

(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
3. März 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/019296 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/77**, 18/83, 18/66 (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007268 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, 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: 3. Juli 2004 (03.07.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 103 34 266.4 25. Juli 2003 (25.07.2003) DE (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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): **HENZE, Oliver, Steffen** [DE/DE]; Heinrich-Heine-Str. 17b, 39435 Schneedlingen (DE). **PETERS, Sabine** [DE/DE]; Landwehrstr. 26, 49638 Nortrup (DE). **BRAND, Johann, Diedrich** [DE/DE]; Zum Wallgraben 16, 49448 Lemförde (DE). **HACKL, Christa** [AT/DE]; An der Buddemühle 8, 49152 Bad Essen (DE). **KRÄMER, Markus** [DE/DE]; Fritz-Reuter-Weg 8, 49448 Stemshorn (DE). **HILMER, Klaus** [DE/DE]; Heinrichstr. 17, 49448 Brockum (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: THERMOPLASTIC POLYURETHANE CONTAINING SILANE GROUPS

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHES POLYURETHAN ENTHALTEND SILANGRUPPEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic polyurethane based on polyisocyanates (x) which are provided with at least one organosilicon group (silane group).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermoplastisches Polyurethan auf der Basis von Polyisocyanaten (x), die mindestens eine Silizium-organische Gruppe („Silangruppe“) aufweisen.



WO 2005/019296 A1

THERMOPLASTISCHES POLYURETHAN ENTHALTEND SILANGRUPPEN

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft thermoplastisches Polyurethan, insbesondere Fasern und
Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche, und Kabelummantellungen auf der
Basis von Polyisocyanaten (x), bevorzugt Diisocyanaten, Triisocyanaten, Tetraiso-
cyanaten, Penta-isocyanaten und/oder Hexaisocyanaten (x), besonders bevorzugt
Diisocyanaten (x), die mindestens eine, bevorzugt eine bis fünf, besonders bevorzugt
10 eine bis drei, insbesondere eine Silizium-organische Gruppen, in dieser Schrift auch
als Silangruppen bezeichnet, aufweisen. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf
Verfahren zur Herstellung von mit Silizium-organischen Gruppen, in dieser Schrift
auch als Silan-modifiziertem, d.h. Silizium-organische Gruppen aufweisendem thermo-
plastischen Polyurethan und derart erhältliche vernetzbare TPU, insbesondere Kabel-
15 ummantellungen, Fasern oder Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche, sowie
die entsprechenden, über die Silangruppen vernetzten Produkte. Außerdem betrifft
die Erfindung Kabelummantellungen, Fasern bzw. Schläuche, insbesondere Druck-
luftschläuche, auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, das über Silangrup-
pen, insbesondere Siloxangruppen vernetzt ist, insbesondere Kabelummantellungen,
20 Fasern oder Schläuche, bei denen das vernetzte thermoplastische Polyurethan eine
Shore-A Härte zwischen 85 und 98 und eine Vicat-Temperatur nach DIN EN ISO 306
(10N / 120 K/h) von größer 130°C, besonders bevorzugt größer 140°C, insbesondere
größer 145°C aufweist.
- 25 Thermoplastische Kunststoffe sind Kunststoffe, die, wenn es in dem für den Werkstoff
für Verarbeitung und Anwendung typischen Temperaturbereich wiederholt erwärmt und
abgekühlt wird, thermoplastisch bleiben. Unter thermoplastisch wird die Eigenschaft
eines Kunststoffes verstanden, in einem für ihn typischen Temperaturbereich wieder-
holt in der Wärme zu erweichen und beim Abkühlen zu erhärten und im erweichten
30 Zustand wiederholt durch Fließen als Formteil, Extrudat oder Umformteil zu Halbzeug
oder Gegenständen formbar zu sein. Thermoplastische Kunststoffe sind in der Technik
weit verbreitet und finden sich in der Form von Fasern, Platten, Folien, Formkörpern,
Flaschen, Ummantelungen, Verpackungen usw. Thermoplastisches Polyurethan
(nachstehend als TPU bezeichnet) ist ein Elastomer, der in vielen Anwendungen Ver-
35 wendung findet, z.B. Schuhapplikationen, Folien, Fasern, Skistiefel, Schläuche. Der
Vorteil, der sich im Falle des TPUs durch die Möglichkeit der thermoplastischen Ver-
arbeitbarkeit ergibt, ist allerdings im Hinblick auf die im Vergleich mit vernetzten Poly-
meren geringere Wärmeformbeständigkeit gleichzeitig ein Nachteil dieser Werkstoffe.
Es wäre deshalb wünschenswert, die Vorteile der thermoplastischen Verarbeitung mit

denen der hervorragenden Wärmeformbeständigkeit vernetzter Polymere zu verbinden.

