(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
22. Dezember 2022 (22.12.2022)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/263303 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/08* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C08K 3/014* (2018.01)
C08G 18/73 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/065793

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2022 (10.06.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21179970.5 17. Juni 2021 (17.06.2021) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **WANDNER, Derk**; Waldblick 12, 51519 Odenthal (DE). **BISCHOFFS, Werner**; Josefstrasse 83, 51143 Köln (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude K12, 51365 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** THERMOPLASTIC MOLDING COMPOUND WITH GOOD RESISTANCE TO WEATHERING

(54) **Bezeichnung:** THERMOPLASTISCHE FORMMASSE MIT GUTER BEWITTERUNGSSTABILITÄT

$\overline{M}_z/\overline{M}_w$ (I)

$\overline{M}_z$ (II)

$\overline{M}_w$ (III)

(57) **Abstract:** The invention relates to a thermoplastic molding compound containing A) at least one thermoplastic polyurethane polymer obtainable by reacting at least the following constituent components: I) one or more aliphatic diisocyanates having a molecular weight of between 140 g/mol and 170 g/mol and II) one or more aliphatic diols having a molecular weight of between 62 g/mol and 120 g/mol, at least 95% by weight of the constituent components used to produce the thermoplastic polyurethane polymer consisting of one or more aliphatic diisocyanates I) and one or more aliphatic diols II), relative to the total mass of the constituent components used, wherein the one or more aliphatic diisocyanates I) and the one or more aliphatic diols II) are present in a molar ratio in the range from 1.0 : 0.95 to 0.95 : 1.0, characterized in that the ratio of (I) of the thermoplastic polyurethane polymer is in a range from 2.3 to 6, wherein (II) is the centrifugal average molar mass and (III) is the molar mass average, in each case determined by gel permeation chromatography in hexafluoroisopropanol against polymethyl methacrylate as standard, and the thermoplastic molding compound also containing B) at least one sterically hindered amine light stabilizer. The invention also relates to the use of the molding compound for producing moldings and to the moldings as such.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Formmasse enthaltend: A) mindestens ein thermoplastisches Polyurethanpolymer erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten: I) einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und II) einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol, wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Diisocyanate I) und die einen oder mehreren aliphatischen Diole II) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis (I) des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei (II) das Zentrifugenmittel der Molmasse und (III) das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard, B) mindestens einen sterisch gehinderten aminischen Lichtstabilisator, sowie die Verwendung der Formmasse zur Herstellung von Formkörpem und die Formkörper selbst.

WO 2022/263303 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

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

Thermoplastische Formmasse mit guter Bewitterungsstabilität

Die Erfindung betrifft ein eine thermoplastische Formmasse enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan und mindestens einen sterisch gehinderten aminischen Lichtstabilisator, die Verwendung der Formmasse zur Herstellung von Formkörpern sowie die Formkörper selbst.

Polyurethane und insbesondere thermoplastische Polyurethane werden aufgrund ihrer hervorragenden physikalischen Eigenschaften seit Jahren für die unterschiedlichsten Einsatzzwecke verwendet. In manchen Anwendungsbereichen allerdings werden andere Kunststoffe, wie beispielsweise Polyamid-Kunststoffe, verwendet, weil keine Polyurethane mit geeigneten physikalischen Eigenschaften verfügbar sind oder diese nur schwer bereitgestellt werden können.

Polyurethane, die aus kurzkettigen aliphatischen Diolen und kurzkettigen aliphatischen Isocyanaten sowie Polyisocyanaten aufgebaut sind, weisen vergleichbare oder bessere Eigenschaften zu den Polyamid-Kunststoffen auf, beispielsweise bezüglich der Lackierbarkeit des Kunststoffs.

Für solche Polyurethane sind verschiedene Herstellungsverfahren bekannt.

O. Bayer (*Angew. Chem.* **1947**, *59*, 257-288) offenbart die Herstellung von Polyurethanen aus aliphatischen Diisocyanaten und aliphatischen Diolen im Batch-Verfahren, insbesondere ein Polyurethan aus 1,6-Hexamethylendiisocyanat und 1,4-Butandiol (Perlon U, Igamid U), welches als feines, sandiges Pulver aus einer Fällungspolymerisation in Dichlorbenzol erhalten wird.

DE728981 offenbart die Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen in einem lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien Batch-Verfahren.

V. V. Korshak (*Soviet Plastics* **1961**, *7*, 12-15) offenbart ein Semi-Batch-Laborverfahren zur Herstellung eines Polyurethans aus 1,6-Hexamethylendiisocyanat und 1,4-Butandiol. Hierzu wird 1,6-Hexamethylendiisocyanat tropfenweise in erhitztes 1,4-Butandiol eingetragen, was zu einem spröden Additionsprodukt führt.

Allerdings erweisen sich die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Isocyanate als nachteilig für die Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen. Durch die Polyadditionsreaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxygruppen entstehen erst bei sehr hohen Umsatzgraden Molekulargewichte, die gute mechanische Eigenschaften erwarten lassen. Bei hohen Umsatzgraden steigt aber auch die Neigung zu Nebenreaktionen, wie zum Beispiel der Bildung von Allophanat-, Biuret- oder Isocyanuratgruppen, die Verzweigungspunkte in der Polymerstruktur darstellen und dadurch den thermoplastischen Charakter reduzieren oder im Extremfall sogar Duromere ergeben (G. Oertel, Kunststoff-Handbuch, Bd. 7, 3. Aufl., 1993, S.12ff).

Die thermoplastischen Polyurethane können zu Formkörpern für verschiedenartige Anwendungen verarbeitet werden. Die thermoplastische Polyurethane aus dem Stand der Technik weisen je nach

angewendeten Herstellungsverfahren unterschiedliche mechanische Eigenschaften auf. Insbesondere das Biegemodul ist oftmals gering und daher der Einsatz für manche Anwendungen eingeschränkt.

