

(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
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013210 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 5/18**, B29C 61/06, B29D 7/01, C08G 18/42
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007684
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2003 (16.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 34 007.2 25. Juli 2002 (25.07.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BRAND, Johann, Diedrich** [DE/DE]; Zum Wallgraben 16, 49448 Lemförde (DE). **MÖLLERING, Herbert** [DE/DE]; Rembrandtstr. 9, 49134 Wallenhorst (DE). **HERKENHOFF, Daniela** [DE/DE]; Lotterweg 20, 49170 Hagen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FILM BASED ON SHAPE-MEMORY THERMOPLASTIC POLYURETHANE

(54) Bezeichnung: FOLIE AUF DER BASIS VON FORMGEDÄCHTNIS THERMOPLASTICHEM POLYURETHAN

(57) Abstract: The invention relates to films based on thermoplastic polyurethane in a temporary shape. The thickness of the film in a permanent shape is at least 10 greater than the thickness of the film in a temporary shape.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Folien auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan in einer temporären Form, wobei die Folie in der permanenten Form eine Dicke aufweist, die mindestens 10 % größer ist als die Dicke der Folie in der temporären Form.

WO 2004/013210 A1

FOLIE AUF DER BASIS VON FORMGEDÄCHTNIS THERMOPLASTISCHEM POLYURETHAN

Beschreibung

5

Die Erfindung bezieht sich auf Folien auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan in einer temporären Form, wobei die Folie in der permanenten Form eine Dicke aufweist, die mindestens 10 % größer ist als die Dicke der Folie in der temporären Form. Des

10 weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zum Verpacken oder Beschichten von Werkstoffen, wobei man eine der eingangs genannten erfindungsgemäßen Folien auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan in Kontakt mit dem zu verpackenden Werkstoff bringt, bevorzugt den zu verpackenden Werkstoff in die

15 erfindungsgemäße Folie hüllt, und anschließend die Folie auf Basis von thermoplastischem Polyurethan durch Erwärmen auf eine Temperatur in dem Bereich größer oder gleich Schmelztemperatur der Weichphase und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase von der temporären Form in die permanente Form überführt.

20

Zur Verpackung von Gegenständen unterschiedlichster Größe werden häufig Schrumpffolien auf der Basis bekannter thermoplastischer Kunststoffe eingesetzt, die sich durch das Anlegen eines Vakuums in dem zu verpackenden Raum eng an das zu verpackende Objekt

25 anlegen und es quasi versiegeln.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Folie, insbesondere Verpackungsfolie zu entwickeln, die sowohl über hervorragende mechanische Eigenschaften wie z.B. geringen Abrieb und

30 hohe Weiterreißfestigkeit verfügt als auch in einem möglichst einfachen Verfahren bei der Verpackung und bevorzugt Versiegelung von Gegenständen eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe konnte durch die eingangs dargestellte Folie gelöst

35 werden. Als Material zur Herstellung der Folie wird thermoplastisches Polyurethan, im Folgenden auch als TPU bezeichnet, eingesetzt, das allgemein bekannt, vielfältig beschrieben und kommerziell erhältlich ist. Erfindungswesentlich ist, dass die Folie von einem temporären Zustand, in dem die Folie in einem

40 gestreckten Zustand mit geringer Dicke vorliegt, in einem permanenten Zustand überführt werden kann, insbesondere durch Erwärmen der Folie auf eine Temperatur größer/gleich Schmelztemperatur und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase. Gegenstand der Erfindung ist die Folie in der temporären Form, d.h. gestreckten Form.

45 Die temporäre Form definiert sich durch die Möglichkeit, durch Erwärmen der Folie auf eine Temperatur größer oder gleich der Schmelztemperatur in die permanente Form überführt werden zu

2

können. Die "permanente Form" der erfindungsgemäßen Folie ist insbesondere die Form der Folie, die bei einer Temperatur in dem Bereich größer oder gleich Schalttemperatur, d.h. insbesondere Schmelztemperatur der Weichphase, und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase vorliegt. Die "temporäre Form" der erfindungsgemäßen Folie ist insbesondere die Form der Folie, die unterhalb der Schalttemperatur, d.h. der Schmelztemperatur der Weichphase, vorliegt und durch Erwärmen der Folie auf eine Temperatur in dem Bereich größer oder gleich Schmelztemperatur der Weichphase und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase von der temporären Form in die permanente Form überführt werden kann.