Aus der US 2002/0169255 und der Veröffentlichung: S. Dassin et al in Polymer Engineering and Science, August 2002, Vol. 42, No. 8 wird im Hinblick auf dieses Ziel gelehrt, ein thermoplastisches Polyurethan mit einem Silan zu modifizieren, wobei das Silan mittels eines Vernetzers an das Polyurethan gekoppelt wird. Durch Hydrolyse des Silans wird anschließend, z.B. nach Formgebung eine Vernetzung des ursprünglich thermoplastischen Polyurethans erreicht. Nachteilig an dieser technischen Lehre ist, dass eine Reihe von Einzelschritten erforderlich sind, das vernetzte TPU zu erhalten. So sind ausgehend vom thermoplastischen Polyurethan zwei Umsetzungen, erst mit dem Vernetzter und anschließend mit dem Silan erforderlich. Gemäß US 2002/0169255 ist der Einsatz des Vernetzers, der das Silan an das TPU anbindet, erforderlich, da ein direkter Einsatz des Silans zu einem Abbau des TPUs führen soll.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, thermoplastisches Polyurethan, insbesondere Fasern, Kabelummantellungen oder Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, enthaltend Silangruppen zu entwickeln, die über ein einfaches, schnelles und günstiges Herstellverfahren zugänglich sind, über hervorragende Vernetzungseigenschaften verfügen und insbesondere im Einsatz als Fasern ein sehr gutes Eigenschaftsniveau im vernetzten Zustand aufweisen.

Diese Aufgaben konnten durch die eingangs dargestellten thermoplastischen Polyurethane und Produkte gelöst werden. Gemäß dieser Erfindung wird das Silan, d.h. die Silizium-organische Verbindung direkt in das Polyurethan eingebaut. Es wird im Gegensatz zu der Lehre nach US 2002/0169255 nicht mittelbar, über einen crosslinker, an das TPU angebunden, sondern liegt in der TPU-Struktur selbst vor. Ist in dieser Schrift von „Silan“ die Rede, sind unter diesem Begriff insbesondere silizium-organische Verbindungen zu verstehen.

Bevorzugt liegt das Polyisocyanat (x), bevorzugt Diisocyanat (x) enthaltend mindestens eine Silangruppe über zwei Urethangruppen gebunden mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 und/oder mit (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 in dem thermoplastischen Polyurethan vor. D.h., dass die Verbindung, mit der das Silan in das TPU eingeführt wird, d.h. die Komponente (x), über die mindestens zwei Isocyanatgruppen der Komponente (x) mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente (b) und/oder (c), insbesondere den Hydroxylgruppen der Komponenten (b) und/oder (c) verbunden und in das TPU eingebaut wird. Dabei liegen

zwischen den zwei Urethangruppen und der Silangruppen bevorzugt keine Allophanatgruppen vor.

5 Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein verbessertes, einfacheres, schnelleres und wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung vernetzbarer TPU, insbesondere Verfahren zur Herstellung von Silan-modifiziertem, d.h. Silangruppen aufweisendem thermoplastischen Polyurethan zu entwickeln.

10 Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass man bei der Herstellung des thermoplastischen Polyurethans Polyisocyanate (x), bevorzugt Diisocyanate, Triisocyanate, Tetraisocyanate, Pentaisocyanate und/oder Hexaisocyanate (x), besonders bevorzugt Diisocyanate (x) einsetzt, die mindestens eine, bevorzugt eine bis fünf, besonders bevorzugt eine bis drei, insbesondere eine Silizium-organische Gruppe aufweisen.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Silangruppe direkt bereits beim Herstellprozess des TPU eingeführt werden kann. Aufwendig zusätzliche Schritte wie die Umsetzung eines fertigen TPUs mit Isocyanaten und darauf folgende Umsetzung des Isocyanat-modifizierten TPUs mit Silanen, wie z.B. in der
20 US 2002/0169255 gelehrt, sind nicht erforderlich. Überraschend wurde festgestellt, dass die Silangruppen, die bereits beim Herstellprozess in das TPU integriert werden, in der weiteren Aufarbeitung des TPU nicht bereits vor der eigentlichen Formgebung zu Vernetzungen führen. Dies ist überraschend, da die Aufarbeitung des TPUs, z.B. eine Granulierung unter Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von Feuchtigkeit durch-
25 geführt wird, woran sich eine Trocknung unter erhöhten Temperaturen anschließen kann. Diese feucht-warmen Bedingungen unterstützen üblicherweise die Vernetzungsreaktion der Silane, die aber erst nach der eigentlichen Formgebung, d.h. nach Extrusion, Spritzguss oder Verspinnen erwünscht ist.