Für Anwendungen im Außenbereich ist zudem – wie auch für viele andere Polymere – der Einfluss von UV Strahlung sowie Wärme und Feuchtigkeit kritisch. Dabei kann es zu unerwünschten Oberflächendefekten wie etwa einer Rillenbildung sowie Farbveränderungen oder Verlust der mechanischen Eigenschaften kommen. Die genannte Rillenbildung kann man auch als Schallplatteneffekt bezeichnen, da es sich um ein Rillenmuster handelt welches stark den Rillen einer Schallplatte ähnelt. Eine solches Schadensbild wird als sehr störend empfunden und lässt sich nur schwer oder gar nicht durch Zugabe von Farbmitteln oder Verwendung besonderer Bauteiloberflächen kaschieren.

Es war daher wünschenswert eine thermoplastische Formmasse enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan bereitzustellen, die sich durch eine erhöhte Stabilität gegenüber Witterungseinflüssen auszeichnet. Als wichtigstes Kriterium sollte die Zeit bis zum Auftreten von Oberflächendefekten in Form einer Rillenbildung verlängert werden. Zusätzlich soll das Ausmaß von Farbveränderungen wie Vergilbung reduziert werden. Ebenso zusätzlich war es wünschenswert, dass die thermoplastische Formmasse eine gute Einfärbbarkeit insbesondere in hellen Farben aufweist. Dazu soll die Änderung des Farbwertes E nach Bewitterung bezogen auf den Farbwert des reinen thermoplastischen Polyurethans (ΔE) möglichst gering sein, die neben dem thermoplastischen Polyurethan in der Formmasse enthaltenden Komponenten also neben einer stabilisierenden Wirkung eine geringe Eigenfarbe aufweisen. Weiterhin war es wünschenswert, dass die Formkörper hergestellt aus den thermoplastischen Formmassen gute mechanische Eigenschaften wie ein hohes Biegemodul aufweisen und auch nach Bewitterung ein guter Erhalt der mechanischen Daten erreicht wird.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine thermoplastische Formmasse enthaltend

A) mindestens ein thermoplastisches Polyurethanpolymer erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten:

I) einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und

II) einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol,

wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder

mehreren aliphatischen Diisocyanate I) und die einen oder mehreren aliphatischen Diole II) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard

B) mindestens einen sterisch gehinderten aminischen Lichtstabilisator,

die gewünschten Eigenschaften aufweist.

Die Formmasse enthält bevorzugt 0,005 bis 1,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 0,8 Gew.-% der Komponente B

Optional enthält die Formmasse als Komponente C mindestens einen weiteren, von Komponente B verschiedenen UV Absorber in einer Menge von 0 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-%.

Optional enthält die Formmasse neben den Komponenten A und B als Komponente D weitere von den Komponenten B und C verschiedene Polymeradditive, Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder weitere polymere Komponenten in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%..

Die Formmasse enthält bevorzugt 38,5 bis 99,985 Gew.-% der Komponente A, 0,005 bis 1,5 Gew.-% der Komponente B und 0 bis 1,5 Gew.-% der Komponente C und 0 bis 60 Gew.-% der Komponente D, weiter bevorzugt 79,5 bis 99,89 Gew.-% der Komponente A, 0,01 bis 0,8 Gew.-% der Komponente B und 0,1 bis 0,8 Gew.-% der Komponente C und 0,1 bis 20 Gew.-% der Komponente D.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Formmassen zu mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu 100 Gew.-% aus den Komponenten A, B, C und D.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, Formkörper enthaltend die thermoplastische Formmasse bereitzustellen.

Komponente A

Bei der Komponente A handelt es sich um ein thermoplastisches Polyurethan erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten:

I) einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und

II) einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol,

wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethans eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Diisocyanate I) und die einen oder mehreren aliphatischen Diole II) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6, bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 5,5, besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 5, liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

Die in den erfindungsgemäßen Formmassen eingesetzten thermoplastischen Polyurethane können geringe duroplastische Anteile, wie sie beispielsweise durch Allophanatstrukturelemente, Biuretstrukturelemente oder durch die anteilige Verwendung von Triolen bzw. Triisocyanaten als Monomere entstehen, in der Polymermatrix enthalten, aber nur so viel, dass die thermoplastischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyurethane erhalten bleiben. Typischerweise sind dies 0,05-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3-3 Gew.-%, noch bevorzugter 0,5-2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5-1 Gew.-% duroplastische Anteile, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymers.

Falls nicht explizit anders angegeben beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht (Gew.-%). Die Angabe Gew.-% bezieht sich dabei auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Systems oder das Gesamtgewicht der jeweiligen Komponente. Zum Beispiel kann ein Copolymer ein bestimmtes Monomer in Gew.-% angegeben enthalten, in diesem Fall würden sich die Gewichtsprozente auf das Gesamtgewicht des Copolymers beziehen.

Das Wort „ein“ im Zusammenhang mit zählbaren Größen ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung nur dann als Zahlwort zu verstehen, wenn dies ausdrücklich gesagt wird (z. B. durch den Ausdruck „genau ein“). Wenn im Folgenden beispielsweise von „einem Polyol“ gesprochen wird, ist das Wort „ein“ lediglich als unbestimmter Artikel und nicht als Zahlwort aufzufassen, es ist also damit auch eine Ausführungsform umfasst, die ein Gemisch aus mindestens zwei Polyolen enthält.

Unter „aliphatisch“ oder „aliphatischer Rest“ werden im Sinne der Erfindung acyclische gesättigte Kohlenwasserstoffreste verstanden, die verzweigt oder linear sowie vorzugsweise unsubstituiert

sind. Diese aliphatischen Kohlenwasserstoffreste enthalten vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatome. Das erfindungsgemäße aliphatische Polyurethan ist aus Polyolen und Polyisocyanaten mit jeweils acyclischen, gesättigten Kohlenwasserstoffgrundkörpern aufgebaut, wie beispielsweise 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) und 1,4-Butandiol (BDO).

