(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
16. August 2018 (16.08.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/146336 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/66* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/053572

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Februar 2018 (13.02.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17155800.0 13. Februar 2017 (13.02.2017) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **ROY, Nabarun**; 1609 Biddle Avenue, Wyandotte, 48192 (US). **LAMMERS, Fin**; c/o BASF Polyurethanes GmbH, Elastogranstraße 60, 49448 Lemfoerde (DE). **KEMPFERT, Dirk**; c/o BASF Polyurethanes, Elastogranstraße 60, 49448 Lemfoerde (DE). **POESELT, Elmar**; c/o BASF Polyurethanes, Elastogranstraße 60, 49448 Lemfoerde (DE).

(74) Anwalt: **HERZOG FIESSER & PARTNER PATENTANWÄLTE PARTG MBB**; Andreas Altmann, Isartorplatz 1, 80331 Muenchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2018/146336 A1

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYURETHANE

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHES POLYURETHAN

(57) **Abstract:** The present invention relates to thermoplastic polyurethanes, which are obtainable or obtained by the reaction of at least one polyisocyanate composition, at least one chain extender (KV1) of general formula (I), and at least one other chain extender (KV2) selected from the group consisting of compounds with at least two isocyanate-reactive groups with a molecular weight of <500 g/mol, and at least one polyol composition. The present invention further relates to a method for producing such thermoplastic polyurethanes and to the use of a thermoplastic polyurethane or of a thermoplastic polyurethane obtainable or obtained according to a method of the invention for producing extruded products, films and moldings.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polyurethane erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens einer Polyisocyanatzusammensetzung, mindestens eines Kettenverlängerers (KV1) der allgemeinen Formel (I) und eines weiteren Kettenverlängerers (KV2), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol, und mindestens einer Polyolzusammensetzung. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Herstellungsverfahren für derartige thermoplastische Polyurethane sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethans oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Extrusionsprodukten, Filmen und Formkörpern.

Thermoplastisches Polyurethan

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polyurethane erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens einer Polyisocyanatzusammensetzung, mindestens eines Kettenverlängerers (KV1) der allgemeinen Formel (I) und eines weiteren Kettenverlängerers (KV2), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol, und mindestens einer Polyolzusammensetzung. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Herstellungsverfahren für derartige thermoplastische Polyurethane sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethans oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Extrusionsprodukten, Filmen und Formkörpern.

Thermoplastische Polyurethane für verschiedene Anwendungen sind aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt. Durch die Variation der Einsatzstoffe können unterschiedliche Eigenschaftsprofile erhalten werden.

Beispielsweise WO 2006/082183 A1 offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethan-Elastomeren, bei dem ein Polyisocyanat, eine Verbindung mit zerevitinoffaktiven Wasserstoffatomen mit einem mittleren Molekulargewicht von 450 g/Mol bis 5.000 g/Mol, ein Kettenverlängerer sowie weitere Hilfs- und Zusatzstoffe umgesetzt werden. Dabei werden durch eine spezielle Verarbeitung spezielle Eigenschaftsprofile erreicht.

Auch EP 0 922 552 A1 offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Granulat aus thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren, wobei zunächst durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten, difunktionellen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 und difunktionellen Kettenverlängerungsmitteln mit Molekulargewichten von 60 bis 400 in Gegenwart von Katalysatoren sowie gegebenenfalls Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffen ein Granulat hergestellt wird. Die Verwendung zur Herstellung von Extrusions-, Spritzguss- oder Kalanderware, insbesondere von Kabelummantelungen, Schläuchen und/oder Folien wird ebenfalls offenbart.

WO 98/56845 A1 offenbart ein thermoplastisches Polymer, das durch Umsetzung eines Polyisocyanats, einem Glykol als Kettenverlängerer und einem Polyetherpolyol erhalten wird. Es werden verschiedene Isocyanate, Kettenverlängerer und Polyole offenbart.

Abhängig von der Art der Anwendung können die Eigenschaften des thermoplastischen Polyurethans durch die Art der Einsatzstoffe und die eingesetzten Mengenverhältnisse variiert werden. Beispielsweise durch Variation der Polyolkomponente kann die Stabilität beeinflusst werden. Auch durch die Verarbeitung, beispielsweise durch Tempern, kann die Stabilität beein-

flusst werden. Durch Variation der Hartphasen können ebenfalls die mechanischen Eigenschaften sowie die Extrusionsqualität beeinflusst werden.

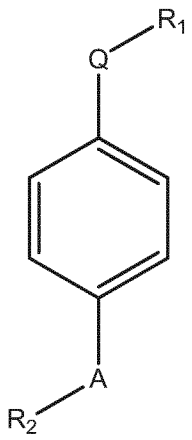
Häufig sind die mechanischen Eigenschaften eines thermoplastischen Polyurethans jedoch für einzelne Anwendungen nicht ausreichend.

Ausgehend vom Stand der Technik lag eine der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe demgemäß darin, verbesserte Materialien bereitzustellen, die gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):

(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;

(ii) mindestens ein Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I),



(I)

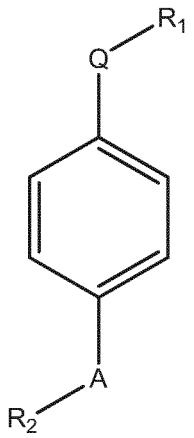
wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3,
und A und Q nicht gleichzeitig CH_2 sind,

(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

Überraschend wurde gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Kombination der Komponenten (i) bis (iii) thermoplastische Polyurethane erhalten werden konnten, die neben guten mechanischen Eigenschaften auch eine verbesserte Extrusionsqualität aufweisen. Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane einen verbesserten Druckverformungsrest auf. Weiterhin sind auch die optischen Eigenschaften der erhaltenen Extrusionsprodukte, beispielsweise durch eine glatte Oberfläche, deutlich verbessert.

Erfindungsgemäß werden mindestens die Komponenten (i) bis (iii) umgesetzt. Als Kettenverlängerer wird dabei erfindungsgemäß mindestens ein Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I) eingesetzt,



(I)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2, und Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2. Die Reste R1 und R2 sind Alkylreste, die optional OH-funktionalisiert sein können. Dabei ist R1 ausgewählt aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH, und R2 ausgewählt aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH, wobei n 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6 ist, und R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3. Dabei sind A und Q erfindungsgemäß nicht gleichzeitig CH_2. Erfindungsgemäß wird mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

Geeignete Verbindungen, die als Kettenverlängerer (KV1) der Formel (I) eingesetzt werden können, sind dem Fachmann an sich bekannt. Beispielsweise ist ein geeigneter Kettenverlängerer (KV1) Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher auch ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I) Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether ist.

Bezogen auf die Gesamtmenge an Kettenverlängerer wird der weitere Kettenverlängerer (KV2) üblicherweise in einer Menge von 1 bis 50% eingesetzt, bevorzugt in einer Menge von 1 bis

30%, weiter bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25%, weiter bevorzugt 5 bis 20%, besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 10%.

Als weiterer Kettenverlängerer (KV2) werden Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen eingesetzt. Gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen können insbesondere NH, OH oder auch SH-Gruppen sein. Geeignete Verbindungen sind dem Fachmann an sich bekannt. Geeignet sind beispielsweise Diamine oder auch Diole. Demgemäß betrifft die die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer ausgewählt ist aus aliphatischen und aromatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

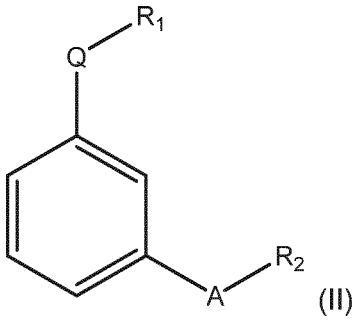
Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als weiter Kettenverlängerer (KV2) Diole mit einem Molekulargewicht von <350g/mol eingesetzt. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer (KV2) ausgewählt ist aus aliphatischen und aromatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von <350 g/mol.

