



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1015965-7 B1



(22) Data do Depósito: 26/04/2010

(45) Data de Concessão: 10/12/2019

(54) Título: POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, PRODUTO, E, USO DE UM ÉSTER

(51) Int.Cl.: C08G 18/10; C08G 18/42; C08G 18/66; C08K 5/00; C08K 5/11.

(30) Prioridade Unionista: 25/09/2009 CN PCT/CN2009/001077; 29/04/2009 CN PCT/CN2009/071551.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): BIN-ERIC CHEN; FRANK SCHÄFER; DIRK KEMPFERT; CHRISTOPH BAHR; GÜNTER SCHOLZ; TERUYA OHKUWA; MARTIN VALLO; CARSTEN GÜNTHER; HARALD SCHULZ; YASUYUKI SUZUKI; LIM TIEN KUAN.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010055490 de 26/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/125009 de 04/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/10/2011

(57) Resumo: POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, PRODUTO, E, USO DE UM ÉSTER A invenção refere-se a um poliuretano termoplástico produzido de pelo menos um diisocianato orgânico e um composto que é reativo para isocianatos, onde o poliuretano compreende o éster de um ácido tricarboxílico com pelo menos um álcool e onde todos grupos ácidos do ácido tricarboxílico são esterificado com um álcool. A invenção ainda refere-se a um processo para produzir o respectivo poliuretano, produtos compreendendo este poliuretano termoplástico e o uso do éster de um ácido tricarboxílico como plastificante em poliuretanos termoplásticos.

POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, PRODUTO, E, USO DE UM ÉSTER
DESCRIÇÃO

[01] A invenção refere-se a poliuretanos termoplásticos muito macios, que tem uma resistência mecânica muito alta e são rapidamente processáveis.

[02] Poliuretanos termoplásticos (TPU) são conhecidos de um longo tempo. Eles são de importância industrial porque da combinação de boas propriedades mecânicas com as vantagens conhecidas de processabilidade termoplástica econômica. O uso de diferentes componentes de formação química possibilita uma grande variedade de propriedades mecânicas a ser alcançadas. Uma visão global do TPU, suas propriedades e usos é dada, por exemplo, em Hans-Georg WussoW: “Thermoplastic Elastomers”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, &^a ed., capítulo 2 “Thermoplastic Polyurethane Elastomers”, Wiley VCH, Weinheim (2004).

[03] Poliuretanos termoplásticos macios (TPU) que na dureza Shore de menos que 70A podem ainda ser manuseados como materiais industriais e podem ser processados em processos convencionais tem sido agora capazes de ser produzidos somente com gastos técnicos muito grandes ou requerem matérias primas muito caras.

[04] O fato que TPU livre de plastificante tendo dureza Shore menor que 70A são praticamente ausentes do mercado apesar de uma alta demanda, mostra que tanto os processos são muito caros quanto as propriedades mecânicas de um tal material não são suficientes para ser capaz de sobreviver no mercado.

[05] Como uma alternativa, tentativas foram feitas para obter TPU tendo dureza Shore de menos que 50A por meio de plastificantes. Entretanto, nenhum TPU compreendendo um plastificante tem até agora levado a um

TPU macio que alcança uma resistência mecânica satisfatória. Uma razão frequente para isto é miscibilidade não satisfatória do plastificante com o TPU. Além disso, o plastificante adicionado no processo de produção virtualmente sempre enfraquece o acúmulo de massa molar, que também conduz as propriedades mecânicas do TPU produzido nesta forma de ser insatisfatória e/ou produção por um método de processamento termoplástico convencional tal como moldagem por injeção ou extrusão não é mais economicamente possível.

[06] Os plastificantes são frequentemente ftalatos ou benzoatos para poliéster poliuretanos (EP 1 556 433) ou fosfatos para poliéter TPU (EP 1 344 55). Os plastificantes usados no mercado são frequentemente não totalmente não problemáticos de um ponto de vista toxicológico. Processamento, em particular de benzoato, não é vantajoso desde que os benzoatos influenciam o curso da reação e neste modo impedem o acúmulo de massa molar. Este problema ocorre, em particular, quando os plastificantes são adicionados diretamente durante a síntese do poliuretano, de preferência poliuretano termoplástico.

[07] Outros plastificantes do grupo dos adipatos, ftalatos hidrogenados, ácidos graxos como descritos na EP 1108735 e mesmo poliolefina não são suficientemente miscíveis com poliuretano. Plastificantes do grupo que consiste de fosfatos são menos adequados para uso em poliuretanos com base em éster polióis por seu teor de ácido, desde que o grupo ácido causa clivagem do éster.

[08] É um objeto então da invenção desenvolver uma formulação para poliuretanos termoplásticos (TPU) que faz isto possível, usando matérias primas convencionais e métodos de produção convencionais, para obter um TPU macio que, primeiramente, mostra boas propriedades mecânicas na faixa de dureza de menos que 70 Shore A e podem ser moldados por moldagem por injeção ou extrusão nos ciclos de processamento praticáveis para dar produtos

acabados.

[09] Quando se utiliza um plastificante, deve ser assegurado que este pode rapidamente ser incorporado no TPU, pode migrar para e/ou desprender como vapor apenas de uma forma ligeira, pode não ter efeito adverso nas propriedades do poliuretano, por exemplo, processabilidade, estabilidade térmica e estabilidade ao UV, pode não promover a degradação do TPU e pode ser estável para meio líquido e em particular pode também ser adequado como material para uso nos artigos que entram em contato com alimentos ou constituintes do corpo humano, pode não se tornar pior do que quando se utiliza plastificantes comparáveis. O TPU sozinho deve ter propriedades macias e formar composições moldáveis que podem rapidamente ser removidas do molde e mostrar baixa contração e boas propriedades a baixa temperatura.

[10] Este objeto tem surpreendentemente sido possível de ser alcançado pelo TPU produzido de pelo menos um diisocianatos orgânico (a) e um composto (b) que é reativo para isocianatos, onde o TPU compreende o éster (i) de um ácido tricarboxílico (g) com pelo menos um álcool (h) e todos grupos ácidos do ácido tricarboxílico (g) são esterificados com um álcool (h).

[11] A invenção ainda fornece um TPU produzido de pelo menos um diisocianatos orgânico (a) e compostos (b) que são reativos para isocianatos, de preferência compreendendo de 50% em peso a 99% em peso de um TPU termoplástico produzido de pelo menos um diisocianatos orgânico (a) e um composto (b) que é reativo para isocianatos e tem um peso molecular de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol, preferivelmente um poliol, mais preferivelmente um polímero de diol, e pelo menos um extenso de cadeia (c) que tem um peso molecular de 0,06 kg/mol a 0,5 kg/mol e compreende o éster de um ácido tricarboxílico (g) com pelo menos um álcool (h), onde todos grupos ácidos do ácido tricarboxílico são esterificados com um álcool (h).

[12] A invenção ainda fornece processos de produção para o TPU

da invenção, produtos que podem ser produzidos dos mesmos e também fornece para o uso de ésteres tricarboxílicos como plastificantes no TPU.