Der Übergang von einer temporären Form in die permanente Form durch Erwärmen des TPU ist beschrieben in dem Aufsatz "Formgedächtnispolymere" von A. Landlein und S. Kelch, Angewandte Chemie, 2002. 114, 2138-2162, WILEY-VCH Verlag GmbH, 69451 Weinheim, Deutschland, in dem auch Begriffe wie "temporäre Form", "permanente Form", "Schalttemperatur" oder "Ttrans" sowie "Tperm" erklärt werden. Die Schalttemperatur ist insbesondere definiert als die Schmelztemperatur der Weichphase des Polyurethans, die nach allgemein bekannten Verfahren ermittelt werden kann. Die Schmelztemperatur der Weichphase des Polyurethans ist insbesondere die Temperatur, bei der das Maximum des Schmelzpeaks der Weichphase in der DSC- (Differential Scanning Calorimetry) Messung vorliegt. Tperm ist insbesondere die Schmelztemperatur der Hartphase des TPU, d.h. die Schmelztemperatur des gesamten TPU. Auch diese Schmelztemperatur kann nach allgemein bekannten Verfahren ermittelt werden, beispielsweise anhand der Temperatur, bei der das Maximum des Schmelzpeaks der Hartphase in der DSC- (Differential Scanning Calorimetry) Messung vorliegt. Bevorzugt liegt die Schalttemperatur in einem Bereich von 25°C bis 50°C. Diese Schalttemperatur kann insbesondere durch die Auswahl geeigneter Polyole (b), die an späterer Stelle dargestellt werden, insbesondere den Butan-1,4-diol und/oder Hexan-1,6-diol Adipaten mit einem Molekulargewicht von 2000 g/mol bis 4000 g/mol, gezielt eingestellt werden, da über das Verhältnis von Butan-1,4-diol zu Hexan-1,6-diol in dem Polyester bei gleichbleibenden Molekulargewicht zu Kristallinität gezielt gesteuert werden kann. Bevorzugt weisen die TPU eine zumindest teilkristalline Weichphase auf, da die Kristallinität der Weichphase die "Breite" der Schalttemperatur bestimmt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie in der temporären Form kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass man eine allgemein übliche und kommerziell erhältliche TPU-Folie ausgehend von der permanenten Form kalt verstreckt oder walzt und in der gestreckten Form bei einer Temperatur kleiner als die Schalt-