Das erfindungsgemäße thermoplastische aliphatische Polyurethan besteht vorzugsweise im Wesentlichen aus unverzweigten, linearen, besonders bevorzugt im Wesentlichen aus unverzweigten, linearen, unsubstituierten, Polymerketten, wobei die Polymerketten keine cycloaliphatischen Gruppen enthalten. „Im Wesentlichen" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass mindestens 95 Mol-%, vorzugsweise mindestens 98 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 99 Mol-% und noch bevorzugter mindestens 99,5 Mol-% der Polymerketten des thermoplastischen aliphatischen Polyurethans aus unverzweigten, linearen, vorzugsweise unverzweigten, linearen, unsubstituierten, Polymerketten besteht, wobei die Polymerketten keine cycloaliphatischen Gruppen enthalten.

Bevorzugt bedeuten erfindungsgemäß die Ausdrücke „umfassend" oder „enthaltend", „im Wesentlichen bestehend aus" und besonders bevorzugt „bestehend aus".

Falls nicht explizit anders angegeben, werden in der vorliegende Erfindung das Zentrifugenmittel der Molmasse $\overline{M}_z$, das Massenmittel der Molmasse $\overline{M}_w$ und x_{90} mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard bestimmt. Die zu vermessende Probe wird in einer Lösung von 3 g Kaliumtrifluoracetat in 400 Kubikzentimeter Hexafluorisopropanol aufgelöst (Probenkonzentration ca. 2 mg/Kubikzentimeter), dann mit einer Flussrate von 1 Kubikzentimeter/Minute über eine Vorsäule gegeben und anschließend über drei in Reihe geschaltete Chromatographiesäulen getrennt, zuerst über eine 1000 Å PSS PFG 7 µm Chromatographiesäule, dann über eine 300 Å PSS PFG 7 µm Chromatographiesäule und zuletzt über eine 100 Å PSS PFG 7 µm Chromatographiesäule. Als Detektor wurde ein Brechungsindex-Detektor (RI-Detektor) verwendet.

Das Zentrifugenmittel der Molmasse ($\overline{M}_z$) wurde aus den durch die Messung der Gelpermeationschromatographie erhaltenen Daten mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \text{ in g/mol}$$

wobei:

M_i die molare Masse der Polymere der Fraktion i ist, so dass $M_i < M_{i+1}$ für alle i, in g/mol ist,

n_i die Stoffmenge des Polymers der Fraktion i, in mol ist.

Das Massenmittel der Molmasse ($\overline{M}_w$) wurde ebenfalls aus den durch die Messung der Gelpermeationschromatographie erhaltenen Daten mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \text{ in g/mol}$$

wobei:

M_i die molare Masse der Polymere der Fraktion i ist, so dass $M_i < M_{i+1}$ für alle i, in g/mol ist,

n_i die Stoffmenge des Polymers der Fraktion i, in mol ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,5 bis 5,5, vorzugsweise in einem Bereich von 2,5 bis 5.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das thermoplastische Polyurethanpolymer erhalten oder ist erhältlich durch die Umsetzung von einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol und mit mindestens einem Kettenverlängerer, wobei in einem ersten Schritt zumindest ein oder mehrere aliphatische Diisocyanate A) mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol mit ein oder mehreren aliphatischen Diolen B) mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol zu mindestens einem Prepolymer umgesetzt werden, vorzugsweise zu mindestens einem Hydroxy-terminierten Prepolymer, und das im ersten Schritt erhaltende mindestens eine Prepolymer in einem zweiten Schritt mit mindestens einem Kettenverlängerer zum thermoplastischen Polyurethanpolymer umgesetzt wird, wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten A) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen B), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Diisocyanate A) und die einen oder mehreren aliphatischen Diole B) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in einem Schleifenreaktor (Loop-Reactor).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das thermoplastische Polyurethanpolymer erhalten oder ist erhältlich durch die Umsetzung von einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten A), mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und einem oder mehreren aliphatischen Diolen B), mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Katalysators und/ oder Hilfs- und Zusatzstoffen, wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten A), und einem oder mehreren aliphatischen Diolen B), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Polyisocyanate und die einen oder mehreren aliphatischen Polyole in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden in einem Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

a) Mischen eines Diisocyanatstroms (A) und eines Diolstroms (B) in einer ersten Mischungseinrichtung (7), so dass ein Mischungsstrom (C) erhalten wird, wobei die Massenströme des Diisocyanatstroms (A) und des Diolstroms (B) so eingestellt werden, dass der Isocyanat-Index im Mischungsstrom (C) von 55 bis 85 beträgt,

b) Einleiten des Mischungsstroms (C) in einen Kreislaufstrom (D), der in einem Kreislauf geführt wird, wobei die Monomere des Diisocyanatstroms (A) und des Diolstroms (B) im Kreislaufstrom (D) zu OH-funktionellen Prepolymeren weiterreagieren,

c) Abteilen eines Teilstroms vom Kreislaufstrom (D) als Prepolymerstrom (E) und Einleiten desselben in einen Extruder (18),

d) Einleiten eines Isocyanatzuführungsstroms (F) in den Extruder (18) in Extruderarbeitsrichtung stromabwärts der Einleitung des Prepolymerstroms (E), wobei die Einleitung in der Weise erfolgt, dass die im Prepolymerstrom (E) enthaltenen OH-funktionellen Prepolymere und das im Isocyanatzuführungsstrom (F) enthaltene Polyisocyanat in einem Isocyanat-Index von 85 bis 120 zueinander stehen,

e) Umsetzen des Prepolymerstroms (E) mit dem Isocyanatzuführungsstrom (F) in dem Extruder (18) unter Erhalt des thermoplastischen Polyurethans (G) als Extrudat,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der $\overline{M}_z$-Wert des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 80000 g/mol bis 900000 g/mol, vorzugsweise in einem Bereich von 80000 g/mol bis 850000 g/mol, besonders bevorzugt in einem Bereich von 85000 g/mol bis 800000 g/mol und noch bevorzugter in einem Bereich von 85000 g/mol bis 760000 g/mol, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das thermoplastische Polyurethanpolymer zu mindestens 96 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 97 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-%, noch bevorzugter zu mindestens 99 Gew.-%, noch mehr bevorzugter zu mindestens 99,5 Gew.-% und am bevorzugtesten zu mindestens 99,9 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse des Polyurethanpolymers.