Dabei können weiter bevorzugt aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Diole mit einem Molekulargewicht von 50 g/mol bis 220 g/mol eingesetzt werden. Bevorzugt sind Alkandiole mit 2 bis 10 C–Atomen im Alkylenrest, insbesondere Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaalkylenglykole. Für die vorliegende Erfindung sind besonders bevorzugt 1,2-Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol.

Auch verzweigte Verbindungen wie 1,4-Cyclohexyldimethanol, 2-Butyl-2-ethylpopandiol, Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol, Pinakol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, oder N-Phenyldiethanolamin sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Kettenverlängerer (KV2) geeignet. Ebenfalls geeignet sind Verbindungen mit OH und NH Gruppen wie beispielsweise 4-Aminobutanol.

Erfindungsgemäß können auch weitere Kettenverlängerer eingesetzt werden. Üblicherweise werden ein derartiger dritter und/oder vierter Kettenverlängerer in Mengen von weniger als 10% bezogen auf die Menge der eingesetzten Kettenverlängerer eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es gemäß einer weiteren Ausführungsform möglich, dass als weiterer Kettenverlängerer (KV2) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) eingesetzt wird:



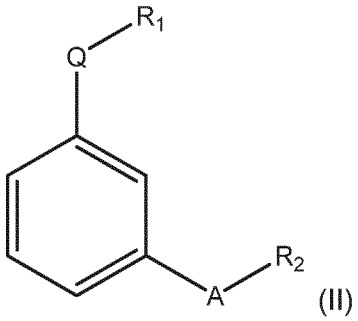
(II)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3.

Kommentar: Der Nachsatz wurde gestrichen, da diese Kombination bereits in der allgemeinen Formel enthalten ist (wie auch die Kombinationen mit anderen R2).

Bevorzugt handelt es sich bei der Verbindung der allgemeinen Formel (II) um Resorcinol-bis(2-hydroxyethyl)ether.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer (KV2) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



(II)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Kettenverlängerer (KV1) der Formel (I) Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether eingesetzt und als weiterer Kettenverlängerer (KV2) Resorcinol bis(2-hydroxyethyl)ether.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann die eingesetzte Menge des Kettenverlängerers und der Polyolzusammensetzung in weiten Bereichen variieren. Beispielsweise werden die Komponente (iii) und die Komponente (ii) in einem molaren Verhältnis von (iii) zu (ii) von 1 zu 0,7, 1 zu 2,7 und 1 zu 7,3 eingesetzt.

Kommentar: Angaben zum HS/WS weiter unten.

Erfindungsgemäß enthält die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol. Polyole sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. Besonders bevorzugt werden Polyesterole oder Polyetherole als Polyole eingesetzt. Ebenso können Polycarbonate eingesetzt werden. Auch Copolymere können im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß eingesetzten Polyole liegt vorzugsweise zwischen 0,5x10^3g/mol und 8 x10^3 g/mol, bevorzugt zwischen 0,6 x10^3 g/mol und 5 x10^3 g/mol, insbesondere zwischen 0,8 x10^3 g/mol und 3 x10^3 g/mol.

Erfindungsgemäß sind Polyetherole geeignet, aber auch Polyesterole, Blockcopolymere sowie Hybrid Polyole wie z.B. Poly(ester/amid). Bevorzugte Polyetherole sind erfindungsgemäß Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyadipate, Polycarbonat(diol)e und Polycaprolacton.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycaprolactonen und Polycarbonaten enthält.

Geeignete Polyole sind beispielsweise Polyetherole wie Polytrimethylenoxid oder Polytetramethylenoxid.

Geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise solche, die Ether und Esterblöcke aufweisen, wie beispielsweise Polycaprolacton mit Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid-Endblöcken oder auch Polyether mit Polycaprolactonendblöcken. Bevorzugte Polyetherole sind erfindungsgemäß Polyethyleneglykole, Polypropylenglykole. Weiterhin bevorzugt ist Polycaprolacton.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das eingesetzte Polyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 4000 g/mol auf, bevorzugt im Bereich von 800 g/mol bis 3000 g/mol.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei mindestens ein in der Polyolzusam-

mensetzung enthaltenes Polyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 4000 g/mol aufweist.

Erfindungsgemäß können auch Mischungen verschiedener Polyole eingesetzt werden. Bevorzugt haben die eingesetzten Polyole bzw. die Polyolzusammensetzung eine mittlere Funktionalität zwischen 1,8 und 2,3, bevorzugt zwischen 1,9 und 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyole nur primäre Hydroxylgruppen auf.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans mindestens eine Polyolzusammensetzung als Komponente (iii) eingesetzt, die mindestens Polytetrahydrofuran enthält. Erfindungsgemäß kann die Polyolzusammensetzung neben Polytetrahydrofuran auch weitere Polyole enthalten.

Erfindungsgemäß sind beispielsweise als weitere Polyole Polyether geeignet, aber auch Polyester, Blockcopolymere sowie Hybrid Polyole wie z.B. Poly(ester/amid). Geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise solche, die Ether und Esterblöcke aufweisen, wie beispielsweise Polycaprolacton mit Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid-Endblöcken oder auch Polyether mit Polycaprolactonendblöcken. Bevorzugte Polyetherole sind erfindungsgemäß Polyethyleneglykole, Polypropylenglykole. Weiterhin bevorzugt ist als weiteres Polyol Polycaprolacton.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polytetrahydrofuran und mindestens ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem weiteren Polytetramethylenoxid (PTHF), Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polycaprolacton enthält.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Polytetrahydrofuran ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 5000 g/mol auf, weiter bevorzugt im Bereich von 550 bis 2500 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 650 bis 2000 g/mol.

Die Zusammensetzung der Polyolzusammensetzung kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung in weiten Bereichen variieren. Beispielsweise kann der Gehalt an dem ersten Polyol, bevorzugt an Polytetrahydrofuran im Bereich von 15 % bis 85 % liegen, bevorzugt im Bereich von 20 % bis 80 %, weiter bevorzugt im Bereich von 25 % bis 75 %.

Erfindungsgemäß kann die Polyolzusammensetzung auch ein Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann an sich bekannt.

Sofern Polytetrahydrofuran eingesetzt wird, liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht Mn des Polytetrahydrofurans bevorzugt im Bereich von 500 bis 5000 g/mol. Weiter bevorzugt liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht Mn des Polytetrahydrofurans im Bereich von 500 bis 1400 g/mol.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 5000g/mol enthält.

Erfindungsgemäß können auch Mischungen verschiedener Polytetrahydrofurane eingesetzt werden, d.h. Mischungen aus Polytetrahydrofuranen mit unterschiedlichen Molekulargewichten.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher auch ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol (P1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol enthält und ein Polyol (P2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol.

Üblicherweise werden Mischungen eingesetzt, die ein Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol in einer Menge im Bereich von 5 bis 30% enthalten und das Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol in einer Menge im Bereich von 2 bis 50 %.

Erfindungsgemäß wird zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans eine Polyisocyanatzusammensetzung eingesetzt.