3

- temperatur hält, bis die Folie diese temporäre Form angenommen hat. Diese Formumwandlung von der permanenten Form zur temporären Form erfolgt durch die Teilkristallisation der Weichphase bei Temperaturen kleiner als die Schmelztemperatur der Weichphase.
- 5 Alternativ ist es möglich, die Folie ausgehend von der (üblicherweise vorliegenden) permanenten Form bei einer Temperatur größer oder gleich der Schalttemperatur und kleiner der Schmelztemperatur der Hartphase (T_{perm}) streckt und in gestreckter Form auf eine Temperatur kleiner Schalttemperatur abkühlt. Durch das
- 10 Abkühlen auf einer Temperatur kleiner als die Schalttemperatur wird die Folie in der gestreckten, temporären Form fixiert, die sich erst bei Erwärmung über oder gleich der Schalttemperatur zurück in die permanente Form umwandelt. Es können allgemein bekannte Maschinen oder Vorrichtungen zur Streckung oder Walzung
- 15 der Folie eingesetzt werden, beispielsweise bekannte Zwickelmaschinen oder Walzen. Auch ein manuelles Strecken ist möglich. Die Streckung kann eindimensional oder zweidimensional, also in Breite und Länge erfolgen. Bevorzugt wird die Folie ausgehend von der permanenten Form zur Erzeugung der temporären Form um 10 %
- 20 bis 300 %, besonders bevorzugt um 10 % bis 100 %, insbesondere 50 % bis 100 % gestreckt, d.h. die Folie bedeckt in der temporären Form eine Fläche, die 10 % bis 300 %, besonders bevorzugt 10 % bis 100 %, insbesondere 50 % bis 100 % größer ist als Fläche der Folie in der permanenten Form. Das Verfahren zur Herstellung
- 25 der erfindungsgemäßen Folie kann somit bevorzugt derart erfolgen, dass man die Folie ausgehend von der permanenten Form, deren Dicke mindestens 10 % größer ist als die Dicke der Folie in der temporären Form, durch Strecken oder Walzen bei einer Temperatur in dem Bereich größer oder gleich Schmelztemperatur der Weich-
- 30 phase und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase in die temporäre Form überführt und in dieser temporären Form auf eine Temperatur kleiner als die Schmelztemperatur der Weichphase abkühlt. Alternativ ist es bevorzugt möglich, die erfindungsgemäße Folie derart herzustellen, dass man die Folie ausgehend
- 35 von der permanenten Form, deren Dicke mindestens 10 % größer ist als die Dicke der Folie in der temporären Form, durch Strecken oder Walzen bei einer Temperatur in dem Bereich kleiner Schmelztemperatur der Weichphase in die temporäre Form überführt und in dieser gestreckten Form fixiert, bis die Folie die temporäre Form
- 40 angenommen hat.

- Die Folie hat in der temporären, d.h. gestreckten Form üblicherweise eine Dicke von 0,01 mm bis 1,5 mm, bevorzugt 0,02 mm bis 0,2 mm, besonders bevorzugt 0,02 mm bis 0,1 mm, insbesondere
- 45 0,02 mm bis 0,06 mm. Die Dicke der Folie in der permanenten Form ist mindestens 10 %, bevorzugt 15 % bis 500 %, besonders bevorzugt 20 % bis 100 % größer als die Dicke der Folie in der tempo-

4

rären Form. Die Dicke der Folie in der temporären oder permanenten Form kann mittels allgemein bekannter Verfahren genau ermittelt werden.

- 5 Das eingangs dargestellte erfindungsgemäße Verpacken oder Beschichten von Werkstoffen, insbesondere empfindlichen Geräten, beispielsweise Automobilen, Maschinen, Booten, elektronischen Gütern wie z.B. Computern, mobile Telephone, Druckern, Bildschirmen, Fernsehern, Hifi-Geräten aber auch anderen empfindlichen Gütern wie Büchern, Speichermedien und Lampen erfolgt
- 10 durch den Schrumpf der Folie beim Übergang von der gestreckten, temporären Form durch Temperaturerhöhung in die permanente Form, die zwar eine größere Dicke, aber entsprechend eine geringere Länge und/oder Breite aufweist. Bevorzugt wird der zu verpackende
- 15 Werkstoff eng mit der Folie in der temporären Form eingehüllt, um zu gewährleisten, dass die Folie in der permanenten Form möglichst eng an dem Werkstoff anliegt und nicht verrutscht.

- Thermoplastische Polyurethane und Verfahren zu deren Herstellung
- 20 sind allgemein bekannt und vielfältig beschrieben. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen TPU eine zumindest teilkristalline Weichphase auf. TPU zeichnen sich unter anderem durch gute Festigkeiten, Abriebe, Weiterreißfestigkeiten und Chemikalienbeständigkeit aus, und können in nahezu beliebiger Härte durch
- 25 geeignete Rohstoffzusammensetzung hergestellt werden. Zusätzlich bieten TPU den Vorteil einer kostengünstigen Herstellung, beispielsweise nach dem Band- oder dem Reaktionsextruderverfahren, die kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden können, und die einfache Thermoplastverarbeitung. Die
- 30 Herstellung von Folien aus dem thermoplastischen Polyurethan beispielsweise mittels Extrusion ist dem Fachmann allgemein bekannt.

- Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch die Umsetzung von
- 35 (a) Diisocyanaten, im vorliegenden Fall bevorzugt aliphatischen Diisocyanaten, mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 g/mol bis 8000 g/mol gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 60 g/mol bis 499 g/mol,
- 40 (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfsstoffen.

- Zur Einstellung von Härte der TPUs können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b)
- 45 zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 1 : 0,5 bis 1 : 8, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPUs mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt. Die

5

Umsetzung zur Herstellung der TPU kann bei einer Kennzahl von 0,8 bis 1,2 : 1, bevorzugt bei einer Kennzahl von 0,9 bis 1 : 1 erfolgen. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) und gegebenenfalls monofunktionellen gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponenten als Kettenabbruchsmitteln wie z.B. Monoalkoholen. Die Herstellung der thermoplastischen Polyurethane erfolgt üblicherweise im One-shot- oder Prepolymerverfahren auf der Bandanlage oder auf dem Reaktionsextruder. Hierbei werden die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und (c) und gegebenenfalls Kettenabbruchsmitteln gemeinsam oder in bestimmter Reihenfolge vereinigt und zur Reaktion gebracht. Beim Reaktionsextruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a) bis (c) sowie gegebenenfalls Kettenabbruchsmittel, (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei Temperaturen von 100 bis 250°C, vorzugsweise 140 bis 220°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert. Die Herstellung der TPU-Folie kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen.

Die bei der Herstellung der TPUs üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b), (c) sowie gegebenenfalls (e) und/oder (f) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

(a) Als Isocyanate, üblicherweise Diisocyanate, können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Diisocyanate eingesetzt werden. Im einzelnen seien beispielhaft die folgenden aromatische Isocyanate genannt: 2,4-Toluylen-diisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4-Diphenylmethan-diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatodiphenylethan- (1,2) und 1,5-Naphthylen-diisocyanat. Als aliphatische Diisocyanate (a) werden übliche aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylendiisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat. Bevorzugt wird Hexamethylen-1,6-diisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI)

und/oder 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) als Isocyanat (a) eingesetzt.

- 5 (b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können allgemein bekannte Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 g/mol bis 8000 g/mol, bevorzugt 800 g/mol bis 6000 g/mol, insbesondere 2000 g/mol bis 4000 g/mol, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,6, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2 eingesetzt werden, 10 beispielsweise allgemein bekannte Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdirole.

Bevorzugt werden als (b) ϵ -Caprolecton und/oder Polyesterdiol auf der Basis von Adipinsäure und Butan-1,4-diol und/oder 15 Hexan-1,6-diol als Diolkomponente eingesetzt, wobei das Verhältnis von Butan-1,4-diol und Hexan-1,6-diol in Abhängigkeit des gewünschten Schmelzpunktes der Weichphase und der gewünschten Kristallinität der Weichphase gewählt werden kann.

- 20 (c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4, und/oder 25 Hexandiol und/oder Di- und/oder Tri-oxyalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Oxyalkylenrest, bevorzugt entsprechende Oligo-Polyoxypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können. Als Kettenverlängerer können auch 1,4-Bis-(hydroxymethyl)- 30 benzol (1,4-BHMB), 1,4-Bis-(hydroxyethyl)-benzol (1,4-BHEB) oder 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)-benzol (1,4-HQEE) zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden als Kettenverlängerungsmittel Ethylenglykol, Butandiol und/oder Hexandiol eingesetzt.

- 35 (d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethyl- 40 cyclohexylamin, 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, Zinn- 45 dioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicher-

weise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt:

- (e) Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten (a) bis (d) auch übliche Hilfsstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Glasfasern, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze, Oxidation oder Verfärbung, Schutzmittel gegen mikrobiellen Abbau, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. Genannt seien auch Additive, die speziell in dieser genannten Erfindung zu einer Haftverbesserung zwischen TPU und Holz, Spanplatte bzw. Holzersatzstoffen führen. Solche Haftverbesserer können z.B. Isocyanat enthaltende Additive sein.