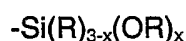
30 Erfindungsgemäß kann somit die Einarbeitung der Silane bereits beim Herstellungsprozess der TPU erfolgen. Dabei können Silane zum Einsatz kommen, die mindestens zwei, bevorzugt zwei Isocyanatgruppen aufweisen.

35 Bevorzugt stellt man das thermoplastische Polyurethan derart her, dass man das thermoplastische Polyurethan herstellt durch Umsetzung von (x) Polyisocyanaten, die mindestens eine Silangruppe aufweisen sowie gegebenenfalls Isocyanaten (a), die keine Silangruppe aufweisen, mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 und (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499. Dabei beträgt das molare Verhältnis
40 nis der Summe der Isocyanatgruppen der Komponente (x) und gegebenenfalls der

Isocyanatgruppen der Komponente (a) zur Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Funktionen der Komponenten (b) und (c) bevorzugt zwischen 0,9 : 1 und 1,2 : 1, besonders bevorzugt zwischen 0,95 : 1 und 1,15 : 1. Dieses bevorzugte Verhältnis beschreibt somit das molare Verhältnis aller Isocyanatgruppen zur Summe aller gegenüber Isocyanaten reaktiven Funktionen, d.h. reaktiver Wasserstoffatome. Dieses Verhältnis wird üblicherweise auch als Kennzahl bezeichnet, wobei ein Verhältnis von 1 : 1 einer Kennzahl von 100 entspricht. Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d.h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion. Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als beispielsweise OH-Gruppen vor.

Alternativ zu dem oben genannten Verfahren kann die Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzbaren TPU auch derart erfolgen, dass man thermoplastisches Polyurethan mit Polyisocyanaten (x) umsetzt, die mindestens eine Silangruppe aufweisen. Dabei werden die Silane, d.h. die Komponente (x), die zwei oder mehr Isocyanatgruppen aufweisen, an ein fertiges TPU angeknüpft. Dabei kann das TPU bevorzugt in geschmolzenem oder erweichtem, besonders bevorzugt geschmolzenem Zustand beispielsweise in einem Extruder mit dem Silan, d.h. der Komponente (x) zur Reaktion gebracht werden. Bevorzugt werden die Silangruppen aber bereits bei der Herstellung des TPU in das TPU integriert.

Unter der Komponente (x) bzw. dem Ausdruck „Silangruppen“ werden in dieser Schrift Verbindungen, insbesondere allgemein bekannte Alkoxysilane, z.B. di- oder tri-Methoxy- und/oder Ethoxysilane, verstanden, die mindestens zwei Isocyanatgruppen und bevorzugt die folgende allgemeine Struktur aufweisen:



mit der folgenden Bedeutung für R und x:

- 30 R: Alkylrest oder Arylrest, die gegebenenfalls heteroatomsubstituiert sein können, bevorzugt Alkylrest mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl und/oder Ethyl,
- 35 x: 1, 2 oder 3, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3,

wobei die drei in dem Silan vorhandenen mit R gekennzeichneten Alkylreste untereinander gleich oder verschieden sein können, bevorzugt gleich sind.

