

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2010 (25.03.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/031792 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/66 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/062019
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
16. September 2009 (16.09.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
08164554.1 18. September 2008 (18.09.2008) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** DUWENHORST, Jörn [DE/DE]; Untere Bergstr. 26, 49448 Lemförde (DE). PRISSOK, Frank [DE/DE]; Vossweg 4, 49448 Lemförde (DE). GEHRINGER, Lionel [FR/FR]; rue de la Lauter 3 a, F-67630 Scheibenhart (FR).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/031792 A1

(54) **Title:** POLYURETHANES BASED ON POLYESTER DIOLS WITH IMPROVED CRYSTALLIZATION BEHAVIOR

(54) **Bezeichnung :** POLYURETHANE BASIEREND AUF POLYESTERDIOLEN MIT VERBESSERTEM KRISTALLISATIONSVERHALTEN

(57) **Abstract:** Polyurethanes based on a polyester diol with a dicarboxylic acid with an even number of C atoms and a diol with an uneven number of C atoms.

(57) **Zusammenfassung:** Polyurethane auf Basis eines Polyesterdiols mit einer Dicarbonsäure mit einer geraden Zahl von C-Atomen und einem Diol mit einer ungeraden Zahl an C-Atomen.

Polyurethane basierend auf Polyesterdiolen mit verbessertem Kristallisationsverhalten

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft neue Polyurethane, insbesondere thermoplastische Polyurethane, sowie ihre Verwendung. Polyurethane sowie thermoplastische Polyurethane sind bereits seit langem bekannt und haben ein vielfältiges Anwendungsfeld gefunden. So werden Polyurethane beispielsweise in der Schuh- und Automobilindustrie, für Folien, Kabelummantelungen oder in Freizeitartikeln eingesetzt, sowie in vielfältiger Weise
10 auch als Blendkomponente.

Marktseitig werden zunehmend Polyurethanprodukte mit teilweiser oder vollständiger Substitution der petrochemischen Rohstoffe durch solche aus nachwachsenden Quellen nachgefragt. Sebazinsäure ist ein nachwachsender Rohstoff, der zum Beispiel aus
15 Pflanzenöl (Rizinusöl) erhalten wird. Allerdings zeigen Sebazinsäureester eine für viele Anwendungen unerwünschte Kristallisation, so dass sie für viele Anwendungen nicht in Frage kommen. So ist aus US-A-5 695884 die Verwendung von Polyesterpolyolen auf Basis von Sebazinsäure für thermoplastische Polyurethane mit hoher Kristallinität bekannt. Auch US 2006/0141883 A1 und US 2006/0121812 beschreiben die Verwendung
20 von Polyesterpolyolen auf Basis von Sebazinsäure für Polyurethane für Fasern mit einem hohen Schmelzpunkt. In der WO 00/51660 A1 werden Polyurethane für Herzkatheter beschrieben, bei denen Polyesterpolyole auf Basis von Sebazinsäure eingesetzt werden können; auch hierbei ist eine ausreichende Härte erforderlich. Aus US
25 2007/0161731 A1 und US 6395833 B1 ist weiterhin bekannt, für die Herstellung von Polyesterpolyolen zur Anwendung in der Polyurethanchemie Sebazinsäure einzusetzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Polyesterdiole mit deutlich verringerter Kristallisationsneigung zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollten sie geeignet
30 sein zur Herstellung transparenter thermoplastischer Polyurethane.

Die Erfindung betrifft Polyurethane auf Basis

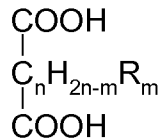
- 35
- i) wenigstens eines Isocyanates A
 - ii) wenigstens eines Polyesterdiols B und
 - iii) gegebenenfalls Kettenverlängerern C und weiteren Hilfsstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterdiol B auf einer Dicarbonsäure mit einer geradzahligen Anzahl von C-Atomen und einem Diol mit einer ungeradzahligen Anzahl von C-Atomen basiert.