[13] Poliuretanos termoplásticos compreendendo o éster de um ácido tricarboxílico, que preferivelmente atua como plastificante, tem a vantagem que os plásticos são também adequados para aplicações onde eles entram em contato com alimentos desde que eles são significativamente menos toxicologicamente problemáticos que plastificantes precedentes. Aqui, o éster de um ácido tricarboxílico pode ser incorporado rapidamente, migra para fora apenas uma pequena forma, é desprendido como vapor apenas de uma forma ligeira, e ao mesmo tempo melhora as propriedades do TPU tal como processabilidade, estabilidade térmica e estabilidade ao UV e não promove degradação do plástico.

[14] Uma vantagem adicional do TPU da invenção é a possibilidade de uso no setor de alimentação e no contato direto com alimentos ou em contato direto com a superfície do corpo ou outras partes do corpo. Além disso, o TPU tem uma alta resistência e assim tem uma janela de processamento amplo no processo de moldagem termoplástica.

[15] Mesmo se nem toda combinação das modalidades de uma característica com várias modalidades de uma característica adicional é apresentada no seguinte, a descrição seguinte implicitamente compreende todas combinações possíveis das modalidades indicadas das várias características. Assim, por exemplo, a combinação de uma característica preferida com uma característica particularmente preferida ou de uma característica que ainda não é caracterizada com uma característica particularmente preferida, etc., é implicitamente compreendida mesmo quando esta combinação não é expressamente mencionada.

[16] Em uma modalidade preferida, a presente invenção fornece TPU compreendendo:

A) 50 – 99% em peso de um poliuretano termoplástico

produzido de

- 1) pelo menos um diisocianato orgânico (a),
- 2) pelo menos um composto (b) que é reativo para isocianatos e tem um peso molecular de 0,5 kg/mol a 8kg/mol,
- 3) pelo menos um extensor de cadeia (c) tendo um peso molecular de 0,06 kg/mol a 0,5 kg/mol,
- 4) opcionalmente catalisadores (d) e/ou auxiliares usuais (e) e/ou aditivos (f),

(B) 1 – 50% em peso do éster (i) de um ácido tricarboxílico (g) com pelo menos um álcool (h), onde todos grupos ácidos do ácido tricarboxílico são esterificados com um álcool (h) de modo a formar um triéster. Aqui, é possível para diferentes álcoois (h) ou mesmo álcool (h) formar o triéster, preferido é o mesmo álcool (h).

[17] Os componentes diisocianato orgânico (a), composto (b) que é reativo para isocianatos e extensor de cadeia (c) são também referidos como componentes formativos (j).

[18] Os éster (i) do ácido tricarboxílico (g) com pelo menos um álcool (h), onde todos grupos ácidos do ácido tricarboxílico (g) são esterificados com um álcool (h), é compreendido no poliuretano termoplástico, numa quantidade de 1% em peso a 50% em peso, de preferência de 5% em peso a 40% em peso, em particular de 15% em peso a 35% em peso, em cada caso com base no peso total dos componentes formativos (j).

[19] Numa modalidade preferida, o ácido tricarboxílico (g) tem uma estrutura alifática que é ramificada e compreende de 4 a 30 átomos de carbono, mais preferivelmente de 4 a 20 átomos de carbono, particularmente preferível de 5 a 10 átomos de carbono e muito particularmente preferível 6 átomos de carbono, contando os átomos de carbono dos três grupos carboxílicos. Os átomos de carbono são ligados diretamente um ao outro por

ligações simples ou duplas na estrutura alifática ramificada. A estrutura alifática de preferência tem somente ligações simples entre os átomos de carbono.

[20] Em uma modalidade preferida, o ácido tricarboxílico (g) compreende pelo menos um grupo hidroxila. O pelo menos um grupo hidroxila é diretamente ligado a um átomo de carbono da estrutura alifática acima descrita do ácido tricarboxílico (g) de tal modo que o pelo menos um grupo hidroxila é ligado em adição aos três grupos ácidos na estrutura alifática. Preferência particular é dada a um grupo hidroxila presente na estrutura alifática do ácido tricarboxílico (g). Um ácido tricarboxílico (g) particularmente preferido é ácido cítrico.

[21] Os álcoois (h) que formam um éster (i) com três grupo ácidos do ácido tricarboxílico (g) pode ter estruturas aromáticas e/ou alifáticas. Preferência adicional é dada a álcoois que compreendem de 1 a 30 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 10 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente de 1 a 8 átomos de carbono e particularmente preferível de 1 a 6 átomos de carbono.

[22] Preferência é dada ao uso de álcoois (h) tendo uma estrutura alifática, mais preferivelmente álcoois (h) tendo estruturas alifáticas lineares, com particular preferência sendo dada a estruturas alifáticas que não tem quaisquer ligações duplas.

[23] Em uma modalidade adicional, os álcoois (h) compreendem um número par de átomos de carbono, isto é, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, etc., átomos de carbono.

[24] Numa modalidade muito particularmente preferida, o álcool (h) é etanol. Em uma segunda modalidade muito particularmente preferida, o álcool (h) é um butanol, preferivelmente n-butanol. Ainda preferência é dada a todos três grupos ácidos do ácido tricarboxílico (g) sendo esterificados com o mesmo álcool (h). em uma modalidade muito particularmente preferida, o

éster (i) é 2-acetoxi-1,2,3-propanotrocarboxilato de tributila.

[25] Em modalidades ainda preferidas, o pelo menos um grupo hidroxila do ácido tricarboxílico (g) é eterificado. O radical éter iniciando após o oxigênio do grupo hidroxila do ácido tricarboxílico compreende de 1 a 40 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 30 átomos de carbono, particularmente preferível de 1 a 22 átomos de carbono, e em modalidade particularmente preferidas o número de átomos de carbono no ácido carboxílico é um múltiplo de 2.

[26] Em modalidades ainda preferidas, o pelo menos um grupo amina do ácido tricarboxílico (g) forma uma amina secundária com pelo menos um radical R' ou uma amina terciária com um segundo radical R''. os radicais R' e R'' compreendem, independentemente um do outro, de 1 a 40 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 30 átomos de carbono, particularmente preferível de 2 a 22 átomos de carbono, e ainda em particularmente preferido o número de átomos de carbono é um múltiplo de 2. Em ainda modalidades preferidas, o radical é um polietileno glicol ou polipropileno glicol, particularmente preferível polietileno glicol.

[27] Processos para produzir TPU, são geralmente conhecidos. Por exemplo, o TPU pode ser produzido pela reação de (a) isocianatos com (b) compostos que são reativos para isocianatos e tem um peso molecular numérico médio de 0,5 kg/mol a 6 kg/mol e (c) extensores de cadeia tendo um peso molecular numérico médio de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol, opcionalmente na presença de (d) catalisadores e/ou (e) auxiliares usuais e/ou (f) aditivos. O éster (i) que também funciona como plastificante pode ser adicionado ou aos compostos (b) que são reativos para isocianatos ou antes ou durante a produção do TPU, ou ao TPU acabado, por exemplo, ao TPU em fusão ou amaciado.