Bevorzugte Polyisocyanate sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Diisocyanate, insbesondere aliphatische oder aromatische Diisocyanate, weiter bevorzugt aromatische Diisocyanate.

Des Weiteren können im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorreagierte Produkte als Isocyanatkomponenten eingesetzt werden, bei denen ein Teil der OH-Komponenten in einem vorgelagerten Reaktionsschritt mit einem Isocyanat zur Reaktion gebracht werden. Die erhaltenen Produkte werden in einem nachfolgenden Schritt, der eigentlichen Polymerreaktion, mit den restlichen OH-Komponenten zur Reaktion gebracht und bilden dann das thermoplastische Polyurethan.

Als aliphatische Diisocyanate werden übliche aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2–Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2-Ethyltetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI), Pentamethylen-1,5-diisocyanat, Butylen-1,4-diisocyanat, Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron–diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-

Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder 1-Methyl-2,6–cyclohexandiisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI).

Bevorzugte aliphatische Polyisocyanate sind Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI).

Bevorzugte aliphatische Polyisocyanate sind Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI); insbesondere bevorzugt sind 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan oder Mischungen davon.

Geeignete aromatische Diisocyanate sind insbesondere 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 3,3,'-Dimethyl-4,4'-Diisocyanato-Diphenyl (TODI), p-Phenylendiisocyanat (PDI), Diphenylethan-4,4'-diisoyanat (EDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nur ein Isocyanat eingesetzt. Insbesondere werden vorzugsweise keine Mischungen enthaltend 4,4'-MDI und ein weiteres Isocyanat eingesetzt.

Bevorzugte Beispiele für höherfunktionelle Isocyanate sind Triisocyanate, z. B. Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyant, weiterhin die Cyanurate der vorgenannten Diisocyanate, sowie die durch partielle Umsetzung von Diisocyanaten mit Wasser erhältlichen Oligomere, z. B. die Biurethe der vorgenannten Diisocyanate, ferner Oligomere, die durch gezielte Umsetzung von semiblockierten Diisocyanaten mit Polyolen, die im Mittel mehr als zwei und vorzugsweise drei oder mehr Hydroxy-Gruppen aufweisen, erhältlich sind.

Erfindungsgemäß kann die Polyisocyanatzusammensetzung auch ein oder mehrere Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannt. Geeignet sind beispielsweise nicht reaktive Lösungsmittel wie Ethylacetat, Methylethylketon und Kohlenwasserstoffe.

Weiter können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Vernetzer eingesetzt werden, beispielsweise die zuvor genannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder Polyole oder auch andere höherfunktionale Moleküle mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven funktionellen Gruppen. Ebenso ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, eine Vernetzung der Produkte durch einen Überschuss der eingesetzten Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen zu erreichen.

Erfindungsgemäß werden die Komponenten (i) bis (iii) in einem Verhältnis eingesetzt, so dass das molare Verhältnis aus der Summe der Funktionalitäten der eingesetzten Polyolzusammensetzung und Kettenverlängerer zu der Summe der Funktionalitäten der eingesetzten Isocyanatzusammensetzung im Bereich von 1 zu 0,8 bis 1 zu 1,3 liegt. Bevorzugt liegt das Verhältnis im Bereich von 1 zu 0,9 bis 1 zu 1,2, weiter bevorzugt im Bereich von 1 zu 0,965 bis 1 zu 1,11, weiter bevorzugt im Bereich von 1 zu 0,97 bis 1 zu 1,11, weiter bevorzugt im Bereich von 1 zu 0,97 bis 1 zu 1,05, besonders bevorzugt im Bereich von 1 zu 0,98 bis 1 zu 1,03.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das molare Verhältnis aus der Summe der Funktionalitäten der eingesetzten Polyolzusammensetzung und Kettenverlängerer zu der Summe der Funktionalitäten der eingesetzten Isocyanatzusammensetzung im Bereich von 1 zu 0,8 bis 1 zu 1,3 liegt.

Eine weitere Größe, die bei der Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii) berücksichtigt wird, ist die Isocyanat-Kennzahl. Hierbei ist die Kennzahl definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (i) zu den Isocyanat-reaktiven Gruppen, also insbesondere den Gruppen der Komponenten (ii) und (iii). Bei einer Kennzahl von 1000 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (i) ein aktives Wasserstoffatom. Bei Kennzahlen über 1000 liegen mehr Isocyanatgruppen als Isocyanat-reaktiven Gruppen vor. Bevorzugt liegt die Kennzahl bei der Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii) im Bereich von 965 bis 1110, beispielsweise im Bereich von 970 bis 1110, weiter bevorzugt im Bereich von 970 bis 1050, besonders bevorzugt im Bereich von 980 bis 1030.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die Kennzahl bei der Umsetzung im Bereich von 965 bis 1100 liegt.

Erfindungsgemäß können bei der Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii) weitere Additive zugesetzt werden, beispielsweise Katalysatoren oder Hilfs- und Zusatzstoffe. Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind dem Fachmann an sich bekannt. Erfindungsgemäß können auch Kombinationen aus mehreren Additiven eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff Additiv insbesondere Katalysatoren, Hilfsstoffe und Zusatzstoffe verstanden, insbesondere Stabilisatoren, Nukleationsmittel, Trennmittel, Entformungshilfen, Füllstoffe, Flammschutzmittel oder Vernetzer.

Geeignete Additive bzw. Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren, Nukleationsmittel, Füllstoffe wie z.B. Silikate oder Vernetzer wie z.B. mehrfunktionale Alumosilikate.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das thermoplastische Polyurethan mindestens ein Additiv enthält.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Antioxidantien, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, z. B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe können beispielsweise dem Kunststoffhandbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966 (S103-113) entnommen werden.

Geeignete Katalysatoren sind ebenfalls grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise organische Metallverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinn-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Bismut-, Zink-, Aluminium- und Eisenorganylen, wie beispielsweise Zinnorganylverbindungen, bevorzugt Zinndialkyle wie Dimethylzinn oder Diethylzinn, oder Zinnorganylverbindungen aliphatischer Carbonsäuren, bevorzugt Zinndiacetat, Zinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Bismuthverbindungen, wie Bismuthalkylverbindungen oder ähnliche, oder Eisenverbindungen, bevorzugt Eisen-(MI)-acetylacetonat oder die Metallsalze der Carbonsäuren wie z.B. Zinn-II-isooctoat, Zinndioctoat, Titansäureester oder Bismut-(III)-neodecanoat.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Katalysatoren ausgewählt aus Zinnverbindungen und Bismuthverbindungen, weiter bevorzugt Zinnalkylverbindungen oder Bismuthalkylverbindungen. Besonders geeignet sind die Zinn-II-isooctoat und Bismuthneodecanoat.

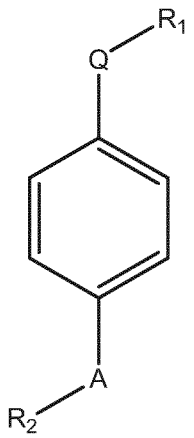
Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0 bis 2000 ppm, bevorzugt 1 ppm bis 1000 ppm, weiter bevorzugt 2 ppm bis 500 ppm und am meisten bevorzugt von 5 ppm bis 300 ppm eingesetzt.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane können je nach Anwendung in weiten Bereichen variieren.