- 5 Bei der Bestimmung der Zahl der C-Atome werden nur die C-Atome direkt zwischen den Carboxylgruppen der Dicarbonsäure und nur die C-Atome direkt zwischen den OH-Gruppen der Diole gezählt, die C-Atome in Verzweigungen nicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht die Dicarbonsäure folgender Formel:

10



15 worin bedeuten

n eine gerade Zahl, insbesondere 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16

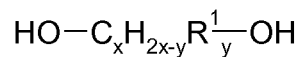
m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2n, vorzugsweise 0, 1 oder 2

20

R Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen

und das Diol entspricht folgender Formel

25



worin bedeuten

x eine ungerade Zahl, insbesondere 1, 3, 5, 7, 9, 11

30

y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2x, vorzugsweise 0, 1 oder 2

R¹ Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen

- 35 Die erfindungsgemäßen Polyurethane zeigen überraschenderweise eine Verringerung der Kristallisation und eine verbesserte Transparenz, wobei verzweigte Diole auch zu einer deutlichen Unterdrückung der sogenannten Weichphasen-Kristallisation beitra-

gen. Insbesondere bevorzugt sind unverzweigte Diole. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden verzweigte Diole anteilig, zusammen mit unverzweigten Diolen, eingesetzt, wobei in der Regel mehr als 50 mol-% unverzweigte Diole, bezogen auf die Gesamtheit der Diole, eingesetzt werden.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Polyurethan um ein thermoplastisches Polyurethan.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erhaltenen Polyurethane transparent.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Glasübergangstemperatur des erfindungsgemäßen Polyurethans, bestimmt mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) kleiner als die eines vergleichbar hergestellten Polyurethans mit entsprechend
15 nächsthöherem geradzahligem Diol und/oder ungeradzahligem Dicarbonsäure im Polyesterdiol B.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Molekulargewicht des Polyesterdiols zwischen 500 bis 4000 g/mol, insbesondere bevorzugt zwischen 800 und 2500 g/mol
20 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1000 und 2000 g/mol (entsprechend einer OH-Zahl von 28 bis 224, vorzugsweise 112 bis 56 mg KOH/g). In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die dem Polyesterdiol B zugrunde liegende Dicarbonsäure Sebazinsäure. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Diol 1,3 Propan-
25 diol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polyesterdiol B ein Sebazinsäurepropandiolester.

Verfahren zur Herstellung von Polyesterdiolen durch Polykondensation der entsprechenden Diole mit mindestens einer Dicarbonsäure bevorzugt bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck bevorzugt in Gegenwart bekannter Katalysatoren sind
30 allgemein bekannt und vielfältig beschrieben.

Verfahren zur Herstellung der Polyurethane sind ebenfalls allgemein bekannt. Beispielsweise können thermoplastische Polyurethane durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000 g/mol und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit
35 einem Molekulargewicht von 50 bis 499 g/mol gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfsstoffen hergestellt werden.

40 Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von bevorzugt thermoplastischen Polyurethanan durch Umsetzung von Isocyanat A mit Polyesterdiol B und gegebenenfalls weite-

ren gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln C gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren D und/oder üblichen Hilfsstoffen E, wobei man besonders bevorzugt Sebazinsäurepropandiol einsetzt.

- 5 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethan kann auch über die Zwischenstufe von Präpolymeren erfolgen. Hierbei werden zunächst nur Teilketten des Polymers hergestellt, um so beim Endhersteller eine einfachere Verarbeitung, insbesondere der Isocyanat-Komponente zu gewährleisten. Die so bereit gestellten unvollständig reagierten Ausgangsstoffe werden auch als System bezeichnet, die beispielsweise bei der
10 Herstellung von Schuhsohlen eine große Rolle spielen.

Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten A, B, C sowie gegebenenfalls D und/oder E sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

15

- a) Als organische Isocyanate A können allgemein bekannte aromatische, aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate eingesetzt werden, beispielsweise 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylenendiisocyanat, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylendiisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1-Isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl) methyl]cyclohexan (H12MDI), 2,6-Diisocyanatohexancarbonsäureester, 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und
20 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, bevorzugt 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl) methyl]cyclohexan, und/oder IPDI, insbesondere 4,4'- MDI und/oder Hexamethylendiisocyanat und/oder H12MDI.