- Entsprechende Verbindungen, die bevorzugt zwei Isocyanatgruppen aufweisen, können auch hergestellt werden, indem man bevorzugt Verbindungen, die mindestens drei, bevorzugt drei bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 5, insbesondere 3 Isocyanatgruppen aufweisen, mit Silanen umsetzt, die über eine gegenüber Isocyanaten reaktive
- 5 Gruppe, insbesondere eine sekundäre Aminogruppe verfügen. Bevorzugt setzt man ein Silan ein, das zwei Isocyanatgruppen aufweist und erhältlich ist durch Umsetzung von Verbindungen, die drei Isocyanatgruppen aufweisen mit Silanen, die eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion aufweisen.
- 10 Als Verbindungen, die drei Isocyanatgruppen aufweisen, können beispielsweise folgende Verbindungen eingesetzt werden:
 Basonat® 100 (BASF Aktiengesellschaft), Toluoltriisocyanurat, 1,8-diisocyanato-4-(isocyanatomethyl)octan,
 1,6,11-undecatriisocyanat,
 15 1,3,6-hexamethylenetriisocyanat.
 Bevorzugt sind folgende Verbindungen: 1,8-diisocyanato-4-(isocyanatomethyl)octan, 1,6,11-undecatriisocyanat, 1,3,6-hexamethylenetriisocyanat und/oder Poly-MDI mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,5 und/oder Isocyanurat, z.B. auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-
- 20 isocyanato-methyl-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-di-isocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI).
- 25 Als Silane, die über eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe, insbesondere eine sekundäre Aminogruppe verfügen, können z.B. Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel Verwendung finden:
 Bevorzugt sind Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel:
- 30
- $$R_1-NH-R_2-Si(R)_{3-x}(OR)_x$$
- mit der folgenden Bedeutung für R_2 , R_1 , R und x :
- 35 R_2 : aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls verzweigt-kettiger, gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Heteroatome aufweisender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einem bis drei Kohlenstoffatomen, insbesondere drei Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methylen, Ethylen oder Propylen, insbesondere Propylen,
- 40

- R₁: aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls verzweigt-kettiger, gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Heteroatome aufweisender Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einem bis drei, insbesondere einem Kohlenstoffatom, oder ein Proton (-H)
- 5 R: Alkylrest oder Arylrest, die gegebenenfalls heteroatomsubstituiert sein können, bevorzugt Alkylrest mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl und/oder Ethyl,
- 10 x: 1, 2 oder 3, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3,
- wobei die drei in dem Silan vorhandenen mit R gekennzeichneten Alkylreste untereinander gleich oder verschieden sein können, bevorzugt gleich sind.
- 15 Besonders bevorzugt sind Bis-(gamma-trimethoxysilylpropyl) amine, N-Ethyl-gamma-aminoisobutyltrimethoxysilane, N-Phenyl-gamma-aminopropyltrimethoxysilane, 4-Amino-3,3-dimethylbutyltrimethoxysilane, gamma-Aminopropyltrimethoxysilane, gamma-Aminopropyltriethoxysilane, N-Phenyl-aminomethyl-trimethoxysilan, N-Phenyl-aminomethyl-dimethoxymethylsilan, N-Phenyl-aminomethyl-diethoxyethylsilan,
- 20 N-Phenyl-aminomethyl-triethoxysilan, insbesondere N-Phenyl-aminomethyl-dimethoxymethylsilan.
- Sofern bereits die Herstellung des TPU in Gegenwart vom Silan, d.h. der Komponente (x) erfolgt, beträgt das molare Verhältnis von den Isocyanaten (a) zu den Polyisocyanaten (x), bevorzugt Diisocyanaten (x) bevorzugt zwischen 1 : 0,01 und 1 : 100 ,
- 25 bevorzugt 1 : 0,02 bis 1 : 50.
- Werden gemäß der zweiten Alternative bereits hergestellte TPU mit der Komponente (x) modifiziert, so werden bevorzugt auf 100 g thermoplastisches Polyurethan zwischen
- 30 0,001 und 0,2 mol Silan eingesetzt.
- Thermoplastisches Polyurethan bedeutet, dass es sich bevorzugt um ein thermoplastisches Elastomer auf Polyurethanbasis handelt.
- Als thermoplastisches Polyurethan kommen insbesondere TPU in Frage, die eine
- 35 Shore-Härte von 50 A 80 D aufweisen. Bevorzugt sind des weiteren TPUs, die eine, mehrere oder bevorzugt alle der folgenden Eigenschaften aufweisen: TPUs mit
- einem E-Modul von 10 MPa bis 10.000 MPa gemessen nach der DIN EN ISO 527-2 an einem Probenkörper vom Typ A nach DIN EN ISO 3167 bei einer
- 40 Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min. Aus der Anfangssteigung der Spannungs-

Dehnungskurve wird der E-Modul als Verhältnis von Spannung und Dehnung berechnet.