[28] Uma vantagem particular no uso do poliuretano termoplástico é que o TPU pode ser processado termoplasticamente sem o efeito do plastificante seno perdido. Os componentes (a), (b), (c) e opcionalmente (d)

e/ou (e) e/ou (f)

[29] Habitualmente usado na produção de TPU são descritos por meio de exemplo no seguinte:

Diisocianatos orgânicos (a) usados são usualmente isocianatos alifáticos, ciclo alifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos, por exemplo, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno e/ou octametileno diisocianatos, 2-metilpentametileno 1,5-diisocianato, 2-etilbutileno 1,4-diisocianato, pentametileno 1,5-diisocianato, butileno 1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianatos de isoforeno, IPDI), 1,4- e/ou 1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), ciclohexano 1,4-diisocianato, 1-metilciclohexano 2,4- e/ou 2,6-diisocianato, diciclohexilmetano 4,4', -2,4'- e/ou 2,2'-diisocianato, difenilmetano 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato (MDI), naftileno 1,5-diisocianato (NDI), tolileno 2,4- e/ou 2,6-diisocianato (TDI), difenilmetano diisocianatos, 3,3'-dimetildifenil diisocianato, 1,2-difeniletano diisocianato e/ou fenileno diisocianatos, de preferência difenilmetano 2,2'-, 2,4'- e/ou 4,4'-hexametileno diisocianatos (HDI).

[30] Em uma modalidade particularmente preferida, o diisocianatos orgânico é um isocianato compreendendo pelo menos 90% em peso, mais preferivelmente pelo menos 95% em peso, particularmente preferível pelo menos 99% em peso, de diisocianatos de difenilmetano (MDI).

[31] Como compostos (b) que são reativos para isocianatos, é possível usar os compostos geralmente conhecidos que são reativos para isocianatos, por exemplo poliésteróis, polieteróis e/ou policarbonatos dióis, que são usualmente também sumarizados sob o termo de “poliol (b1)”, tendo pesos moleculares numéricos médios na faixa de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol, de preferência de 0,6 kg/mol a 6 kg/mol, em particular de 0,8 kg/mol a 3 kg/mol. A funcionalidade média do poliol (b1) para o diisocianatos (a) está na faixa de 1,7 a 2,3, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, mais preferivelmente de 1,9 a

2,1, mais preferivelmente de 1,95 a 2,05, mesmo mais preferivelmente de 1,98 a 2,02 e particularmente preferível de 1,99 a 2,01, e muito particularmente preferível 2.

[32] Os polióis (b1) usados são preferivelmente poliéter polióis, por exemplo, aqueles baseados em substâncias de partida geralmente conhecidas e usualmente óxidos de alquilenos, por exemplo, óxido de etileno, epicloridrina, óxido de propileno e/ou óxido de 2,3-butileno, preferivelmente polieteróis com base em óxido de 1,2-propileno e óxido de etileno. Preferência muito particular é dada para polioxitetrametileno glicóis. Os óxidos de alquilenos podem ser usados individualmente, alternativamente em sucessão ou como misturas.

[33] Moléculas de partida possíveis são, por exemplo: água, amino álcoois tais como N-alquildietanolaminas, por exemplo, N-metildietanolamina, e dióis, etileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol. Se apropriado, é possível usar misturas de moléculas de partida. Poliéteres adequados adicionais são os produtos de polimerização compreendendo hidroxila de tetrahidrofurano.

[34] O poliálcool (b1) é particularmente preferível um polímero de ácido adípico, butanodiol e/ou etileno glicol. Em uma alternativa, modalidade particularmente preferida, o poliálcool é um polímero de ácido adípico, butanodiol e hexanodiol, com o peso molecular numérico médio desta modalidade particularmente preferida do poliálcool (b1) estando na faixa de 0,8 kg/mol a 2,5 kg/mol.

[35] Se o poliálcool (b1) é um polímero com base no butanodiol e ácido adípico, o peso molecular numérico médio está na faixa de 0,8 kg/mol a 2,5 kg/mol, mais preferivelmente de 0,8 kg/mol a 2,3 kg/mol.

[36] Se o poliálcool (b1) é um polímero com base no etileno glicol e ácido adípico, o peso molecular numérico médio está na faixa de 1 kg/mol a 2,5 kg/mol, mais preferivelmente de 1,5 kg/mol a 2,5 kg/mol, particularmente preferível de 1,8 a 2,3 kg/mol.

[37] Se o polioliol (b1) é um polímero com base no etileno glicol, butanodiol e ácido adípico, o peso molecular numérico médio está na faixa de 1kg/mol a 2,5 kg/mol. A razão molar de etileno glicol para butanodiol no polioliol (b1) está preferivelmente na faixa de 1:4 a 4:1, mais preferivelmente de 3:1 a 1:3, mesmo mais preferivelmente de 1:2 a 2:1 e particularmente preferível 1:1.

[38] Se o polioliol (b1) é um polímero com base no ácido adípico, butanodiol e hexanodiol, é preferível ter um peso molecular numérico médio na faixa de 1kg/mol a 2,5 kg/mol, e a razão molar de butanodiol para hexanodiol neste polioliol (b1) está preferivelmente na faixa de 1:4 a 4:1, preferivelmente de 3:1 a 1:3, mais preferivelmente de 1:2 a 2:1 e particularmente preferível 1:1.

[39] Além disso, é possível usar poliéteróis tendo um nível baixo de instauração como polieteróis. Para o propósito da presente invenção, polióis tendo um baixo nível de instauração são, em particular, álcoois de poliéter tendo um teor de compostos insaturados de menos que 0,02 meq/g, preferivelmente menos que 0,01 meq/g. Tais álcoois de poliéter são usualmente preparados por adição de óxidos de alquilenos, em particular óxido de etileno, óxido de propileno e misturas dos mesmos, para os dióis ou trióis descritos acima na presença de catalisadores de alta atividade.

[40] Tais catalisadores de alta atividade são, por exemplo, hidróxido de potássio ou césio e catalisadores de cianeto de multimetálicos, também conhecidos como catalisadores DMC. Um catalisador DMC frequentemente usado é hexacianocobaltato de zinco. O catalisador DMC pode ser deixado no poliéter álcool após a reação mas é usualmente removido, por exemplo, pela sedimentação ou filtração.

[41] Em vez de um polioliol (b1), é também possível usar misturas de vários polióis, que são do mesmo modo cobertos pela expressão do polioliol (b1). O poliuretano termoplástico da invenção é particularmente preferível baseado em

politetrahydrofurano tendo um peso molecular na faixa de 0,6 kg/mol a 2 kg/mol, preferivelmente de 0,8 kg/mol a 1,4 kg/mol, particularmente de preferência de 0,95 kg/mol a 1,05 kg/mol, como polioli (b1).

