

(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
1. Oktober 2015 (01.10.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/144765 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/24* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *F16L 11/00* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C08G 18/44* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/056414

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. März 2015 (25.03.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14161471.9 25. März 2014 (25.03.2014) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder: PÖSELT, Elmar; Birkenstieg 18a, 22359
Hamburg (DE). NITSCHKE, Dieter; Schwatte Damm 89,
49448 Quernheim (DE). LAHRMANN, Birte; Up'n
Tummel 1, 49451 Holdorf (DE). KEMPFERT, Dirk; Am
Klei 8a, 32351 Stemwede-Dielingen (DE).

(74) Anwalt: ALTMANN, Andreas; Herzog Fiesser & Partner
Patentanwälte PartG mbB, Isartorplatz 1, 80331 München
(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, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, 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)

(54) Title: TPU PNEUMATIC HOSE

(54) Bezeichnung : TPU PNEUMATIKSCHLAUCH

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic polyurethane that is or can be obtained by reacting at least one polyisocyanate composition, 1,3-propanediol as a chain extender, and a polyol composition, where no other chain extender is used apart from 1,3-propanediol; the invention also relates to a method for producing such a thermoplastic polyurethane, and to the use of such a polyurethane for producing injection moulded products, extruded products, films and shaped bodies.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens einer Polyisocyanatzusammensetzung, 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer und einer Polyolzusammensetzung, wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen thermoplastischen Polyurethans, sowie die Verwendung eines derartigen Polyurethans zur Herstellung von Spritzgussprodukten, Extrusionsprodukten, Folien und Formkörpern.



WO 2015/144765 A1

TPU Pneumatikschlauch

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens einer Polyisocyanatzusammensetzung, 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer und einer Polyolzusammensetzung. Gemäß einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Um-
- 10 setzung von mindestens einer Polyisocyanatzusammensetzung, 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer und einer Polyolzusammensetzung, wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) enthält. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung derartiger thermoplastischer Polyurethane, sowie die Verwendung derartiger Polyurethane zur Herstellung von Spritzgussprodukten, Extrusionsprodukten, Folien und Form-
- 15 körpern.

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

- 20 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 Kalandarware, insbesondere von Kabelummantelungen, Schläuchen und/oder Folien wird
- 30 ebenfalls offenbart.

- EP 0 959 104 A1 offenbart Mischungen enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan mit einer Shore-Härte von 60 A bis 50 D und Ethylen-Propylen-(EPM)-Kautschuke und/oder modifizierten Ethylen-Propylen-(EPM)-Kautschuke, die ebenfalls zur Herstellung von Schläuchen eingesetzt werden.
- 40

WO 98/56845 offenbart ein thermoplastisches Polymer, das durch Umsetzung eines Polyisocyanats, einem Glycol 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 für die Anwendung als Schlauchmaterial, insbesondere für Pneumatikschläuche, ist ein hoher Berstdruck auch bei erhöhten Temperaturen nötig. Beispielsweise durch Variation der Polyolkomponente kann die Stabilität beeinflusst werden. Auch durch die Verarbeitung, beispielsweise durch Tempern, kann die Stabilität beeinflusst werden. Zudem sind bestehende Ester-Varianten, die einen Berstdruck bei 70 °C von größer als 20 bar zeigen, opak bis transluzent und somit für viele Anwendungen nicht geeignet.

Für verschiedenen Anwendungen, beispielsweise für den Einsatz als Kabelummantellungsstoff ist zudem eine hohe Wärmeformbeständigkeit des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans vorteilhaft. Ein Maß für die Wärmeformbeständigkeit ist beispielsweise die mittels TMA ermittelte Onset Temperatur.

Ein weiteres Problem, das insbesondere bei aus dem Stand der Technik bekannten transparenten Schläuchen auftritt, ist ein Aufblähen der Schläuche bei Druckbeanspruchung vor dem Bersten. Dies führt zu einer Verminderung der Übertragungsfrequenz pneumatischer Signale und geht häufig mit einem unerwünschten Aufreißen der Schläuche über lange Bereiche einher.

Ausgehend vom Stand der Technik lag eine der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe demgemäß darin, verbesserte Materialien bereitzustellen, die auch bei erhöhten Temperaturen einen guten Berstdruck bei der Anwendung zur Herstellung von Schläuchen zeigen.

Eine weitere der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, Materialien mit hoher Wärmeformbeständigkeit bereitzustellen.

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

- (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
- (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
- (iii) eine Polyolzusammensetzung.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):

- (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
- (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
- (iii) eine Polyolzusammensetzung,

wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.

Die Erfindung betrifft auch ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):

- (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
- 5 (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
- (iii) eine Polyolzusammensetzung,

wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält, und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) enthält.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung von 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer, insbesondere bei der Verwendung als einzigem Kettenverlängerer oder in Kombination mit einer definierten Polyisocyanatzusammensetzung und einer definierten Polyolzusammensetzung, ein thermoplastisches Polyurethan erhalten wird, das ein gutes Berstdruckverhalten und eine hohe Wärmeformbeständigkeit aufweist, und bevorzugt auch transparent ist.

15 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung von 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer besonders in Kombination mit der definierten Polyisocyanatzusammensetzung und der Polyolzusammensetzung ein Schlauch hergestellt werden konnte, der bei 70 °C einen Berstdruck von größer als 20 bar aufweist, und bevorzugt auch transparent ist. Darüber

20 hinaus zeigen die Schläuche ein im Wesentlichen punktuell Berstverhalten.

Erfindungsgemäß wird das thermoplastische Polyurethan erhalten oder ist erhältlich durch Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii). Dabei werden eine Polyisocyanatzusammensetzung, eine Polyolzusammensetzung und 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer umgesetzt. Gemäß einer

25 Ausführungsform wird neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn der Anteil des eingesetzten 1,3-Propandiols an der Menge an eingesetztem Kettenverlängerer größer als 85 Mol% ist. Sofern neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt, ist der Anteil des eingesetzten

30 1,3-Propandiols an der Menge an eingesetztem Kettenverlängerer somit 100 Mol%.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden eine Polyisocyanatzusammensetzung, die mindestens Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) enthält, eine Polyolzusammensetzung, die mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält, und 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer umgesetzt.

35

Die eingesetzte Polyolzusammensetzung enthält im Rahmen der vorliegenden Erfindung mindestens ein Polyol. Die Polyolzusammensetzung kann auch zwei oder mehr Polyole enthalten. Beispielsweise enthält die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polytetrahydrofuran. Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält die Polyolzusammensetzung kein Polytetrahydrofuran. Sofern die Polyolzusammensetzung frei von Polytetrahydrofuran (PTHF) ist, wird vorzugsweise bei der Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii) kein Polytetrahydrofuran (PTHF) als weitere Komponente eingesetzt.