Üblicherweise liegt der Hartsegmentanteil in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanen im Bereich von 5 bis 70 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 50%, bevorzugt im Bereich von 15 bis 45%. Dabei wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Hartsegmentanteil gemäß der in der WO 2007/118827 A1 offenbarten Formel bestimmt.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):

(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens ein Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I),



(I)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3,
und A und Q nicht gleichzeitig CH_2 sind,

(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen des Verfahrens, geeigneter Einsatzstoffe oder Mischungsverhältnisse wird auf die obigen Ausführungen verwiesen, die entsprechend gelten.

Die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii) kann prinzipiell unter an sich bekannten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Die Umsetzung kann dabei diskontinuierlich oder auch kontinuierlich erfolgen, beispielsweise in einem Bandverfahren oder einem Reaktionsextrusionsverfahren. Geeignete Verfahren werden beispielsweise beschrieben in EP 0 922 552 A1 oder WO 2006/082183 A1.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii) unter erhöhten Temperaturen als Raumtemperatur durchgeführt.

Das Erwärmen kann erfindungsgemäß auf jede dem Fachmann bekannte geeignete Art erfolgen. Bevorzugt können auch die Einsatzstoffe vor der Zugabe erwärmt werden, beispielsweise unter Verwendung von beheizbaren Dosiereinheiten.

Dabei wird beispielsweise bei einer Umsetzung mittels Reaktionsextrusionsverfahren die Reaktion derart geführt, dass die Zonentemperatur im Bereich von 170 °C bis 245 °C liegt, bevorzugt im Bereich von 180 °C bis 235 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 190 °C bis 230 °C.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans wie zuvor beschrieben, wobei die Umsetzung mittels eines Reaktionsextrusionsverfahrens erfolgt und die Zonentemperatur im Bereich von 170 °C bis 245 °C liegt.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass das Verfahren weitere Schritte umfasst, beispielsweise eine Vorbehandlung der Komponenten oder eine Nachbehandlung des erhaltenen thermoplastischen Polyurethans. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans wie zuvor beschrieben, wobei nach der Umsetzung das erhaltene thermoplastische Polyurethan getempert wird.

Das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethan bzw. ein nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenes oder erhältliches thermoplastisches Polyurethan kann vielseitig verwendet werden. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane für die Herstellung von Formteilen und Folien geeignet. Mögliche Anwendungen sind beispielsweise Dichtungen, Dichtungsringe, Dichtplatte, Dichtscheiben, Dichtungsmittel, Dichtmasse, Abdichtmittel oder Schuhaußensohlen. Weitere Anwendungen sind beispielsweise Schläuche für u.a. pneumatische Anwendungen, Förderbänder, Folien, Verpackungsmaterial, Kabel, Fußbodenanwendungen, Schock- und Geräuschabsorber.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans wie zuvor beschrieben oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Extrusionsprodukten, Filmen und Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Kabellummantelungen, Schläuchen und Dichtungen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegenden Erfindung auch die Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans wie zuvor beschrieben oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Extrusionsprodukten, Filmen und Formkörpern, wobei das Extrusionsprodukt, der Film oder die Folie mit Füllstoffen verstärkt ist.

Überraschender Weise hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane bzw. die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen thermoplastischen Polyurethane gut für die Herstellung von geschäumten Materialien geeignet sind. Dabei können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane in an sich bekannter Weise zu geschäumten Materialien verarbeitete werden. Dabei werden gegebenenfalls Zusatzstoffe wie Treibmittel, Zellreglern, oberflächenaktiven Substanzen, Nukleationsmittel, Füllstoffen, Mikro-

hohlkugeln und/oder Trennmittel eingesetzt. Geeignete Verfahren und Zusatzstoffe sind beispielsweise in der WO2014/198779 A1, in WO 2007/082838 A1 oder WO 94/20568 A1 offenbart.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einem weiteren Aspekt auch die Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans wie zuvor beschrieben oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von geschäumten Folien, geschäumten Formteilen oder geschäumten Partikeln sowie den daraus erhältlichen Partikelschäumen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans wie zuvor beschrieben oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von geschäumten Folien, geschäumten Formteilen oder geschäumten Partikeln sowie den daraus erhältlichen Partikelschäumen, wobei die geschäumten Folien, geschäumten Formteile oder geschäumten Partikel und daraus erhältlichen Partikelschäume mit Füllstoffen verstärkt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kettenverlängerermischung so gewählt, dass das TPU einen Erweichungspunkt kleiner als 190 °C bevorzugt kleiner 160°C und ganz bevorzugt kleiner 150°C aufweist.

Die Erweichungstemperatur wurde mittels DMA (gemessen an einer 2 mm, für 20 h bei 100 °C getemperten Spritzgussplatte in Anlehnung an DIN EN ISO 6721-1:2011, mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Heizrate von 20 K/min gemessen von – 80 °C bis 200 °C) bestimmt.

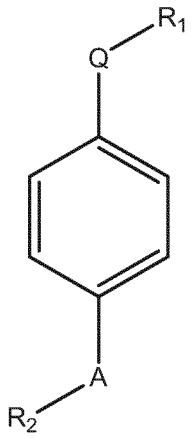
Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend erläuterten Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes/Verfahren/Verwendungen nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. So ist z. B. auch die Kombination von einem bevorzugten Merkmal mit einem besonders bevorzugten Merkmal, oder eines nicht weiter charakterisierten Merkmals mit einem besonders bevorzugten Merkmal etc. implizit umfasst auch wenn diese Kombination nicht ausdrücklich erwähnt wird.

Im Folgenden sind beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung aufgeführt, wobei diese die vorliegende Erfindung nicht einschränken. Insbesondere umfasst die vorliegende Erfindung auch solche Ausführungsformen, die sich aus den im Folgenden angegebenen Rückbezügen und damit Kombinationen ergeben.

1. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):

(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;

(ii) mindestens ein Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I),



(I)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3,
und A und Q nicht gleichzeitig CH_2 sind,

(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

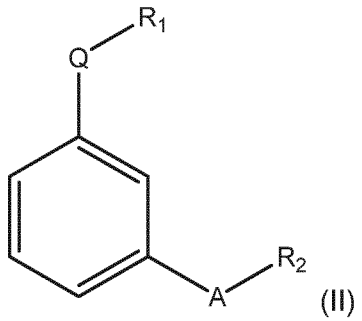
wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

2. Das thermoplastische Polyurethan gemäß Ausführungsform 1, wobei der Kettenverlängerer (KV2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen und aromatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

3. Das thermoplastische Polyurethan gemäß Ausführungsform 1 oder 2, wobei der Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I) Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether ist.

4. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer (KV2) ausgewählt ist aus aliphatischen und aromatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von <350 g/mol.

5. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer (KV2) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



(II)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3.

6. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycaprolactonpolyolen und Polycarbonatpolyolen enthält.

7. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 5000g/mol enthält.

8. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol (P1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol enthält und ein Polyol (P2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol.

9. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei die Polyisocyanatzusammensetzung ein Isocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus TODI, NDI, PDI, 4,4'-MDI und 2,4'-MDI enthält.

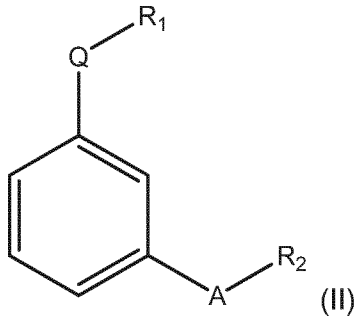
10. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, wobei die Polyisocyanatzusammensetzung eine Mischung aus 4,4'-MDI und 2,4'-MDI enthält.

11. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):
(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether als Kettenverlängerer (KV1),
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

12. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):
(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether als Kettenverlängerer (KV1),
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, der eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



(II)

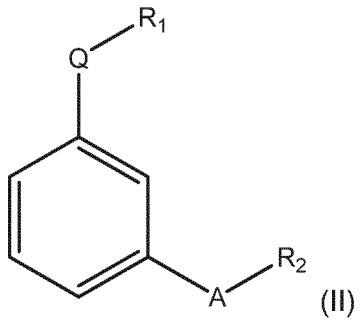
wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3.

13. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):
(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether als Kettenverlängerer (KV1),
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol, und
wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol (P1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol enthält und ein Polyol (P2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol

14. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):
(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether als Kettenverlängerer (KV1),
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, der eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



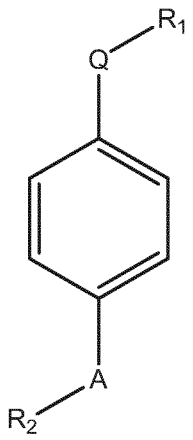
(II)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3, und

wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol (P1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol enthält und ein Polyol (P2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol

15. Ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):
(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;

(ii) mindestens ein Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I),



(I)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 1, 2, 3, 4, 5, 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3,
und A und Q nicht gleichzeitig CH_2 sind,

(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

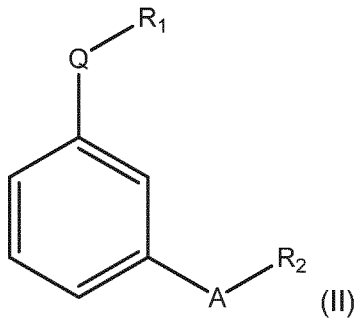
wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

16. Das Verfahren gemäß Ausführungsform 15, wobei der Kettenverlängerer (KV2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen und aromatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

17. Das Verfahren gemäß Ausführungsform 15 oder 16, wobei der Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I) Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether ist.

18. Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 17, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer (KV2) ausgewählt ist aus aliphatischen und aromatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von <350 g/mol.

19. Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 18, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer (KV2) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



(II)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3.

20. Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 19, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycaprolactonpolyolen und Polycarbonatpolyolen enthält.

21. Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 20, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 5000g/mol enthält.

22. Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 21, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol (P1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol enthält und ein Polyol (P2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol.

23. Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 22, wobei die Polyisocyanatzusammensetzung ein Isocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus TODI, NDI, PDI, 4,4'-MDI und 2,4'-MDI enthält.

24. Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 23, wobei die Polyisocyanatzusammensetzung eine Mischung aus 4,4'-MDI und 2,4'-MDI enthält.

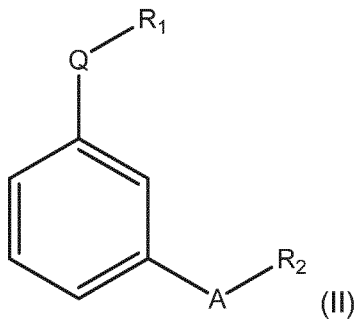
25. Ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):

(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether als Kettenverlängerer (KV1),
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

26. Ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):
(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether als Kettenverlängerer (KV1),
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, der eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



(II)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3.

27. Ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):

(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether als Kettenverlängerer (KV1),
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

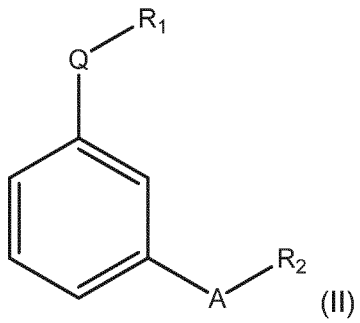
wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol, und

wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol (P1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol enthält und ein Polyol (P2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol.

28. Ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):

(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether als Kettenverlängerer (KV1),
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, der eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



(II)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3, und

wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol (P1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol enthält und ein Polyol (P2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol.

29. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 14 oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 28 zur Herstellung von Extrusionsprodukten, Filmen und Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Kabelummantelungen, Schläuchen und Dichtungen.

30. Verwendung gemäß Ausführungsform 29, wobei das Extrusionsprodukt, der Film oder die Folie mit Füllstoffen verstärkt ist.

31. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 14 oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 28 zur Herstellung von geschäumten Folien, geschäumten Formteilen oder geschäumten Partikeln und daraus erhältlichen Partikelschäumen.

32. Verwendung gemäß Ausführungsform 31, wobei die geschäumten Folien, geschäumten Formteile oder geschäumten Partikel und daraus erhältlichen Partikelschäume mit Füllstoffen verstärkt sind.

Kurze Beschreibung der Figuren

Fig. 1 zeigen aus einem thermoplastischen Polyurethan hergestellte Schläuche, wobei das thermoplastische Polyurethan aus PTHF1000 und der angegebenen Hartphase besteht und eine Shorehärte von 98A aufweist. Die Materialien wurden auf einem Pilot-Reaktionsextruder hergestellt.

Figur 1(a) und 1(b) zeigen einen Schlauch aus einem thermoplastischen Polyurethan mit HQEE-MDI als Hartphase.

Figur 1(c) und 1(d) zeigen einen Schlauch aus einem thermoplastischen Polyurethan mit TPU mit HQEE/HER-MDI Hartphase.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung, sind aber in keiner Weise einschränkend hinsichtlich des Gegenstands der vorliegenden Erfindung.

BEISPIELE

1 **Folgende Einsatzstoffe wurden eingesetzt:**

PTHF 1000:	Polytetramethylenoxid (PTHF) Mw 1000 g/mol
PTHF 650:	Polytetramethylenoxid (PTHF) Mw 650 g/mol
PTHF 2000:	Polytetramethylenoxid (PTHF) Mw 2000 g/mol
HQEE:	Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether
4,4'-MDI:	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat

TODI: 3,3,'-Dimethyl-4,4'-Diisocyanato-Diphenyl
HER: Resorcinol bis(2-hydroxyethyl)ether
1,4-Butandiol
Irganox 1010 FF (CAS Nr. 6683-19-8) und 1098 (CAS Nr. 23128-74-7)

2 Synthese der Polyurethane

2.1 Polyurethan auf Basis von HQEE, 4,4-MDI und PTHF (Vergleichsbeispiel)

In einer 2 Liter Weißblechdose wurden 800,00g PolyTHF1000 zusammen mit 238,84g HQEE eingewogen und kurz mit Stickstoff beschleiert. Die Dose wurde mit einem geeigneten Deckel verschlossen und im Heizschrank auf ca. 120°C aufgeheizt.

Die flüssigen Komponenten in der Dose wurden auf einer Hebebühne mittels Propellerrührer gemischt. Anschließend wurden 7,81g Irganox 1010 FF und 7,81g Irganox 1098 hinzugegeben und verrührt.

Die Temperatur der Mischung wurde vorsichtig mit einem Heißluftfön auf 108°C eingestellt. Bei 108°C erfolgte die Zugabe von 505,1g 4,4'-MDI (). Das MDI hatte eine Temperatur von 45°C. Eine Durchmischung erfolgte mittels Propellerrührer 200u/min. Bei Erreichen von 110°C wurde die Reaktionsmischung in eine Teflonschale gegossen. Die Teflonschale befand sich auf einem Heiztisch mit 125°C.