- einer Glasatemperatur T_g gemessen mittels DSC (bei 10K/min) kleiner minus 10°C für Typen bis maximal 64 Shore D Typen bis kleiner minus 40°C für Typen minimal 85 Shore A Typen.
 - einer Schlagzähigkeit nach Charpy gemäß DIN 53453 (DIN EN ISO 179) bis minus 60°C ohne Bruch und einer Kerbschlagzähigkeit kleiner minus 40°C bei Typen kleiner 95 Shore A Typen und kleiner minus 20°C bei Typen bis maximal 60 Shore D Typen.
 - einer Dichte nach DIN 53479 oder ISO 1183 zwischen 1.05 und 1.30 g/cm³
 - einer Zugfestigkeit größer 40 MPa gemessen nach DIN 53504 oder ISO 37 für nicht weichgemachte TPU-Typen
 - einem Weiterreißwiderstand gemessen nach DIN 53515 oder ISO 34 größer 65 MPa für (nicht weichgemachte) Typen kleiner 95 Shore A Typen und größer 100 MPa für Typen größer 50 Shore D.
 - einem Abrieb kleiner 40 mm³ gemessen nach DIN 53516 oder ISO 4649
 - einem Druckverformungsrest bei 70°C gemessen nach DIN 53517 oder ISO 815 zwischen 30 und 70 %
- Diese bevorzugten Eigenschaften weist das TPU im unvernetzten Zustand, d.h. ohne Vernetzungen über die Silangruppen.

Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen, in dieser Schrift auch als TPU bezeichnet, sind allgemein bekannt. Im allgemeinen werden TPUs durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, üblicherweise mit einem Molekulargewicht (M_w) von 500 bis 10000, bevorzugt 500 bis 5000, besonders bevorzugt 800 bis 3000 und (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Zusatzstoffen hergestellt. Wie bereits eingangs dargestellt, werden erfindungsgemäß Polyisocyanate (x), bevorzugt Diisocyanate (x) eingesetzt, die mindestens eine Silangruppe aufweisen. Diese Komponente (x) kann als alleinige Isocyanatekomponente zum Einsatz kommen oder bevorzugt zusätzlich oder als partieller Ersatz zu der üblichen Isocyanatkomponente (a).

Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane dargestellt werden. Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b), (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

- a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat. Bevorzugt wird 4,4'-MDI verwendet. Um die Isocyanate (a) von den Silanen zu unterscheiden, fallen unter Isocyanate (a) nur solche Isocyanate, die keine Silangruppe aufweisen.
- b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten zwischen 500 und 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis weniger als 3000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.
- Weiterhin können als Polyetherole sogenannte niedrig ungesättigte Polyetherole verwendet werden. Unter niedrig ungesättigten Polyolen werden im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Polyetheralkohole mit einem Gehalt an ungesättigten Verbindungen von kleiner als 0,02 meg/g, bevorzugt kleiner als 0,01 meg/g, verstanden.
- Derartige Polyetheralkohole werden zumeist durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen daraus, an die oben beschriebenen Diole oder Triole in Gegenwart von hochaktiven Katalysatoren hergestellt. Derartige hochaktive Katalysatoren sind beispielsweise Cäsiumhydroxid und Metallcyanidkatalysatoren, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Ein häufig ein-

gesetzter DMC-Katalysator ist das Zinkhexacyanocobaltat. Der DMC-Katalysator kann nach der Umsetzung im Polyetheralkohol belassen werden, üblicherweise wird er entfernt, beispielsweise durch Sedimentation oder Filtration.

- 5 Weiterhin können Polybutadiendiole mit einer Molmasse von 500 - 10000 g/mol bevorzugt 1000-5000 g/mol, insbesondere 2000 - 3000 g/mol verwendet werden. TPU's welche unter der Verwendung dieser Polyole hergestellt wurden, können nach thermoplastischer Verarbeitung strahlenvernetzt werden. Dies führt z.B. zu einem besseren Abbrennverhalten.

10

Statt eines Polyols können auch Mischungen verschiedener Polyole eingesetzt werden.

- 15 c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) werden allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere 1,3-Propandiol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaal-
20 glykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.

- 25 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Komponenten a) bis c) um difunktionelle Verbindungen, d.h. Diisocyanate (a), difunktionelle Polyole, bevorzugt Polyetherole (b) und difunktionelle Kettenverlängerungsmittel, bevorzugt Diole.

