

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 572**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/73** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2009 E 09712285 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2247637**

54 Título: **Poliuretano termoplástico con formación disminuida de depósito**

30 Prioridad:

**22.02.2008 EP 08151786**

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

**17.01.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENZE, OLIVER STEFFEN;  
FRIEDERICH, STEPHAN;  
KRECH, RÜDIGER;  
HACKMANN, KATJA y  
HANSEN, MARC**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 438 572 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 con formación disminuida de depósito

5 La invención se refiere a poliuretanos termoplásticos con formación disminuida de depósito, a procedimientos para su preparación, a su uso para la producción de cuerpos de moldeo al igual que al uso de mezclas especiales de alcanodiolos como prolongadores de cadena.

Los poliuretanos termoplásticos aromáticos (TPU aromáticos) no son fotoestables debido a su estructura de diisocianatos aromáticos. Los poliuretanos correspondientes tienden a intensos amarilleamientos.

Por tanto, se han desarrollado poliuretanos termoplásticos (TPU) alifáticos que tienen una resistencia mejorada al amarilleamiento y también están termoestabilizados.

10 El documento EP-A-1 010 712 se refiere a poliuretanos termoplásticos alifáticos que se pueden obtener a partir de hexametildiisocianato (HDI) como componente diisocianato, poliolésteres, prolongadores de cadena y estabilizadores frente a UV. Como prolongadores de cadena se emplearon 1,6-hexanodiol o mezclas del 80 al 100 % en peso de 1,6-hexanodiol y del 0 al 20 % en peso de prolongadores de cadena con un peso molecular medio de 60 a 500 g/mol.

15 El documento EP-A-1 153 951 se refiere a cuerpos de moldeo de poliuretanos termoplásticos con empañamiento reducido. Los poliuretanos están estructurados a partir de un diisocianato orgánico, poliolésteres y prolongadores de cadena diol y/o diamina. Como agentes prolongadores de cadena se emplean dioles alifáticos o diaminas con un peso molecular de 60 a 500. De forma particularmente preferente se emplea 1,6-hexanodiol que se puede usar, eventualmente mezclado con hasta el 20 % en peso de prolongadores de cadena con un peso molecular medio de 60 a 500 g/mol.

20

El documento EP- A-1 043 349 se refiere a masas de moldeo de poliuretano que se pueden procesar de forma termoplástica, que deben estar exentas de productos secundarios con capacidad de migración y que deben presentar una elevada resistencia a la luz. Como agentes prolongadores de cadena se emplean 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o 1,4-ciclohexanodiol.

25 El documento DE-A-10 20 06 021 734 se refiere a masas de moldeo de poliuretano termoplásticas alifáticas, sinterizables, con un comportamiento de eflorescencia mejorado. Las masas de moldeo contienen una mezcla de prolongadores de cadena, obteniéndose un prolongador de cadena mediante reacción de ácidos carboxílicos o ácidos dicarboxílicos con alcoholes y presentando un peso molecular de 104 a 500 g/mol.

30 Los poliuretanos termoplásticos alifáticos que se basan en hexametildiisocianato tienen una tendencia relativamente elevada a la eflorescencia de constituyentes de bajo peso molecular, lo que obstaculiza el uso en muchos ámbitos. La tendencia a la eflorescencia se puede reducir mediante el uso de prolongadores de cadena adecuados, sin embargo, los prolongadores de cadena conocidos, tal como se han descrito anteriormente, no son suficientes para todos los campos de aplicación. Debido a las buenas propiedades mecánicas y térmicas se emplean poliuretanos termoplásticos basados en HDI, sobre todo, en habitáculos de automóviles y en zonas con una elevada radiación solar. En estas zonas resaltan las buenas propiedades mecánicas y los puntos de reblandecimiento comparativamente altos. Sin embargo, para estas aplicaciones es importante reducir la tendencia a la eflorescencia o la formación de depósito en cuerpos de moldeo producidos a partir de poliuretanos termoplásticos.