35

- b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen werden die eingangs dargestellten Polyesterdiole B eingesetzt. Gegebenenfalls können zusätzlich weitere allgemein bekannte gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterdiole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole,
40 die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefaßt werden, mit

Molekulargewichten von 500 bis 12000 g/mol, bevorzugt 600 bis 6000 g/mol, insbesondere 800 bis 4000 g/mol, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man ausschließlich die erfindungsgemäßen Polyesterdiol B als Polyole ein.

5

- c) Als Kettenverlängerungsmittel C können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 g/mol, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, bevorzugt Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaal kylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt unverzweigte Alkandiole, insbesondere Propan-1,3-diol und Butan-1,4-diol.
- 10
- d) Geeignete Katalysatoren D, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate A und der Komponente B beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.
- 15
- 20
- 25
- e) Neben Katalysatoren D können den Aufbaukomponenten A bis C auch übliche Hilfsmittel E hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, oberflächenaktive Substanzen, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, z. B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher und Metalldeaktivatoren. Als Hydrolyseschutzmittel werden bevorzugt oligomere und/oder polymere aliphatische oder aromatische Carbodiimide verwendet. Um die erfindungsgemäßen Polyurethan gegen Alterung zu stabilisieren, werden dem Polyurethan bevorzugt Stabilisatoren zugegeben. Stabilisatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Additive, die einen Kunststoff oder eine Kunststoffmischung gegen schädliche Umwelteinflüsse schützen. Beispiele sind primäre und sekundäre Antioxidantien, Thio synergisten, Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, Hindered Amine Light Stabilizer, UV-Absorber, Hydrolyseschutzmittel, Quencher und
- 30
- 35
- 40

Flammschutzmittel. Beispiele für kommerzielle Stabilisatoren sind gegeben in *Plastics Additive Handbook*, 5th Edition, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.98-S136. Ist das erfindungsgemäße Polyurethan während seiner Anwendung thermoxidativer Schädigung ausgesetzt, können Antioxidantien zugegeben werden. Bevorzugt werden phenolische Antioxidantien verwendet. Beispiele für phenolische Antioxidantien sind gegeben in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, S.98-107 und S 116-S. 121. Bevorzugt sind solche phenolische Antioxidantien, deren Molekulargewicht größer als 700 g/mol sind. Ein Beispiel für ein bevorzugt verwendetes phenolisches Antioxidans ist Pentaerythrityl-tetrakis (3-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)propionate) (Irganox[®] 1010) oder andere hochmolekulare Kondensationsprodukte aus entsprechenden Antioxidantien. Die phenolischen Antioxidantien werden im allgemeinen in Konzentrationen zwischen 0,1 und 5 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans. Weiterhin werden bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Auch wenn die erfindungsgemäße Polyurethane aufgrund ihrer bevorzugten Zusammensetzung deutlich stabiler gegen ultravioletter Strahlung sind als z. B. mit Phthalaten oder Benzoaten weichgemachte Polyurethane, so ist eine Stabilisierung enthaltend nur phenolische Stabilisatoren oft nicht ausreichend. Aus diesem Grund werden die erfindungsgemäßen Polyurethane, die UV-Licht ausgesetzt werden, bevorzugt zusätzlich mit einem UV-Absorber stabilisiert. UV-Absorber sind Moleküle, die energiereiches UV-Licht absorbieren und die Energie dissipieren. Gängige UV-Absorber, welche in der Technik Verwendung finden, gehören z. B. zur Gruppe der Zimtsäureester, der Diphenylcyanacrylate, der Oxalsäureamide (Oxanilide), insbesondere 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, der Formamidine, der Benzylidenemalonate, der Diarylbutadiene, Triazine sowie der Benzotriazole. Beispiele für kommerzielle UV-Absorber finden sich in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, Seite 116-122. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die UV-Absorber ein zahlenmittleres Molekulargewicht von größer als 300 g/mol, insbesondere größer als 390 g/mol, auf. Ferner sollten die bevorzugt verwendeten UV-Absorber ein Molekulargewicht von nicht größer als 5000 g/mol, besonders bevorzugt von nicht größer als 2000 g/mol aufweisen. Besonders geeignet als UV-Absorber ist die Gruppe der Benzotriazole. Beispiele für besonders geeignete Benzotriazole sind Tinuvin[®] 213, Tinuvin[®] 328, Tinuvin[®] 571, sowie Tinuvin[®] 384 und das Eversorb[®] 82. Bevorzugt werden die UV-Absorber in Mengen zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse Polyurethan zudosiert, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 und 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans. Oft

