

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 359**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2009 PCT/EP2009/062019**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2010 WO10031792**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2009 E 09783093 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2331598**

54 Título: **Poliuretanos a base de poliéster-dioles con comportamiento mejorado de cristalización**

30 Prioridad:

**18.09.2008 EP 08164554**

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

**29.12.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DUWENHORST, JÖRN;  
PRISSOK, FRANK y  
GEHRINGER, LIONEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 595 359 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

Poliuretanos a base de poliéster-dioles con comportamiento mejorado de cristalización

5 La invención se refiere a nuevos poliuretanos, principalmente poliuretanos termoplásticos, así como a su uso. Los poliuretanos y los poliuretanos termoplásticos se conocen ya desde hace mucho tiempo y han encontrado un campo de aplicación muy variado. Por ejemplo, los poliuretanos se usan en la industria de calzado y automóviles, para películas, revestimientos de cables o artículos para el ocio, así como también, de manera muy variada, en calidad de componente de mezcla.

10 A nivel comercial existe una demanda creciente de productos de poliuretano en los cuales todas o algunas de las materias primas petroquímicas se reemplazan por materias primas de fuentes renovables. El ácido sebácico es una materia prima renovable obtenida de aceite vegetal (aceite de ricino), por ejemplo. Sin embargo, los sebacatos tienden a cristalizarse lo cual es indeseable para muchas aplicaciones, de modo que no se toman en cuenta para muchas aplicaciones. Del documento USA-5 695884 se conoce el uso de poliéster-polióles con base en ácido sebácico para poliuretanos termoplásticos de alta cristalinidad. Los documentos US 2006/0141883 A1 y US 2006/0121812 describen el uso de poliéster-polióles a base de ácido sebácico para poliuretanos para fibras con un alto punto de fusión. En el documento WO 00/51660 A1 se describen poliuretanos para catéteres de corazón en los que pueden utilizarse poliéster-polióles a base de ácido sebácico; también en este caso se requiere una dureza eficiente. De los documentos US 2007/0161731 A1 y US 6395833 B1 se conoce además el uso de ácido sebácico para producir poliéster-polióles para aplicar en la química de poliuretanos.

20 Por lo tanto fue objeto de la presente invención proporcionar poliéster-dioles con una inclinación ostensiblemente reducida a la cristalización. Principalmente debían ser adecuados para producir poliuretanos termoplásticos transparentes.

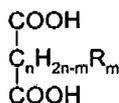
La invención se refiere a poliuretanos a base de

- i) al menos un isocianato A
- ii) al menos un poliéster-diol B y
- 25 iii) opcionalmente extensores de cadena C y otros adyuvantes,

caracterizado porque el poliéster-diol B se basa en un ácido dicarboxílico con un número par de átomos de carbono y porque el diol fundamental del poliéster-diol B es 1,3-propandiol.

Al determinar el número de los átomos de C se cuentan solamente los átomos de C directamente entre los grupos carboxilo del ácido dicarboxílico y no se cuentan los átomos de C en las ramificaciones.

30 En una modalidad preferida, el ácido dicarboxílico corresponde a la siguiente fórmula:



en la cual

n significa un número entero, principalmente 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16

m significa 0 o un número entero desde 1 hasta 2n, preferentemente 0, 1 o 2

35 R significa alquilo con 1 a 18 átomos de C.

Los poliuretanos de la invención muestran de manera sorprendente una disminución de la cristalización y una transparencia mejorada.

40 En una modalidad preferida se emplea una porción de dioles ramificados, conjuntamente con dioles no ramificados, en cuyo caso se emplea por lo regular más del 50% molar de dioles no ramificados respecto de la totalidad de los dioles.

En otra modalidad preferida es poliuretano de la invención es un poliuretano termoplástico.

En otra modalidad preferida los poliuretanos obtenidos son transparentes.

En otra modalidad preferida la temperatura de transición vítrea del poliuretano de la invención, determinada mediante análisis dinámico-mecánico (ADM), es menor que la de un poliuretano producido de manera comparable que tiene correspondientemente el diol de número par superior siguiente y/o ácido dicarboxílico de número impar en el poliéster-dioli B.