35

El objetivo de la presente invención es facilitar poliuretanos termoplásticos que eviten las desventajas de los poliuretanos termoplásticos conocidos y que muestren una formación disminuida de depósito o una tendencia disminuida a la eflorescencia.

40

El objetivo se resuelve, de acuerdo con la invención, mediante un poliuretano termoplástico que se puede obtener mediante reacción de los siguientes componentes A, B y C y, eventualmente, D y E.

- 45 (a) al menos un diisocianato orgánico alifático como componente A,  
 (b) al menos un compuesto reactivo frente al componente A con un peso molecular medio en peso de 500 a 10000 g/mol como componente B,  
 (c) una mezcla de alcanodiolos como prolongadores de cadena, que contiene del 60 al 85 % en moles de 1,6-hexanodiol como prolongador de cadena principal C1 y del 15 al 40 % en moles de 1,3-propanodiol como co-prolongador de cadena C2, como componente C.  
 (d) al menos un catalizador como componente D,

50 aditivos habituales como componente E.

De acuerdo con la invención se halló que mezclas especiales de 1,6-hexanodiol y 1,3-propanodiol como prolongadores de cadena pueden disminuir claramente la tendencia a la eflorescencia de poliuretanos termoplásticos basados en diisocianatos orgánicos alifáticos y, por ello, pueden evitar de forma fiable una formación de depósito.

Las mezclas de acuerdo con la invención de alcanodiolos contienen del 60 al 85 % en moles, preferentemente del 65 al 80 % en moles, en particular del 70 al 78 % en moles de 1,6-hexanodiol como prolongador de cadena principal C1 y del 15 al 40 % en moles, preferentemente del 20 a 35 % en moles, en particular del 22 al 30 % en moles como co-prolongador de cadena.

- 5 La combinación específica de estos alcanodiolos permite evitar sustancialmente la eflorescencia de constituyentes de bajo peso molecular.

El experto conoce la preparación de los alcanodiolos, y están disponibles en el mercado.

- 10 En aplicaciones con menores exigencias a la fotoestabilidad se pueden sustituir partes de los dioles alifáticos de los agentes prolongadores de cadena, por ejemplo en hasta el 50 % en peso, por dioles aromáticos. Preferentemente, el prolongador de cadena está compuesto de 1,6-hexanodiol y 1,3-propanodiol como dioles. Además se pueden emplear en pequeñas cantidades también compuestos monofuncionales habituales, por ejemplo, como terminadores de cadena o ayudas para el desmoldeo. A modo de ejemplo se mencionan alcoholes, tales como octanol y alcohol estearílico.

- 15 Los prolongadores de cadena se emplean junto con al menos un diisocianato orgánico alifático como componente A, al menos un compuesto reactivo con respecto al componente A con un peso molecular medio en peso de 500 a 10000 g/mol como componente B y, eventualmente, catalizadores y aditivos habituales como componentes D y E.

Los prolongadores de cadena del componente C se emplean, con respecto al polioli, preferentemente en una cantidad del 5 al 130 % en peso.

- 20 Con el uso conjunto de un catalizador como componente D, el mismo se emplea, preferentemente, en una cantidad de 1 a 1000 ppm con respecto al poliuretano termoplástico.

Los aditivos habituales del componente E se emplean, preferentemente, en cantidades del 0 al 50 % en peso, de forma particularmente preferente del 0 al 40 % en peso con respecto a todo el poliuretano termoplástico.

- 25 Como componente A se emplea al menos un diisocianato orgánico alifático. Son ejemplos etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato y mezclas de los mismos. De forma particularmente preferente de estos se emplean como componente A hexametilendiisocianato o una mezcla de al menos el 80 % en peso de hexametilendiisocianato y hasta el 20 % en peso de otros diisocianatos orgánicos alifáticos.

