboxílicos alifáticos con al menos 7 átomos de carbono.

- 25 Las desventajas de estos compuestos son que por la gran proporción en cadenas de hidrocarburos alifático o hidrocarburos aromáticos largos solo poseen una baja compatibilidad con los poliuretanos polares y con ello la capacidad de absorción como plastificantes se limita fuertemente. Además tales compuestos basados en trimetilolalcanos no están permitidos para el contacto con alimentos, así como objetos de consumo en contacto con el cuerpo humano. Adicionalmente se realiza la preparación de TPU normalmente a muy altas temperaturas de
30 aproximadamente 200 °C, que representan en el proceso de preparación hasta el producto final varias veces con un periodo de tiempo prolongado también en el plastificante usado un reto especial. El plastificante puede degradarse a esta temperatura, no puede reaccionar con la humedad ambiental, ni con otros componentes del TPU, que sufren en el proceso de calentamiento normalmente una degradación del peso molecular, que se recupera en el enfriamiento al menos parcialmente. El TPU se suministra normalmente como gránulo blanco o casi transparente, de modo que
35 tampoco se desea una coloración.

- El objetivo de la presente invención consistió por tanto en desarrollar un poliuretano termoplástico plastificado, en donde el plastificante usado se pueda incorporar bien, no se corra, no se evapore y al mismo tiempo mejore las propiedades del plástico como la procesabilidad, estabilidad térmica, transparencia y/o blancura y estabilidad frente a radiación UV, al menos que no influya negativamente. Además el plastificante debería presentar una baja toxicidad para poder usarse por ejemplo también en alimentos o materiales que entren en contacto con alimento o piel humana.

- El objetivo se pudo conseguir con poliuretano termoplástico que contiene al menos un plastificante, estando esterificado un primer plastificante (i) basado en glicerina y al menos un grupo hidroxilo de glicerina con un ácido monocarboxílico (ii), que contiene 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono, preferiblemente 2, 3 ó 4 átomos de carbono, más preferiblemente 2 átomos de carbono. Este grupo de sustancias se concreta en ésteres de ácido glicerincarboxílico. Son más preferidos ésteres de ácido glicerintricarboxílico y se trata con especial preferencia de triacetato de glicerina.

- Adicionalmente la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliuretano termoplástico que contiene plastificantes en donde al poliuretano termoplástico se añade durante y/o tras la preparación al menos un
50 plastificante (i) de acuerdo con la invención así como a procedimientos para la preparación de productos de poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención.

- Un objeto adicional de la invención es un producto que se basa en un poliuretano que contiene al menos un plastificante (i), también en mezclas con otros plásticos. Como poliuretano termoplástico se recurre a un poliuretano termoplástico que contiene solo un poliuretano termoplástico, es decir, uno se compone esencialmente de un
55 isocianato, polioliol, dado el caso alargador de cadena y otros aditivos y coadyuvantes, pero también una mezcla de distintos poliuretanos termoplásticos.

Un componente adicional de la invención es el uso de glicerina que está esterificada con al menos un ácido carboxílico alifático como plastificante en poliuretanos termoplásticos.

También un componente de esta invención es un procedimiento para la preparación o recubrimiento de productos en donde el poliuretano termoplástico que contiene el al menos un plastificante (i) de acuerdo con la invención, se disuelve antes o durante el procedimiento en un disolvente.

Además de una estabilidad mecánica sobresaliente del plástico plastificado con el plastificante de acuerdo con la invención, estos plastificantes muestran una tendencia baja al empañamiento, y son además no tóxicos o bien presentan una toxicidad baja, en comparación con otros plastificantes. Estos muestran también una alta estabilidad frente a las temperaturas que se dan en el procesamiento de TPU, al mismo tiempo las propiedades mecánicas del TPU no influyen negativamente en el procesamiento.

Las materias primas necesarias para su preparación se pueden obtener además a partir de fuentes renovables. Una buena compatibilidad con otros plastificantes polares, de forma particular ésteres de ácidos tricarboxílicos, ofrece la posibilidad de combinaciones de plastificante para conseguir de este modo una modificación del material o la regulación de propiedades especiales como, por ejemplo, durezas Shore especialmente bajas. En formas de realización la dureza Shore A medida según la norma DIN 53505 es de unos 15 Shore A y al mismo tiempo menor de 60 Shore A, más preferiblemente menor de 50 Shore A, aún más preferiblemente menor de 40 Shore A, de forma particular menor de 35 Shore A.