- 5 En una modalidad preferida, el peso molecular del poliéster-dioli se encuentra entre 500 y 4000 g/mol, de manera principalmente preferida entre 800 y 2500 g/mol y muy particularmente preferible entre 1000 y 2000 g/mol (corresponde a índice de OH de 28 a 224, preferiblemente 112 a 56 mg de KOH/g). En otra modalidad preferida, el ácido dicarboxílico fundamental del poliéster-dioli B es ácido sebácico. En la modalidad según la invención el dioli es 1,3-propandioli. En una modalidad particularmente preferida, el poliéster-dioli B es un éster de ácido sebácico-propandioli.

10

En términos generales se conocen y se han descrito de manera muy extensa procedimientos para producir poliéster-dioles por policondensación de los dioles correspondientes con al menos un ácido dicarboxílico a temperatura elevada y presión reducida, preferiblemente en presencia de catalizadores conocidos.

- 15 Asimismo se conocen en términos generales procedimientos para producir los poliuretanos. A manera de ejemplo pueden producirse poliuretanos termoplásticos mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos que tienen un peso molecular desde 500 hasta 10000 g/mol y opcionalmente (c) agentes de extensión de cadena que tienen un peso molecular desde 50 hasta 499 g/mol opcionalmente en presencia de (d) catalizadores y/o (e) adyuvantes habituales.

15

- 20 De acuerdo con la invención, la producción de poliuretanos preferiblemente termoplásticos se efectúa mediante reacción de isocianato A con poliéster-dioli B y opcionalmente otros compuestos reactivos frente a los isocianatos y opcionalmente extensores de cadena C opcionalmente en presencia de catalizadores D y/o adyuvantes E habituales, en cuyo caso se emplea de modo particularmente preferido ácido sebácico-propandioli.

20

- 25 La producción de poliuretanos según la invención también puede efectuarse por medio de la etapa intermedia de prepolímeros. En este caso se preparan primero solamente cadenas parciales del polímero con el fin de garantizar al usuario final un tratamiento más simple, principalmente del componente isocianato. Las sustancias de partida que no han reaccionado completamente y que se proporcionan de esta manera, también se denominan sistemas que desempeñan un papel importante por ejemplo en la producción de suelas de zapatos.

25

Los componentes A, B, C así como opcionalmente D y/o E utilizados habitualmente en la producción de los poliuretanos se describirán a continuación a manera de ejemplo:

- 30 a) como isocianatos A orgánicos pueden usarse isocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos conocidos comúnmente, preferiblemente diisocianatos, por ejemplo 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o fenilendiisocianato, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilen-diisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianato-1,4, pentametilen-diisocianato-1,5, butilen-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1-isocianato-4-[(4-isocianatociclohexil)metil]ciclohexano (H12MDI), éster de ácido 2,6-diisocianatohexancarboxílico, 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexan-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexan-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-dicrohexilmetan-diisocianato, preferiblemente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), hexametilendiisocianato, 1-Isocianato-4-[(4-isocianatociclohexil)metil]ciclohexano, y/o IPDI, principalmente 4,4'- MDI y/o hexametilendiisocianato y/o H12MDI.

30

35

40

- b) Como compuestos reactivos frente a isocianatos se emplean los poliéster-tioles B presentados al principio. Opcionalmente pueden usarse adicionalmente otros compuestos reactivos frente a los isocianatos que se conocen en términos generales, por ejemplo poliéster-dioles, poliéteroles y/o policarbonato-dioles que habitualmente se resumen también bajo el término "polioles", con pesos moleculares desde 500 hasta 12000 g/mol, preferiblemente 600 hasta 6000 g/mol, principalmente 800 a 4000 g/mol, y preferiblemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, preferiblemente de 1,9 a 2,2, principalmente de 2. Preferiblemente se emplean exclusivamente los poliéster-dioles B de la invención en calidad de polioles.

45

- c) Como agentes de extensión de cadena C pueden emplearse compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos comúnmente conocidos que tienen un peso molecular de 50 a 499 g/mol, preferiblemente compuestos 2-funcionales, por ejemplo alcanodioles con 2 10 átomos de C en el residuo de alquileo, preferiblemente butandioli-1,4, hexandioli-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente alcanodioles no ramificados, principalmente propan-1,3-dioli y butan-1,4-dioli.