Genannte Hilfsstoffe bzw. Additive können dem TPU direkt bei der Synthese oder erst bei der thermoplastischen Verarbeitung in Substanz oder eingearbeitet in einem Träger, z.B. TPU, als sogenannte Masterbatches zugesetzt werden.

Neben den genannten Rohstoffen (a) bis (e) können auch Kettenabbruchsmittel mit einem Molekulargewicht von 46 bis 499 eingesetzt werden. Solche Kettenabbruchsmittel sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z.B. Monoalkohole. Durch solche Kettenabbruchsmittel kann das Fließverhalten gezielt eingestellt werden.

Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen. Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf und stellen das Zahlenmittel des Molekulargewichtes dar.

40

45

Patentansprüche

1. Folie auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan in einer temporären Form, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie in der permanenten Form eine Dicke aufweist, die mindestens 10 % größer ist als die Dicke der Folie in der temporären Form.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die permanente Form die Form der Folie ist, die bei einer Temperatur in dem Bereich größer oder gleich Schmelztemperatur der Weichphase und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase vorliegt.
3. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die temporäre Form die Form der Folie ist, die unterhalb der Schmelztemperatur der Weichphase vorliegt und durch Erwärmen der Folie auf eine Temperatur in dem Bereich größer oder gleich Schmelztemperatur der Weichphase und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase von der temporären Form in die permanente Form überführt werden kann.
4. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie in der temporären Form eine Dicke von 0,01 mm bis 1,5 mm aufweist.
5. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan auf der Umsetzung von Isocyanaten mit ϵ -Caprolecton und/oder Polyesterdiol auf der Basis von Adipinsäure und Butan-1,4-diol und/oder Hexan-1,6-diol als Diolkomponente basiert.
6. Folie gemäß Anspruche 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan auf Hexamethylendiisocyanat als Isocyanatkomponente basiert.
7. Verfahren zum Verpacken oder Beschichten von Werkstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Folie gemäß Anspruch 1 auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan in Kontakt mit dem Werkstoff bringt und anschließend die Folie auf Basis von thermoplastischem Polyurethan durch Erwärmen auf eine Temperatur in dem Bereich größer oder gleich Schmelztemperatur der Weichphase und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase von der temporären Form in die permanente Form überführt.

9

8. Verfahren zur Herstellung einer Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Folie ausgehend von der permanenten Form, deren Dicke mindestens 10 % größer ist als die Dicke der Folie in der temporären Form, durch Strecken oder Walzen bei einer Temperatur in dem Bereich größer oder gleich Schmelztemperatur der Weichphase und kleiner Schmelztemperatur der Hartphase in die temporäre Form überführt und in dieser temporären Form auf eine Temperatur kleiner als die Schmelztemperatur der Weichphase abkühlt.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/07684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/18 B29C61/06 B29D7/01 C08G18/42				
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) IPC 7 C08J B29C B29D 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, PAJ, 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	LENDLEIN A., KELCH S.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 114, 2002, pages 2138-2162, XP002256136 page 2147, column 1, paragraph 2 -page 2150, column 2, paragraph 1 ---	1-8		
X	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26 August 1999 (1999-08-26) page 34; claims 1,7,13 ---	1-8		
A	US 5 189 110 A (IKEMATU TAKESHI ET AL) 23 February 1993 (1993-02-23) claim 1 ---	1-8		
--- -/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*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. *&* document member of the same patent family
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. *&* 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 September 2003	14/10/2003			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Scheuer, S			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/07684

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 816 094 A (CHRISTIANSON RODNEY C ET AL) 28 March 1989 (1989-03-28) claim 1	1-8
X	EP 1 184 149 A (NICHIAS CORP) 6 March 2002 (2002-03-06) claim 1; tables 1,2	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/07684