- 30 Por diisocianatos alifáticos se entiende también diisocianatos cicloalifáticos, tales como isoforondiisocianato, 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,6-ciclohexanodiisocianato así como sus mezclas de isómeros, 4,4'-dicrohexilmetanodiisocianato, 2,4'-dicrohexilmetanodiisocianato y 2,2'-dicrohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros.

- 35 Dependiendo de las exigencias a los cuerpos de moldeo a producir a partir de los TPU, el hexametilendiisocianato (HDI) se puede sustituir en hasta el 25 % en peso por uno o varios diisocianatos alifáticos distintos, por ejemplo, isoforondiisocianato, 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,6-ciclohexanodiisocianato y mezclas de isómeros de los mismos, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-dicrohexilmetanodiisocianato y mezclas de isómeros de los mismos.

En aplicaciones con menores exigencias a la fotoestabilidad, hasta el 20 % en peso del diisocianato alifático se puede sustituir también por diisocianatos aromáticos, por ejemplo, 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato, 4,4'-, 2,2'- o 2,4'-difencilmetanodiisocianato.

- 40 Como componente B se emplean preferentemente polioles, en particular polidilésteres.

- 45 Como componente B se pueden emplear, por ejemplo, poliolésteres, polioléteres, polidilcarbonatos, mezclas de polioléteres y poliolésteres, mezclas de polioléteres y polidilcarbonatos o mezclas de poliolésteres y polidilcarbonatos. A este respecto, el componente B presenta, preferentemente, un peso molecular medio en peso de 600 a 5000 g/mol, de forma particularmente preferente de 700 a 4200 g/mol. Preferentemente se trata de polioles lineales terminados con hidroxilo que, debido a la producción, pueden contener pequeñas cantidades de compuestos no lineales.

- 50 Se pueden preparar polidilésteres adecuados, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polihidroxicos. Como ácidos dicarboxílicos se consideran, por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico y ácido sebácico y ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden usar en solitario o como mezclas, por ejemplo, en forma de una mezcla de ácido succínico, glutárico y adípico. Para la preparación de los polidilésteres eventualmente puede ser ventajoso usar, en lugar de los ácidos dicarboxílicos, los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, tales como diéster de ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alcohol,

anhídridos de ácido carboxílico o cloruros de ácido carboxílico. Son ejemplos de alcoholes polihidroxílicos glicoles con 2 a 10, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol y dipropilenglicol. Dependiendo de las propiedades deseadas, los alcoholes polihidroxílicos se pueden usar en solitario o, eventualmente, mezclados entre sí. Son adecuados además ésteres del ácido carbónico con los dioles mencionados, particularmente aquellos con 4 a 6 átomos de carbono, tales como 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, productos de condensación de ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido hidroxicaproico y productos de polimerización de lactonas, por ejemplo caprolactonas eventualmente sustituidas. Como polidiolésteres se usan, preferentemente, polietanodioladipatos, poli(1,4-butanodiol)adipatos, polietanodiol(1,4-butanodiol)adipatos, poli(1,6-hexanodiol) neopentilglicoladipatos, , poli(1,6-hexanodiol)(1,4-butanodiol)adipatos y policaprolactonas. Los polidiolésteres poseen pesos moleculares medios de 600 a 5000, preferentemente de 700 a 4200 y se pueden aplicar en solitario o en forma de mezclas entre sí.

Se pueden preparar polidiolésteres adecuados haciendo reaccionar uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo con una molécula iniciadora que contiene dos átomos de hidrógeno activos unidos. Como óxidos de alquileo se mencionan, por ejemplo: óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epiclorhidrina y óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno. Preferentemente se emplean óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar en solitario, de forma alterna sucesivamente o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se consideran, por ejemplo: agua, aminoalcoholes tales como *N*-alquildietanolaminas, por ejemplo, *N*-metil-dietanol-amina y dioles, tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

Eventualmente se pueden emplear también mezclas de moléculas iniciadoras. Son además polidiolésteres adecuados los productos de polimerización del tetrahidrofurano que contienen grupos hidroxilo. Se pueden emplear también poliésteres trifuncionales en partes del 0 al 30 % en peso con respecto a los poliésteres bifuncionales, sin embargo, como máximo en tal cantidad que se produzca un producto que se pueda procesar termoplásticamente. Los polidiolésteres esencialmente lineales poseen pesos moleculares de 600 a 5000, preferentemente de 700 a 4200. Se pueden aplicar tanto en solitario como en forma de mezclas entre sí.