50

- d) Catalizadores D adecuados que aceleran principalmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos A y el componente B son aminas terciarias habituales y conocidas de acuerdo con el estado de la técnica, tales como trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol,

55

diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares así como principalmente compuestos órgano-metálicos tales como titanatos, compuestos de hierro tales como, por ejemplo, acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales dialquílicas de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se emplean habitualmente en cantidades desde 0,00001 hasta 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto de polihidroxilo (b).

e) Además de los catalizadores D, a los componentes estructurales A hasta C también pueden agregarse adyuvantes E habituales. Pueden mencionarse, por ejemplo, propelentes, sustancias tensioactivas, agentes ignífugos, agentes de nucleación, adyuvantes de para lubricar y desmoldar, colorantes y pigmentos, estabilizantes frente a hidrólisis, luz, calor o descolocación, por ejemplo; agentes de relleno inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo, plastificantes y agentes de desactivación de metal. Como agentes protectores frente a la hidrólisis se usan preferiblemente carbodiimidas oligoméricas y/o poliméricas, alifáticas o aromáticas. Con el fin de estabilizar los poliuretanos de la invención frente al envejecimiento, al poliuretano se adicionan preferiblemente estabilizantes. En el sentido de la presente invención, estabilizantes son aditivos que protegen un plástico o una mezcla de plásticos frente a las influencias ambientales dañinas. Son ejemplos los antioxidantes primarios y secundarios, tiosinergistas, compuestos orgánicos de fósforo (de fósforo trivalente), estabilizantes de luz de aminas impedidas, absorbentes de radiación ultravioleta, agentes de protección frente a hidrólisis, sofocadores y agentes ignífugos. Ejemplos de estabilizantes comerciales se encuentran indicados en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Múnich, 2001 ([1]), página 98-página 136. El poliuretano de la invención se expone a un daño por oxidación térmica durante su aplicación, pueden adicionarse antioxidantes. Se usan preferiblemente antioxidantes fenólicos. Ejemplos de antioxidantes fenólicos se indican en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001, página 98-107 y página 116-página 121. Se prefieren aquellos antioxidantes fenólicos cuyo peso molecular sea superior a 700 g/mol. Un ejemplo de un antioxidante fenólico usado preferiblemente es pentaeritritol-tetrakis (3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato) (Irganox® 1010) u otros productos de condensación, con alto peso molecular, de antioxidantes correspondientes. Los antioxidantes fenólicos se emplean por lo general en concentraciones entre 0,1 y 5 % en peso, preferiblemente entre 0,1 y 2 % en peso, principalmente entre 0,5 y 1,5 % en peso, cada caso respecto del peso total del poliuretano. Además se usan preferiblemente antioxidantes que son amorfos o líquidos. Incluso si, debido a su composición preferida, los poliuretanos de la invención son ostensiblemente más estables frente a la radiación ultravioleta que, por ejemplo, los poliuretanos plastificados con ftalato o benzoatos, con frecuencia no es suficiente una estabilización que contiene sólo estabilizadores fenólicos. Por esta razón, los poliuretanos de la invención que se exponen a la radiación ultravioleta-luz se establecen de preferencia de manera adicional con un absorbente de radiación ultravioleta. Los absorbentes de ultravioleta son moléculas que absorben ultravioleta-luz rica en energía y disipan la energía. Los absorbentes de ultravioleta corrientes que se usan en la industria pertenecen, por ejemplo, al grupo de los cinamatos, los cianoacrilatos de difenilo, las amidas de ácido oxálico (oxanilidas), principalmente 2-etoxi-2'-etiloxanilida, las formamidinas, los malonatos de bencilideno, los diarilbutadienos, triazinas así como los benzotriazoles. Ejemplos de absorbentes de ultravioleta comerciales se encuentran en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001, página 116-122. En una modalidad preferida los absorbentes de ultravioleta presentan un peso molecular medio en número de más de 300 g/mol, principalmente de más de 390 g/mol. Además, los absorbentes de ultravioleta usados preferiblemente deben tener un peso molecular no mayor que 5000 g/mol, particularmente preferible no mayor que 2000 g/mol. Particularmente adecuado como absorbente de ultravioleta es el grupo de los benzotriazoles. Ejemplos de benzotriazoles particularmente adecuados son Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571, así como Tinuvin® 384 y el Eversorb®82. Preferiblemente se adicionan los absorbentes de ultravioleta en cantidades entre 0,01 y 5 % en peso, respecto de la masa total de poliuretano, particularmente preferible entre 0,1 y 2,0 % en peso, principalmente entre 0,2 y 0,5 % en peso, cada caso respecto del peso total del poliuretano. Frecuentemente no es suficiente una estabilización de ultravioleta a base de un antioxidante y un absorbente de ultravioleta, tal como se describió antes, para garantizar una buena estabilidad del poliuretano de la invención frente a la influencia dañina de los rayos ultravioleta. En este caso, al componente E puede agregarse además del antioxidante y del absorbente de ultravioleta un estabilizante de luz de amina impedida (HALS). Una estabilización de ultravioleta particularmente preferida contienen una mezcla de un estabilizante fenólico, un benzotriazol y un compuesto HALS en las cantidades preferidas ya descritas. También pueden emplearse compuestos que combinan los grupos funcionales de los estabilizantes, como por ejemplo productos de condensación de piperidilhidroxibencilo estéricamente impedidos, tales como por ejemplo di-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-butil-2-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato, Tinuvin® 144.