Otras ventajas de plastificantes de acuerdo con la invención son que poseen una buena miscibilidad también con poliuretanos polares y de este modo se pueden incorporar claramente mayores proporciones del plastificante, lo que conduce a durezas Shore A menores. Las ventajas citadas son especialmente remarcadas en las formas de realización preferidas.

En una forma de realización preferida se usa además del plastificante (i) de acuerdo con la invención al menos otro plastificante, que preferiblemente es un éster de un ácido tricarboxílico.

Preferiblemente estos ácidos tricarboxílicos presentan una estructura alifática, estando ramificada la estructura alifática y contiene de 4 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 20 átomos de carbono, con especial preferencia de 5 a 10 átomos de carbono y con muy especial preferencia 6 átomos de carbono. A este respecto los carbonos en la estructura ramificada alifática están unidos entre sí por enlace simple o doble. Preferiblemente la estructura alifática presenta solo enlaces simples entre los carbonos.

En una forma de realización preferida adicional el ácido tricarboxílico contiene al menos un grupo hidroxilo. El al menos un grupo hidroxilo está unido directamente con un átomo de carbono de la estructura alifática anteriormente descrita del ácido tricarboxílico de modo que está unido el al menos un grupo hidroxilo adicionalmente con los tres grupos ácido en la estructura alifática. Es especialmente preferido exactamente un grupo hidroxilo en la estructura alifática del ácido tricarboxílico. Un grupo hidroxilo en la estructura alifática del ácido tricarboxílico. Un ácido tricarboxílico especialmente preferido es ácido cítrico.

En una forma de realización preferida están esterificados los tres grupos ácido del ácido tricarboxílico con un alcohol. Los alcoholes pueden presentar estructuras aromáticas y/o alifáticos. Se prefieren adicionalmente alcoholes que presentan de 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, y con especial de preferencia de 1 a 6 átomos de carbono. Se usan preferiblemente alcoholes con estructura alifática, son preferidas adicionalmente estructuras alifáticas lineales de alcoholes, son especialmente preferidas estructuras alifáticas que no presentan enlaces dobles.

En otra forma de realización preferida los alcoholes comprenden un múltiplo de 2 átomos de carbono, es decir, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 o 20 átomos de carbono. Son más preferidos los alcoholes de alifatos lineales.

En una forma de realización muy especialmente preferida el alcohol es etanol. En una segunda forma de realización muy especialmente preferida el alcohol es un butanol. En una forma de realización alternativa el alcohol es propanol. Es más preferido que los tres grupos ácido del ácido tricarboxílico estén esterificados con el mismo alcohol.

En otras formas de realización preferidas se esterifica el al menos un grupo hidroxilo de ácido tricarboxílico adicionalmente con un ácido carboxílico. El ácido carboxílico se selecciona de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos con 1 a 40 átomos de carbono, más preferiblemente 1 a 30 átomos de carbono, con especial preferencia de 2 a 22 átomos de carbono, que están dispuestos más preferiblemente linealmente y en formas de realización más preferidas el índice de carbono es un múltiplo de 2. Es muy especialmente preferido el grupo hidroxilo con un ácido acético.

En otras formas de realización preferidas se esterifica el al menos un grupo hidroxilo de ácido tricarboxílico con el resto R_{OH} . El resto R_{OH} comprende de 1 a 40 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 30 átomos de carbono, con especial preferencia de 1 a 22 átomos de carbono, siendo en formas de realización especialmente preferidas el índice de carbono un múltiplo de 2 y más preferiblemente este alcohol presenta una estructura alifática

lineal. En otras formas de realización preferidas se trata de polietilenglicoles o polipropilenglicoles. Es más preferido polietilenglicol. Se prefieren en las formas de realización citadas anteriormente presentar junto con los átomos de oxígeno de los tres grupos carboxilo de ácido tricarbóxico y sus grupos hidroxilo ningún heteroátomo más en el éster.

- 5 En formas de realización alternativas el ácido tricarbóxico contiene al menos un grupo amino. En formas de realización preferidas un ácido carboxílico forma con este grupo amino una amida de ácido. Este ácido carboxílico se selecciona de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos con 1 a 40 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 30 átomos de carbono, con especial preferencia de 1 a 22 átomos de carbono, siendo en formas de realización especialmente preferidas el índice de carbono en el ácido carboxílico múltiplo de 2.
- 10 En otras formas de realización preferidas el al menos un grupo amino del ácido tricarbóxico forma con al menos un resto R' una amina secundaria o con un segundo resto R'' una amina terciaria. Los restos R' y R'' comprenden independientemente uno de otro de 1 a 40 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 30 átomos de carbono, con especial preferencia de 2 a 22 átomos de carbono, siendo en formas de realización especialmente preferidas el índice de carbono un múltiplo de 2. En otras formas de realización preferidas el resto es un polietilenglicol o polipropilenglicol, preferiblemente es polietilenglicol.
- 15

En una forma de realización muy especialmente preferida el éster usado como segundo plastificante de un ácido tricarbóxico se trata de éster tributílico del ácido 2-acetoxi-1,2,3-tricarbóxico.