40

- 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 $0,5 \times 10^3$ g/mol und 8×10^3 g/mol, bevorzugt zwischen $0,6 \times 10^3$ g/mol und 5×10^3 g/mol, insbesondere zwischen $0,8 \times 10^3$ g/mol und 3×10^3 g/mol.
- Erfindungsgemäß sind Polyether geeignet, aber auch Polyester, Blockcopolymere sowie Hybrid Polyole wie z.B. Poly(ester/amid). Bevorzugte Polyetherole sind erfindungsgemäß Polyethylen glykole, Polypropylenglykole, Polyadipate, Polycarbonat(diol)e und Polycaprolacton.
- Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die eingesetzte Polyolzusammensetzung mindestens ein Polytetrahydrofuran enthält und mindestens ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen glykol, Polypropylenglykol, Polyadipaten, Polycarbonat(diol)en und Polycaprolactonen enthält.
- Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das eingesetzte Polyol ein Molekulargewicht M_n 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 Polyolzusammensetzung enthaltenes Polyol ein Molekulargewicht M_n 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 mittlerer 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 weitere Polyether geeignet, aber auch Polyester, Blockcopolymere sowie Hybrid Polyole wie z.B. Poly(ester/amid). Bevorzugte Polyetherole sind erfindungsgemäß Polyethylen glykole, Polypropylenglykole und 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 Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polycaprolacton enthält.

5

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Polytetrahydrofuran ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 750 g/mol bis 1400 g/mol auf.

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

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

20 Sofern Polytetrahydrofuran eingesetzt wird, liegt das Molekulargewicht M_n des Polytetrahydrofurans bevorzugt im Bereich von 650 bis 1400 g/mol. Weiter bevorzugt liegt das Molekulargewicht M_n des Polytetrahydrofurans im Bereich von 750 bis 1400 g/mol.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das Polytetrahydrofuran ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 650 g/mol bis 1400 g/mol aufweist.

25 Insbesondere bei der Verwendung eines Polytetrahydrofurans mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 650 g/mol bis 1400 g/mol werden gute Materialeigenschaften bzw. ein gutes Eigenschaftsprofil für die Anwendung als Pneumatikschlauch erhalten.

30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die eingesetzte Polyolzusammensetzung frei ist von Polytetrahydrofuran (PTHF) und bei der Umsetzung kein Polytetrahydrofuran (PTHF) als weitere Komponente eingesetzt wird. Beispielsweise betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird, die eingesetzte Polyolzusammensetzung frei ist von Polytetrahydrofuran (PTHF) und bei der Umsetzung kein Polytetrahydrofuran (PTHF) als weitere Komponente eingesetzt wird.

35 Erfindungsgemäß kann 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer alleine eingesetzt werden. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, dass weitere Kettenverlängerer eingesetzt werden.

40

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn der Anteil des eingesetzten 1,3-Propandiols an der Menge an eingesetztem Kettenverlängerer größer als 85 Mol% ist, bevor-

zugt größer als 90 Mol%, weiter bevorzugt größer als 95 Mol%, besonders bevorzugt größer als 98 Mol%, insbesondere bevorzugt größer als 99 Mol%.

Geeignete weitere Kettenverlängerer sind beispielsweise Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxyl-Gruppen, Amino-Gruppen oder Thiol-Gruppen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven funktionellen Gruppen.

Neben 1,3-Propandiol können als Kettenverlängerer im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Verbindungen mit Hydroxyl- oder Amino-Gruppen eingesetzt werden, insbesondere mit zwei Hydroxyl- oder Amino-Gruppen. Dabei ist erfindungsgemäß die mittlere Funktionalität der eingesetzten Mischung der Kettenverlängerer bevorzugt zwei.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden als weitere Kettenverlängerer Verbindungen mit Hydroxylgruppen eingesetzt, insbesondere Diole. Dabei können 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 Dekaal-
kylenglykole. Für die vorliegende Erfindung sind besonders bevorzugt 1,2-Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol. Auch aromatische Verbindungen wie Hydroxychinon(bis(2-hydroxyethyl))ether können eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können auch Verbindungen mit Amino-Gruppen eingesetzt werden, beispielsweise Diamine. Ebenso können Gemische von Diolen und Diaminen eingesetzt werden.

Bevorzugt ist der neben 1,3-Propandiol eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol.

Gemäß einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen und aromatischen Diolen, Diaminen und Aminoalkoholen eingesetzt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethylenglykol, Aminopropanol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Hydroxychinon(bis(2-hydroxyethyl))ether (HQEE) eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß wird 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer bevorzugt alleine eingesetzt, d.h. auch die Polyolzusammensetzung ist frei von weiteren Kettenverlängerern, beispielsweise frei von kurzkettigen Diaminen oder Diolen wie Diolen mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol.

5 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.

10 Erfindungsgemäß wird zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans eine Polyisocyanatzusammensetzung eingesetzt. Die Polyisocyanatzusammensetzung enthält dabei mindestens ein Polyisocyanat. Erfindungsgemäß kann die Polyisocyanatzusammensetzung auch zwei oder mehr Polyisocyanate enthalten. Beispielsweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans eine Polyisocyanatzusammensetzung eingesetzt, die mindestens Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) enthält.

Dabei wird erfindungsgemäß unter dem Begriff Methyldiphenyldiisocyanat 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat verstanden oder ein Gemisch aus zwei oder drei Isomeren. Somit kann erfindungsgemäß 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt werden oder ein Gemisch aus zwei oder drei Isomeren. Erfindungsgemäß kann die Polyisocyanatzusammensetzung auch weitere Polyisocyanate enthalten. Erfindungsgemäß ist es somit auch möglich, dass die Isocyanatzusammensetzung Methyldiphenyldiisocyanat und mindestens ein weiteres Polyisocyanat enthält. Erfindungsgemäß ist es jedoch auch möglich, dass die Isocyanatzusammensetzung nur Methyldiphenyldiisocyanat enthält.

25 Erfindungsgemäß kann zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans auch eine Polyisocyanatzusammensetzung eingesetzt werden, die kein Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) enthält.

30 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die eingesetzte Polyisocyanatzusammensetzung frei ist von Methyldiphenyldiisocyanat (MDI). Dabei wird, sofern die eingesetzte Polyisocyanatzusammensetzung frei ist von Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), bevorzugt bei der Umsetzung kein Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) als weitere Komponente eingesetzt.

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

40

Des Weiteren können im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorreagierte Prepolymere als Isocyanatkomponenten eingesetzt werden, bei denen ein Teil der OH-Komponenten in einem vorgelagerten Reaktionsschritt mit einem Isocyanat zur Reaktion gebracht werden. Diese Pre-

polymere werden in einem nachfolgenden Schritt, der eigentlichen Polymerreaktion, mit den restlichen OH-Komponenten zur Reaktion gebracht und bilden dann das thermoplastische Polyurethan. Die Verwendung von Prepolymeren bietet die Möglichkeit, auch OH-Komponenten mit sekundären Alkoholgruppen zu verwenden.