Als aliphatische Diisocyanate I) eigenen sich alle dem Fachmann bekannten monomeren aliphatischen Diisocyanate, die ein Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol aufweisen. Es ist dabei unerheblich, ob die Diisocyanate mittels Phosgenierung oder nach einem phosgenfreien Verfahren erhalten wurden. Die Diisocyanate und / oder dessen Vorläuferverbindungen können aus fossilen oder biologischen Quellen gewonnen worden sein. Vorzugsweise wird 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) aus 1,6-Hexamethylendiamin und 1,5-Diisocyanatopentan aus 1,5-Pentamethylendiamin hergestellt, wobei 1,6-Hexamethylendiamin und 1,5-Pentamethylendiamin aus biologischen Quellen, vorzugsweise durch bakterielle Fermentation, gewonnen werden. Bevorzugt sind die aliphatischen Diisocyanate zum Aufbau des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanpolymers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diisocyanatobutan (BDI), 1,5-Diisocyanatopentan (PDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) und 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan oder einer Mischung von mindestens zwei hieraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das eine oder sind die mehreren aliphatischen Diisocyanate I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus. In einer anderen bevorzugten Aufführungsform werden 1,5-Diisocyanatopentan und / oder 1,6-Diisocyanatohexan als aliphatische Diisocyanate I) eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Aufführungsform wird nur 1,6-Diisocyanatohexan als aliphatisches Diisocyanat I) eingesetzt.

Als aliphatische Diole II) eignen sich alle dem Fachmann bekannten organische Diole die ein Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol aufweisen. Die Diole und / oder dessen Vorläuferverbindungen können aus fossilen oder biologischen Quellen gewonnen worden sein. Bevorzugt sind die aliphatischen Diole zum Aufbau des erfindungsgemäßen thermoplastischen

Polyurethanpolymers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,3-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,5-Hexandiol und 1,6-Hexandiol oder einer Mischung aus mindestens zwei hieraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das eine oder sind die mehreren aliphatischen Diole II) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus. In einer weiteren bevorzugten Aufführungsform werden 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus als aliphatische Diole II) eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Aufführungsform werden 1,4-Butandiol und / oder 1,6-Hexandiol als aliphatische Diole II) eingesetzt. In einer anderen bevorzugten Aufführungsform wird nur 1,4-Butandiol als aliphatisches Diol eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das thermoplastische Polyurethanpolymer erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten:
I) einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus und
II) einem oder mehreren aliphatischen Diolen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus,
wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 98 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 99 Gew.-%, noch bevorzugter zu 99,5 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Diisocyanate I) und die einen oder mehreren aliphatischen Diole II) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

Als weitere Aufbaukomponenten zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers können, neben dem mindestens einem oder den mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und dem einem oder den mehreren aliphatischen Diolen II), auch ein oder mehrere Polyisocyanate III) und / oder ein oder mehrere NCO-reaktive Verbindungen IV) eingesetzt werden. Diese weiteren Aufbaukomponenten III) und/oder IV) sind von den Aufbaukomponenten I) und II) unterschiedlich

und können in einer Menge von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aus einem oder mehreren Polyisocyanaten III) und / oder einer oder mehreren NCO-reaktive Verbindungen IV), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten. Die Isocyanat-Komponenten I) und gegebenenfalls III) werden mit den Isocyanatreaktiven-Komponenten II) und gegebenenfalls IV) in einem molaren Verhältnis von Isocyanat-Komponente : Isocyanatreaktiver-Komponente im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das thermoplastische Polyurethanpolymer erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten:
I) einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol,
II) einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol,
III) einem oder mehreren Polyisocyanaten, und / oder
IV) einer oder mehreren NCO-reaktive Verbindungen,
wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II) und zu ≤ 5 Gew.-% aus einem oder mehreren Polyisocyanaten III) und / oder einer oder mehreren NCO-reaktive Verbindungen IV) bestehen, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten.

Als Polyisocyanat III) zum Aufbau des erfindungsgemäßen Polyurethanpolymers eignen sich alle dem Fachmann an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Di- und Triisocyanate, wobei es unerheblich ist, ob diese mittels Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren erhalten wurden. Die Polyisocyanate und / oder dessen Vorläuferverbindungen können aus fossilen oder biologischen Quellen gewonnen worden sein. Daneben können auch die dem Fachmann an sich gut bekannten höhermolekularen Folgeprodukte (Oligo- und Polyisocyanate sowie NCO-Gruppen aufweisende Prepolymere, insbesondere NCO-Gruppen aufweisende Polyurethanprepolymere) monomerer Di- und/oder Triisocyanate mit Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid-, Acylharnstoff-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Oxadiazintrion-, Uretdion-, Iminooxadiazindionstruktur jeweils einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden. Bevorzugt als Polyisocyanat III) sind monomere Diisocyanate die ein Molekulargewicht von ≥ 140 bis ≤ 400 g/mol aufweisen.

Beispiele für geeignete aliphatische Diisocyanate sind 1,4-Diisocyanatobutan (BDI), 1,5-Diisocyanatopentan (PDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-

Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,8-Diisocyanatooctan und 1,10-Diisocyanatodecan.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanato-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2-methylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-4-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat; IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H12MDI), 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan (NBDI), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetra-methyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 1,8-Diisocyanato-p-menthan, 1,3-Diisocyanato-adamantan und 1,3-Dimethyl-5,7-diisocyanatoadamantan.

Beispiele für geeignete aromatische Diisocyanate sind 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI) und 1,5-Diisocyanatonaphthalin.

Beispiele für geeignete araliphatische Diisocyanate sind 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)benzol (Xylylendiisocyanat; XDI), 1,3- und 1,4-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI).

Beispiele für geeignete Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN).

Weitere ebenfalls geeignete Diisocyanate finden sich darüber hinaus beispielsweise in HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie", Band E20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, S. 1587-1593 oder in Justus Liebigs Annalen der Chemie Band 562 (1949) S. 75 - 136.