ist eine oben beschriebene UV-Stabilisierung basierend auf einem Antioxidans und einem UV-Absorber noch nicht ausreichend, um eine gute Stabilität des erfindungsgemäßen Polyurethan gegen den schädlichen Einfluss von UV-Strahlen zu gewährleisten. In diesem Falle kann zu der Komponente E bevorzugt zusätzlich zu dem Antioxidans und dem UV-Absorber, noch ein Hindered-Amine Light Stabilizer (HALS) zugegeben werden. Eine besonders bevorzugte UV-Stabilisierung enthält eine Mischung aus einem phenolischen Stabilisator, einem Benzotriazol und einer HALS-Verbindung in den oben beschriebenen bevorzugten Mengen. Es können aber auch Verbindungen eingesetzt werden, die die funktionellen Gruppen der Stabilisatoren vereinigen wie zum Beispiel sterische gehinderte Piperidylhydroxybenzyl-Kondensationsprodukte wie zum Beispiel Di-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-butyl-2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate, Tinuvin[®] 144.

Besonders geeignet sind auch Wachse, die sowohl bei der technischen Herstellung der Polyurethane als auch bei ihrer Verarbeitung wichtige Aufgaben übernehmen. Das Wachs dient als friktionsminderndes inneres und äußeres Gleitmittel und verbessert so die Flieseigenschaften des Polyurethans. Zusätzlich soll es als Trennmittel das Ankleben des Polyurethans an das umgebende Material (z. B. das Werkzeug) verhindern, und als Dispergator für andere Zusatzstoffe, z. B. Pigmente und Antiblockmittel, wirken. Geeignet sind z. B. Fettsäureester, wie Stearinsäureester und Montansäureester und deren Metallseifen, daneben Fettsäureamide, wie Stearylamine und Ölsäureamide, oder auch Polyethylenwachse. Eine Übersicht der in Thermoplasten eingesetzten Wachse findet sich in H. Zweifel (Ed.): *Plastics Additives Handbook*, 5. Ausgabe, Hanser Verlag, München 2001, S. 443 ff., EP-A 308 683, EP-A 670 339 und JP-A 5 163 431.

Verbesserungen können auch durch den Einsatz von Ester- und Amidkombinationen gemäß DE-A 19 607 870 und durch den Einsatz von speziellen Wachs-Mischungen von Montansäure- und Fettsäurederivaten (DE-A 19 649 290) erzielt werden, weiterhin durch die Verwendung von Hydroxy-Stearylsäureamide gemäß DE 102006009096 A1.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Fettsäuren gemäß DE-A-19706452 mit 24 bis 34 Kohlenstoffatomen und/oder Ester und/oder Amide dieser Fettsäuren bei Polyurethanen mit gewünschter verminderter Tendenz zur Aufnahme und/oder Abgabe von Substanzen eingesetzt, wobei die Fettsäuren und/oder deren Derivate in einen Gewichtsanteil von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, eingesetzt werden.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung gemäß EP-A-1826225 aus den Umsetzungsprodukten von Alkylendiaminen mit a) einer oder mehreren linearen Fettsäuren und von Alkylendiaminen mit b) 12-Hydroxystearinsäure und/oder aus den Umsetzungsprodukten von Alkylendiaminen mit c) 12-Hydroxystearinsäure und einer oder mehreren linearen Fettsäuren eingesetzt. Diese Mischung enthält also die Umsetzungsprodukte von Alkylendiamin mit a) und b) und/oder c).

10 Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen, z. B. aus *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001. Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Dicarbonsäure und/oder das Diol des Polyesterdiols B und/oder der Kettenverlängerer C nicht-fossilen Ursprungs.