5

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

15 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).

20 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.

25 Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die eingesetzte Polyisocyanatzusammensetzung mindestens ein Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI) enthält.

30

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

35

Bevorzugte Beispiele für höherfunktionelle Isocyanate sind Triisocyanate, z. B. Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, 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.

40

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.

5

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.

10

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 1,05, besonders bevorzugt im Bereich von 1 zu 0,98 bis 1 zu 1,03.

15

20

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.

25

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.

30

35

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.

40

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, Füllstoffe oder Vernetzer.

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

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

15 Als Hilfs- und Zusatzstoffe genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Flammenschutzmittel, 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.

20 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 Eisenorganyle, wie beispielsweise Zinnorganylverbindungen, bevorzugt Zinndialkyle wie Dimethylzinn oder Diethylzinn, oder Zinnorganylverbindungen aliphatischer Carbonsäuren, bevorzugt
25 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-isooctat, Zinndioctat, Titansäureester oder Bismut-(III)-neodecanoat.

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

35 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.

40 Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane können je nach Anwendung in weiten Bereichen variieren. Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane weisen beispielweise eine Shore Härte im Bereich von 60 A bis 80 D auf, bestimmt gemäß DIN 53505, bevorzugt im Bereich von 80 A bis 60 D, bestimmt gemäß DIN 53505, weiter bevorzugt im Bereich von 95 A bis 58 D, bestimmt gemäß DIN 53505.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das thermoplastische Polyurethan eine Shore Härte im Bereich von 60 A bis 80 D aufweist, bestimmt gemäß DIN 53505.

5 Wie ausgeführt sind auch die optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane vorteilhaft. So sind die thermoplastischen Polyurethane im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt transluzent, weiter bevorzugt transparent. Dies ist für viele Anwendungen vorteilhaft.

10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das thermoplastische Polyurethan transluzent bis transparent ist.

15 Gemäß einer alternativen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das thermoplastische Polyurethan opak ist.

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

- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
- (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
- (iii) einer Polyolzusammensetzung.

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

- 30
- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
 - (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 - (iii) einer Polyolzusammensetzung,

wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.

35 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):

- 40
- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
 - (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 - (iii) einer Polyolzusammensetzung,

wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) enthält.

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

10 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

15 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.

20 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.

25 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.

30 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.

35 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, weiter bevorzugt für die Herstellung von Schläuchen.

40 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung daher auch die Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans wie zuvor beschrieben oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Spritzgussprodukten,

Extrusionsprodukten, Folien, und Formkörpern. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung wie zuvor beschrieben, wobei der Formkörper ein Schlauch ist. Hier ist der hohe Berstdruck der erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane vorteilhaft.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhaltenen Spritzgussprodukte, Extrusionsprodukte, Folien oder Formkörper, beispielsweise Schläuche Kabelummantellungen oder Förderbänder.

10

Dabei ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, dass die erhaltenen Spritzgussprodukte, Extrusionsprodukte, Folien oder Formkörper einer Nachbehandlung unterzogen werden.

15

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung einen Schlauch, umfassend ein thermoplastisches Polyurethans wie zuvor beschrieben oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem wie zuvor beschriebenen Verfahren.

20

Dabei kann der Schlauch weitere Bestandteile aufweisen. Insbesondere kann der Schlauch mehrlagig sein und mittels üblicher Maßnahmen verstärkt werden. Geeignet zur Verstärkung sind beispielsweise Fasern oder Gewebe, beispielsweise solche aus Glas, Textilien oder Metallen.

25

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß einen Schlauch wie zuvor beschrieben, wobei der Schlauch mehrlagig aufgebaut ist.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß einen Schlauch wie zuvor beschrieben, wobei der Schlauch durch Fasern oder Geweben verstärkt ist.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es weiter möglich, dass bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen Formkörpers, insbesondere einer Folie oder eines Schlauchs, Farbpigmente oder flüssige organische Farbstoffe zugesetzt werden.

35

Weiter ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, dass der Formkörper, beispielsweise die Folie oder der Schlauch einer Nachbehandlung, beispielsweise einer Vernetzung unterzogen wird. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß eine Folie oder einen Schlauch wie zuvor beschrieben, wobei die Folie bzw. der Schlauch einer Nachbehandlung unterzogen wurde.

40

Wie auch die Beispiele belegen, kann mit einem erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethan eine Schlauch erhalten werden, der für Pneumatikanwendungen einsetzbar ist und nach Temperung bei den Maßen 5,8 * 8,2 mm bei einer Shore Härte von 98A einen Berstdruck bei 70 °C von größer als 20 bar aufweist.

Weitere bevorzugte Anwendungen sind als Kabelummantellungen oder auch für die Herstellung von Förderbändern. Die hohe Wärmeformbeständigkeit der erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane ist für die Anwendung als Kabelummantellung vorteilhaft. Dabei wird die Wärmeformbeständigkeit im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels der TMA Onset Temperatur 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 von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):

- (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
- (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
- (iii) eine Polyolzusammensetzung,

wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI) enthält.

2. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 1, wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polycarbonat(diol) und Polycaprolacton enthält.

3. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 1 oder 2, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven funktionellen Gruppen.

4. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mo-

15

noethylenglycol, Aminopropanol, 1,4-Butandiol und Hydroxychinon(bis(2-hydroxyethyl))ether (HQEE) eingesetzt wird.

5. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei das
5 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.
6. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, wobei die
10 Kennzahl bei der Umsetzung im Bereich von 970 bis 1100 liegt.
7. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei das
Polytetrahydrofuran ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 650 g/mol bis 1400 g/mol aufweist.
8. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7, wobei das
15 thermoplastische Polyurethan eine Shore Härte im Bereich von 60 A bis 80 D aufweist, bestimmt gemäß DIN 53505.
9. Thermoplastisches Polyurethan einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei das thermo-
20 plastische Polyurethan transluzent bis transparent ist.
10. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, wobei das
thermoplastische Polyurethan mindestens ein Additiv enthält.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):
 - (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
 - 30 (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 - (iii) einer Polyolzusammensetzung,wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) ent-
35 hält.
12. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen
1 bis 10 oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem
40 Verfahren gemäß Ausführungsform 11 zur Herstellung von Spritzgussprodukten, Extrusionsprodukten, Folien und Formkörpern.
13. Verwendung gemäß Ausführungsform 12, wobei der Formkörper ein Schlauch ist.