Son particularmente preferentes productos de polimerización del tetrahidrofurano que contienen grupos hidroxilo y polidiolésteres basados en óxido de etileno y/u óxido de propileno. Incluso el empleo solo parcial de estos polidiolésteres preferentes en mezclas de polioles, en particular con 1,6-hexanodiol como agente prolongador de cadena, conduce a TPU que muestran, según ensayos de envejecimiento acelerado (por ejemplo, después de almacenamiento a de 60 a 95 °C) solo una formación muy escasa de depósito en la superficie.

Preferentemente, la proporción de equivalentes de diisocianato A a compuesto reactivo B es de 1,5:1,0 a 10,0:1,0. Preferentemente, el índice de NCO (formado a partir del cociente, multiplicado por 100, de las proporciones de equivalentes entre grupos isocianato y la suma de los grupos hidroxilo de polioli del componente B y de agente prolongador de cadena) es de 95 a 105.

Los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención se pueden preparar en presencia de al menos un catalizador como componente D.

Son catalizadores adecuados las aminas terciarias conocidas y habituales según el estado de la técnica tales como, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, *N*-metilmorfolina, *N,N'*-dimetil-piperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-[2,2,2]-octano y similares así como, en particular, compuestos organometálicos tales como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro, compuestos de estaño, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Son catalizadores preferentes compuestos organometálicos, en particular ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro o estaño. Es muy particularmente preferente el dilaurato de dibutilestaño.

Además, como componente E se pueden emplear aditivos habituales. Están descritos estabilizadores frente a UV adecuados, por ejemplo, en R. Gächter, H. Müller (editores), Taschenbuch der Kunststoff- Additive, 3ª edición, Hanser Verlag, München, 1989, capítulo "Polyurethane". Como estabilizadores frente a UV se emplean, preferentemente, mezclas de estabilizadores de aminas impedidas (HALS) e hidroxifenilbenzotriazoles, por ejemplo, en una proporción de peso de 2:1 a 1:2.

Además de los componentes de TPU, estabilizadores frente a UV y, eventualmente, catalizadores se pueden añadir también coadyuvantes y aditivos. Se mencionan, por ejemplo, lubricantes tales como ésteres de ácido graso, sus jabones de metal, amidas de ácido graso y compuestos de silicona, agentes antiadherencia, inhibidores, estabilizantes frente a hidrólisis, calor y decoloración, agentes ignífugos, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas y agentes de refuerzo que se preparan según el estado de la técnica y que también pueden estar expuestos a una cola. Se pueden obtener indicaciones más detalladas acerca de los coadyuvantes y aditivos mencionados de la bibliografía técnica, por ejemplo, J. H. Saunders, K. C. Frisch: "High Polymers", Volumen XVI, Polyurethane, parte 1 y 2, Interscience Publishers 1962 o 1964, R. Gächter, H. Müller (Ed.): Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 3ª edición, Hanser Verlag, München 1989 o el documento DE-A-29 01 774.

Los lubricantes se añaden, preferentemente, en cantidades del 0,1 al 1,0 % en peso con respecto a A) + B) + C). Los antioxidantes se aplican, preferentemente, en cantidades del 0,1 al 0,7 % en peso con respecto a A) y B) y C).