Als NCO-reaktive Verbindung IV) zum Aufbau des erfindungsgemäßen Polyurethanpolymers eignen sich alle dem Fachmann an sich bekannten organischen Verbindungen, die wenigstens zwei isocyanatreaktive (NCO-reaktive) Gruppen aufweisen (NCO-reaktive Verbindung bzw. isocyanatreaktive Verbindung). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als NCO-reaktive Gruppen insbesondere Hydroxy-, Amino- oder Thiogruppen angesehen. In Sinne der Erfindung kann auch ein Gemisch aus verschiedenen NCO-reaktiven Verbindungen zum Aufbau des mindestens eines weiteren Strukturelementes (S) verwendet werden.

Als NCO-reaktive Verbindung IV) können alle Systeme eingesetzt werden, die im Mittel wenigstens 1,5, bevorzugt 2 bis 3 und noch bevorzugter 2 NCO-reaktive Gruppen aufweisen.

Geeignete isocyanatreaktive Verbindungen sind beispielsweise aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Diole, organische Triole, Polyester-, Polyether-, Polycarbonat-, Poly(meth)acrylat-, Polyurethanpolyole und Polyamine.

Beispiele für aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Diole sind 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,3-Cyclobutandiol, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2-Cyclohexen-1,4-diol, 2-Methyl-1,4-cyclohexandiol, 2-Ethyl-1,4-cyclohexandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), 1,3-Cycloheptandiol, 1,4-Cycloheptandiol, 2-Methyl-1,4-cycloheptandiol, 4-Methyl-1,3-cycloheptandiol, 4,4'-(1-Methylethyliden)-biscyclohexanol, 1,3-Cyclooctandiol, 1,4-Cyclooctandiol, 1,5-Cyclooctandiol, 5-Methyl-1,4-cyclooctandiol, 5-Ethyl-1,4-cyclooctandiol, 5-Propyl-1,4-cyclooctandiol, 5-Butyl-1,4-cyclooctandiol und 1,2-Benzoldimethanol.

Beispiele für organische Triole sind Glycerin und Trimethylolpropan.

Vorzugsweise werden aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Diole mit Molekulargewichten von 62 g/mol bis 250 g/mol eingesetzt.

Geeignete Polyesterpolyole können in bekannter Weise durch Polykondensation von niedermolekularen Polycarbonsäurederivaten, wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure, Trimerfettsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure oder Trimellithsäure, mit niedermolekularen Polyolen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol, oder durch Ring-öffnende Polymerisation cyclischer Carbonsäureester, wie ε-Caprolacton, hergestellt werden. Darüber hinaus lassen sich auch Hydroxycarbonsäurederivate, wie beispielsweise Milchsäure, Zimtsäure oder ω-Hydroxycapronsäure zu Polyesterpolyolen polykondensieren. Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigten Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und durch

anschließende partielle Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden.

Geeignete Polyetherpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Starter-Molekülen unter Basenkatalyse oder Einsatz von Doppelmetallcyanidverbindungen (DMC-Verbindungen) zugänglich. Die Polyetherpolyole sind gegebenenfalls blockweise aufgebaute Polyadditionsprodukte cyclischer Ether an OH- oder NH-funktionelle Startermoleküle. Geeignete cyclische Ether sind beispielsweise Styroloxide, Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran, Butylenoxid, Epichlorhydrin, sowie deren beliebige Mischungen. Als Startermoleküle können die oben im Rahmen der Diskussion der Polyesterpolyole genannten mehrwertigen Alkohole einer OH-Funktionalität ≥ 2 sowie primäre oder sekundäre Amine und Aminoalkohole verwendet werden. Geeignete und bevorzugte Polyetherpolyole sind Di-, Tri-, Tetraethylenglykol, und Di-, Tri-, Tetrapropylenglykol.

Geeignete Polycarbonatpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von organischen Carbonaten oder Phosgen mit Diolen oder Diol-Mischungen zugänglich. Hierfür geeignete organische Carbonate sind beispielsweise Dimethyl-, Diethyl- und Diphenylcarbonat. Geeignete mehrwertige Alkohole umfassen die oben im Rahmen der Diskussion der Polyesterpolyole genannten mehrwertigen Alkoholen einer OH-Funktionalität ≥ 2. Bevorzugt können 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und / oder 3-Methylpentandiol eingesetzt werden. Polyesterpolyole können auch zu Polycarbonatpolyolen umgearbeitet werden. Besonders bevorzugt werden bei der Umsetzung der genannten Alkohole zu Polycarbonatpolyolen Dimethyl- oder Diethylcarbonat eingesetzt.

Geeignete Polyacrylatpolyole sind in der Regel Copolymerisate und weisen vorzugsweise massenmittlere Molekulargewichte Mw zwischen 1.000 und 10.000 Dalton auf. Die Herstellung geeigneter Polyacrylatpolyole ist dem Fachmann bekannt. Sie werden durch radikalische Polymerisation von Hydroxylgruppen aufweisenden, olefinisch ungesättigten Monomeren oder durch radikalische Copolymerisation von Hydroxylgruppen aufweisenden, olefinisch ungesättigten Monomeren mit gegebenenfalls anderen olefinisch ungesättigten Monomeren, wie z.B. Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Amylacrylat, Amylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, 3,3,5-Trimethyl-hexylacrylat, 3,3,5-Trimethylhexylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Laurylacrylat oder Laurylmethacrylat, Cycloalkylacrylate und/oder Cycloalkylmethacrylate, wie Cyclo-pentylacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat oder insbesondere Cyclohexylacrylat und/oder Cyclohexylmethacrylat. erhalten. Geeignete Hydroxylgruppen aufweisende, olefinisch ungesättigte Monomere sind insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxy-

propylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat sowie insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat und/oder 4-Hydroxybutylmethacrylat. Als weitere Monomerbausteine für die Polyacrylatpolyole können vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol oder insbesondere Styrol, Amide oder Nitrile der Acryl- oder Methacrylsäure, Vinylester oder Vinylether, sowie in untergeordneten Mengen insbesondere Acryl- und/oder Methacrylsäure eingesetzt werden.