16

14. Schlauch, umfassend ein thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 10 oder ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß Ausführungsform 11.
- 5 15. Schlauch gemäß Ausführungsform 14, wobei der Schlauch mehrlagig aufgebaut ist.
16. Schlauch gemäß Ausführungsform 14 oder 15, wobei der Schlauch durch Fasern oder Geweben verstärkt ist.
- 10 17. Schlauch gemäß einer der Ausführungsformen 14 bis 16, wobei der Schlauch einer Nachbehandlung unterzogen wurde.
18. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):
- 15 (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
(iii) eine Polyolzusammensetzung,
- 20 wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.
19. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 18, wobei die eingesetzte Polyolzusammensetzung frei ist von Polytetrahydrofuran (PTHF) und bei der Umsetzung kein Polytetrahydrofuran (PTHF) als weitere Komponente eingesetzt wird.
- 25 20. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 18 oder 19, wobei die eingesetzte Polyisocyanatzusammensetzung frei ist von Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und bei der Umsetzung kein Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) als weitere Komponente eingesetzt wird.
- 30 21. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 20, wobei die eingesetzte Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyadipaten, Polycarbonat(diol)en und Polycaprolactonen enthält.
- 35 22. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 21, wobei die eingesetzte Polyisocyanatzusammensetzung mindestens ein Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Methyldicyclohexyldiisocyanat (H12MDI) enthält.
- 40 23. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 22, wobei das molare Verhältnis aus der Summe der Funktionalitäten der eingesetzten Polyolzu-

sammensetzung und Kettenverlängerer zu der Summe der Funktionalitäten der eingesetzten Isocyanatzusammensetzung im Bereich von 1 zu 0,8 bis 1 zu 1,3 liegt.

- 5 24. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 23, wobei die Kennzahl bei der Umsetzung im Bereich von 965 bis 1100 liegt.
- 10 25. Thermoplastisches Polyurethan einer der Ausführungsformen 18 bis 24, wobei mindestens ein in der Polyolzusammensetzung enthaltenes Polyol ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 g/mol bis 4000 g/mol aufweist.
26. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 25, wobei das thermoplastische Polyurethan eine Shore Härte im Bereich von 60 A bis 80 D aufweist, bestimmt gemäß DIN 53505.
- 15 27. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 26, wobei das thermoplastische Polyurethan transluzent bis transparent ist.
28. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 26, wobei das thermoplastische Polyurethan opak ist.
- 20 29. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 28, wobei das thermoplastische Polyurethan mindestens ein Additiv enthält.
- 25 30. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):
- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
 - (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 - (iii) einer Polyolzusammensetzung,
- 30 wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.
31. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 29 oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem
- 35 Verfahren gemäß Ausführungsform 30 zur Herstellung von Spritzgussprodukten, Extrusionsprodukten, Folien und Formkörpern.
32. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):
- 40
- (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
 - (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 - (iii) eine Polyolzusammensetzung.

33. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 32 erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):

- 5 (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
 (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 (iii) eine Polyolzusammensetzung,

wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.

10

34. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 32 oder 33, wobei die eingesetzte Polyolzusammensetzung frei ist von Polytetrahydrofuran (PTHF) und bei der Umsetzung kein Polytetrahydrofuran (PTHF) als weitere Komponente eingesetzt wird.

15 35. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 34, wobei die eingesetzte Polyisocyanatzusammensetzung frei ist von Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und bei der Umsetzung kein Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) als weitere Komponente eingesetzt wird.

20 36. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 35, wobei die eingesetzte Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyadipaten, Polycarbonat(diol)en und Polycaprolactonen enthält.

25 37. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 32 erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):

- (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
 (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
30 (iii) eine Polyolzusammensetzung,

wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) enthält.

35

38. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 37, wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polycarbonat(diol) und Polycaprolacton enthält.

40 39. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 37 oder 38, wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.

- 5 40. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 37 oder 38, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven funktionellen Gruppen.
- 10 41. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 40, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethylenglycol, Aminopropanol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Hydroxychinon(bis (2-hydroxyethyl))ether (HQEE) eingesetzt wird.
- 15 42. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 37 bis 41, wobei das Polytetrahydrofuran ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 650 g/mol bis 1400 g/mol aufweist.
- 20 43. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 42, wobei die eingesetzte Polyisocyanatzusammensetzung mindestens ein Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Methyldicyclohexyldiisocyanat (H12MDI) enthält.
- 25 44. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 43, 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.
- 30 45. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 44, wobei die Kennzahl bei der Umsetzung im Bereich von 965 bis 1100 liegt.
- 35 46. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 45, wobei mindestens ein in der Polyolzusammensetzung enthaltenes Polyol ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 g/mol bis 4000 g/mol aufweist.
- 40 47. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 46, wobei das thermoplastische Polyurethan eine Shore Härte im Bereich von 60 A bis 80 D aufweist, bestimmt gemäß DIN 53505.
48. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 47, wobei das thermoplastische Polyurethan transluzent bis transparent ist.
49. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 47, wobei das thermoplastische Polyurethan opak ist.

50. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 49, wobei das thermoplastische Polyurethan mindestens ein Additiv enthält.

5 51. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):

- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
- (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
- (iii) einer Polyolzusammensetzung.

10 52. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß Ausführungsform 51, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):

- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
- 15 (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
- (iii) einer Polyolzusammensetzung,

wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.

20 53. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß Ausführungsform 51, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):

- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
- (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
- 25 (iii) einer Polyolzusammensetzung,

wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) enthält.

30 54. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen 32 bis 50 oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 53 zur Herstellung von Spritzgussprodukten, Extrusionsprodukten, Folien und Formkörpern.

35 55. Verwendung gemäß Ausführungsform 54, wobei der Formkörper ein Schlauch ist.

56. Schlauch, umfassend ein thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen 31 bis 48 oder ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 53.

40 57. Schlauch gemäß Ausführungsform 56, wobei der Schlauch mehrlagig aufgebaut ist.

58. Schlauch gemäß Ausführungsform 56 oder 57, wobei der Schlauch durch Fasern oder Geweben verstärkt ist.
59. Schlauch gemäß einer der Ausführungsformen 56 bis 58, wobei der Schlauch einer Nachbehandlung unterzogen wurde.

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

BEISPIELE

1. Herstellbeispiel I

Folgende Einsatzstoffe wurden eingesetzt:

Polyol 1: Polyetherpolyol mit einer OH- Zahl von 112,2 und ausschließlich primären OH- Gruppen (basierend auf Tetramethylenoxid, Funktionalität: 2)

Isocyanat 1: aromatisches Isocyanat (4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat)

KV 1: 1,3-Propandiol

KV 2: 1,4-Butandiol

Katalysator 1: Zinn-II-iso-octoat (50 %ig in Dioktyladipat)

Stabilisator 1: Sterisch gehindertes Phenol

1.1 Beispiel für diskontinuierliche Synthese:

Ein thermoplastisches Polyurethan (TPU) wurde aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Kettenverlängerer 1,3-Propandiol, phenolischen Antioxidanz, und Polytetrahydrofuran mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1 kg/mol unter Rühren in einem Reaktionsgefäß synthetisiert. Die Starttemperatur betrug 80 °C. Nach Erreichen einer Reaktionstemperatur von 110 °C wurde die Lösung auf eine auf 125 °C temperierte Heizplatte ausgegossen und die erhaltende TPU-Platte nach Temperung granuliert. Die Messwerte wurden von Spritzgussplatten bzw. von Schläuchen erstellt, wobei die Zonentemperaturen der verwendeten Extruder zwischen 190 °C und 235 °C lagen.