20 Die Herstellung der Polyurethane kann nach den bekannten Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach one-shot oder dem Prepolymerverfahren, bevorzugt nach dem one-shot-Verfahren erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten A, B und gegebenenfalls C, D und/oder E nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt. Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten A, B sowie gegebenenfalls C, D
25 und/oder E einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z. B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene Polyurethan wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

30 Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Polyurethane, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z. B. Spritzguss, Kalendrieren oder Extrusion. Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren thermoplastischen Polyurethane, bevorzugt Beschichtungen, Kabel, Fußböden für Gebäude und Transport, Steckverbindungen, Solarmodule, Folien, Formteile, Schuhsohlen und Schuhteile, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Profile, Lamine
35 und Wischerblätter, Schläuche, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, Kabelummantelungen, Dichtungen, Non Woven-Gewebe, Riemen oder Dämpfungselemente
40 weisen die eingangs dargestellten Vorteile auf.

Beispiele

Beispiel 1

5

Es wurden die aus Tabelle 1 ersichtlichen Dicarbonsäuren und Diole in einem Molverhältnis von Dicarbonsäure zu Diol von ca. 1 zu 1 im Vakuum umgesetzt. Anschließend wurde dieses Polyesterdiol unter Rühren mit dem Kettenverlängerer Butandiol versetzt. Nach anschließender Erwärmung der Lösung auf 80 °C wurden Methylen-

10

diphenyldiisocyanat (MDI) zugegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen war.

Die Kristallisationstemperaturen des erhaltenen Polyurethans wurden wie folgt bestimmt:

15

Die Glasübergangstemperatur Tg der Weichphase wurde mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA) bestimmt. Dabei entspricht das Maximum aus $\tan \delta$ der Glasübergangstemperatur Tg. Die DMA-Messung wurde an einem Gerät der Fa. Rheometric Scientific (ARES) durchgeführt werden. Die Messung erfolgte gemäß DIN EN ISO 6721.

20

Es wurden die aus folgender Tabelle 1 ersichtlichen Werte erhalten:

Tabelle 1: Einfluss der Diolkettenlänge

Nr.	Name Säure	Name Diol	Molekulargewicht [g/mol]	Tg (°C)
1	Sebazinsäure	Ethandiol	1000	9,2
2	Sebazinsäure	Propandiol	1000	-6,0
3	Sebazinsäure	Butandiol	1000	9,9
4	Sebazinsäure	Pentandiol	1000	9,5
5	Sebazinsäure	Hexandiol	1000	14,5

25

Tabelle 2 : Molekulargewicht Polyol 1000, Härte TPU Shore 95A (Vergleich Butandiol mit Propandiol)

Nr.	Name Säure	Name Diol	Molekulargewicht [g/mol]	Tg (°C)
6	Korksäure	Propandiol	1000	3,7
7	Korksäure	Butandiol	1000	4,1

2	Sebazinsäure	Propandiol	1000	-6,0
3	Sebazinsäure	Butandiol	1000	9,9
8	Dodecandisäure	Propandiol	1000	8,1
9	Dodecandisäure	Butandiol	1000	14,4

Tabelle 3: Molekulargewicht 2000, Härte TPU Shore 95A (Vergleich Butandiol mit Propandiol)

Nr.	Name Säure	Name Diol	Molekulargewicht [g/mol]	Tg (°C)
10	Sebazinsäure	Propandiol	2000	-26,6
11	Sebazinsäure	Butandiol	2000	-6,1

5

Hieraus ergibt sich:

- 10

Vergleicht man Beispiele 1-5 in Tabelle 1, ist klar zu erkennen, dass mit zunehmender Diollänge die Glasübergangstemperatur zunimmt. Dieser Effekt wird allgemein als Weichphasenkristallisation beschrieben. Überraschender Weise zeigt das erfindungsgemäße Beispiel 2 eine deutlich niedrigere Neigung zur Weichphasenkristallisation. Mit zunehmender Weichphasenkristallisation wird das Material opaker und zeigt schlechtere Kälteschlagzähigkeit.
- 15

Vergleicht man jeweils die Beispiele 2, 6 und 8 (Propandiol im Polyesterdiol B) mit den Beispielen 3, 7 und 9 (Butandiol im Polyesterdiol B), ist klar zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen Polyesterdiole mit Propandiol unter sonst gleichen Bedingungen mit Polyesterdiolen auf Basis Butandiol in der Kristallisation überlegen sind, so dass Prüfplatten mit höheren Molekulargewichten des Polyesterdiols B transparent sind, während diejenigen aus Butandiol opak sind.