También son particularmente adecuadas las ceras que realizan funciones importantes no solamente en la producción industrial de los poliuretanos sino también en su tratamiento. La cera sirve como lubricante interno y externo que reduce la fricción y de esta manera mejora las propiedades de flujo del poliuretano. Adicionalmente, en calidad de medios de separación, debe impedir que se pegue el poliuretano al material circundante (por ejemplo el molde), y debe actuar en calidad de dispersante para otros aditivos, por ejemplo pigmentos y agentes de antibloqueo. Por ejemplo, son adecuados ésteres de ácido graso como estearatos y montanatos y sus jabones de metal, al mismo tiempo amidas de ácido graso, como estearilamidas y oleamidas o también ceras de polietileno. Una visión general de las ceras empleadas en los termoplásticos se encuentra en H. Zweifel (Ed.): *Plastics Additives Handbook*, 5ª edición, editorial Hanser Verlag, Múnich 2001, página 443 y siguientes, en los documentos EP-A 308 683, EP-A 670 339 y JP-A 5 163 431.

5 También pueden lograrse mejoramientos usando combinaciones de ésteres y amidas de acuerdo con el documento DE-A 19 607 870 y empleando mezclas especiales de cera de derivados de ácido montánico y de ácido graso (DE-A 19 649 290), además utilizando hidroxí-estearilamidas de acuerdo con el documento DE 102006009096 A1. En una modalidad particularmente preferida se emplean ácidos grasos de acuerdo con el documento DE-A-19706452 los cuales tienen 24 a 34 átomos de carbono y/o ésteres y/o amidas de estos ácidos grasos en poliuretanos con tendencia deseada reducida a la absorción y/o emisión de sustancias, en cuyo caso los ácidos grasos y/o sus derivados se emplean en una fracción de peso de 0,001 a 15 % en peso, respecto del peso total de los productos de poliadición de poliisocianato.

10 En otra modalidad preferida se emplea una mezcla de acuerdo con el documento EP-A-1826225 de los productos de reacción de alquilendiaminas con a) uno o más ácidos grasos lineales y de alquilendiaminas con b) ácido 12-hidroxiesteárico y/o de los productos de reacción de alquilendiaminas con c) ácido 12-hidroxiesteárico y uno o varios ácidos grasos lineales. Esta mezcla contiene entonces los productos de reacción de alquilendiamina con a) y b) y/o c).

15 Pueden tomarse indicaciones más detalladas sobre los adyuvantes y aditivos ya mencionados de la literatura especializada, por ejemplo de *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001. Todos los pesos moleculares mencionados en este documento tienen la unidad [g/mol].