[42] Como extensores de cadeia (c), é possível usar em geral compostos alifáticos, aralifáticos, aromáticos e/ou cicloalifáticos tendo um peso molecular de 0,06 kg/mol a 0,5 kg/mol, preferivelmente compostos bifuncionais, por exemplo, diaminas e/ou alcane dióis tendo de 2 a 10 átomos de carbono no radical alquilenos, em particular, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e/ou dialquilenos, trialquilenos, tetralquilenos, pentalkilenos, hexalkilenos, heptalkilenos, octalkilenos, nonalkilenos e/ou decalkilenos glicóis tendo de 3 a 8 átomos de carbono, preferivelmente oligopropileno glicóis e/ou polipropileno glicóis correspondentes, com ele também podendo ser possível usar misturas de extensores de cadeia. Preferência é dada ao uso de 1,2-etanodiol (também conhecido como 1,2-etileno glicol) como extensores de cadeia.

[43] 1,2-Etileno glicol é largamente conhecido como um possível extensor de cadeia para TPU. Entretanto, este diol não é utilizado porque a fase dura formada do mesmo com diisocianatos de difenilmetano (MDI) ou outros isocianatos tem somente uma estabilidade térmica baixa e é portanto adequado para somente um grau muito limitado para processamento termoplástico convencional. Entretanto, a muito pequena proporção de fase dura para materiais macios tendo uma dureza de menos que Shore 70A, preferivelmente menos que Shore 60A, mais preferivelmente menos que Shore 50A e particularmente menos que Shore 40A, pode surpreendentemente ser utilizado para obter materiais tendo propriedades mecânicas melhoradas. Estas propriedades mecânicas são suplementadas usando polióis (b1), preferivelmente aqueles com base em ácido adípico, em particular aqueles descritos abaixo. Quando, em adição, um éster (i) de um ácido tricarboxílico (g) é usado, preferivelmente um plastificante, é possível neste modo produzir materiais que podem ser processados industrialmente em um modo muito

simples, de preferência em um processo de uma etapa, e que alcança as durezas Shore acima mencionadas.

[44] Em uma modalidade preferida, 1,2-etileno diol é usado numa quantidade de 2% em peso a 5% em peso, com base no peso total dos componentes formativos (j) que compreende diisocianatos orgânicos (a), composto (b) que é reativo para isocianato e extensor de cadeia (c). Mais preferivelmente, 1,2-etileno diol é usado neste modo numa quantidade de 2,1% em peso a 4% em peso, mesmo mais preferivelmente de 2,5% em peso a 3,5% em peso e particularmente preferido de 2,5% em peso a 3% em peso.

[45] Catalisadores adequados (d) que, em particular, aceleram a reação entre os grupos NCO dos diisocianatos orgânicos (a) e os grupos hidroxila dos constituintes (b) e (c) dos componentes formativos são as amina terciárias que são conhecidas e usualmente na técnica anterior, por exemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolima, N,N-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi) etanol, diazabicyclo[2.2.2]octano e semelhantes, e também, em particular, compostos de metal orgânico tais como ésteres titânicos, compostos de ferro tais como acetilacetato de ferro III, compostos de estanho, por exemplo, diacetato de estanho, dioctoato de estanho, dilaurato de estanho ou os sais de dialquil estanho de ácidos carboxílicos alifáticos, por exemplo, diacetato de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho ou os semelhantes. Os catalisadores são usualmente usados em quantidades de 0,0001 a 0,1 partes em peso por 100 partes em peso do composto de polihidroxila (9b). Preferência é dada ao uso de catalisadores de estanho, em particular dioctoato de estanho.

[46] Entre os catalisadores (d), auxiliares usuais (e) e/ou aditivos (f) podem ser adicionados ao éster (i) de um ácido tricarboxílico (g), de preferência usados como plastificante, aos componentes formativos (a) a (c). Como auxiliares (f), menção deve ser feita por meio de exemplo de substâncias tensoativas, retardadores de chama, agente de nucleação,

estabilizadores de oxidação, lubrificantes, e agentes de liberação do molde, corantes e pigmentos, estabilizadores, por exemplo, contra hidrólise, luz, calor ou descoloração, e como aditivos (f), menção pode ser feita por meio de exemplo de cargas orgânicas e/ou inorgânicas e materiais de reforço. Como inibidores de hidrólise, preferência é dada ao uso de carboimidaz aromáticas ou alifáticas poliméricas e/ou oligoméricas. Para estabilizar o TPU, da invenção contra envelhecimento, estabilizadores são preferivelmente adicionados ao TPU. Para os propósitos da presente invenção, estabilizadores são aditivos que protegem um plástico ou uma mistura de plástico contra influências ambientais prejudiciais. Exemplo são antioxidantes primários e secundários, “fotoestabilizadores de amina impedida”, absorvedores de UV, inibidores de hidrólise, extintores e retardadores de chama. Exemplos de estabilizadores comerciais são dados em *Plastics Additive Handbook*, 5ª edição, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001 ([1]), página 98-página 136.

[47] Se o TPU, da invenção é exposto a dano termooxidativo durante o uso, antioxidantes podem ser adicionados,. Preferência é dada ao uso de antioxidantes fenólicos. Exemplos de antioxidantes fenólicos são dados no *Plastics Additive Handbook*, 5ª edição, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001, páginas 98-107 e página 116-página 121.

[48] Preferência é dada aos antioxidantes fenólicos cujo peso molecular é maior que 0,7 kg/mol. Um exemplo de um antioxidante fenólico que é preferivelmente usado é pentaeritritil tetrakis(3-(3,5-bis(1,1-dimetil)-4-hidroxifenil)propionato)(Irganox® 1010). Os antioxidantes fenólicos são geralmente usados em concentrações de 0,1% em peso a 5% em peso, preferivelmente de 0,1% em peso a 2% em peso, em particular de 0,5% em peso a 1,5% em peso.

[49] O TPU que está exposto à luz UV preferivelmente adicionalmente estabilizado com um absorvedor de UV. Absorvedores de UV são em geral conhecidos como são moléculas que absorvem luz UV de alta

energia e dissipa a energia. Absorvedores de UV usuais que são empregados na indústria pertencem, por exemplo, ao grupo de ésteres cinâmicos, acrilatos de difenilciano, formamidinas, malonatos de benzilideno, diarilbutadienos, triazinas e benzotriazinas. Exemplos de absorvedores de UV comerciais podem ser encontrados no *Plastics Additive Handbook*, 5ª edição, H. Zwefel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001, páginas 116-122.

[50] Em uma modalidade preferida, os absorvedores de UV são o grupo de benzotriazóis. Exemplos de benzotriazóis particularmente adequados são Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571 e Tinuvin® 384 e também Eversorb®82. Os absorvedores de UV são usualmente adicionados em quantidades de 0,01 a 5% em peso, com base na massa total de TPU, de preferência 0,1 a 2,0% em peso, em particular 0,2 a 0,5% em peso.