Nach 10min wurde die feste Schwarte vom Heiztisch genommen und anschließend für 24h im Heizschrank bei 80°C getempert. Die ausgekühlte Schwarte wurde in einer Schneidmühle zerkleinert. Das entstandene Granulat wurde für 3h bei 110°C getrocknet. Mittels Spritzgussverfahren wurden 2mm und 6mm Prüfkörper hergestellt.

2.2 Polyurethan auf Basis einer HQEE und 1,4-Butandiol Mischung (Beispiel 1)

In einer 2 Liter Weißblechdose wurden 800,00g PolyTHF1000 zusammen mit 235,49g HQEE und 2,19g 1,4-Butandiol eingewogen und kurz mit Stickstoff beschleiert. Die Dose wurde mit einem geeigneten Deckel verschlossen und im Heizschrank auf ca. 120°C aufgeheizt.

Die flüssigen Komponenten in der Dose wurden auf einer Hebebühne mittels Propellerrührer gemischt. Anschließend wurden 7,81g Irganox 1010 FF und 7,81g Irganox 1098 hinzugegeben und verrührt.

Die Temperatur der Mischung wurde vorsichtig mit einem Heißluftfön auf 108°C eingestellt. Bei 108°C erfolgte die Zugabe von 508,18g 4,4'-MDI (). Das MDI hatte eine Tempe-

ratur von 45°C. Eine Durchmischung erfolgte mittels Propellerrührer 200u/min. Bei Erreichen von 110°C wurde die Reaktionsmischung in eine Teflonschale gegossen. Die Teflonschale befand sich auf einem Heiztisch mit 125°C.

Nach 10min wurde die feste Schwarte vom Heiztisch genommen und anschließend für 24h im Heizschrank bei 80°C getempert. Die ausgekühlte Schwarte wurde in einer Schneidmühle zerkleinert. Das entstandene Granulat wurde für 3h bei 110°C getrocknet. Mittels Spritzgussverfahren wurden 2mm und 6mm Prüfkörper hergestellt.

2.3 Beispiel 2

Die Herstellung erfolgte nach dem gleichen Herstellungsverfahren wie bezüglich Beispiel 1 beschrieben, es wurde jedoch 5% 1,4-Butandiol verwendet. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.4 Beispiel 3

Die Herstellung erfolgte nach dem gleichen Herstellungsverfahren wie bezüglich Beispiel 1 beschrieben, es wurde jedoch 10% 1,4-Butandiol verwendet. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.5 Polyurethan auf Basis einer HQEE und HER Mischung (Beispiel 4)

In einer 2 Liter Weißblechdose wurden 800,00g PolyTHF1000 zusammen mit 227,18g HQEE und 11,96g HER eingewogen und kurz mit Stickstoff beschleiert. Die Dose wurde mit einem geeigneten Deckel verschlossen und im Heizschrank auf ca. 120°C aufgeheizt.

Die flüssigen Komponenten in der Dose wurden auf einer Hebebühne mittels Propellerrührer gemischt. Anschließend wurden 7,81g Irganox 1010 FF und 7,81g Irganox 1098 hinzugegeben und verrührt.

Die Temperatur der Mischung wurde vorsichtig mit einem Heißluftfön auf 108°C eingestellt. Bei 108°C erfolgte die Zugabe von 506,72g 4,4'-MDI. Das MDI hatte eine Temperatur von 45°C. Eine Durchmischung erfolgte mittels Propellerrührer 200u/min. Bei Erreichen von 110°C wurde die Reaktionsmischung in eine Teflonschale gegossen. Die Teflonschale befand sich auf einem Heiztisch mit 125°C.

Nach 10min wurde die feste Schwarte vom Heiztisch genommen und anschließend für 24h im Heizschrank bei 80°C getempert. Die ausgekühlte Schwarte wurde in einer Schneidmühle zerkleinert. Das entstandene Granulat wurde für 3h bei 110°C getrocknet. Mittels Spritzgussverfahren wurden 2mm und 6mm Prüfkörper hergestellt.

2.6 Beispiel 5

Die Herstellung erfolgte nach dem gleichen Herstellungsverfahren wie bezüglich Beispiel 4 beschrieben, es wurde jedoch 10% HER verwendet. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.7 Beispiel 6

Die Herstellung erfolgte nach dem gleichen Herstellungsverfahren wie bezüglich Beispiel 4 beschrieben, es wurde jedoch 50% HER verwendet. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.8 Polyurethan auf Basis einer HQEE und PTHF Mischung (Beispiel 7)

In einer 2 Liter Weißblechdose wurden 760,00g PolyTHF2000 und 40,00g PolyTHF650s zusammen mit 268,52g HQEE eingewogen und kurz mit Stickstoff beschleiert. Die Dose wurde mit einem geeigneten Deckel verschlossen und im Heizschrank auf ca. 120°C aufgeheizt.

Die flüssigen Komponenten in der Dose wurden auf einer Hebebühne mittels Propellerrührer gemischt. Anschließend wurden 7,68g Irganox 1010 FF und 7,68g Irganox 1098 hinzugegeben und verrührt.

Die Temperatur der Mischung wurde vorsichtig mit einem Heißluftfön auf 108°C eingestellt. Bei 108°C erfolgte die Zugabe von 451,23g 4,4'-MDI. Das MDI hatte eine Temperatur von 45°C. Eine Durchmischung erfolgte mittels Propellerrührer 200u/min. Bei Erreichen von 110°C wurde die Reaktionsmischung in eine Teflonschale gegossen. Die Teflonschale befand sich auf einem Heiztisch mit 125°C.

Nach 10min wurde die feste Schwarte vom Heiztisch genommen und anschließend für 24h im Heizschrank bei 80°C getempert. Die ausgekühlte Schwarte wurde in einer Schneidmühle zerkleinert. Das entstandene Granulat wurde für 3h bei 110°C getrocknet. Mittels Spritzgussverfahren wurden 2mm und 6mm Prüfkörper hergestellt.

2.9 Beispiel 8

Die Herstellung erfolgte nach dem gleichen Herstellungsverfahren wie bezüglich Beispiel 7 beschrieben, es wurde jedoch 10% PolyTHF650s verwendet. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.10 Beispiel 9

Die Herstellung erfolgte nach dem gleichen Herstellungsverfahren wie bezüglich Beispiel 7 beschrieben, es wurde jedoch 20% PolyTHF650s verwendet. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: eingesetzte Verbindungen

	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 8	Beispiel 9
PolyTHF 1000	800,00 g	800,00 g	800,00 g	800,00 g		
1,4-Butanediol	5,50 g	11,14 g				
PolyTHF 2000					720,00 g	640,00 g
PolyTHF 650s					80,00 g	160,00 g
HQEE	229,95 g	220,54 g	215,22 g	119,57 g	271,61 g	277,81 g
HER			23,91 g	119,57 g		
4,4'-MDI	510,40 g	514,18 g	506,72 g	506,72 g	465,66 g	494,53 g
Irganox 1010 FF	7,81 g	7,81 g	7,81 g	7,81 g	7,76 g	7,94 g
Irganox 1098	7,81 g	7,81 g	7,81 g	7,81 g	7,76 g	7,94 g

2.11 Variation des Verhältnisses HQEE/HER (Beispiele 10 bis 18)

Die Beispiele wurden analog zu Beispiel 1 hergestellt. Es wurde das Verhältnis der Kettenverlängerer gemäß Tabelle 2 variiert.