22

Die Synthese und Eigenschaften von erhaltenen thermoplastischen Polyurethanen sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

5 Für Beispiel 3 wird bei einer Starttemperatur von 60 °C, wird bei Erreichen einer Temperatur von 80 °C die Mischung auf eine auf 80 °C temperierte Heizplatte ausgegossen.

Die unter Verwendung von 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer hergestellten Produkte dienen als Vergleichsbeispiele.

10

Tabelle 1: Beispiele zu Synthese:

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Polyol 1 [g]	750	750	700	750
Isocyanat 1 [g]	690	690	646,3	690
KV 1 [g]	154,16	155,9	142,3	
KV 2 [g]				180,1
Stabilisator 1 [g]	16,1			
Kennzahl	990	985	1000	1000

Tabelle 2: Beispiele zu Eigenschaften:

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Shore D	57	56	56	56
E-Modul [MPa]	64			
Zugfestigkeit [MPa]	45	37	40	53
Reißdehnung [%]	490	470	520	420
Weiterreißwiderstand [kN/m]	128	122	131	113
Druckverformungsrest (72h/23°C/30min) [%]	21	25	25	21
Druckverformungsrest (24h/70°C/30min) [%]	44	45	49	35
Druckverformungsrest (24h/100°C/30min) [%]	69	66	76	54
Abrieb [mm ³]	36	49	33	36
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	34,1	32,4	37,1	2,4
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]	19,3	19,6	20,6	12,1
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	38,8	32,8	41,8	27,5
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]	23,1	21,2	30,8	14,7

15

1.2 Beispiel für kontinuierliche Synthese

1.2.1 Bandverfahren:

5 Eine Mischung aus Kettenverlängerer 1,3-Propandiol, eines phenolischen Antioxidanz, und Polytetrahydrofuran mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1 kg/mol wurde auf 70 °C erwärmt und in einem Mischkopf mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat intensiv ge-
10 mischt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit einer Temperatur von 90 °C auf ein umlaufendes PTFE-Band aufgebracht. Die am Ende des Bandes zu einer festen Bandwa-
re (Schwarte) erstarrte Reaktionsmischung wurde mit ca. 80 °C über Einzugswalzen kon-
tinuierlich direkt einer Zerkleinerungs- und Homogenisierungsvorrichtung zugeführt. Dort
15 wurde es bei Temperaturen von ca. 105 °C zerkleinert und in einen tangentialen ange-
flanschten Einwellenextruder gefördert. Die Gehäusetemperaturen lagen im Einzugsbe-
reich bei etwa 170 °C bis 190 °C, in der Mittelzone bei 210 bis 230 °C. Die an der Düsen-
platte austretenden Schmelze wurde mit einer Unterwassergranulierung zu gleichmäßi-
gem Linsengranulat konfektioniert und anschließend getrocknet.

1.2.2 Reaktionsextrusionsverfahren:

20 In das erste Gehäuse eines Zweiwellenextruders Typ ZSK 92 der Firma Werner & Pfleide-
rer, Stuttgart mit einer Verfahrenslänge von 56 D wurde eine Mischung aus dem Ketten-
verlängerer 1,3-Propandiol, eines phenolischen Antioxidanz und Polytetrahydrofuran und
eines Katalysators mit einer Vorlagetemperatur von 150 °C einerseits sowie getrennt hier-
25 von das 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einer Vorlagetemperatur von 65 °C in das
erste Gehäuse desselben dosiert. Die Drehzahl der Doppelschnecke betrug 280 min⁻¹.
Die Temperatureinstellwerte der Gehäuse lagen in Stromabrichtung im ersten Schne-
ckendrittel bei 200 °C, im zweiten Schneckendrittel bei 170 °C und im dritten und letzten
Schneckendrittel bei 190 °C. Der Ausstoß betrug 850 kg/h. Nach dem Schmelzeabschlag
30 durch Unterwassergranulierung und integrierter zentrifugaler Trocknung wurde das Gra-
nulat bei ca. 80 bis 90 °C endgetrocknet.

Das Granulat wurde anschließend durch Spritzgießen zu Prüfkörpern bzw. durch Extrusi-
on zu Schläuchen weiterverarbeitet. Die Schläuche wurden durch Extrusion auf einem
35 45er Arenz Extruder mit 3-Zonenschnecke mit 9.8 mm Düse und einem Dorn von 6,9 mm
gefahren. Die Zonentemperaturen lagen zwischen 180 und 225 °C. Die Einstellung der
Schlauchgeometrie erfolgte durch Variation der Abzugsgeschwindigkeit und Drucks im
Wasserbad mit Vakuumkalibrierung.

40 Die Synthese und Eigenschaften von thermoplastischen Polyurethanen, die durch konti-
nuierliche Synthese hergestellt wurden, sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammenge-
fasst.

Tabelle 3: Beispiele zu Synthese:

	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Polyol 1 [g]	1000	750	750	750
Isocyanat 1 [g]	920	690	690	690
KV 1 [g]	206,4	152,71	154,83	154,83
Stabilisator 1 [g]	21,5	16,1		16,1
Katalysator 1 [ppm]		20	30	20
Kennzahl	1000	1000	990	990

5 Tabelle 4: Beispiele zu Eigenschaften:

	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Shore D	56	55		54
E-Modul [MPa]		66		63
Zugfestigkeit [MPa]	42	49		56
Reißdehnung [%]	460	510		530
Weiterreißwiderstand [kN/m]	131	119		123
Druckverformungsrest (72h/23°C/30min) [%]	27	26		26
Druckverformungsrest (24h/70°C/30min) [%]	44	42		42
Druckverformungsrest (24h/100°C/30min) [%]	55	65		75
Abrieb [mm ³]	34	33		38
Schlauchoptik	Transluzent	Transparent	Transparent	Transparent
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	35,7	33,1	32,9	32,2
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]		21,5	21,3	21,2
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	39,6	37,7	36,8	35
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]		24,0	25,3	22,4
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 60 °C [bar]	21,5			
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 60 °C [bar]	26,3			
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 80 °C [bar]	18,5			
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 80 °C [bar]	22,6			

TMA Onset Temperatur (ΔT 20 °C/Min) [°C]		199		197
Kriechverhalten [%]	5,9	4,0 – 4,9		

Die in Tabelle 4 angegebene TMA Onset Temperatur dient als Maß für die Wärmeformbeständigkeit. Die TMA wurde mit einer Heizrate von 20 °C/Min gemessen. Es wurde die Onset Temperatur angegeben.