- 20 El procedimiento para la esterificación de 3 grupos hidroxilo de la glicerina con al menos un ácido monocarbóxico dando un plastificante de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente de modo que la glicerina se dispone en un recipiente de reacción y se hace reaccionar un ácido monocarbóxico, preferiblemente ácido acético. Se prefiere calentar la mezcla con agitación. Preferiblemente se realiza la reacción hasta una cantidad equimolar de grupos ácido de ácido carboxílico dando los grupos alcohol de la glicerina. El agua que se genera en la reacción se separa en continuo por destilación. Mediante el control del índice de OH se pueden determinar los grupos alcohol que quedan, mediante determinación del índice de ácido se pueden determinar los grupos ácido aún no reaccionados. La reacción de la formación de éster se puede acelerar mediante la adición de catalizadores como, por ejemplo, tetrabutilado de titanio.
- 25

- 30 Para el uso como plastificante en poliuretanos es ventajoso un índice de ácido lo más bajo posible del éster de ácido glicerincarbóxico, preferiblemente del éster de ácido glicerintricarbóxico, ya que grupos ácido libres pueden contribuir a la degradación de los poliesterpoliuretanos dado el caso usados y con ellos influir negativamente en su estabilidad.

En algunas formas de realización preferidas se esterifican uno, dos o tres grupos hidroxilo de la glicerina con un ácido monocarbóxico, se prefieren dos o tres de los grupos hidroxilo con al menos un ácido carboxílico, son especialmente preferidos los tres grupos hidroxilo de la glicerina con un ácido monocarbóxico.

- 35 En algunas formas de realización preferidas se presentan distintos ácidos monocarbóxicos en el éster de glicerina. En otras formas de realización preferidas los grupos hidroxilo esterificados de la glicerina se esterifican con el mismo ácido monocarbóxico.

Los plastificantes de acuerdo con la invención presentan preferiblemente como color propio un índice Hazen menor de 100, con especial preferencia menor de 50, de forma particular menor de 30. Esto garantiza que el TPU presente un color propio bajo.

- 40 Los plastificantes (i) presentan preferiblemente un contenido de álcalis menor de 40 ppm, con especial preferencia menor de 15 ppm, de forma particular menor de 5 ppm.

- 45 Los plastificantes de acuerdo con la invención presentan normalmente un contenido de agua menor de 0,2 % en peso, preferiblemente menor de 0,05 % en peso, con especial preferencia menor de 0,02 % en peso. Un contenido de agua demasiado alto conduce a una espumación de productos con adición de isocianato, dando la formación no deseada de urea y la disminución de las propiedades mecánicas.

- 50 Los plásticos termoplásticos que se pueden usar en combinación con el plastificante (i) se trata preferiblemente de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamidas (PA), polilactato (PLA), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(ftalato de butileno) (PBT), polietercetona (PEEK) y poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poliuretano termoplástico (TPU), se prefiere especialmente poliuretano termoplástico (TPU).

- 55 El plastificante (i) de acuerdo con la invención, dado el caso junto con el plastificante, que es el éster de un ácido tricarbóxico, está contenido en el plástico termoplástico, preferiblemente el poliuretano termoplástico, en una cantidad de 1 a 80 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 1 a 70 % en peso, con especial preferencia de 5 a 50 % en peso, de forma particular de 10 a 40 % en peso, referido respectivamente al peso total del plástico termoplástico que contiene el plastificante (i).

Los ésteres de ácido tricarboxílico se usan en relación respecto a los plastificantes de acuerdo con la invención, preferiblemente en una relación en peso de 2:1 a 1:10, con especial preferencia en una relación en peso de 1:1 a 1:5 y con muy especial preferencia en una relación en peso de 1:1,5 a 1:3.