Geeignete Polyurethanpolyole sind beispielsweise Hydroxy-terminierte Prepolymere, die aus den oben beschrieben Diisocyanaten und Diolen aufgebaut sind. Neben Urethangruppen können die Polyurethanpolyole auch Harnstoff-, Carbodiimid-, Acylharnstoff-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Oxadiazintrion-, Uretdion-, Iminooxadiazindionstrukturen enthalten. Herstellbar sind die Polyurethanpolyole durch Umsetzung von Diisocyanate mit von Diolen nach dem Fachmann bekannten Herstellungsverfahren.

Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 2-Methyl-pentamethylendiamin, 1,6-Diaminohexan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexyl-methan, Polyasparaginsäureester, wie sie beispielsweise nach dem Verfahren der EP-B 0 403 921 durch Umsetzung von Diaminen mit Fumarsäure- bzw. Maleinsäureestern erhältlich sind oder auch Polyetherpolyamine mit aliphatisch gebundenen primären Aminogruppen.

Die Umsetzung der Aufbaukomponenten I), II), gegebenenfalls III) und / oder gegebenenfalls IV) zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Polyurethanpolymers kann in Gegenwart von einem oder mehreren Katalysatoren stattfinden.

Geeignete Katalysatoren sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethyl-piperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche, sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere Titansäureester, Eisen- und / oder Zinnverbindungen.

Der Katalysator wird in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,005 bis 1,0 Gew.-% besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf die Diisocyanatkomponente eingesetzt. Der Katalysator kann in Substanz eingesetzt werden oder gelöst in der Diol-Komponente. Ein Vorteil ist hierbei, dass die dann erhaltenen thermoplastischen Polyurethane keine Verunreinigungen durch

gegebenenfalls mitverwendete Lösungsmittel für den Katalysator enthalten. Die Zugabe des Katalysators kann dabei in einer oder mehreren Portionen oder auch kontinuierlich, z. B. mit Hilfe einer geeigneten Dosierpumpe, über die gesamte Dauer der Umsetzung erfolgen.

Alternativ können aber auch Mischungen des bzw. der Katalysatoren mit einem Katalysatorlösungsmittel, bevorzugt mit einem organischen Katalysatorlösungsmittel, eingesetzt werden. Der Verdünnungsgrad der Katalysatorlösungen kann dabei innerhalb eines sehr breiten Bereichs frei gewählt werden. Katalytisch wirksam sind Lösungen ab einer Konzentration von 0,001 Gew.-%.

Geeignete Lösungsmittel für den Katalysator sind beispielsweise gegenüber Isocyanatgruppen inerte Lösungsmittel wie z.B. Hexan, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, Diethylenglykolethyl- und -butyletheracetat, Propylenglykolmonomethyl-etheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3- Methoxy-n-butylacetat, Propylenglykoldiacetat, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Lactone, wie ß-Propiolacton, γ-Butyrolacton, ε-Caprolacton und ε -Methylcaprolacton, aber auch Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, 1,2-Propylencarbonat, Methylenchlorid, Dimethylsulfoxid, Triethylphosphat oder beliebige Gemische derartiger Lösungsmittel.

Es können aber auch Lösungsmittel für den Katalysator zum Einsatz kommen, die gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen tragen und in das Diisocyanat eingebaut werden können. Beispiele für solche Lösungsmittel sind ein- oder mehrwertige einfache Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, n-Hexanol, 2-Ethyl-1-hexanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, die isomeren Butandiole, 2-Ethyl-1,3-hexandiol oder Glycerin; Etheralkohole, wie z. B. 1-Methoxy-2-propanol, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan, Tetrahydrofurfurylalkohol, Ethylengylkolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonothylether, Diethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykol, Dipropylenglykol oder auch flüssige höhermolekulare Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, gemischte Polyethylen/polypropylenglykole sowie deren Monoalkylether; Esteralkohole, wie z. B. Ethylenglykolmonoacetat, Propylenglykolmonolaurat, Glycerinmono- und diacetat, Glycerinmonobutyrat oder 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-monoisobutyrat; ungesättigte Alkohole wie z. B. Allylalkohol, 1,1-Dimethyl-allylalkohol oder Oleinalkohol; araliphatische Alkohole wie z. B. Benzylalkohol; N-monosubstituierte Amide, wie z. B. N-Methylformamid, N-Methylacetamid, Cyanacetamid oder 2-Pyrrolidinon oder beliebige Gemische derartiger Lösungsmittel.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten:

I) einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus,

II) einem oder mehreren aliphatischen Diolen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus,

III) einem oder mehreren monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 400 g/mol,

IV) einem oder mehreren NCO-reaktiven Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen, araliphatischen Diolen, cycloaliphatischen Diolen, organischen Triolen, Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen, Polycarbonatpolyolen, Poly(meth)acrylatpolyolen, Polyurethanpolyolen, Polyaminen und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus,

wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu 95 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II) und zu 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aus einem oder mehreren Diisocyanaten III) und / oder einer oder mehreren NCO-reaktive Verbindungen IV), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die Diisocyanat-Komponenten I) und gegebenenfalls III) mit den NCO-reaktiven-Komponenten II) und gegebenenfalls IV) in einem molaren Verhältnis von Diisocyanat-Komponente : NCO-reaktiver-Komponente im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten:

I) 1,6-Diisocyanatohexan und

II) 1,4-Butandiol,

III) einem oder mehreren monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 400 g/mol,

IV) einem oder mehreren NCO-reaktiven Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit Molekulargewichten von 62 g/mol bis 250 g/mol und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus,

wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu 95 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% aus 1,6-Diisocyanatohexan I) und 1,4-Butandiol II) und zu 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aus einem oder mehreren Diisocyanaten III) und / oder einer oder mehreren NCO-reaktive Verbindungen IV), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die Diisocyanat-Komponenten I) und gegebenenfalls III) mit den NCO-reaktiven-Komponenten II) und gegebenenfalls IV) in einem molaren Verhältnis von Diisocyanat-Komponente : NCO-reaktiver-Komponente im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer einen Urethangruppengehalt von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 40 Gew.-% bis 52 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Polyurethanpolymers auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer einen Urethangruppengehalt von 44 Gew.-% bis 48 Gew.-%, noch bevorzugter von 44 Gew.-% bis 46 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Polyurethanpolymers auf.