5

2. Herstellbeispiel II

Folgende Einsatzstoffe wurden eingesetzt:

10

Polyol 1: Polyetherpolyol mit einer OH- Zahl von 112,2 und ausschließlich primären OH- Gruppen (basierend auf Tetramethylenoxid, Funktionalität: 2)

15

Polyol 2: Polyesterpolyol mit einer OH- Zahl von 56 und ausschließlich primären OH- Gruppen (basierend auf Hexandiol, Butandiol, Adipinsäure, Funktionalität: 2)

20

Isocyanat 1: aromatisches Isocyanat (4,4' Methylendiphenyldiisocyanat)

KV 1: 1,3- Propandiol

KV 2: 1,4- Butandiol

25

Katalysator 1: Zinn-II-isooctat (50 %ig in Dioktyladipat)

Stabilisator 1: Sterisch gehindertes Phenol

30

Die unter Verwendung von 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer hergestellten Produkte dienen als Vergleichsbeispiele.

Tabelle 5: Beispiele zu Synthese:

	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11 (entspricht Beispiel 8)
Polyol 1 [g]		750	750
Polyol 2 [g]	750		
Isocyanat 1 [g]	585	690	690
KV 1 [g]			154,83

KV 2 [g]	175,76	180,84	
Stabilisator 1 [g]			16,1
Katalysator 1 [ppm]	20	20	20
Kennzahl	990	990	990

Tabelle 6: Beispiele zu Eigenschaften:

	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11 (entspricht Beispiel 8)
Shore D	51	56	54
E-Modul [MPa]	123	77	63
Zugfestigkeit [MPa]	52	53	56
Reißdehnung [%]	530	510	530
Weiterreißwiderstand [kN/m]	133	127	123
Druckverformungsrest (72h/23°C/30min) [%]			26
Druckverformungsrest (24h/70°C/30min) [%]			42
Druckverformungsrest (24h/100°C/30min) [%]			75
Abrieb [mm ³]	40	35	38
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	32,4	27,1	32,2
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]	20,3	12,6	21,2
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	33,4	27,7	35
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]	21,5	17,5	22,4
Berstverhalten ungetempert 23 °C	Punktuell	Bläht vor dem Bersten auf	Punktuell
Berstverhalten ungetempert 70 °C	Punktuell		Punktuell
Transparenz (visuell)	Transluzent bis Opak	Transparent	Transparent
Hydrolysebeständigkeit (in Wasser)	≥ 56 Tage (80 °C)	≥ 200 Tage (85 °C)	≥ 200 Tage (85 °C)
TMA Onset Temperatur (ΔT 20 °C/Min) [°C]		177	197
Kriechverhalten [%]	7,4-8,8	6,9-8,9	

Das Kriechverhalten wurde bestimmt, indem ein getemperter (20 h/100 °C) S1 Zugstab um 5 % gedehnt wurde. Die Kraft bzw. Spannung, die bei dieser Dehnung erstmalig auftritt, wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Nach Entspannung wird der Längen-

unterschied bestimmt. Die angegebenen Werte spiegeln die Streuung bei den durchgeführten Wiederholungen der Messung wieder.

3. Herstellbeispiel III

Folgende Einsatzstoffe wurden eingesetzt:

Polyol 3: Polyesterpolyol mit einer OH- Zahl von 56 und ausschließlich primären OH- Gruppen (basierend auf Adipinsäure, Butandiol und Monoethylenglykol, Funktionalität: 2)

Polyol 4: Polyesterpolyol mit einer OH- Zahl von 52 und ausschließlich primären OH- Gruppen (basierend auf Adipinsäure und Monoethylenglykol, Funktionalität: 2)

Isocyanat 2

(=Isocyanat 1): aromatisches Isocyanat (4,4' Methylendiphenyldiisocyanat)

KV 1: 1,3- Propandiol

KV 2: 1,4- Butandiol

Katalysator 2: Zinn-II-isooctoat (50 %ig in Dioktyladipat)

Stabilisator 2: Sterisch gehindertes Phenol

3.1 Beispiel für diskontinuierliche Synthese:

Ein thermoplastische Polyurethan (TPU) wurde aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Kettenverlängerer 1,3-Propandiol, phenolischen Antioxidanz, und einem Polyadipinsäureesterdiol mit einer OH- Zahl von 56 unter Rühren in einem Reaktionsgefäß synthetisiert. Nach Erreichen einer Reaktionstemperatur von 110 °C wurde die Lösung auf eine temperierte Heizplatte ausgegossen und die erhaltende TPU-Platte nach Temperung granuliert. Die Messwerte wurden von Spritzgussplatten bzw. von Schläuchen erstellt, wobei die Zonentemperaturen der verwendeten Extruder zwischen 190 °C und 235 °C lagen.

Die Synthese und Eigenschaften von erhaltenen thermoplastischen Polyurethanen sind in Tabelle 7 und 8 zusammengefasst.

Tabelle 7: Beispiele zu Synthese:

	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
Polyol 3 [g]	700	700		
Polyol 4 [g]			750	750
Isocyanat 2 [g]	653,3	630	600	600
KV 1 [g]	172,1		151,9	
KV 2 [g]		195,4		179,9
Stabilisator 2 [g]			18,75	18,75
Kennzahl	1000	1000	1000	1000

Tabelle 8: Beispiele zu Eigenschaften:

	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
Shore D	56	56		
Zugfestigkeit [MPa]	58	40		
Reißdehnung [%]	470	520		
Weiterreißwiderstand [kN/m]	127	131		
Druckverformungsrest (72h/23°C/30min) [%]	24	25		
Druckverformungsrest (24h/70°C/30min) [%]	67	76		
Druckverformungsrest (24h/100°C/30min) [%]	46	49		
Abrieb [mm ³]	29	33		
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	30,1	37,1	39,2	39,2
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]	14,6	20,6	22,1	20,8
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	37,7	41,8	40,2	37,3
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]	21,5	30,8	23,2	25,0

5

3.2 Beispiel für kontinuierliche Synthese

3.2.1 Bandverfahren:

10

Eine Mischung aus Kettenverlängerer 1,3-Propandiol, eines phenolischen Antioxidanz, und einem Polyadipinsäureesterdiol mit einer OH- Zahl von 56 wurde auf 80 °C erwärmt und in einem Mischkopf mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat intensiv gemischt.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit einer Temperatur von 95 °C auf ein umlaufendes PTFE-Band aufgebracht. Die am Ende des Bandes zu einer festen Bandware (Schwarte) erstarrte Reaktionsmischung wurde mit ca. 80 °C über Einzugswalzen kontinuierlich direkt einer Zerkleinerungs- und Homogenisierungsvorrichtung zugeführt. Dort wurde es bei Temperaturen von ca. 105 °C zerkleinert und in einen tangentialen angeflanschten Einwellenextruder gefördert. Die Gehäusetemperaturen lagen im Einzugsbereich bei etwa 170 °C bis 190 °C, in der Mittelzone bei 190 bis 220 °C. Die an der Düsenplatte austretenden Schmelze wurde mit einer Unterwassergranulierung zu gleichmäßigem Linsengranulat konfektioniert und anschließend getrocknet.