En otra modalidad preferida, el ácido dicarboxílico y/o el diol del poliéster-diol B y/o el extensor de cadena C son de origen no fósil.

20 La producción de los poliuretanos puede efectuarse de acuerdo con los procedimientos conocidos, de manera discontinua o continua, por ejemplo con extrusores de reacción o el procedimiento de banda *one-shot* o el procedimiento de prepolímero, preferiblemente el procedimiento *one-shot*. En estos procedimientos, los componentes A, B y opcionalmente C, D y/o E se mezclan unos con otros de manera sucesiva o al mismo tiempo, en cuyo caso la reacción sucede inmediatamente. En el procedimiento de extrusor, los componentes estructurales A, B y opcionalmente C, D y/o E se introducen al extrusor individualmente o como mezcla, se hacen reaccionar por ejemplo a temperaturas de 100 a 280 °C, preferentemente 140 a 250°C, el poliuretano obtenido es extrudido, enfriado y granulado.

30 El tratamiento de los poliuretanos de la invención que habitualmente se presentan como granulado o en forma de polvo, se efectúa para obtener películas, piezas moldeadas, rodillos, fibras, forros en automóviles, mangueras, enchufes de cables, fuelles, cables de arrastre, revestimientos de cables, juntas herméticas, correas o elementos de absorción de choques de acuerdo con procedimientos habituales, como por ejemplo moldeado por inyección, calandrado o extrusión. Los poliuretanos termoplásticos que pueden producirse según los procedimientos de la invención, preferiblemente recubrimientos, cables, pisos para edificios y transporte, conectores de enchufe, módulos solares, películas, piezas moldeadas, suelas de zapatos y partes de zapatos, rodillos, fibras, forros en automóviles, perfiles, laminados, escobillas para limpiar parabrisas, mangueras, enchufes de cables, fuelles, cables de arrastre, revestimientos de cables, juntas herméticas, telas no tejidas, correas o elementos absorbentes de choques tienen las ventajas descritas al principio.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

40 Se hicieron reaccionar al vacío los ácidos dicarboxílicos y dioles que aparecen en la tabla 1 en una proporción molar entre el ácido dicarboxílico y el diol de aproximadamente 1 a 1. A continuación, éste poliéster-diol se mezcló agitando con el extensor de cadena butandiol. Después de calentar a continuación la solución hasta 80 °C, se adicionó metilendifenildiisocianato (MDI) y se agitó hasta que la solución fue homogénea.

Las temperaturas de cristalización del poliuretano obtenido se determinaron tal como sigue:

45 La temperatura de transición vítrea  $T_g$  de la fase blanda se determinó por medio de análisis dinámico-mecánico (ADM). En este caso el máximo de la  $\tan \delta$  corresponde a la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . La medición de ADM fue realizada en un aparato de la compañía Rheometric Scientific (ARES). La medición se efectuó de acuerdo con DIN EN ISO 6721.

Se obtuvieron los valores que aparecen en la siguiente tabla 1:

Tabla 1: Influencia de la longitud de cadena de diol

No	Nombre del ácido	Nombre del diol	Peso molecular [g/mol]	$T_g$ (°C)
1	Ácido sebácico	Etandiol	1000	9,2
2	Ácido sebácico	Propandiol	1000	-6,0
3	Ácido sebácico	Butandiol	1000	9,9

No	Nombre del ácido	Nombre del diol	Peso molecular [g/mol]	Tg (°C)
4	Ácido sebácico	Pentandiol	1000	9,5
5	Ácido sebácico	Hexandiol	1000	14,5

Tabla 2: Peso molecular de polioliol 1000, dureza de TPU Shore 95A (comparación de butandiol con propandiol)

No	Nombre del ácido	Nombre del diol	Peso molecular [g/mol]	Tg (°C)
6	Ácido subérico	Propandiol	1000	3,7
7	Ácido subérico	Butandiol	1000	4,1
8	Ácido dodecandioico	Propandiol	1000	8,1
9	Ácido dodecandioico	Butandiol	1000	14,4

Tabla 3: Peso molecular 2000, dureza de TPU Shore 96A (comparación de butandiol con propandiol)