De acuerdo con una forma de realización de la invención, el poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención presenta una parte de fase dura de >0,40, estando definida la parte de fase dura mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Parte de fase dura} = \left\{ \sum_{x=1}^k \left[ \left( \frac{m_{PCx}}{M_{PCx}} \right) * M_{Iw} + m_{PCx} \right] \right\} / m_{tot}$$

5

con los siguientes significados:

$M_{PCx}$ : masa molar del prolongador de cadena x en g/mol

$m_{PCx}$ : masa del prolongador de cadena x en g

$M_{iso}$ : masa molar del isocianato usado en g/mol

10  $m_{tot}$ : masa total de todas las sustancias de partida en g

k: cantidad de los prolongadores de cadena.

Los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención se preparan haciendo reaccionar entre sí los componentes indicados A, B y C y, eventualmente, D y E con mezcla.

La preparación se puede realizar, a este respecto, de forma continua o discontinua.

15 En una preparación continua se mezclan de forma continua, preferentemente, los componentes B y C y después se mezclan de forma intensa con el diisocianato del componente A (procedimiento de una sola etapa). A continuación se puede terminar la reacción en un recipiente de descarga, por ejemplo, una extrusora. El producto obtenido eventualmente se puede granular. Para procedimientos de preparación adecuados se puede remitir al documento EP- A- 1 010 712, párrafos [0031] a [0040].

20 El TPU de acuerdo con la invención se prepara, preferentemente, de forma continua, mezclándose de forma continua en particular el polioliol y el prolongador de cadena, por ejemplo, mediante mezcladoras estáticas y esta mezcla se mezcla con el diisocianato, preferentemente HDI, por ejemplo, en una mezcladora estática y se hace reaccionar.

25 La adición de aditivos se puede realizar después de la polimerización mediante combinación o incluso durante la polimerización. Durante la polimerización se pueden disolver, por ejemplo, antioxidantes y estabilizantes frente a UV en el polioliol. Sin embargo, se pueden añadir también, por ejemplo, lubricantes y estabilizantes con el uso de una extrusora en la segunda parte del husillo.

30 Los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención se emplean, en particular, para la producción de cuerpos de moldeo mediante procedimientos de moldeo por inyección, extrusión o sinterizado o para el revestimiento de cuerpos de moldeo. Con ello se pueden emplear, por ejemplo, para la producción de láminas o de piezas de moldeo por inyección. De forma particularmente preferente se realiza el empleo de los cuerpos de moldeo en el ámbito (de los habitáculos) de los automóviles así como el ámbito de la construcción de máquinas, muebles, deportivo y de ocio. A este respecto, los cuerpos de moldeo son preferentemente piezas desmontables en el habitáculo de automóviles, tales como paneles de mandos, revestimientos de puertas o fundas de volante.

35 La invención se refiere también al uso de una mezcla de alcanodiolos que contiene del 60 al 85 % en moles de 1,6-hexanodiol como prolongador de cadena principal C1 y del 15 al 40 % en moles de 1,3-propanodiol como coprolongador de cadena C2 como prolongadores de cadena en la preparación de poliuretanos termoplásticos para evitar la formación de depósitos sobre cuerpos de moldeo producidos a partir de los poliuretanos termoplásticos. A este respecto, los alcanodiolos están definidos, preferentemente, como anteriormente. A este respecto, los poliuretanos termoplásticos se pueden obtener también, preferentemente, como se ha descrito anteriormente.

40 La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

Descripción de los ensayos de almacenamiento:

45 ensayo de almacenamiento 1: las muestras mantenidas durante 20 h a 100 °C se almacenan en clima normal (23 °C, humedad relativa del aire del 50 %).

ensayo de almacenamiento 2: las muestras no mantenidas en caliente se almacenan en clima normal (23 °C, humedad relativa del aire del 50 %).

ensayo de almacenamiento 3: las muestras mantenidas en caliente se almacenan a 80 °C en estufa calefactora.

ensayo de almacenamiento 4: las muestras no mantenidas en caliente se almacenan a 80 °C en estufa calefactora.