Der Urethangruppengehalt wird bestimmt indem die Masse der (theoretischen) linearen Repetiereinheit wird durch die Masse der Urethanstruktureinheit geteilt wird. Hierbei wird jede Isocyanatgruppe (-NCO) mit einer Alkoholgruppe (-OH) umgesetzt. Der resultierende Wert wird mit 100 multipliziert um einen Wert in % zu erhalten.

Beispielberechnung:

		Masse in g/mol
Diisocyanat	1,5-Pentamethylendiisocyanat	154,17
Diol	1,4- Butandiol	90,12
Repetiereinheit		244,29
Urethangruppe		59,02

Anzahl der theoretisch vorhandenen Urethangruppen = 2

Resultierende Urethangruppendichte = 48,32

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer ein mittels Elementaranalyse bestimmtes Gewichtsprozent-Verhältnis von O zu

N von ≥ 1,5:1 bis ≤ 2,6:1 und ein mittels Elementaranalyse bestimmtes Gewichtsverhältnis N zu C von ≥ 1:10 bis ≤ 1:3 auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer ein semikristallines thermoplastisches Polyurethanpolymer.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer einen Glasübergangspunkt von < 50 °C, vorzugsweise im Bereich zwischen ≥ 0° C und < 50 °C auf, bestimmt mittels Differential Scanning Calorimetry gemäß DIN EN 61006 (November 2004) .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer einen Schmelzpunkt von > 140 °C, weiter bevorzugt zwischen 150 °C und 200°C auf, bestimmt mittels Differential Scanning Calorimetry gemäß DIN EN 61006 (November 2004).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen bei dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanpolymer zwischen dem Glasübergangspunkt, bestimmt mittels Differential Scanning Calorimetry gemäß DIN EN 61006 (November 2004), und dem Schmelzpunkt, bestimmt mittels Differential Scanning Calorimetry gemäß DIN EN 61006 (November 2004), des thermoplastischen Polyurethans mindestens 100 °C.

Die Herstellung des thermoplastischen Polyurethanpolymers kann beispielsweise in einem mehrstufigen Verfahren erfolgen, wobei in mindestens einer Stufe mindestens ein Prepolymer, vorzugsweise ein Hydroxy-terminiertes Prepolymer, aus mindestens einem aliphatischen Diisocyanat I) mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und mindestens einem aliphatischen Diol II) mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol gebildet wird. Als weitere Aufbaukomponenten können ein oder mehrere Polyisocyanate III) und / oder ein oder mehrere NCO-reaktive Verbindungen IV) eingesetzt werden. Die Komponenten III) und IV) können dabei in die Prepolymere eingebaut werden, nur aus ihnen Prepolymere erzeugt werden und / oder zur Verknüpfung der Prepolymere verwendet werden. Die Komponenten I), II), gegebenenfalls III) und gegebenenfalls IV) werden jeweils unabhängig voneinander ausgewählt. Die Isocyanat-Komponenten I) und gegebenenfalls III) werden mit den Isocyanatreaktiven-Komponenten II) und gegebenenfalls IV) in einem molaren Verhältnis von Isocyanat-Komponente : Isocyanatreaktiver-Komponente im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem „Hydroxy-terminierten Prepolymer“ ein Prepolymergemisch verstanden, in dem mindestens 90 Anzahl-% der Molekülenden eine Hydroxygruppe aufweisen und die verbleibenden 10 Anzahl-% Molekülenden weitere Hydroxy-Gruppen, NCO-Gruppen oder nicht-reaktive Gruppen aufweisen. Unter einer „nicht-reaktiven

Gruppe“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Gruppe verstanden, die unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen weder mit NCO-Gruppen, noch mit OH-Gruppen in einer Zeiteinheit reagiert, die der erfindungsgemäßen Reaktionszeit entspricht. Eine nicht-reaktive Gruppe kann beispielsweise aus einer reaktiven NCO-Gruppe oder OH-Gruppe durch Reaktion mit geeigneten Reaktionspartnern (Kettenabbrecher) in eine nicht-reaktive Gruppe umgewandelt werden. Als Kettenabbrecher eignen sich alle monofunktionellen Verbindungen, die unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen entweder mit einer Isocyanatgruppe oder mit einer Hydroxygruppe reagieren, beispielsweise Mono-Alkohole, wie Methanol, Mono-Amine, wie Diethylamin und Monoisocyanate, wie Butylisocyanat. Das Hydroxy-terminierte Prepolymer kann beispielsweise an einem Molekülende eine Hydroxygruppe aufweisen und an dem oder den anderen Molekülenden beispielsweise eine Alkylgruppe. Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung von einem Hydroxy-terminierten Prepolymer gesprochen wird, ist hiermit auch immer ein Gemisch aus dem mindestens einen Hydroxy-terminierten Prepolymer und einem nicht-reaktiv terminierten Prepolymer umfasst. Ferner kann es sich aufgrund der Statistik der Reaktion abgesehen von Nebenreaktionen auch um ein Gemisch von nicht Hydroxy-terminierten bis zu zweifach Hydroxy-terminierten Prepolymeren handeln. Vorzugsweise handelt es sich überwiegend um ein Gemisch von zweifach Hydroxy-terminierten Prepolymeren. Erfindungsgemäß kann es sich bei dem mindestens einen Hydroxy-terminierten Prepolymer auch um ein Gemisch von mindestens einem Hydroxy-terminierten Prepolymer und mindestens einem nicht-reaktiv terminierten Prepolymer handeln.