20
- 25

Mit zunehmendem Polyol-Molekulargewicht erwartet der Fachmann auch eine Zunahme dieses Effekts. Dazu wurden zur Tabelle 1 die Beispiele 10 und 11 in Tabelle 3 hergestellt. Überraschenderweise ist beim erfindungsgemäßen Beispiel 12 die Tendenz zur Weichphasenkristallisation noch weniger ausgeprägt als im Beispiel 2. Die geringere Weichphasenkristallisation zeigt sich auch in der Transparenz der Prüfplatten aus Beispiel 10, während die Prüfplatten aus 11 opak sind.

Patentansprüche

1. Polyurethan auf Basis

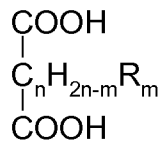
5 i) wenigstens eines Isocyanates A

ii) wenigstens eines Polyesterdiols B und

10 iii) gegebenenfalls Kettenverlängerern C und weiteren Hilfsstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterdiol B auf einer Dicarbonsäure mit einer geradzahligen Anzahl von C-Atomen und einem Diol mit einer ungeradzahligen Anzahl von C-Atomen basiert.

15 2. Polyurethan gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Polyesterdiol B zugrunde liegende Dicarbonsäure folgender Formel entspricht



20 worin bedeuten

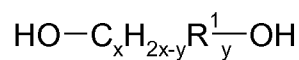
n eine gerade Zahl, insbesondere 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2n, vorzugsweise 0, 1 oder 2

25

R Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen

und das dem Polyesterdiol B zugrunde liegende Diol folgender Formel entspricht



30

worin bedeuten

x eine ungerade Zahl, insbesondere 1, 3, 5, 7, 9, 11

35

y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2x, vorzugsweise 0, 1 oder 2

R¹ Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen

3. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein thermoplastisches Polyurethan ist.
- 5
4. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat A ausgewählt ist aus der Gruppe 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl) methyl]cyclohexan (H12MDI).
- 10
5. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Polyesterdiol B zugrunde liegende Dicarbonsäure Sebazinsäure ist.
- 15
6. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das dem Polyesterdiol B zugrunde liegende Diol 1,3-Propandiol ist.
- 20
7. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterdiol B ein Sebazinsäurepropandiolester ist.
8. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Polyesterdiols B zwischen 500 und 4000 g/mol liegt.
- 25
9. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterdiol B ein Sebazinsäurepropandiolester mit einer OH-Zahl von 28 bis 224, vorzugsweise 56 bis 112 ist.
- 30
10. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure und/oder das Diol des Polyesterdiols B und/oder der Kettenverlängerer C nicht fossilen Ursprungs sind.
- 35
11. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltende Polyurethan transparent ist.
- 40
12. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche und dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur des so hergestellten TPU gemessen als $\tan \delta$ kleiner ist, als die eines vergleichbar hergestellten TPU

mit entsprechend nächsthöheren geraden Diol bzw. ungeraden Dicarbonsäuren im Polyesterdiol B.

- 5 13. Polyurethan gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass enthaltend ist

wenigstens eine Fettsäure mit 24 bis 34 Kohlenstoffatomen und/oder Ester und/oder Amide dieser Fettsäure oder

- 10 eine Mischung aus den Umsetzungsprodukten von Alkylendiaminen mit a) einer oder mehreren linearen Fettsäuren und von Alkylendiaminen mit b) 12-Hydroxystearinsäure und/oder aus den Umsetzungsprodukten von Alkylendiaminen mit c) 12-Hydroxystearinsäure und einer oder mehreren linearen Fettsäuren.