[51] Uma estabilização de UV descrita acima com base em um antioxidante é frequentemente ainda não suficiente para assegurar boa estabilidade ao TPU da invenção contra a influência do dano dos raios UV. Neste caso, um fotoestabilizador de amina impedida (HALS) pode ser adicionado ao antioxidante e o absorvedor de UV ao TPU da invenção. A atividade dos compostos HALS é baseada na sua habilidade para formar radicais nitroxila que intervém no mecanismo da oxidação de polímeros. HALS são estabilizadores de UV altamente eficientes para muitos polímeros.

[52] Compostos HALS são em geral conhecidos e são comercialmente disponíveis. Exemplos de HALSs comercialmente disponíveis podem ser encontrados no *Plastics Additive Handbook*, 5ª edição, H. Zwefel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001, páginas 123-136. Como “fotoestabilizadores de amina impedida” preferência é dada a “fotoestabilizadores de amina impedida” tendo um peso molecular numérico médio de mais de 0,5 kg/mol. Além disso, o peso molecular dos compostos HALS preferidos não devem ser mais do que 10 kg/mol, particularmente não mais do que 5 kg/mol.

[53] “Fotoestabilizadores de amina impedida” particularmente preferidos são bis (1,2,2,6,6 pentametilpiperidil) sebacato (TINUVIN® 765, Ciba Spezialitatenchemie AG) e o produto da condensação de 1-hidroxietil-2,2,6,6 -tetrametil-4-hidroxipiperidina e ácido succínico (TINUVIN® 622). Preferência muito particular é dada ao produto da condensação de ácido 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina e ácido succínico (TINUVIN® 622), quando o teor de titânio do produto é < 150 ppm, de preferência < 50 ppm, em particular < 10 ppm. Compostos de HALS são utilizados preferencialmente em uma concentração de 0,01-5% em peso, e particularmente preferivelmente 0,1-1% em peso, em particular, 0,15-0,3% em peso.

[54] Uma estabilização de UV particularmente preferida compreende uma mistura de um estabilizador fenólico, um benzotriazol e um composto de HALS nas quantidades preferidas acima descritas.

[55] Maiores detalhes sobre os auxiliares e aditivos acima referidos podem ser encontrados na literatura especializada, por exemplo, em *Plastics Additive Handbook*, 5ª edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munique, 2001.

[56] Todos os pesos moleculares especificados neste texto têm a unidade [kg/mol] e se referem, salvo indicação em contrário, ao peso molecular numérico médio (Mn).

[57] Para ajustar a dureza do TPU, o composto dos componentes de formação (b) que é reativo com isocianatos e extensores de cadeia (c) pode ser variado dentro de uma faixa relativamente ampla de relações molares. Relações molares do componente (b) para o total de extensores de cadeia (c) a ser utilizados de 10:1 a 1:10, em particular de 1:1 a 1:4, foram reveladas ser úteis com a dureza dos TPU crescente com aumento do teor de (c). A reação pode ser realizada em índices usuais, de preferência em um índice de 60 a 120, particularmente de preferência em um índice de 80 a 110. O índice é

definido pela relação entre os grupos de isocianato total do componente (a) utilizado na reação para os grupos que são reativos com isocianatos, ou seja, os hidrogênios ativos, dos componentes (b) e (c). Em um índice de 100, existe um átomo de hidrogênio ativo, ou seja, uma função que é reativa com isocianatos dos componentes (b) e (c) por grupo isocianato do componente (a). Em índices acima de 100, mais grupos isocianato do que os grupos de OH estão presentes.

[58] Os TPU podem ser produzidos por processos conhecidos, seja de forma contínua, por exemplo, através de extrusoras de reação ou o processo de cinta pelo processo de uma única etapa ou o processo de pré-polímero, ou batelada pelo processo de pré-polímero. Nestes processos, os componentes (a), (b), (c) e, se usado, (d) e/ou (e) a ser reagidos podem ser misturados uns com os outros sucessiva ou simultaneamente com a reação começando imediatamente. No processo de extrusão, os componentes de formação (a), (b) e (c) e, se usado, (d) e / ou (e) são introduzidos individualmente ou como uma mistura na extrusora reagidos, por exemplo, em temperaturas de de 100°C a 280°C, de preferência de 140°C a 250°C, e o TPU obtido é extrudado, resfriado e peletizado. O TPU da invenção também pode ser produzido particularmente de preferência no processo de “uma única etapa” no qual todos os componentes do TPU são misturados em uma câmara de mistura e, posteriormente, reagem para formar o TPU desejado.

[59] Mais de preferência, o TPU produzido no processo de uma única etapa é colocado em uma unidade de transporte a fim de ser capaz de reagir para finalização e é posteriormente processado de preferência para formar pelotas, de preferência por meio de uma extrusora que é conectada diretamente à unidade de transporte e o TPU é fundido e extrudado para formar um filamento. Para a produção de pelotas, este filamento é mecanicamente cortado, por exemplo, para formar pelotas. Em uma modalidade igualmente preferida, o filamento é diretamente cortado, de

preferência, debaixo de água conforme sai fundido na placa de molde da extrusora.

[60] Além disso, a mistura de reação é, de preferência, reagida no processo de “uma única etapa” em uma extrusora de dupla rosca para sintetizar um TPU e é subsequentemente peletizada como descrito acima. A produção de um TPU de acordo com a invenção é particularmente preferencialmente realizada usando os seguintes componentes em um processo de “uma única etapa”,

A) 50-99% em peso de um poliuretano termoplástico produzido a partir de:

- 1) pelo menos um diisocianato orgânico (a),
- 2) pelo menos um composto (b) que é reativo com os isocianatos e tem um peso molecular de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol,
- 3) extensores de cadeia (c) com pesos moleculares de 0,06 kg/mol para 0,5 kg / mol,
- 4) opcionalmente catalisadores (d) e/ou auxiliares usuais (e) e/ou aditivos (f),

B) 1-50% em peso de éster de (i) de um ácido tricarboxílico (g) com pelo menos um álcool (h), onde todos os grupos ácidos do ácido tricarboxílico são esterificados com um álcool (h).

[61] Nos produtos produzidos desta forma, as vantagens indicadas no início para o TPU da invenção são particularmente fortemente pronunciadas.

[62] O TPU compreendendo o éster (i) do ácido tricarboxílico (g) de preferência tem uma dureza Shore medida de acordo com DIN 53505 de menos de 80 Shore A, mais preferivelmente de menos de 70 Shore A, mais preferivelmente de menos de 60 Shore A, ainda mais preferivelmente menos de 50 Shore A e, particularmente de preferência menos de 40 Shore A. Em uma modalidade mais preferida, a resistência à tensão do TPU, medida de

acordo com DIN 53504, é superior a 5 MPa, de preferência superior a 8 MPa, particularmente de preferência maior do que 10 MPa. Em outras modalidades preferidas, o TPU da invenção tem uma resistência à abrasão medida de acordo com DIN 53516 de menos de 200 mm³, de preferência menos de 150 mm³, particularmente de preferência menos de 100 mm³.