3.2.2 Reaktionsextrusionsverfahren:

In das erste Gehäuse eines Zweiwellenextruders Typ ZSK 92 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart mit einer Verfahrenslänge von 56 D wurde eine Mischung aus dem Kettenverlängerer 1,3-Propandiol, eines phenolischen Antioxidanz und einem Polyadipinsäureesterdiol mit einer OH- Zahl von 56 und eines Katalysators mit einer Vorlagetemperatur von 150 °C einerseits sowie getrennt hiervon das 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einer Vorlagetemperatur von 65 °C in das erste Gehäuse desselben dosiert. Die Drehzahl der Doppelschnecke betrug 280 min⁻¹. Die Temperatureinstellwerte der Gehäuse lagen in Stromabrichtung im ersten Schneckendrittel bei 200 °C, im zweiten Schneckendrittel bei 170 °C und im dritten und letzten Schneckendrittel bei 190 °C. Der Ausstoß betrug 850 kg/h. Nach dem Schmelzeabschlag durch Unterwassergranulierung und integrierter zentrifugaler Trocknung wurde das Granulat bei ca. 80 bis 90 °C endgetrocknet.

Das Granulat wurde anschließend durch Spritzgießen zu Prüfkörpern bzw. durch Extrusion zu Schläuchen weiterverarbeitet. Die Schläuche wurden durch Extrusion auf einem 45er Arenz Extruder mit 3-Zonenschnecke mit 9.8 mm Düse und einem Dorn von 6,9 mm gefahren. Die Zonentemperaturen lagen zwischen 180 und 225 °C. Die Einstellung der Schlauchgeometrie erfolgte durch Variation der Abzugsgeschwindigkeit und Drucks im Wasserbad mit Vakuumkalibrierung.

Die Synthese und Eigenschaften von thermoplastischen Polyurethanen, die durch kontinuierliche Synthese hergestellt wurden, sind in Tabelle 9 und Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 9: Beispiele zu Synthese:

	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19
Polyol 2 [g]	1000	1000	1000	1000
Isocyanat 2 [g]	787,3	780	806,5	780
KV 1 [g]	203,9		206,1	

KV 2 [g]		238,2		233,91
Stabilisator 2 [g]	8	8	8	8
Katalysator 2 [ppm]	0,5	0,5	0,5	0,5
Kennzahl	985	985	1000	1000

Tabelle 10: Beispiele zu Eigenschaften:

	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	33,4	31,2	36,5	30,9
Berstdruck ungetemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]	18,4	15,9	20,3	15,9
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 23 °C [bar]	36,0	35,7	37,1	35,3
Berstdruck getemperter 5,8 * 8,2 mm Schläuche bei 70 °C [bar]	22,7	21,1	25,2	21,0

5

4. Messmethoden:

Für die Materialcharakterisierung können u.a. folgende Messmethoden genutzt werden:
DSC, DMA, TMA, NMR, FT-IR, GPC, Berstdruckmessung

10

Härte	DIN 53 505,
Zugfestigkeit	DIN 53 504,
Reißdehnung	DIN 53504,
Weiterreißfestigkeit	DIN 53 515,
Abrieb	DIN 53 516

15

Patentansprüche

- 5 1. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens
den Komponenten (i) bis (iii):
- 10 (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
(iii) eine Polyolzusammensetzung.
2. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 1 erhältlich oder erhalten durch Umset-
zung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):
- 15 (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
(iii) eine Polyolzusammensetzung,
- wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.
- 20 3. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die eingesetzte Polyol-
zusammensetzung frei ist von Polytetrahydrofuran (PTHF) und bei der Umsetzung kein
Polytetrahydrofuran (PTHF) als weitere Komponente eingesetzt wird.
- 25 4. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die einge-
setzte Polyisocyanatzusammensetzung frei ist von Methyldiphenyldiisocyanat (MDI)
und bei der Umsetzung kein Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) als weitere Komponente
eingesetzt wird.
- 30 5. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die einge-
setzte Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe beste-
hend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyadipaten, Polycarbonat(diol)en und
Polycaprolactonen enthält.
- 35 6. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 1 erhältlich oder erhalten durch Umset-
zung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):
- 40 (i) ein Polyisocyanatzusammensetzung;
(ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
(iii) eine Polyolzusammensetzung,

wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) enthält.

- 5 7. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 6, wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polycarbonat(diol) und Polycaprolacton enthält.
- 10 8. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.
- 15 9. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven funktionellen Gruppen.
- 20 10. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 9, wobei mindestens ein weiterer Kettenverlängerer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethylenglykol, Aminopropanol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Hydroxychinon(bis(2-hydroxyethyl))ether (HQEE) eingesetzt wird.
- 25 11. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10, wobei das Polytetrahydrofuran ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 650 g/mol bis 1400 g/mol aufweist.
- 30 12. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die eingesetzte Polyisocyanatzusammensetzung mindestens ein Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Methyldicyclohexyldiisocyanat (H12MDI) enthält.
- 35 13. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, 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.
- 40 14. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Kennzahl bei der Umsetzung im Bereich von 965 bis 1100 liegt.
15. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei mindestens ein in der Polyolzusammensetzung enthaltenes Polyol ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 g/mol bis 4000 g/mol aufweist.

16. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei das thermoplastische Polyurethan eine Shore Härte im Bereich von 60 A bis 80 D aufweist, bestimmt gemäß DIN 53505.
- 5 17. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei das thermoplastische Polyurethan transluzent bis transparent ist.
18. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei das thermoplastische Polyurethan opak ist.
- 10 19. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei das thermoplastische Polyurethan mindestens ein Additiv enthält.
- 15 20. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):
- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
 - (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 - (iii) einer Polyolzusammensetzung.
- 20 21. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß Anspruch 20, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):
- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
 - 25 (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 - (iii) einer Polyolzusammensetzung,
- wobei neben 1,3-Propandiol kein weiterer Kettenverlängerer eingesetzt wird.
- 30 22. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß Anspruch 20, umfassend die Umsetzung der Komponenten (i) bis (iii):
- (i) einer Polyisocyanatzusammensetzung;
 - (ii) 1,3-Propandiol als Kettenverlängerer;
 - 35 (iii) einer Polyolzusammensetzung,
- wobei die Polyolzusammensetzung mindestens Polytetrahydrofuran (PTHF) enthält und die Polyisocyanatzusammensetzung mindestens Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) enthält.
- 40 23. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 oder eines thermoplastischen Polyurethans erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren

gemäß einem der Ansprüche 20 bis 22 zur Herstellung von Spritzgussprodukten, Extrusionsprodukten, Folien und Formkörpern.