Tabelle 2: Mischungsverhältnisse für Beispiele 10 bis 18

Beispiel	Edukte	HS Anteil [%]	Prüfplatten	KZ
Beispiel 10	PTHF1000,HQEE+HER (9,5:0,5) und MDI	35,0%	transluzent	1000
Beispiel 11	PTHF1000,HQEE+HER (9:1) und MDI	35,0%	transluzent	1000
Beispiel 12	PTHF1000,HQEE+HER (5:5) und MDI	35,0%	transparent	1000
Beispiel 13	PTHF1000,HQEE+HER (8,5:1,5) und MDI	35,0%	transparent	1000
Beispiel 14	PTHF1000,HQEE+HER (8:2) und MDI	35,0%	transparent	1000
Beispiel 15	PTHF1000,HQEE+HER (7,5:2,5) und MDI	35,0%	transparent	1000
Beispiel 16	PTHF1000,HQEE+HER (7:3) und MDI	35,0%	transparent	1000
Beispiel 17	PTHF1000,HQEE+HER (6,5:3,5) und MDI	35,0%	transparent	1000
Beispiel 18	PTHF1000,HQEE+HER (5,5:4,5) und MDI	35,0%	transparent	1000

3 Mechanische Eigenschaften

3.1 Die in Tabelle 3a und 3b zusammengestellten Messwerte wurden von Spritzgussplatten bzw. von Extrusionsprodukten der erhaltenen Polyurethane erstellt.

Tabelle 3a: Mechanische Eigenschaften

	Shore-Härte		Zugfestigkeit		Reißdehnung	
			RT	80°C	Reißdehnung (RT)	(80°C)
Beispiel-Nummer	[Shore A]	[Shore D]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
Beispiel 1	95	53	54	26	490	630
Beispiel 2	95	53	51	20	520	620
Beispiel 3	94	51	42	19	500	590
Vergleichsbeispiel 1	95	52	34	18	480	640

Tabelle 3b: Mechanische Eigenschaften

	Weiterreißwiderstand	Abrieb	Dichte	Druckverformungsrest		
				72h/23°C/30min	24h/70°C/30min	24h/100°C/30min
Beispiel-Nummer	[N/mm]	[mm³]	[g/cm³]	[%]	[%]	[%]
Beispiel 1	105	34	1,144	15	27	41
Beispiel 2	100	43	1,144	16	31	46
Beispiel 3	94	47	1,142	15	33	46
Vergleichsbeispiel 1	88	61	1,144	22	30	43

3.2 Die in Tabelle 4a und 4b zusammengestellten Messwerte wurden von Spritzgussplatten bzw. von Extrusionsprodukten der erhaltenen Polyurethane gemäß den Beispielen 10 bis 18 erstellt.

Tabelle 4a: Mechanische Eigenschaften

	Shore-Härte		Zugfestigkeit		Reißdehnung	
			RT	80°C	Reißdehnung (RT)	(80°C)
Beispiel-Nummer	[Shore A]	[Shore D]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
Beispiel 10	---	52	52	16	520	650
Beispiel 11	---	52	51	16	510	680
Beispiel 12	---	46	48	14	480	750
Beispiel 13	94	50	36	17	460	640
Beispiel 14	93	50	38	15	470	540
Beispiel 15	93	48	38	14	470	500
Beispiel 16	91	48	42	16	460	580
Beispiel 17	91	47	38	14	460	500
Beispiel 18	89	45	45	16	460	510

Tabelle 4b: Mechanische Eigenschaften

	Weiter-reiß wider-stand	Abrieb	Dichte	Druckverformungsrest		
				72h/23°C/30min	24h/70°C/30min	24h/100°C/30min
Beispiel-Nummer	[N/mm]	[mm³]	[g/cm³]	[%]	[%]	[%]
Beispiel 10	90	43	1,144	16	32	31
Beispiel 11	90	46	1,143	16	15	35
Beispiel 12	82	35	1,143	15	20	46
Beispiel 13	92	50	1,143	11	34	47
Beispiel 14	89	45	1,142	11	26	50
Beispiel 15	86	46	1,142	19	29	49
Beispiel 16	93	39	1,141	21	32	43
Beispiel 17	95	38	1,143	20	33	46
Beispiel 18	86	37	1,143	16	31	50

3.3 Die folgenden Eigenschaften der erhaltenen Polyurethane wurden nach den genannten Verfahren bestimmt:

Härte:	DIN ISO 7619-1
Zugfestigkeit und Reißdehnung:	DIN 53504
Weiterreißwiderstand:	DIN ISO 34-1, B (b)
Abriebmessung:	DIN ISO 4649
Dichte:	DIN EN ISO 1183-1, A
Druckverformungsrests	DIN ISO 815

4 Extrusionsqualität

Die in Figur 1 wiedergegebenen Bildern zeigen die unterschiedlichen Schlauchextrusionsqualitäten von einem TPU, bestehend aus PTHF1000, der angegebenen Hartphase und einer Shorehärte von 98A, welches auf einem Pilot-Reaktionsextruder hergestellt worden war. Mittels Handguss erhaltene Materialien sahen vergleichbar aus.

Aus den Materialien gemäß Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 5 wurden Schläuche hergestellt. Die Schlauchherstellung erfolgte auf einem 45-mm Einwellenextruder der Fa. Arenz (3-Zonenschnecke, Kompressionsverhältnis 1:2,5). Die Schläuche hatten eine Dimension von 8,2 mm x 5,8 mm.

Figur 1(a) und 1(b) zeigen einen Schlauch aus einem thermoplastischen Polyurethan mit HQEE-MDI als Hartphase (gemäß Vergleichsbeispiel 1).

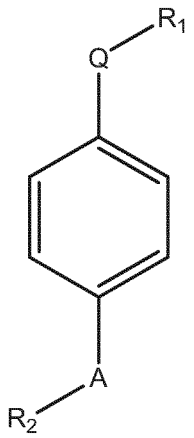
Figur 1(c) und 1(d) zeigen einen Schlauch aus einem thermoplastischen Polyurethan mit TPU mit HQEE/HER-MDI Hartphase (gemäß Beispiel 5).

Zitierte Literatur

WO 2006/082183 A1
EP 0 922 552 A1
WO 98/56845
"Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1
Kunststoffhandbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966 (S103-113)
WO 2007/118827 A1
EP 0 922 552 A1
WO 2006/082183 A1
WO2014/198779 A1
WO 2007/082838 A1
WO 94/20568 A1

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):
   (i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
   (ii) mindestens ein Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I),



(I)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3,
und A und Q nicht gleichzeitig CH_2 sind,

   (iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

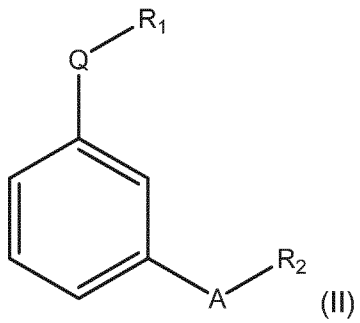
   wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

2. Das thermoplastische Polyurethan gemäß Anspruch 1, wobei der Kettenverlängerer (KV2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen und aromatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

3. Das thermoplastische Polyurethan gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I) Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl)ether ist.

4. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer (KV2) ausgewählt ist aus aliphatischen und aromatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von <350 g/mol.

5. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der mindestens eine weitere Kettenverlängerer (KV2) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist:



(II)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3.

6. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycaprolactonpolyolen und Polycarbonatpolyolen enthält.

7. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 5000g/mol enthält.