No	Nombre del ácido	Nombre del diol	Peso molecular [g/mol]	Tg (°C)
10	Ácido sebácico	Propandiol	2000	-26,6
11	Ácido sebácico	Butandiol	2000	-6,1

5

De esto resulta que:

- Comparados los ejemplos 1-5 en la tabla 1, puede reconocerse claramente que con una longitud creciente de diol aumenta la temperatura de transición vítrea. Este efecto se describe en términos generales como cristalización de fase blanda. De manera sorprendente, el ejemplo 2 de la invención muestra una inclinación ostensiblemente más baja a la cristalización en fase blanda. Con cristalización creciente en fase blanda, el material se vuelve más opaco y presenta peor resistencia a los golpes en frío.
- Comparados respectivamente los ejemplos 2, 6 y 8 (propandiol en el poliéster-diol B) con los ejemplos 3, 7 y 9 (butandiol en el poliéster-diol B), puede reconocerse claramente que los poliéster-dioles de la invención con propandiol son superiores a los poliéster-dioles con base en butandiol, en condiciones por lo demás iguales, respecto de la cristalización de modo que las placas de ensayo con pesos moleculares superiores de los poliéster-dioles B son transparentes mientras que aquellas con butandiol son opacas.
- Con peso molecular creciente de polioliol, el experto en la materia también espera un incremento de este efecto. Para este propósito se prepararon los ejemplos 10 y 11 en la tabla 3 en adición a la tabla 1. De manera sorprendente, en el ejemplo 10 de la invención la tendencia a la cristalización en fase blanda es todavía menos pronunciada que en el ejemplo 2. La cristalización más baja en fase blanda se muestra también en la transparencia de las placas de ensayo del ejemplo 10, mientras que las placas de ensayo de 11 son opacas.

10

15

20

## REIVINDICACIONES

1. Poliuretano a base de

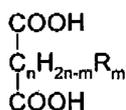
i) al menos un isocianato A

ii) al menos un poliéster-diol B y

5 iii) opcionalmente agentes extensores de cadena C y otros adyuvantes,

caracterizado porque el poliéster-diol B se basa en un ácido dicarboxílico con un número par de átomos de C y el diol fundamental del poliéster-diol B es 1,3-propandiol.

2. Poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido dicarboxílico fundamental del poliéster-diol B corresponde a la siguiente fórmula



10

en la cual

n significa un número entero, principalmente 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16

m significa 0 o un número entero de 1 a 2n, preferentemente 0, 1 o 2

R significa alquilo con 1 a 18 átomos de C.

15 3. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque es un poliuretano termoplástico.

4. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el isocianato A se selecciona del grupo de 2,2', 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), hexametildiisocianato, 1-isocianato-4-[(4-isocianatociclohexil)metil]ciclohexano (H12MDI).

20 5. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el ácido carboxílico fundamental del poliéster-diol B es ácido sebácico.

6. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el poliéster-diol B de ácido sebácico-propandiol.

25 7. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el peso molecular del poliéster-diol B se encuentra entre 500 y 4000 g/mol.

8. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el poliéster-diol B es un éster de ácido sebácico-propandiol con un índice de OH de 28 a 224, preferentemente de 56 a 112.

9. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el ácido dicarboxílico y/o el diol del poliéster-diol B y/o el agente extensor de cadena C no son de origen fósil.

30 10. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el poliuretano obtenido es transparente.

11. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes y caracterizado porque la temperatura de transición vítrea del TPU preparados de esta manera, medida como  $\tan \delta$ , es más pequeña que la de un TPU producido de manera comparable que tiene un diol superior siguiente par cualquiera o ácidos dicarboxílicos impares en el poliéster-diol B.

35

12. Poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene

al menos un ácido graso con 24 a 34 átomos de carbono y/o ésteres y/o amidas de este ácido graso, o

una mezcla de los productos de reacción de alquilenodiaminas con a) uno o varios ácidos grasos lineales y de alquilenodiaminas con b) ácido 12-hidroxiesteárico y/o los productos de reacción de alquilenodiaminas con c) ácido 12-hidroxiesteárico y uno o varios ácidos grasos lineales.

40

13. Uso de un poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes para producir cuerpos moldeados, artículos de extrusión y artículos no tejidos.