- 30 d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbau-
komponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie
35 z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

40

- e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Keimbildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Antioxidantien, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Verstärkungsmittel und Weichmacher, Metaldeaktivatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide. Besonders bevorzugt enthält das thermoplastische Polyurethan in den erfindungsgemäßen Materialien Melamincyanurat, das als Flammenschutzmittel wirkt. Bevorzugt wird Melamincyanurat in einer Menge zwischen 0,1 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU. Bevorzugt enthält das thermoplastische Polyurethan Triazol und/oder Triazolderivat und Antioxidantien in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Polyurethans. Als Antioxidantien sind im allgemeinen Stoffe geeignet, welche unerwünschte oxidative Prozesse im zu schützenden Kunststoff hemmen oder verhindern. Im allgemeinen sind Antioxidantien kommerziell erhältlich. Beispiele für Antioxidantien sind sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Thiosynergisten, Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, und Hindered Amine Light Stabilizers. Beispiele für Sterisch gehinderte Phenole finden sich in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.98-107 und S.116-121. Beispiele für Aromatische Amine finden sich in [1] S.107-108. Beispiele für Thiosynergisten sind gegeben in [1], S.104-105 und S.112-113. Beispiele für Phosphite finden sich in [1], S.109-112. Beispiele für Hindered Amine Light Stabilizer sind gegeben in [1], S.123-136. Zur Verwendung im erfindungsgemäßen Antioxidantiengemisch eignen sich bevorzugt phenolische Antioxidantien. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Antioxidantien, insbesondere die phenolischen Antioxidantien, eine Molmasse von größer 350 g/mol, besonders bevorzugt von größer 700g/mol und einer maximalen Molmasse < 10000 g/mol bevorzugt < 3000 g/mol auf. Ferner besitzen sie bevorzugt einen Schmelzpunkt von kleiner 180°C. Weiterhin werden bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Ebenfalls können als Komponente (i) auch Gemische von zwei oder mehr Antioxidantien verwendet werden.
- Neben den genannten Komponenten a), b) und c) und gegebenenfalls d) und e) können auch Kettenregler, üblicherweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 3000,

eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. monofunktionelle Alkohole, monofunktionelle Amine und/oder monofunktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei TPUs, gezielt eingestellt
5 werden. Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter die Komponente (c).

Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.
10

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) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der
15 TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.

Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach One-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess
20 erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b), (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C, und zur Reaktion gebracht. Das erhaltene TPU wird üblicherweise extrudiert, abgekühlt und granuliert. Nach der Synthese kann es das TPU gegebenenfalls durch Konfektionierung auf einem Extruder modifiziert werden. Durch diese Konfektionierung kann das TPU z.B.
30 in seinem Schmelzindex oder seiner Granulatform entsprechend den Anforderungen modifiziert werden.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPUs, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu Spritzguss- und Extrusionsartikeln, z.B. den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z.B. Spritzguss oder Extrusion. Derartige Spritzguss und Extrusionsartikel können auch aus Compounds, enthaltend das erfindungsgemäße TPU und mindestens einen
40 weiteren thermoplastischen Kunststoff, besonders ein Polyethylen, Polypropylen, Poly-

ester, Polyether, Polystyrol, PVC, ABS, ASA, SAN, Polyacrylnitril, EVA, PBT, PET, Polyoxymethylen, bestehen. Insbesondere lässt sich das erfindungsgemäß hergestellte TPU zur Herstellung der eingangs dargestellten Artikel verwenden.