5 La preparación de poliuretanos termoplásticos es conocida. Los poliuretanos termoplásticos que contienen el plastificante de acuerdo con la invención (i) se pueden obtener preferiblemente mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 0,5 kg/mol a 1 kg/mol y dado el caso (c) agentes de alargamiento de cadena con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,499 kg/mol dado el caso en presencia de (d) catalizadores y/o (e) coadyuvantes habituales.

10 El plastificante se dosifica en una forma de realización preferida al menos a una sustancia de partida en la preparación de TPU, en otra forma de realización preferida se mezcla en el TPU ya preparado, preferiblemente en un extrusor. El poliuretano termoplástico se puede procesar termoplásticamente, sin que se pierda el efecto de los plastificantes de acuerdo con la invención.

15 Los componentes usados normalmente en la preparación del poliuretano (TPU) termoplástico preferido (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, (c) agentes de alargamiento de cadena así como dado el caso (d) catalizadores y/o (e) se describen a continuación coadyuvantes habituales a modo de ejemplo:

Los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, (c) agentes de alargamiento de cadena se usan individualmente o también juntos como componentes.

20 Como isocianatos orgánicos (a) se usan preferiblemente isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, más preferiblemente tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5, 2-etil-butilendiisocianato-1,4, pentametilendiisocianato-1,5, butilendiisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HMDI), 1,4-ciclohexan-diisocianato, 1-etil-2,4- y/o -2,6-ciclohexan-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetan-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difenilethandiisocianato y/o fenilendiisocianato. Se usa con especial preferencia 4,4'MDI.

30 Como compuestos reactivos frente a isocianatos (b) se prefieren poliesteres, polieteres y/o policarbonatodiolos, que se resumen normalmente también con el término "polioles". Los pesos moleculares medio numéricos de estos polioles son de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol, preferiblemente de 0,6 kg/mol a 5 kg/mol, de forma particular de 0,8 kg/mol a 3 kg/mol, y preferiblemente de una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, preferiblemente de 1,9 a 2,2, de forma particular 2. Preferiblemente los compuestos (b) presentan solo grupos hidroxilo primarios.

35 Como agentes de alargamiento de cadena (c) se pueden usar preferiblemente compuestos alifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,499 kg/mol, preferiblemente compuestos de 2 funcionalidades, por ejemplo, diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el resto alquileo, de forma particular etanodiol, propandiol-1,3, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 2 a 8 átomos de carbono, preferiblemente oligo- y/o polipropilenglicoles correspondientes, pudiendo usarse también mezclas de alargadores de cadena. Preferiblemente los compuestos (c) presentan solo grupos hidroxilo primarios.

40 Catalizadores (d), que aceleran de forma particular la reacción entre los grupos NCO de diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo del compuesto reactivo frente a isocianatos (b) y el agente de alargamiento de cadena (c), son en una forma de realización preferida aminas terciarias, de forma particular trietilamina, dimetilciclohexil-amina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano, en otra forma de realización preferida estos son compuestos de metal orgánicos como éster de ácido titánico, compuestos de hierro, preferiblemente acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, preferiblemente diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de estaño y dialquilo de ácidos carboxílicos alifáticos, preferiblemente diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño.

45 Los catalizadores (d) se usan preferiblemente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto reactivo frente a isocianatos (b). Se usan preferiblemente catalizadores de estaño, de forma particular dioctoato de estaño.

50 Además de los catalizadores (d) se pueden incorporar a los componentes (a) a (c) también junto a los plastificantes (i) de acuerdo con la invención coadyuvantes habituales (e). Son de citar por ejemplo sustancias tensioactivas, cargas, agentes ignífugos, agentes germicidas, estabilizadores de la oxidación, coadyuvantes de deslizamiento y desmoldeo, colorantes y pigmentos, dado el caso adicionalmente a los estabilizadores de acuerdo con la invención otros estabilizadores, por ejemplo, contra hidrólisis, luz, calor, o coloración, cargas inorgánicas y/o orgánicas, agentes de refuerzo y plastificantes. Como agentes protectores frente a la hidrólisis se usan preferiblemente carbodiimidas oligoméricas y/o poliméricas alifáticas o aromáticas. Para estabilizar el TPU de acuerdo con la invención frente al envejecimiento se pueden añadir al TPU preferiblemente estabilizadores. Estabilizadores en el sentido de la presente invención son aditivos que protegen un plástico o una mezcla de plástico frente a influencias

climatológicas dañinas. Son ejemplos antioxidantes primarios y secundarios, fotoestabilizadores de amina impedidos, absorbentes de radiación UV, agentes protectores frente a hidrólisis, desactivantes y agentes ignífugos. Ejemplos de estabilizadores comerciales se dan en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munich, 2001 ([1]), página 98-S136.