[63] O processamento dos TPU, da invenção compreendendo éster de (i) de um ácido tricarboxílico (g) é realizado por processos usuais, por exemplo, moldagem por injeção, calandragem, sinterização do pó ou extrusão. Os TPU da invenção geralmente estão presentes como aglomerados ou em forma de pó e são tratados pelos processos mencionados para fornecer produtos tais como películas, fibras e moldes, revestimentos, elementos de amortecimento, vedações, foles, fibras, pisos para edifícios e transporte, cabos, plugues de cabos, revestimento de cabos, laminados, perfis, correias, rolos, mangueiras, cabos de reboque, solas de sapato, módulos solares, conectores de plugue, acabamentos em automóveis ou lâminas de limpeza, com preferência sendo dada a partes de automóveis, fibras, películas, cabos, mangueiras ou sapatos. Além disso, o poliuretano termoplástico da invenção é usado como modificador de materiais termoplásticos.

[64] A invenção prevê ainda o uso de um éster (i) de um ácido tricarboxílico (g) com pelo menos um álcool (h), onde todos os grupos ácidos do éster (i) são esterificados com um álcool (h), como plastificante em poliuretano termoplástico, mais preferivelmente para a produção de poliuretano termoplástico tendo uma dureza medida de acordo com DIN 53505 de menos de 80 Shore A, de preferência menos de 70 Shore A, mais preferivelmente menos de 60 Shore A, mais preferivelmente menos de 50 Shore A e particularmente de preferência menos de 40 Shore A.

[65] Em uma modalidade mais preferida, um agente de sopro químico e/ou físico ou um gás é adicionado ao poliuretano termoplástico da invenção. Produtos feitos de espuma são produzidos desta forma; esses

podem ser, em adição aos artigos citados acima, em particular, sapatos, suportes e elementos de amortecimento.

EXEMPLOS

[66] As propriedades mecânicas dos poliuretanos são demonstradas nos exemplos a seguir. Todos os materiais ou misturas de acordo com a invenção foram produzidos em um processo de uma única etapa em uma extrusora de reação.

Exemplo 1

[67] 600 g de difenilmetano 4,4'-diisocianato, 169,25 g de 1,4-butanodiol e 1000 g de polímero diol ter uma massa molar numérica média de 2 kg /mol derivados do ácido adípico e 1,2-etanodiol e 1,4 -butanodiol, este último em uma relação em massa de 1:1, são processados em extrusora de reação para sintetizar TPU. Além disso, 8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivada de TMDXI), 5,36 g de um antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 3,58 g de lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados. As pelotas de TPU produzidas dessa forma são moldadas por moldagem por injeção para fornecer corpos de teste e barras de teste S2 (de acordo com DIN 53504) retirados destes foram submetidos a testes mecânicos. A temperatura máxima da fundição na produção dos corpos de teste é 210°C.

Exemplo 2

[68] 308,12 g (15% em peso) de tributil 2-acetoxi-1,2,3 propanotricarboxilato foram adicionados à formulação do exemplo 1.

Exemplo 3

[69] 558,18 g (25% em peso) de tributil 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato foram adicionados à formulação do exemplo 1.

Exemplo 4

[70] 600 g de 4,4'-MDI, 169,25 g de 1,4-butanodiol e 1000 g de um polímero diol tendo uma massa molar numérica média de 2 kg/mol derivados

do ácido adípico, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol, este último em uma relação em massa de 1:1, são processados em extrusora de reação para sintetizar TPU. Além disso, 8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivada de TMDXI = tetrametilxilil diisocianato), 5,36 g de um antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 3,58 g de lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados. As pelotas de TPU produzidas dessa forma são moldadas por moldagem por injeção para fornecer corpos de teste e barras de teste S2 (de acordo com DIN 53504) retirados destes são submetidos a testes mecânicos. A temperatura máxima da fundição na produção dos corpos de teste é 210°C.

Exemplo 5

[71] 308,12 g (15% em peso) de tributil 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato foram adicionados à formulação do exemplo 4. Exemplo 6

[72] 558,18 g (25% em peso) de tributil 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato foram adicionados à formulação do exemplo 4.

Exemplo 7

[73] 700 g de difenilmetano 4,4'-diisocianato, 161 g 0,97 de 1,4-butanodiol e 1000 g de politetrahidrofurano tendo uma massa molar numérica média de 1 kg/mol são processados em extrusora de reação para sintetizar TPU. Além disso, 18,85 g de um antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 3,77 g de lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados. As pelotas de TPU produzida dessa forma são moldadas por moldagem por injeção para fornecer corpos de teste e barras de teste S2 (de acordo com DIN 53504) retirados destes são submetidos a testes mecânicos. A temperatura máxima da fundição na produção dos corpos de teste é 210°C.

Exemplo 8

[74] 325,09 g (15% em peso) de tributil 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato foram adicionados para a formação do exemplo 7.Exemplo 9

[75] 588,93 g (25% em peso) de tributil 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato foram adicionados para a formação do exemplo 7.Exemplo 10 (exemplo comparativo)

[76] 325,09 g (15% em peso) de um plastificante do grupo de ftalatos hidrogenados (diisononil ciclohexanodicarboxilato) foram adicionados à formulação do exemplo 7.

Exemplo 11 (Exemplo comparativo)

[77] 588,93 g (25% em peso) de um plastificante do grupo dos fosfatos, versus difenil cresil fosfato foram adicionados à formulação do exemplo 7.

Exemplo 12

[78] Os ensaios mecânicos são realizados de acordo com DIN 53505 (Shore), 53504 (resistência à tensão, alongamento sob ruptura) e DIN 53516 (abrasão). Todas as barras de teste S2 (de acordo com DIN 53504) dos exemplos acima foram armazenadas a 100°C por 15 horas após a produção no interesse de melhor comparabilidade.

Tabela 1

Exemplo	Dureza Shore	Resistência à tensão/MPa	Alongamento sob ruptura/%	Abrasão/mm ²
1	91 A	49	490	32
2	82 A	42	710	40
3	78 A	35	750	41
4	91 A	61	520	22
5	81 A	46	680	26
6	78 A	38	720	28
7	90 A	52	460	21
8	80 A	49	650	23
9	77 A	45	680	27
10(C)	85 A	49	540	24
11(C)	80 A	42	640	31

[79] Pode ser visto a partir da tabela que o plastificante de acordo com a invenção tem uma eficácia no poliuretano termoplástico que é pelo

menos comparável com um plastificante comercial como pode ser visto aqui por comparação direta do Exemplo 9 e Exemplo 10.

[80] O plastificante acordo com a invenção também pode ser usado para a produção de TPU com baixa dureza Shore. Nos exemplos a seguir, a formulação do Exemplo 1 é mostrada como uma variante mais suave por meio de exemplo.