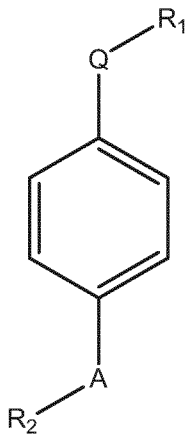
8. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Polyolzusammensetzung ein Polyol (P1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 1501 g/mol bis 3000 g/mol enthält und ein Polyol (P2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetrahydrofuranen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 g/mol bis 1500g/mol.

9. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polyisocyanatzusammensetzung ein Isocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3,3,'-Dimethyl-4,4'-dDiisocyanato-diphenyl (TODI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), p-

Phenylendiisocyanat (PDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI) und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI) enthält.

10. Das thermoplastische Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Polyisocyanatzusammensetzung eine Mischung aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI) und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI) enthält.

11. Ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung mindestens der Komponenten (i) bis (iii):
(i) mindestens eine Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) mindestens ein Kettenverlängerer (KV1) der allgemeinen Formel (I),



(I)

wobei A ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
Q ausgewählt ist aus O, N(R3), S, CH_2,
R1 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, OH,
R2 ausgewählt ist aus CH_2-$(CH_2)_n$-OH, $CH(CH_3)$-CH_2-OH, CH_2-$CH(CH_3)$-OH, OH,
n ist 1, 2, 3, 4, 5, 6,
R3 ausgewählt ist aus CH_3, CH_2-CH_3,
und A und Q nicht gleichzeitig CH_2 sind,

(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer (KV2) eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanten reaktiven Gruppen mit einem Molekulargewicht von <500 g/mol.

12. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Extrusionsprodukten, Filmen und Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Kabelummantelungen, Schläuchen und Dichtungen.

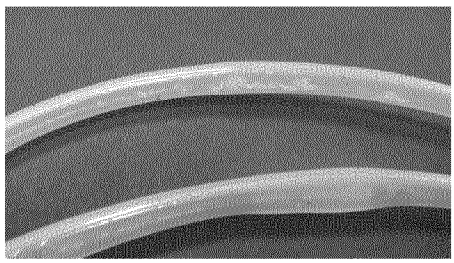
13. Verwendung gemäß Anspruch 12, wobei das Extrusionsprodukt, der Film oder die Folie mit Füllstoffen verstärkt ist.

14. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von geschäumten Folien, geschäumten Formteilen oder geschäumten Partikeln und daraus erhältlichen Partikelschäumen.

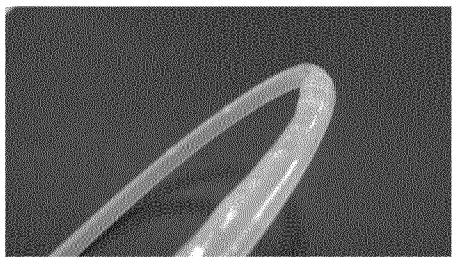
15. Verwendung gemäß Anspruch 14, wobei die geschäumten Folien, geschäumten Formteile oder geschäumten Partikel und daraus erhältlichen Partikelschäume mit Füllstoffen verstärkt sind.

Fig. 1

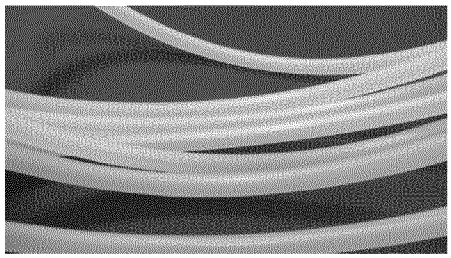
(a)



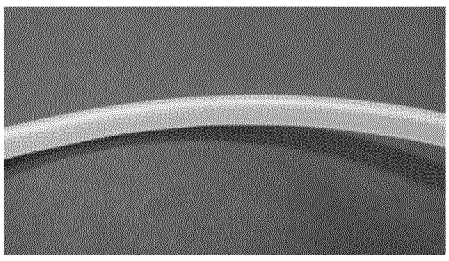
(b)



(c)



(d)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/053572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/48 C08G18/76 C08G18/32 C08G18/66 C08G18/42
ADD.

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 practicable, 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	US 2002/123601 A1 (SONNENSCHEIN MARK F [US] ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) example 11 paragraph [0022]; claim 12 -----	1-4,6, 9-15
X	US 2015/191408 A1 (TURNER S RICHARD [US] ET AL) 9 July 2015 (2015-07-09) example 2 paragraph [0036] - paragraph [0038] -----	1-4,6-15
X	EP 0 950 674 A1 (BASF AG [DE]) 20 October 1999 (1999-10-20) example 6 paragraph [0012] - paragraph [0016] paragraph [0022] paragraph [0030] ----- -/--	1-4,6,7, 9-15

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 application or patent 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
5 April 2018	16/04/2018

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/053572

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104 004 159 A (XUCHUAN CHEMICAL SUZHOU CO LTD) 27 August 2014 (2014-08-27) paragraph [0014]; example 2 -----	1-11
X	CN 104 817 683 A (LIMING RES INST CHEMICAL IND) 5 August 2015 (2015-08-05) example 3 -----	1-6,9,11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2018/053572

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002123601 A1	05-09-2002	AU 2585802 A	01-07-2002
		EP 1353970 A1	22-10-2003
		US 2002123601 A1	05-09-2002
		WO 0250151 A1	27-06-2002
US 2015191408 A1	09-07-2015	NONE	
EP 0950674 A1	20-10-1999	BR 9901265 A	21-03-2000
		CA 2267629 A1	15-10-1999
		DE 19816525 A1	21-10-1999
		EP 0950674 A1	20-10-1999
		JP H11322887 A	26-11-1999
		KR 19990083197 A	25-11-1999
		NO 991764 A	18-10-1999
CN 104004159 A	27-08-2014	NONE	
CN 104817683 A	05-08-2015	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/053572

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/48 C08G18/76 C08G18/32 C08G18/66 C08G18/42
ADD.

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	US 2002/123601 A1 (SONNENSCHEIN MARK F [US] ET AL) 5. September 2002 (2002-09-05) Beispiel 11 Absatz [0022]; Anspruch 12 -----	1-4,6, 9-15
X	US 2015/191408 A1 (TURNER S RICHARD [US] ET AL) 9. Juli 2015 (2015-07-09) Beispiel 2 Absatz [0036] - Absatz [0038] -----	1-4,6-15
X	EP 0 950 674 A1 (BASF AG [DE]) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Beispiel 6 Absatz [0012] - Absatz [0016] Absatz [0022] Absatz [0030] ----- -/--	1-4,6,7, 9-15

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
5. April 2018	16/04/2018

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/053572

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 104 004 159 A (XUCHUAN CHEMICAL SUZHOU CO LTD) 27. August 2014 (2014-08-27) Absatz [0014]; Beispiel 2 -----	1-11
X	CN 104 817 683 A (LIMING RES INST CHEMICAL IND) 5. August 2015 (2015-08-05) Beispiel 3 -----	1-6,9,11

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/053572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002123601 A1	05-09-2002	AU 2585802 A	01-07-2002
		EP 1353970 A1	22-10-2003
		US 2002123601 A1	05-09-2002
		WO 0250151 A1	27-06-2002
US 2015191408 A1	09-07-2015	KEINE	
EP 0950674 A1	20-10-1999	BR 9901265 A	21-03-2000
		CA 2267629 A1	15-10-1999
		DE 19816525 A1	21-10-1999
		EP 0950674 A1	20-10-1999
		JP H11322887 A	26-11-1999
		KR 19990083197 A	25-11-1999
		NO 991764 A	18-10-1999
CN 104004159 A	27-08-2014	KEINE	
CN 104817683 A	05-08-2015	KEINE	