- 5 Más detalles sobre los coadyuvantes citados anteriormente así como aditivos se obtienen de la bibliografía especializada, por ejemplo, en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich, 2001.

Para la regulación de la dureza de TPU pueden variarse los componentes (b) y (c) en relaciones molares relativamente amplias.

- 10 Dieron buenos resultados relaciones molares de componente (b) a agentes de alargamiento de cadena (c) usado en conjunto de 10:1 a 1:10, de forma particular de 1:1 a 1:4, aumentando la dureza de TPU con contenido creciente de (c). La reacción puede realizarse con índices habituales, preferiblemente con un índice de 60 a 130, con especial preferencia con un índice de 80 a 110. El índice se define con la relación de grupos isocianato del componente (a) usados en la reacción a grupos reactivos frente a isocianatos, es decir, los hidrógenos activos, del componente (b) y (c). Con un índice de 100 se llega a un grupo isocianato del componente (a) un átomo de hidrógeno activo, es decir, una función reactiva frente a isocianatos, los componentes (b) y (c). Con índices por encima de 100 se encuentran más grupos isocianato que grupos OH.

- La preparación del TPU puede realizarse según el procedimiento conocido en continuo, por ejemplo, con extrusores de reacción o el procedimiento de bandas según el procedimiento en una etapa (one-shot) o del polímero, o en discontinuo según el proceso del prepolímero conocido.
- 20

- En este procedimiento se pueden mezclar los componentes que se usan para la reacción (a), (b) y dado el caso (c), (d) y/o (e) sucesivamente o simultáneamente, usando directamente la reacción. En el procedimiento de extrusión se incorporan los componentes (a), (b) así como dado el caso (c), (d) y/o (e) individualmente o como mezcla en el extrusor, preferiblemente reaccionan a temperaturas de 100 a 280 °C, más preferiblemente de 140 °C a 250 °C, se extruye el TPU obtenido, se enfría y se granula.
- 25

- En una forma de realización preferida se añade al menos al plastificante (i) para la preparación del poliuretano termoplástico, preferiblemente también dado el caso al menos un segundo plastificante, que es el éster de un ácido tricarbóxico, durante y/o tras la preparación del plástico termoplástico. Es más preferido en el caso de la preparación de TPU la adición en paralelo a los componentes usados (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, (c) agentes de alargamiento de cadena así como dado el caso (d) catalizadores y/o (e) coadyuvantes habituales.
- 30

- El procesamiento de poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención que contiene al menos el plastificante (I), que se presenta normalmente como gránulos o en forma de polvo, dando los productos finales deseados se realiza según procedimientos habituales mediante procedimientos de moldeo por inyección, extrusión, espuma y/o de prensado. Se prefieren procedimientos de moldeo por inyección, extrusión, hilado y sinterizado, también de "poder-slush", en otra forma de realización preferida se espuma también el producto. A tal efecto se añade al poliuretano termoplástico un agente propelente químico y/o físico o un gas. De esta forma se preparan productos finales espumados.
- 35

- Los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención, que contienen al menos plastificante (i), se usan para la preparación de productos finales, de forma particular cuerpos de moldeo, cuerpos de moldeo preferidos son rodillos, suelas de zapatos, revestimientos en automóviles, cables, recubrimientos, cables, perfiles, laminados, pavimentos para edificios y transporte, enchufes, conectores de cables, fuelles, cables de arrastre, módulos solares, escobillas, revestimientos de cables, juntas, correas, tejidos "no hilados", elementos aislantes, láminas o fibras.
- 40

- Igualmente se prefieren espumas, espumas especialmente preferidas son sillines o almohadas, que se recortan en una forma de realización preferida de una espuma en bloque, en otra forma de realización preferida se espuman en un molde.
- 45

- Un procedimiento de preparación preferido para productos finales a partir de los plásticos termoplásticos se realiza de modo que los poliuretanos termoplásticos se disuelven antes o durante el procesamiento en un disolvente. En otro procedimiento preferido se recubren los productos con el polímero termoplástico y a tal efecto se disuelve previamente el poliuretano termoplástico en un disolvente.
- 50

Disolventes preferidos para poliuretano termoplástico se seleccionan del grupo de líquidos iónicos, dimetilformamida, metiletilcetona, acetona, tetrahidrofurano, acetato de etilo, preferiblemente tetrahidrofurano y dimetilformamida.