24. Verwendung gemäß Anspruch 23, wobei der Formkörper ein Schlauch ist.
- 5
25. Schlauch, umfassend ein thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 19 oder ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 20 bis 22.
- 10
26. Schlauch gemäß Anspruch 25, wobei der Schlauch mehrlagig aufgebaut ist.
27. Schlauch gemäß Anspruch 25 oder 26, wobei der Schlauch durch Fasern oder Geweben verstärkt ist.
- 15
28. Schlauch gemäß einem der Ansprüche 25 bis 27, wobei der Schlauch einer Nachbehandlung unterzogen wurde.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/056414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/48 C08G18/66 C08G18/76 C08K5/00 C08K5/13
C08G18/24 C08G18/32 F16L11/00 C08G18/42 C08G18/44

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 C08K F16L

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 2012/083187 A1 (OKAMOTO TAKAHIRO [JP] ET AL) 5 April 2012 (2012-04-05) paragraph [0002] example 8; table 1	1-28
X	US 2009/069526 A1 (HENZE OLIVER STEFFEN [DE] ET AL) 12 March 2009 (2009-03-12) paragraph [0009] examples 3,4; table 1	1-28
X,P	WO 2015/000722 A1 (BASF SE [DE]) 8 January 2015 (2015-01-08) example 4; table 1	1-28
X	US 2010/239803 A1 (FARKAS JULIUS [US] ET AL) 23 September 2010 (2010-09-23) example 5; table 1 ----- -/-	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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

29 May 2015

Date of mailing of the international search report

10/06/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmeier, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/056414

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/104449 A1 (FARAH HANI [US] ET AL) 23 April 2009 (2009-04-23) example 1; table 1 -----	1-28
X	US 2010/152405 A1 (SUNKARA HARI BABU [US]) 17 June 2010 (2010-06-17) example 5 -----	1-28
X	US 2002/052461 A1 (FORSCHNER THOMAS CLAYTON [US] ET AL) 2 May 2002 (2002-05-02) table 4 -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/056414

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2012083187	A1	05-04-2012	CN	102449017 A	09-05-2012
			EP	2444433 A1	25-04-2012
			KR	20120039523 A	25-04-2012
			TW	201107359 A	01-03-2011
			US	2012083187 A1	05-04-2012
			US	2014223832 A1	14-08-2014
			WO	2010146982 A1	23-12-2010

US 2009069526	A1	12-03-2009	AT	543849 T	15-02-2012
			CN	101421325 A	29-04-2009
			EP	2013257 A1	14-01-2009
			US	2009069526 A1	12-03-2009
			WO	2007118827 A1	25-10-2007

WO 2015000722	A1	08-01-2015	NONE		

US 2010239803	A1	23-09-2010	AU	2010226286 A1	22-09-2011
			CA	2754824 A1	23-09-2010
			CN	102356104 A	15-02-2012
			EP	2408831 A1	25-01-2012
			JP	5684227 B2	11-03-2015
			JP	2012520927 A	10-09-2012
			KR	20110139289 A	28-12-2011
			SG	174149 A1	28-10-2011
			TW	201038606 A	01-11-2010
			US	2010239803 A1	23-09-2010
			US	2014333001 A1	13-11-2014
			WO	2010107562 A1	23-09-2010

US 2009104449	A1	23-04-2009	AT	466895 T	15-05-2010
			CN	101321796 A	10-12-2008
			EP	1960451 A1	27-08-2008
			ES	2342618 T3	09-07-2010
			US	2009104449 A1	23-04-2009
			WO	2008057101 A1	15-05-2008

US 2010152405	A1	17-06-2010	NONE		

US 2002052461	A1	02-05-2002	NONE		

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/48	C08G18/66
	C08G18/24	C08G18/32
		F16L11/00
		C08K5/00
		C08G18/42
		C08K5/13
		C08G18/44
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G C08K F16L		
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 2012/083187 A1 (OKAMOTO TAKAHIRO [JP] ET AL) 5. April 2012 (2012-04-05) Absatz [0002] Beispiel 8; Tabelle 1	1-28
X	US 2009/069526 A1 (HENZE OLIVER STEFFEN [DE] ET AL) 12. März 2009 (2009-03-12) Absatz [0009] Beispiele 3,4; Tabelle 1	1-28
X,P	WO 2015/000722 A1 (BASF SE [DE]) 8. Januar 2015 (2015-01-08) Beispiel 4; Tabelle 1	1-28
X	US 2010/239803 A1 (FARKAS JULIUS [US] ET AL) 23. September 2010 (2010-09-23) Beispiel 5; Tabelle 1	1-28
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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
29. Mai 2015		10/06/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bergmeier, Martin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2009/104449 A1 (FARAH HANI [US] ET AL) 23. April 2009 (2009-04-23) Beispiel 1; Tabelle 1 -----	1-28
X	US 2010/152405 A1 (SUNKARA HARI BABU [US]) 17. Juni 2010 (2010-06-17) Beispiel 5 -----	1-28
X	US 2002/052461 A1 (FORSCHNER THOMAS CLAYTON [US] ET AL) 2. Mai 2002 (2002-05-02) Tabelle 4 -----	1-28

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/056414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 2012083187	A1	05-04-2012	CN	102449017 A		09-05-2012
			EP	2444433 A1		25-04-2012
			KR	20120039523 A		25-04-2012
			TW	201107359 A		01-03-2011
			US	2012083187 A1		05-04-2012
			US	2014223832 A1		14-08-2014
			WO	2010146982 A1		23-12-2010

US 2009069526	A1	12-03-2009	AT	543849 T		15-02-2012
			CN	101421325 A		29-04-2009
			EP	2013257 A1		14-01-2009
			US	2009069526 A1		12-03-2009
			WO	2007118827 A1		25-10-2007

WO 2015000722	A1	08-01-2015	KEINE			

US 2010239803	A1	23-09-2010	AU	2010226286 A1		22-09-2011
			CA	2754824 A1		23-09-2010
			CN	102356104 A		15-02-2012
			EP	2408831 A1		25-01-2012
			JP	5684227 B2		11-03-2015
			JP	2012520927 A		10-09-2012
			KR	20110139289 A		28-12-2011
			SG	174149 A1		28-10-2011
			TW	201038606 A		01-11-2010
			US	2010239803 A1		23-09-2010
			US	2014333001 A1		13-11-2014
			WO	2010107562 A1		23-09-2010

US 2009104449	A1	23-04-2009	AT	466895 T		15-05-2010
			CN	101321796 A		10-12-2008
			EP	1960451 A1		27-08-2008
			ES	2342618 T3		09-07-2010
			US	2009104449 A1		23-04-2009
			WO	2008057101 A1		15-05-2008

US 2010152405	A1	17-06-2010	KEINE			

US 2002052461	A1	02-05-2002	KEINE			