- 5 Bevorzugt wird man das Silan-modifizierte thermoplastische Polyurethan nach allgemein bekannten Verfahren zu Fasern verspinnen oder zu Schläuchen, insbesondere Druckluftschläuchen extrudieren und anschließend das thermoplastische Polyurethan über die Silangruppen mittels Feuchtigkeit vernetzen, wobei gegebenenfalls ein Katalysator, der die Vernetzung beschleunigt, eingesetzt wird. Die Vernetzungsreaktionen
10 über und durch die Silangruppen sind dem Fachmann geläufig und allgemein bekannt. Diese Vernetzung erfolgt üblicherweise durch Feuchtigkeit und kann durch Wärme oder für diesen Zweck bekannte Katalysatoren, z.B. Lewis Säuren, Lewis Basen, Brönsted Säuren, Brönsted Basen beschleunigt werden. Bevorzugt setzt man als Katalysator für die Vernetzung bevorzugt mittels Feuchtigkeit Essigsäure, organische
15 Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat oder ähnliche ein, besonders bevorzugt Zinndilaurat und/oder Essigsäure ein.
- 20 Ein wichtiges Maß für die Qualität einer Elastomermaser ist die Wärmeformbeständigkeit.
- Es wurde überraschender Weise gefunden, dass die Wärmeformbeständigkeit der schmelzgesponnenen Faser, die über Silan-Gruppen vernetzt wurden, signifikant verbessert wurde. So zeigt eine Faser ohne erfindungsgemäße Silanvernetzung eine HDT
25 (Heat distortion temperature, Messung unter einer Vorspannung von 0,04 mN/dtex; Aufheizrate 10 K/min; Messbereich von -100°C bis 250°C) von 120°C. Durch die Vernetzung durch die Silan-Gruppen konnte die HDT auf 173°C erhöht werden.

- Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vernetzung von schmelzgesponnen
30 Elastomermasern besteht in der verbesserten Beständigkeit gegenüber üblichen Spinnpräparationen. Während hier schmelzgesponnene Fasern ohne erfindungsgemäße Vernetzung im Kontakt mit Spinnpräparationen schon bei niedrigen Temperaturen (<120°C) angegriffen und zum Teil völlig zerstört werden, zeigen erfindungsgemäße vernetzte Fasern auch bei Temperaturen oberhalb von 190°C nahezu keine Schädigungen.
35

- Verwendung könne die erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere für Extrusions-, Spritzguss-, Kalenderartikel sowie für Powder-slush-Verfahren finden.
40

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polyurethan auf der Basis von Polyisocyanaten (x), die
mindestens eine Silizium-organische Gruppe („Silangruppe“) aufweisen.
5
2. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyisocyanat (x) enthaltend mindestens eine Silangruppe über
zwei Urethangruppen gebunden mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven
Verbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 und/oder
10 mit (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499
in dem thermoplastischen Polyurethan vorliegt.
3. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass zwischen den zwei Urethangruppen und der Silangruppen keine Allo-
15 phanatgruppen vorliegen.
4. Verfahren zur Herstellung von mit Silizium-organischen Verbindungen modifizier-
tem thermoplastischem Polyurethan, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der
Herstellung des thermoplastischen Polyurethans Polyisocyanate (x) einsetzt, die
20 mindestens eine Silizium-organische Gruppe („Silangruppe“) aufweisen.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das thermo-
plastische Polyurethan herstellt durch Umsetzung von (x) Polyisocyanaten, die
mindestens eine Silangruppe aufweisen sowie gegebenenfalls Isocyanaten (a),
25 die keine Silangruppe aufweisen, mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Ver-
bindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 und (c) Ketten-
verlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, wobei das
Verhältnis der Summe der Isocyanatgruppen der Komponente (x) und gegebe-
nenfalls der Isocyanatgruppen der Komponente (a) zur Summe der gegenüber
30 Isocyanaten reaktiven Funktionen der Komponenten (b) und (c) zwischen 0,9 : 1
und 1,2 : 1 beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung von mit Silizium-organischen Verbindungen modifi-
ziertem thermoplastischem Polyurethan, dadurch gekennzeichnet, dass man
35 thermoplastisches Polyurethan mit Polyisocyanaten (x) umsetzt, die mindestens
eine Silizium-organische Gruppe („Silangruppe“) aufweisen.

7. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyisocyanat (x) eine Verbindung einsetzt, die erhältlich ist durch Umsetzung von Verbindungen, die mindestens drei Isocyanatgruppen aufweisen mit Silanen, die eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion aufweisen.
- 5
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung, die mindestens drei Isocyanatgruppen aufweist, eine der folgenden Verbindungen einsetzt: Isocyanurat, 1,8-Diisocyanato-4-(isocyanatomethyl)-octan, 1,6,11-Undecatriisocyanat, 1,3,6-Hexamethylenetriisocyanat und/oder Poly-MDI mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,5.
- 10
9. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von den Isocyanaten (a) zu den Polyisocyanaten (x) zwischen 1 : 0,01 und 1 : 100 beträgt.
- 15
- 10- Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf 100 g thermoplastisches Polyurethan zwischen 0,001 und 0,2 mol Silan eingesetzt werden.
- 20
11. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Silan-modifizierte thermoplastische Polyurethan zu Fasern verspinnt oder zu Schläuchen extrudiert und anschließend das thermoplastische Polyurethan über die Silangruppen mittels Feuchtigkeit vernetzt.
- 25
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator für die Vernetzung mittels Feuchtigkeit Lewisbasen und Lewissäuren und Brönstedsäuren und Brönstedbasen einsetzt.
- 30
13. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 12.
- 35
14. Kabelummantellungen, Fasern oder Schläuche auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan erhältlich gemäß einem der Ansprüche 4 bis 12.
15. Faser auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, das über Siliziumorganische Gruppen, insbesondere Siloxangruppen vernetzt ist.
16. Schläuche auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, das über Siliziumorganische Gruppen, insbesondere Siloxangruppen vernetzt ist.

17. Kabelummantelungen auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, das über Silizium-organische Gruppen, insbesondere Siloxangruppen vernetzt ist.
- 5 18. Faser, Schlauch oder Kabelummantellung gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte thermoplastische Polyurethan eine Shore-A Härte zwischen 85 und 98 und eine Vicat-Temperatur nach DIN EN ISO 306 (10N / 120 K/h) von größer 130°C.
- 10 19. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 10 erhältlichen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere für Extrusions-, Spritzguss-, Kalenderartikel sowie für Powder-slush-Verfahren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/007268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/77 C08G18/83 C08G18/66

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 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	DE 34 10 582 A (WACKER CHEMIE GMBH) 26 September 1985 (1985-09-26)	1-5, 9, 13, 14, 19
Y	page 10, paragraph 8 - page 11, paragraph 1 page 11, paragraph 4 page 14; examples 15-18 page 16; table 2	6, 10-12
X	US 2002/169255 A1 (DASSIN STEPHANE ET AL) 14 November 2002 (2002-11-14)	16, 17
Y	cited in the application claims 1, 3, 9 paragraph '0002! paragraph '0029!	6, 10-12
A		1-5, 7-9, 13-15, 18, 19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

19 October 2004

Date of mailing of the international search report

26/10/2004

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

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/007268

Patent document cited in search report			Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
DE 3410582	A	26-09-1985	DE	3410582	A1		26-09-1985	
			JP	60226889	A		12-11-1985	
			US	4600790	A		15-07-1986	
			US	4650835	A		17-03-1987	
US 2002169255	A1	14-11-2002	FR	2794759	A1		15-12-2000	
			AT	265483	T		15-05-2004	
			AU	5411600	A		28-12-2000	
			CA	2375721	A1		14-12-2000	
			CN	1354762	T		19-06-2002	
			DE	60010255	D1		03-06-2004	
			EP	1183296	A1		06-03-2002	
			WO	0075213	A1		14-12-2000	
			JP	2003501531	T		14-01-2003	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/007268

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/77 C08G18/83 C08G18/66

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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	DE 34 10 582 A (WACKER CHEMIE GMBH) 26. September 1985 (1985-09-26)	1-5, 9, 13, 14, 19
Y	Seite 10, Absatz 8 - Seite 11, Absatz 1 Seite 11, Absatz 4 Seite 14; Beispiele 15-18 Seite 16; Tabelle 2	6, 10-12
X	US 2002/169255 A1 (DASSIN STEPHANE ET AL) 14. November 2002 (2002-11-14) in der Anmeldung erwähnt	16, 17
Y	Ansprüche 1, 3, 9 Absatz '0002! Absatz '0029!	6, 10-12
A		1-5, 7-9, 13-15, 18, 19

☐ 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

19. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/10/2004

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

Öhm, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/007268

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3410582	A	26-09-1985	DE	3410582 A1	26-09-1985
			JP	60226889 A	12-11-1985
			US	4600790 A	15-07-1986
			US	4650835 A	17-03-1987
US 2002169255	A1	14-11-2002	FR	2794759 A1	15-12-2000
			AT	265483 T	15-05-2004
			AU	5411600 A	28-12-2000
			CA	2375721 A1	14-12-2000
			CN	1354762 T	19-06-2002
			DE	60010255 D1	03-06-2004
			EP	1183296 A1	06-03-2002
			WO	0075213 A1	14-12-2000
			JP	2003501531 T	14-01-2003