Todos los productos intermedios y finales producidos con el plastificante (i) presentan las ventajas señaladas al comienzo.

La invención comprende también todas las combinaciones aquí citadas de formas de realización, las que no se citan de forma expresa pero resultan directamente de combinaciones por el especialista en la técnica de formas de realización citadas.

- 5 Además es objeto de la invención la mezcla de poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención con al menos otro plástico. Se prefiere usar mezcla de poliuretano termoplástico con al menos otro plástico que se selecciona preferiblemente del grupo acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamidas (PA), poliacetato (PLA), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietercetona (PEEK) y poli(cloruro de vinilo) (PVC).

Ejemplos

- 10 En los ejemplos siguientes se muestran la preparación y las propiedades de poliuretanos. Los materiales o mezclas de acuerdo con la invención se prepararon en un procedimiento en una etapa en un extrusor de reacción o un dispositivo de banda. La adición de plastificante puede realizarse bien directamente en la etapa de reacción o mediante hinchamiento de plastificantes en gránulos de poliuretano ya producidos. Este hinchamiento se realiza preferiblemente mediante un mezclador calentable o mediante adición de plastificantes durante una etapa de extrusión.

Ejemplo 1 (comparativo)

- 20 Se sintetizan 420 partes de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 88,8 partes de alargador de cadena butanodiol-1,4 y 700 partes de politetrahidrofurano con un peso molecular medio numérico de 1 kg/mol en un extrusor de reacción dando TPU, encontrándose las temperaturas de las zonas del extrusor entre 140° C y 210° C. Adicionalmente se incorporan 15,3 partes de un antioxidante fenólico y 25 ppm de una solución al 25 % de adipato de dioctilo de dioctoato de estaño como catalizador de reacción. El gránulo de TPU así preparado se conforma en moldeo por inyección dando probetas y varillas de ensayo S2 troqueladas (según DIN 53504) a partir de estas se someten a ensayos mecánicos.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

- 25 A la receta del ejemplo 1 se añaden durante la reacción 306,2 partes de tributirato de glicerina (que corresponde al 20 % en peso).

El plastificante es absorbido homogéneamente por TPU.

Ejemplo 3 (comparativo)

- 30 A la receta del ejemplo 1 se añaden durante la reacción 306,2 partes de hexiladipato de dietilo (que corresponde al 20 % en peso).

El plastificante no se absorbe en TPU, los gránulos son no homogéneos y viscosos.

Ejemplo 4 (comparativo)

- 35 Se sintetizan en el procedimiento de molde manual dando TPU 312 partes de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 82,1 partes de alargador de cadena butanodiol-1,4 y 800 Partes de poli(adipato de butilo) con un peso molecular medio numérico de 2400 g/mol de butandiol-1,4 y ácido adípico. Además se incorporan 6,4 partes de un estabilizador de hidrólisis (carbodiimida oligomérica de TMDXI = tetrametilxilidiisocianato) y 50 ppm de una solución al 25 % de dioctoato de estaño como catalizador de reacción. La corteza obtenida se acondiciona térmicamente durante 15 minutos a 80 °C en estufa de aire circulante y a continuación se tritura. Los gránulos de TPU así preparados se conforma en moldeo por inyección dando probetas y las varillas de ensayo S2 troqueladas a partir de estas (según norma DIN 53504) se sometieron a ensayos mecánicos.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

A la receta del ejemplo 1 se añaden durante la reacción 300,2 partes de triacetato de glicerina (que corresponde al 20 % en peso).

El plastificante se absorbe homogéneamente por TPU.

- 45 Ejemplo 6 (comparación)

A la receta del ejemplo 1 se añaden durante la reacción 300,2 partes de hexiladipato de dietilo (que corresponde al 20 % en peso).

El plastificante no se absorbe completamente en TPU, los gránulos son no homogéneos y viscosos.

Ejemplo 7 (comparación)

- 5 Se sintetizan en un extrusor de reacción dando TPU 282 partes de 4,4'-MDI, 71,7 partes de alargador de cadena butanodiol-1,4 y 641 partes de un diol polimérico de ácido adípico, etanodiol-1,2, butanodiol-1,4, este último en la relación en masa 1:1, de masa molecular media numérica de 2000 g/mol, encontrándose las temperaturas de las zonas del extrusor entre 140 °C y 210 °C. Adicionalmente se añaden 5 partes de un estabilizador de hidrólisis (carbodiimida oligomérica de TMDXI = tetrametilxilil-diisocianato) y 0,5 partes de un agente de deslizamiento (ésteres de ácido montánico parcialmente esterificado) durante la reacción.