5 ensayo de almacenamiento 5: las muestras mantenidas en caliente se almacenan a 48 °C y una humedad relativa del aire del 100 % en estufa calefactora.

ensayo de almacenamiento 6: las muestras no mantenidas en caliente se almacenan a 48 °C y una humedad relativa del aire del 100 % en estufa calefactora.

**Ejemplo 1:**

MFR

10 Se prepararon muestras de TPU con una parte de fase dura de 0,60 basada en HDI, un polidioléster con un peso molecular de 2000, 1-6 hexanodiol como prolongador de cadena principal y 1-3 propanodiol como prolongador de cadena secundario con distintas partes de cantidad de sustancia del prolongador de cadena principal (c1) en la cantidad de sustancia total n de los prolongadores de cadena empleados en el procedimiento de moldeo manual y se procesaron hasta dar placas de moldeo por inyección (120 x 95 x 2 mm). Las placas se almacenaron en distintas condiciones (ensayo de almacenamiento 1-6, distintos tiempos).

15

Muestra		1 C	2 C	3	4	5 C	6 C
Segmento duro		0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Polioléster (Mw 2000)		X	X	X	X	X	X
1-6 hexanodiol	% moles en	100	90	75	65	50	0
1-3 propanodiol	% moles en	0	10	25	35	50	100
HDI		X	X	X	X	X	X
Ensayo de almacenamiento 1	42 d	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito
Ensayo de almacenamiento 2	42 d	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito
Ensayo de almacenamiento 3	42 d	Depósito	Depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 4	42 d	Depósito	Depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 5	120 h	Depósito	Depósito	Sin depósito	Sin depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 6	120 h	Depósito	Depósito	Sin depósito	Sin depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 5	250 h	Depósito	Depósito	Sin depósito	Depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 6	250 h	Depósito	Depósito	Sin depósito	Depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 5	420 h	Depósito	Depósito	Sin depósito	Depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 6	420 h	Depósito	Depósito	Sin depósito	Depósito	Depósito	Depósito

Las muestras de TPU de acuerdo con la invención 3 y 4 son particularmente ventajosas en comparación con las masas comparativas con proporciones de cantidad no de acuerdo con la invención de los prolongadores de cadena.

**Ejemplo 2:**

- 5 Se prepararon muestras de TPU con una parte de fase dura de 0,70 basada en HDI, un polioléster con un peso molecular de 2000, 1-6 hexanodiol como prolongador de cadena principal y 1-3 propanodiol como prolongador de cadena secundario con distintas partes de cantidad de sustancia del prolongador de cadena principal (c1) en la cantidad de sustancia total n de los prolongadores de cadena empleados en el procedimiento de moldeo manual y se procesaron hasta dar placas de moldeo por inyección (120 x 95 x 2 mm). Las placas se almacenaron en distintas condiciones (ensayo de almacenamiento 1-6, distintos tiempos).

Muestra		7 C	8	9	10 C
Segmento duro		0,70	0,70	0,70	0,70
Polioléster (Mw 2000)		X	X	X	X
1-6 hexanodiol	% en moles	100	75	65	100
1-3 propanodiol	% en moles	0	25	35	0
HDI		X	X	X	X
Ensayo de almacenamiento 1	42 d	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito	Sin depósito
Ensayo de almacenamiento 2	43 d	Depósito	Sin depósito	Sin depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 3	42 d	Depósito	Sin depósito	Sin depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 4	42 d	Depósito	Sin depósito	Sin depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 5	120 h	Depósito	Sin depósito	Sin depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 6	120 h	Depósito	Sin depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 5	250 h	Depósito	Sin depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 6	250 h	Depósito	Depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 5	420 h	Depósito	Depósito	Depósito	Depósito
Ensayo de almacenamiento 6	420 h	Depósito	Depósito	Depósito	Depósito

- 10 Las muestras 8 y 9 de acuerdo con la invención son particularmente ventajosas en comparación con las masas comparativas con proporciones de cantidades no de acuerdo con la invención de los prolongadores de cadena.