Exemplo 13

[81] 350 g de difenilmetano 4,4'-di-isocianato (MDI), 76,92 g de 1,4-butanodiol e 1000 g de um polímero de diol tendo uma massa molar média de 2 kg/mol derivado do ácido adípico, 1,2-etanodiol e 1,4-butanodiol, este último em uma relação em massa de 1:1, são processados em extrusora de reação para sintetizar TPU. Além disso, 8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivada de TMDXI), 3,21 g de um antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno e polietileno glicol), 3,21 g de lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) e 160,2 g de plastificante (= 10% em peso) tributil 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato são adicionados. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para fornecer corpos de teste e barras de teste S2 (de acordo com DIN 53504) retirados destes são submetidos a testes mecânicos. A temperatura máxima da fundição na produção dos corpos de teste é 210°C.

Exemplo 14 (exemplo comparativo)

[82] O procedimento do Exemplo 13 é repetido usando um dipropileno glicol dibenzoato comercial como plastificante (160,2 g = 10% em peso).

Exemplo 15

[83] O procedimento do Exemplo 13 é repetido com 248,63 g (15% em peso) do plastificante sendo adicionado.

Exemplo 16

[84] O procedimento do Exemplo 13 é repetido com 345,92 g (20%

em peso) do plastificante sendo adicionado.

Exemplo 17 (exemplo comparativo)

[85] O procedimento do Exemplo 13 é repetido usando um dipropileno glicol dibenzoato comercial como plastificante e adicionando 345,92 g (20% em peso) deste.

Exemplo 18

[86] 360 g de 4,4'-MDI, 91,2 g de 1,4-butanodiol e 1000 g de um polímero diol tendo uma massa molar numérica média de 2,4 kg/mol derivado do ácido adípico e 1,4-butanodiol são processados em extrusora de reação para sintetizar TPU. Além disso, 8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivada de TMDXI), 3,21 g de um antioxidante (fenol impedido derivado de tetrametilxileno e polietileno glicol), 3,21 g de lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) e 252,8 g de um plastificante (= 15% em peso) tributil 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato foram adicionados.

Exemplo 19 (Exemplo comparativo)

[87] O procedimento do exemplo 13 é repetido usando um dibenzoato de dipropileno glicol comercial como plastificante e adicionando 351,75 g (20% em peso) a este.

Exemplo 20

[88] Os testes mecânicos são realizados de acordo com DIN 53505 (Shore), 53504 (resistência à tensão, alongamento sob ruptura) e DIN 53516 (abrasão) Todo teste S2 (de acordo com DIN 53504) dos exemplos descritos foram armazenados a 100°C por 15 horas após produção nos interesses de melhor comparabilidade.

Tabela 2

Exemplo	Dureza Shore	Resistência à tensão / MPa	Alongamento sob ruptura / %	Abrasão / mm ³
13	67A	37	920	54
14 (C)	69A	48	810	48
15	63A	35	950	57
16	57A	32	970	58
17 (C)	62A	42	910	61
18	64A	33	750	59
19 (C)	65A	32	720	62

[89] Pode ser visto dos dados do teste mecânico que os materiais da invenção são TPU usáveis que em comparação com os plastificantes comerciais representam um TPU tendo um bom perfil de propriedade.

[90] Os dados mecânicos para vários TPU são comparados nos exemplos 21 a 33 abaixo. No caso de materiais muito macios tendo uma dureza de menos de 50 Shore A, não há dados comparativos para formulações convencionais porque não tem até agora quaisquer materiais deste tipo que pudessem ser processados de um modo convencional e sejam também mensuráveis. Por comparação, TPU que foram feitos pelo processo descrito na EP 1277773 B1, que é incorporada por referência ao presente texto. EP 1277773 B1 é incorporado por referência como uma parte constituinte da presente texto.

[91] Todos materiais de acordo coma invenção foram produzidos em um processo de uma etapa em uma extrusora de reação, e as pelotas formadas foram processadas por moldagem por injeção para dar placas de teste de 2mm de espessura das quais barras S2 de acordo com DIN 53504 foram estampadas e a última foram subsequentente submetidas a testes mecânicos.

Exemplo 21

[92] 408 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 51,02 g de 1,2-etanodiol e 1600g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,2-etanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão molar de 1:1, são processados numa

extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 12,8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 6,25 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 4,16 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo 22

[93] 336 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 49,35 g de 1,2-etanodiol e 1600g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 3000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,3-metilpropanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão em massa de 1:1, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 12,8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 6,02 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 4,02 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo 23

[94] 550,2 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 49,6 g de 1,2-etanodiol e 1400g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 1000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,4-butanodiol são processados na extrusora de reação para sintetizar a TPU. Além disso, 11,2 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 6,06 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 4,04 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e

submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo 24

[95] 408 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 51,02 g de 1,2-etanodiol e 1600g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,6-hexanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão molar de 1:1, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 11,8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 6,25 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 4,16 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo 25

[96] 368 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 49,94 g de 1,2-etanodiol e 1600g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2500 g/mol derivado de ácido adípico e 1,4-butanodiol, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 12,8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 6,12 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 4,08 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo 26

[97] 370 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 50,63 g de 1,2-etanodiol e 1600g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica

média de 2200 g/mol derivado de ácido adípico e 1,2-etanodiol são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 12,8 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 6,12 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 4,014 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo comparativo 27

[98] Um poliéster comercial TPU como descrito na EP 1277773 B1, onde um TPU foi produzido num processo de polimerização de dois estágios (folha de dados do Elastollan C 60 A 10 HPM).

Exemplo comparativo 28

[99] Detalhes da EP 1338614 B1, onde um TPU foi produzido em um processo de pré-polímero de dois estágios. EP 1338614 B1 é incorporado por referência como uma parte constituinte do presente texto.

Tabela 3

[100] Os testes mecânicos são realizados de acordo com DIN 53505 (Shore), 53504 (resistência à tensão, alongamento) e DIN 53516 (abrasão). As amostras de teste foram armazenadas a 100°C por 15 horas após produção no interesse de melhor comparabilidade.

[101] Exemplos comparativos usando outros dióis alifáticos como extensores de cadeia não são mostrados porque não podem ser processados por moldagem por injeção para dar corpos de teste utilizáveis por causa da baixa cristalização.

Exemplo	Dureza Shore	Resistência à tensão / MPa	Alongamento sob ruptura / %	Abrasão / mm ³
E21	61A	38	740	35
E22	57A	30	730	65
E23	61A	47	520	38
E24	59A	45	650	38
E25	88A	60	660	41
E26	60A	50	730	49
C27	60A	22	1100	70
C28	60A	13	880	Nenhuma figura

[102] Pode ser visto dos dados do teste mecânico que os materiais de acordo com a invenção são TPU de alta qualidade que mostram um perfil de propriedade mecânica muito boa apesar da baixa dureza.

[103] Exemplo 25 com relação a um TPI tendo adipato de butanodiol tem uma grande massa molar como fase macia, que tende a sobre cristalização de fase macia, é conspícuo na tabela. Substancial pós-endurecimento do produto portanto ocorre na temperatura de utilização. Para produtos macios, polímeros de dióis que não tendem a cristalizar poderiam ser selecionados.