El gránulo de TPU así preparado se conforma en el moldeo por inyección dando probetas y las varillas de ensayo S2 troqueladas a partir de estas (según norma DIN 53504) se sometieron a ensayos mecánicos.

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

- 10 A la receta del ejemplo 7 se añaden durante la reacción 20 % en peso de triacetato de glicerina.

El plastificante se absorbe homogéneamente por TPU.

Ejemplo 9 (comparativo)

A la receta del ejemplo 7 se añaden durante la reacción 20 % en peso de hexiladipato de dietilo.

El plastificante no se absorbe completamente en TPU, los gránulos son no homogéneos y viscosos.

- 15 Propiedades de productos obtenidos

Los ensayos mecánicos se realizan según DIN 53505 (Shore), 53504 (resistencia a la tracción, alargamiento de desgarro) y DIN 53516 (abrasión).

Tabla 1

Ejemplos	Dureza Shore	Resistencia a la tracción / Mpa	Alargamiento de rotura / %	Abrasión / mm ³
1 Comp.	87 A	45	610	39
2	82 A	37	660	53
3 Comp.	~ 84 A	n.d.	n.d.	n.d.
4 Comp.	86 A	49	590	41
5	80 A	39	700	50
6 Comp.	~ 85 A	n.d.	n.d.	n.d.
7 Comp.	86 A	38	620	40
8	77 A	37	710	57
9 Comp.	~ 84 A	n.d.	n.d.	n.d.
n.d. = no determinable, ya que no se pudieron producir probetas adecuadas				

- 20 De la tabla se reconoce que las durezas Shore de poliuretanos termoplásticos se encuentran con los plastificantes de acuerdo con la invención claramente por debajo de los materiales base. Las propiedades mecánicas de productos obtenidos son comparables con las de TPU comerciales, debiendo considerarse que con reducción de la dureza Shore los productos llegan a ser en su conjunto más blandos y elásticos.

Ejemplo 10 (comparativo)

- 25 Se sintetizaron en un extrusor de reacción dando TPU 260 partes de 4,4'-MDI, 32,2 partes de alargador de cadena etanodiol-1,2, 1000 partes de un diol polimérico de ácido adípico, etanodiol-1,2, butanodiol-1,4, este último en la relación de masa 1:1, de peso molecular media numérica de 2000 g/mol y 231,2 partes de tributilcitrato de acetilo, encontrándose las temperaturas de las zonas del extrusor entre 140 °C y 210 °C. Adicionalmente se añaden 10 partes de un estabilizador de hidrólisis (carbodiimida oligomérica de TMDXI = tetrametilxilil-diisocianato), 3,08 partes de un antioxidante fenólico y 4,62 partes de un agente de deslizamiento (éster de ácido montánico parcialmente esterificado) durante la reacción. A partir del gránulo de TPU así obtenido se preparan hebras de extrusión en las que se determinan los valores de ensayo.
- 30

Ejemplo 11 (de acuerdo con la invención)

El producto del ejemplo 10 se calienta en un mezclador calentable (tipo DiOsa) a 85° C y se adiciona triacetato de glicerina al 25 % en peso. Tras una etapa de mezclado de 90 minutos se enfría el producto con agitación hasta temperatura ambiente. A partir del gránulo de TPU así producido se preparan hebras de extrusión en las que se determina los valores de ensayo.

El plastificante es absorbido homogéneamente por TPU.

Ejemplo 12 (de acuerdo con la invención)

El producto del ejemplo 10 se calienta en un mezclador calentable (tipo DiOsa) a 85° C y se adiciona triacetato de glicerina al 45 % en peso. Tras una etapa de mezclado de 180 minutos se enfría el producto con agitación hasta temperatura ambiente. A partir del gránulo de TPU así producido se preparan hebras de extrusión en las que se determina los valores de ensayo.

El plastificante es absorbido homogéneamente por TPU.

Ejemplo 13 (comparativo)

El producto del ejemplo 10 se calienta en un mezclador calentable (tipo DiOsa) a 85° C y se adiciona butilcitrato de acetilo al 25 % en peso. Tras una etapa de mezclado de 90 minutos se enfría el producto con agitación hasta temperatura ambiente. El gránulo de TPU no ha absorbido el plastificante, no se pueden preparar hebras de extrusión.

El plastificante apenas es absorbido por TPU.