**Ejemplo 3:**

- 15 Se prepararon muestras de TPU con una parte de fase dura de 0,80 basada en HDI, un polioléster con un peso molecular de 2000, 1-6 hexanodiol como prolongador de cadena principal y 1-3 propanodiol como prolongador de cadena secundario con distintas partes de cantidades de sustancias del prolongador de cadena principal (c1) en la cantidad de sustancia total n de los prolongadores de cadena empleados en el procedimiento de moldeo manual y se procesaron hasta dar placas de moldeo por inyección (120 x 95 x 2 mm). Las placas se almacenaron en distintas condiciones (ensayo de almacenamiento 1, 3-6, distintos tiempos).

Muestra		11 C	12
Segmento duro		0,80	0,80
Polioléster (Mw 2000)		X	X
1-6 hexanodiol	% en moles	100	75
1-3 propanodiol	% en moles	0	25

# ES 2 438 572 T3

(continuación)

HDI		X	X
Ensayo de almacenamiento 1	42 d	Sin depósito	Sin depósito
Ensayo de almacenamiento 3	42 d	Depósito	Sin depósito
Ensayo de almacenamiento 4	42 d	Depósito	Sin depósito
Ensayo de almacenamiento 5	120 h	Depósito	Sin depósito
Ensayo de almacenamiento 6	120 h	Depósito	Depósito

La muestra 12 de acuerdo con la invención es particularmente ventajosa en comparación con la masa comparativa que contiene solo hexanodiol como prolongador de cadena.



## REIVINDICACIONES

1. Poliuretano termoplástico que se puede obtener mediante reacción de los siguientes componentes A, B y C y, eventualmente, D y E.
- 5 (e) al menos un diisocianato orgánico alifático como componente A,  
(f) al menos un compuesto reactivo con respecto al componente A con un peso molecular medio en peso de 500 a 10000 g/mol como componente B,  
(g) una mezcla de alcanodiolos como prolongadores de cadena, que contiene del 60 al 85 % en moles de 1,6-hexanodiol como prolongador de cadena principal C1 y del 15 al 40 % en moles de 1,3-propanodiol como co-prolongador de cadena C2, como componente C.
- 10 (h) al menos un catalizador como componente D,  
(i) aditivos habituales como componente E.
2. Poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente C contiene del 65 al 80 % en moles del componente C1 y del 20 al 35 % en moles del componente C2.
- 15 3. Poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el componente C contiene del 70 al 78 % en moles del componente C1 y del 22 al 30 % en moles del componente C2.
4. Poliuretano termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como componente A se emplea hexametildiisocianato o mezclas de al menos el 80 % en peso de hexametildiisocianato y hasta el 20 % en peso de otros diisocianatos orgánicos alifáticos.
- 20 5. Poliuretano termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como componente B se emplean polidiolésteres.
6. Procedimiento para la preparación de un poliuretano termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se hacen reaccionar entre sí los componentes indicados A, B y C y, eventualmente, D y E, con mezcla.
- 25 7. Uso de los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de cuerpos de moldeo mediante procedimientos de moldeo por inyección, extrusión o sinterizado o para el revestimiento de cuerpos de moldeo.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** los cuerpos de moldeo se emplean para aplicaciones en el ámbito automovilístico, de construcción de máquinas, de muebles, deportivo y de ocio.
- 30 9. Cuerpo de moldeo que contiene un poliuretano termoplástico tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 6.
10. Uso de una mezcla de alcanodiolos que contiene del 60 al 85 % en moles de 1,6-hexanodiol como prolongador de cadena principal C1 y del 15 al 40 % en moles de 1,3-propanodiol como co-prolongador de cadena C2, como prolongador de cadena en la preparación de poliuretanos termoplásticos para evitar la formación de depósito sobre cuerpos de moldeo producidos a partir de los poliuretanos termoplásticos.