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9942528	A	26-08-1999	AU 758800 B2	27-03-2003
			AU 3308499 A	06-09-1999
			BR 9908339 A	02-10-2001
			CA 2316945 A1	26-08-1999
			EP 1062278 A2	27-12-2000
			HU 0102138 A2	28-09-2001
			JP 2002504585 T	12-02-2002
			PL 342996 A1	16-07-2001
			TR 200002451 T2	21-03-2001
			WO 9942528 A2	26-08-1999
			US 2003055198 A1	20-03-2003
			US 6388043 B1	14-05-2002
US 5189110	A	23-02-1993	JP 2938102 B2	23-08-1999
			JP 3146511 A	21-06-1991
			JP 2069785 C	10-07-1996
			JP 2169612 A	29-06-1990
			JP 7096597 B	18-10-1995
			DE 68923772 D1	14-09-1995
			DE 68923772 T2	25-04-1996
			EP 0374961 A2	27-06-1990
			HK 1000514 A1	03-04-1998
US 4816094	A	28-03-1989	AU 572286 B2	05-05-1988
			AU 4129185 A	07-11-1985
			BR 8502101 A	31-12-1985
			CA 1247319 A1	27-12-1988
			DE 3515804 A1	07-11-1985
			FR 2563769 A1	08-11-1985
			GB 2160473 A ,B	24-12-1985
			JP 60250935 A	11-12-1985
			KR 9207728 B1	16-09-1992
			ZA 8502583 A	27-11-1985
			EP 1184149	A
DE 60100586 D1	18-09-2003			
EP 1184149 A1	06-03-2002			
US 2002043736 A1	18-04-2002			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/07684

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/18 B29C61/06 B29D7/01 C08G18/42

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J B29C B29D 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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LENDLEIN A., KELCH S.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 114, 2002, Seiten 2138-2162, XP002256136 Seite 2147, Spalte 1, Absatz 2 -Seite 2150, Spalte 2, Absatz 1 ---	1-8
X	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ; LANGER ROBERT S (US)) 26. August 1999 (1999-08-26) Seite 34; Ansprüche 1,7,13 ---	1-8
A	US 5 189 110 A (IKEMATU TAKESHI ET AL) 23. Februar 1993 (1993-02-23) Anspruch 1 ---	1-8
	-/--	

 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheuer, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/07684

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 816 094 A (CHRISTIANSON RODNEY C ET AL) 28. März 1989 (1989-03-28) Anspruch 1 -----	1-8
X	EP 1 184 149 A (NICHIAS CORP) 6. März 2002 (2002-03-06) Anspruch 1; Tabellen 1,2 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/07684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9942528	A	26-08-1999	AU 758800 B2	27-03-2003
			AU 3308499 A	06-09-1999
			BR 9908339 A	02-10-2001
			CA 2316945 A1	26-08-1999
			EP 1062278 A2	27-12-2000
			HU 0102138 A2	28-09-2001
			JP 2002504585 T	12-02-2002
			PL 342996 A1	16-07-2001
			TR 200002451 T2	21-03-2001
			WO 9942528 A2	26-08-1999
			US 2003055198 A1	20-03-2003
			US 6388043 B1	14-05-2002
			US 5189110	A
JP 3146511 A	21-06-1991			
JP 2069785 C	10-07-1996			
JP 2169612 A	29-06-1990			
JP 7096597 B	18-10-1995			
DE 68923772 D1	14-09-1995			
DE 68923772 T2	25-04-1996			
EP 0374961 A2	27-06-1990			
HK 1000514 A1	03-04-1998			
US 4816094	A	28-03-1989	AU 572286 B2	05-05-1988
			AU 4129185 A	07-11-1985
			BR 8502101 A	31-12-1985
			CA 1247319 A1	27-12-1988
			DE 3515804 A1	07-11-1985
			FR 2563769 A1	08-11-1985
			GB 2160473 A , B	24-12-1985
			JP 60250935 A	11-12-1985
			KR 9207728 B1	16-09-1992
			ZA 8502583 A	27-11-1985
EP 1184149	A	06-03-2002	JP 2002069228 A	08-03-2002
			DE 60100586 D1	18-09-2003
			EP 1184149 A1	06-03-2002
			US 2002043736 A1	18-04-2002