Ejemplo 14 (comparativo)

El producto del ejemplo 10 se calienta en un mezclador calentable (tipo DiOsa) a 85° C y se adiciona hexiladipato de dietilo al 25 % en peso. Tras una etapa de mezclado de 90 minutos se enfría el producto con agitación hasta temperatura ambiente. El gránulo de TPU no ha absorbido el plastificante, no se pueden preparar hebras de extrusión.

El plastificante no es absorbido por TPU.

Ejemplo 15 (comparativo)

El producto del ejemplo 10 se calienta en un mezclador calentable (tipo DiOsa) a 85° C y se adiciona dibenzoato de dipropilenglicol al 25 % en peso. Tras una etapa de mezclado de 90 minutos se enfría el producto con agitación hasta temperatura ambiente. El gránulo de TPU no ha absorbido plastificante, no se pueden preparar hebras de extrusión.

El plastificante apenas es absorbido por TPU.

Propiedades de productos obtenidos.

Los ensayos se realizan según la norma DIN 53505 (Shore)

Tabla 2

Ejemplos	Dureza Shore
10 comparativo	47 A
11	36 A
12	29 A
13 comparativo	43 A
14 comparativo	n.d. ~ 45 A
15 comparativo	n.d. ~ 45 A
n.d. = no claramente determinado, ya que no se realiza absorción completa de plastificante	

A partir de la tabla se reconoce que el plastificante de acuerdo con la invención en poliuretano termoplástico muestra su actividad también en presencia de otros compuestos de tipo plastificante. Se muestra un efecto sinérgico de triacetato de glicerina en combinación con citrato de acetiltributilo en los ejemplos 11 y 12.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano termoplástico que contiene al menos un plastificante, caracterizado porque un primer plastificante (i) está basado en una glicerina y al menos un grupo hidroxilo de la glicerina está esterificado con ácido monocarboxílico (ii), que contiene 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono, más preferiblemente 2, 3 ó 4 átomos de carbono y con muy especial preferencia 2 átomos de carbono.
2. Poliuretano termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado porque todos los tres grupos hidroxilo de la glicerina están esterificados.
3. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque ha sido aprobado para el contacto con alimentos, o para uso como un artículo de consumo, o para aplicaciones médicas.
4. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el plastificante (i) presenta como color propio un índice de Hazen menor de 100.
5. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el plastificante (i) presenta un contenido de álcali menor de 40 ppm.
6. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el plastificante (i) presenta un contenido de agua menor del 0,2 % en peso.
7. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el al menos un plastificante está contenido en el plástico termoplástico en una cantidad del 1 al 60 % en peso, preferiblemente del 1 al 70 % en peso, con especial preferencia del 5 al 50 % en peso, de forma particular del 10 al 40 % en peso, referido al peso total del plástico termoplástico que contiene el plastificante.
8. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el plástico termoplástico presenta una dureza Shore de más de 15 Shore A y al mismo tiempo menor de 60 Shore A, más preferiblemente menor de 50 Shore A, aún más preferiblemente menor de 40 Shore A, de forma particular menor de 35 Shore A.
9. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque está contenido adicionalmente al menos un plastificante, que es éster de un ácido tricarboxílico.
10. Poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el éster de ácido tricarboxílico en relación al plastificante (i) está presente en una relación en peso de 2:1 a 1:10, preferiblemente en una relación en peso de 1:1 a 1:5 y con muy especial preferencia en una relación en peso de 1:1,5 a 1:3.
11. Procedimiento para la preparación de poliuretano termoplástico, caracterizado porque se añade al plástico termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10 al menos el plastificante (i) durante y/o tras la preparación del plástico termoplástico.
12. Procedimiento para la preparación de productos de poliuretano termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque estos productos se preparan mediante procedimiento de moldeo por inyección, de extrusión, de espumación y/o de prensado.
13. Uso de poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la preparación de productos mediante procedimiento de moldeo por inyección, de extrusión, de espumación y/o de prensado.
14. Procedimiento para la preparación de productos finales a partir de poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10 y/o recubrimiento de objetos con tal poliuretano termoplástico, caracterizado porque se disuelven estos plásticos termoplásticos en un disolvente antes o durante el procesamiento.
15. Procedimiento para la preparación o el recubrimiento de productos finales con poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el poliuretano termoplástico se disuelve en un disolvente antes o durante el procedimiento.
16. Uso del éster de glicerina con al menos un ácido carboxílico según la reivindicación 1 como plastificante para poliuretano termoplástico.
17. Producto basado en un poliuretano termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10 también en mezcla con otros plásticos.