[104] Os seguintes exemplos (28 a 33) demonstram que uma formulação adequada usando 1,2-etanodiol como extensor de cadeia e um plastificante torna possível produzir TPU muito macio com ainda muito boa qualidade técnica.

Exemplo 28

[105] 370 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 57,72 g de 1,2-etanodiol e 1000g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,2-etanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão molar de 1:1, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 10 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 3,4 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 3,4 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente

hidrolisado) e 254,91 do plastificante (15% em peso) 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributila são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo comparativo 29

[106] 350 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 76,74 g de 1,4-butanodiol e 1000g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,2-etanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão molar de 1:1, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 10 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 3,4 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 3,4 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) e 254,74 do plastificante (15% em peso) 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributila são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo 30

[107] 260 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 32,33 g de 1,2-etanodiol e 1000g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,2-etanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão molar de 1:1, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 10 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 3,08 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 3,08 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) e 230,89 do plastificante (15% em peso) 2-acetoxi-1,2,3-

propanotricarboxilato de tributila são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo 31

[108] 260 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 33,87 g de 1,2-etanodiol e 1000g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,2-etanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão molar de 1:1, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 10 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 3,08 g de um antioxidante (derivado de fenol impedido de tetrametilxileno e polietileno glicol) e 3,08 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) e 230,89 do plastificante (15% em peso) 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributila são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo 32

[109] 260 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 34,23 g de 1,2-etanodiol e 1000g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,2-etanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão molar de 1:1, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 10 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 3,09 g de um antioxidante (tetrakis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato)]metano) e 4,63 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) e 231,52 do plastificante (15% em peso) dibenzoato de dipropileno glicol são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são

moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Exemplo comparativo 33

[110] 325 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 73,83 g de 1,4-butanodiol e 1000g de um polímero de diol tendo uma massa molar numérica média de 2000 g/mol derivado de ácido adípico e 1,2-etanodiol e 1,4-butanodiol, o último numa razão molar de 1:1, são processados em uma extrusora de reação para sintetizar um TPU. Além disso, 10 g de um estabilizador de hidrólise (carbodiimida oligomérica derivado de TMXDI), 3,78 g de um antioxidante (tetrakis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamato)]metano) e 5,67 g de um lubrificante (éster montânico parcialmente hidrolisado) e 472,76 do plastificante (25% em peso) dibenzoato de dipropileno glicol são adicionados ao mesmo. As pelotas de TPU são moldadas por moldagem por injeção para dar corpos de teste e submetidas a testes mecânicos. A temperatura máxima da fusão na produção dos corpos de teste é 215°C.

Tabela 4

[111] Os testes mecânicos são realizados de acordo com DIN 53505 (Shore), 53504 (resistência à tensão, alongamento) e DIN 53516 (abrasão). As amostras de teste foram armazenadas a 100°C por 15 horas após produção no interesse de melhor comparabilidade.

Exemplo	Dureza Shore	Resistência à tensão / MPa	Alongamento sob ruptura / %	Abrasão / mm ³
E28	66A	39	790	31
C29	66A	40	800	31
E30	51A	35	810	29
E31	35A	11	1110	185
E32	38A	9	1160	253
C33	45A	5	1210	320

[112] Pode ser visto dos valores na tabela 4 que o TPU muito macio compreendendo plastificante pode ser obtido numa maneira apropriada

usando matérias primas usuais para TPU no processo de etapa única somente por meio da formulação de acordo com a invenção. TPU que tem dureza Shore abaixo de 40 A e pode ser processado por moldagem por injeção para dar artigos industriais não são conhecidos na literatura, de modo que exemplos comparativos não podem ser apresentados.

REIVINDICAÇÕES

1. Poliuretano termoplástico tendo uma dureza Shore A medida de acordo com DIN 53505 de menos que 60, caracterizado pelo fato de que compreende

(A) 50 – 99% em peso de um poliuretano termoplástico produzido de

1) pelo menos um diisocianato orgânico (a),

2) pelo menos um composto (b) que é reativo para isocianatos e tem um peso molecular de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol,

3) 1,2-etileno diol como extensor de cadeia (c) em que 1,2-etileno diol é usado em uma quantidade de 2,5% em peso a 3,5% em peso com base no peso total do diisocianato orgânico (a), composto (b) que é reativo a isocianato e extensor de cadeia (c),

4) opcionalmente catalisadores (d) e/ou auxiliares usuais (e) e/ou aditivos (f),

(B) 1 – 50% em peso de tetributil-2-acetóxi-1,2,3-propanetricarboxilato.

2. Poliuretano termoplástico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 90% em peso do diisocianato orgânico é diisocianato de difenilmetano (MDI).

3. Poliuretano termoplástico de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o composto que é reativo para isocianatos é um poliol (b1).

4. Poliuretano termoplástico de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o poliol (b1) é um polímero com base em ácido adípico, butanodiol e/ou etileno glicol e o peso molecular numérico médio está na faixa de 0,8 kg/mol a 2,5 kg/mol.

5. Poliuretano termoplástico de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o poliol (b1) é um polímero com base em ácido

adípico, butanodiol e hexanodiol e o peso molecular numérico médio do polioli (b1) está na faixa de 0,8 kg/mol a 2,5 kg/mol.

6. Poliuretano termoplástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que 1,2-etileno diol é usado numa quantidade de 2,5% em peso a 3% em peso com base no peso total do diisocianato orgânico (a), composto (b) que é reativo para isocianato e extensor de cadeia (c).

7. Poliuretano termoplástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que tem uma dureza Shore A medida de acordo com DIN 53505 de menos que 50.

8. Poliuretano termoplástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que tem uma dureza Shore A medida de acordo com DIN 53505 de menos que 40.

9. Processo para produzir um poliuretano termoplástico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o poliuretano é produzido dos seguintes componentes em um processo de uma etapa:

A) 50 – 99% em peso de um poliuretano termoplástico produzido de

1) pelo menos um diisocianato orgânico (a),

2) pelo menos um composto (b) que é reativo para isocianatos e tem um peso molecular de 0,5 kg/mol a 8kg/mol,

3) 1,2-etileno diol como extensor de cadeia (c), em que o 1,2-etileno diol é usado em uma quantidade de 2,5% em peso a 3,5% em peso com base no peso total de diisocianato orgânico (a), composto (b) que é reativo a isocianato e extensor de cadeia (c).

4) opcionalmente catalisadores (d) e/ou auxiliares usuais (e) e/ou aditivos (f),

(B) 1 – 50% em peso de tributil-2-acetóxi-1,2,3-

propanotricarboxilato.

10. Produto, caracterizado pelo fato de que compreende um poliuretano termoplástico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

11. Uso de tributil-2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato como plastificante em poliuretano termoplástico caracterizado pelo fato de ser para produzir poliuretano termoplástico tendo uma dureza medida de acordo com DIN 53505 de menos que 60 Shore A.