15

14. Verwendung eines Polyurethans gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern, Extrusionsartikeln und Non-woven Artikeln.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/062019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/42 C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 397 121 A (KURARAY CO [JP]) 14 November 1990 (1990-11-14) page 2, line 38 - page 3, line 9 examples Ref., Ex., 3, 10; table II claims 1, 4	1-5, 8, 10-12, 14
X	----- EP 1 932 863 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 18 June 2008 (2008-06-18) paragraphs [0022] - [0024] table 1 examples 1-4, 7, 8, 10-12 claims 1, 8 -----	1-6, 8, 10-12, 14
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

30 November 2009

09/12/2009

Name and mailing address of the ISA/
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, Frank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/062019

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 4 639 471 A (HIRAI KOJI [JP] ET AL) 27 January 1987 (1987-01-27) column 2, line 15 - column 2, line 55 tables 1,2 examples comp.,ex,1* claims 1,4,7</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-4,8, 10-12,14</p>
A	<p>DATABASE WPI Week 198611 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-071968 XP002558131 & JP 61 021123 A (KURARAY CO LTD) 29 January 1986 (1986-01-29) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-14</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/062019

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0397121	A	14-11-1990	CA 2015739 A1	12-11-1990
			DE 69028729 D1	07-11-1996
			DE 69028729 T2	20-02-1997
			JP 2018229 C	19-02-1996
			JP 3220311 A	27-09-1991
			JP 7042610 B	10-05-1995
			US 5118780 A	02-06-1992
EP 1932863	A	18-06-2008	AU 2007237205 A1	26-06-2008
			BR PI0704612 A	29-07-2008
			CA 2613416 A1	11-06-2008
			CN 101200530 A	18-06-2008
			JP 2008144173 A	26-06-2008
			KR 20080053897 A	16-06-2008
			US 2008139774 A1	12-06-2008
			ZA 200710679 A	26-08-2009
US 4639471	A	27-01-1987	DE 3671901 D1	19-07-1990
			EP 0194452 A1	17-09-1986
			JP 1768242 C	11-06-1993
			JP 4058803 B	18-09-1992
			JP 61185520 A	19-08-1986
JP 61021123	A	29-01-1986	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/062019

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/42 C08G18/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 397 121 A (KURARAY CO [JP]) 14. November 1990 (1990-11-14) Seite 2, Zeile 38 - Seite 3, Zeile 9 Beispiele Ref., Ex., 3, 10; Tabelle II Ansprüche 1, 4	1-5, 8, 10-12, 14
X	EP 1 932 863 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 18. Juni 2008 (2008-06-18) Absätze [0022] - [0024] Tabelle 1 Beispiele 1-4, 7, 8, 10-12 Ansprüche 1, 8	1-6, 8, 10-12, 14
	----- -/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- **Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. November 2009	09/12/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Heidenhain, Frank
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 639 471 A (HIRAI KOJI [JP] ET AL) 27. Januar 1987 (1987-01-27) Spalte 2, Zeile 15 - Spalte 2, Zeile 55 Tabellen 1,2 Beispiele comp., ex, 1* Ansprüche 1,4,7 -----	1-4,8, 10-12,14
A	DATABASE WPI Week 198611 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-071968 XP002558131 & JP 61 021123 A (KURARAY CO LTD) 29. Januar 1986 (1986-01-29) Zusammenfassung -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/062019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0397121	A	14-11-1990	CA 2015739 A1	12-11-1990
			DE 69028729 D1	07-11-1996
			DE 69028729 T2	20-02-1997
			JP 2018229 C	19-02-1996
			JP 3220311 A	27-09-1991
			JP 7042610 B	10-05-1995
			US 5118780 A	02-06-1992

EP 1932863	A	18-06-2008	AU 2007237205 A1	26-06-2008
			BR PI0704612 A	29-07-2008
			CA 2613416 A1	11-06-2008
			CN 101200530 A	18-06-2008
			JP 2008144173 A	26-06-2008
			KR 20080053897 A	16-06-2008
			US 2008139774 A1	12-06-2008
			ZA 200710679 A	26-08-2009

US 4639471	A	27-01-1987	DE 3671901 D1	19-07-1990
			EP 0194452 A1	17-09-1986
			JP 1768242 C	11-06-1993
			JP 4058803 B	18-09-1992
			JP 61185520 A	19-08-1986

JP 61021123	A	29-01-1986	KEINE	