Das mindestens eine Hydroxy-terminierte Prepolymer kann beispielsweise aus der Gesamtmenge der aliphatischen Diole II) und einer ersten Teilmenge der aliphatischen Diisocyanate I) gebildet werden. In einem oder mehreren darauffolgenden Schritten können dann weitere Teilmengen der aliphatischen Diisocyanate I), d.h. eine zweite, dritte etc. Teilmenge hinzugefügt werden, um weitere erfindungsgemäße, im Mittel höher molekulare, Hydroxy-terminierte Prepolymere aufzubauen. Alternativ kann das mindestens eine Hydroxy-terminierte Prepolymer beispielsweise aus einer ersten Teilmenge der aliphatischen Diole II) und einer ersten Teilmenge der aliphatischen Diisocyanate I) gebildet werden. In einer oder mehreren darauffolgenden Verfahrensstufen können dann weitere Teilmengen der aliphatischen Diole II) und der aliphatischen Diisocyanate I) zugeführt werden, um weitere im Mittel höher molekulare Hydroxy-terminierte Prepolymere aufzubauen.

Die Umsetzung kann mit oder ohne Katalysator durchgeführt werden, allerdings ist eine katalysierte Umsetzung bevorzugt. Als Katalysatoren eigenen sich die oben aufgeführten Katalysatoren. Die Umsetzung kann Lösungsmittelfrei oder in Lösung erfolgen. In Lösung bedeutet, dass zumindest einer der Reaktionspartner in einem Lösungsmittel gelöst ist, bevor er zu dem anderen Reaktionspartner gegeben wird. Vorzugsweise wird die Umsetzung Lösungsmittelfrei durchgeführt. Dabei ist das Verfahren im Sinne der vorliegenden Erfindung noch als lösungsmittelfrei anzusehen,

wenn der Gehalt des Lösungsmittels bis 1 Gew.-%, vorzugsweise bis 0,1 Gew.-%, noch bevorzugter bis 0,01 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung beträgt.

Die Temperaturen zur Bildung des mindestens einen Prepolymers, vorzugsweise Hydroxy-terminierten Prepolymers, durch das erfindungsgemäße Verfahren können in Abhängigkeit von den eingesetzten Verbindungen ausgewählt werden. Bevorzugt ist hierbei jedoch, wenn die Umsetzung bei Temperaturen von ≥ 40 °C bis ≤ 260 °C, vorzugsweise von ≥ 60 °C bis ≤ 250 °C, bevorzugter von ≥ 100 °C bis ≤ 240 °C, besonders bevorzugt von ≥ 120 °C bis ≤ 220 °C durchgeführt wird. Dabei wird toleriert, dass das Produkt bei der Umsetzung kurzfristige (< 60 Sekunden) Abweichungen der Reaktionstemperatur von den oben genannten Bereichen erfährt.

Das so erzeugte mindestens eine Prepolymer, vorzugsweise Hydroxy-terminierte Prepolymer, kann beispielsweise in mindestens einer weiteren Verfahrensstufe mit mindestens einem Kettenverlängerer zum thermoplastischen Polyurethanpolymer umgesetzt werden. Dabei können entweder die Gesamtmengen der beiden Komponenten, d.h. des erzeugten mindestens einen Prepolymers, vorzugsweise Hydroxy-terminierten Prepolymers, und des mindestens einen Kettenverlängerers, miteinander in einer Verfahrensstufe umgesetzt werden oder es wird eine Teilmenge der einen Komponenten mit der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der anderen Komponente in mehreren Verfahrensstufen umgesetzt. Als Kettenverlängerer können alle oben genannten Polyisocyanate eingesetzt werden. Vorzugsweise werden ein oder mehrere aliphatische Diisocyanate mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol als Kettenverlängerer eingesetzt.

Soll das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer beispielsweise aromatische Gruppen aufweisen, so können diese beispielsweise durch die Verwendung von aromatischen Diisocyanaten als Kettenverlängerer eingeführt werden. Auch ist es beispielsweise möglich, aromatische Prepolymere zu erzeugen und diese mit den aliphatischen Prepolymeren zu mischen um erfindungsgemäße Polyurethanpolymere mit aromatischen Gruppen aufzubauen.

Die Umsetzung der Komponenten I), II), gegebenenfalls III) und gegebenenfalls IV) kann mit oder ohne Katalysator durchgeführt werden, allerdings ist eine katalysierte Umsetzung weniger bevorzugt. Als Katalysatoren eigenen sich die oben aufgeführten Katalysatoren. Die Umsetzung kann Lösungsmittelfrei oder in Lösung erfolgen. In Lösung bedeutet, dass zumindest einer der Reaktionspartner in einem Lösungsmittel gelöst ist, bevor er zu dem anderen Reaktionspartner gegeben wird. Vorzugsweise wird die Umsetzung Lösungsmittelfrei durchgeführt. Dabei ist das Verfahren im Sinne der vorliegenden Erfindung noch als lösungsmittelfrei anzusehen, wenn der Gehalt des Lösungsmittels bis 1 Gew.-%, vorzugsweise bis 0,1 Gew.-%, noch bevorzugter bis 0,01 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung beträgt.

Die Temperaturen zur Bildung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanpolymers durch Umsetzung des mindestens einen Prepolymers, vorzugsweise Hydroxy-terminierten Prepolymers, mit dem mindestens einen Kettenverlängerer im erfindungsgemäßen Verfahren können in Abhängigkeit von den eingesetzten Verbindungen ausgewählt werden. Bevorzugt ist hierbei jedoch, wenn die Umsetzung bei Temperaturen von ≥ 60 °C bis ≤ 260 °C, vorzugsweise von ≥ 80 °C bis ≤ 250 °C, besonders bevorzugt von ≥ 100 °C bis ≤ 245 °C und ganz besonders bevorzugt von ≥ 120 °C bis ≤ 240 °C durchgeführt wird. Dabei wird toleriert, dass das Produkt bei der Umsetzung kurzfristige (< 60 Sekunden) Abweichungen der Reaktionstemperatur von den oben genannten Bereichen erfährt.

Neigt das mindestens eine Prepolymer, vorzugsweise Hydroxy-terminierte Prepolymer, bzw. das thermoplastische Polyurethanpolymer zur Kristallisation und besitzt es einen Schmelzpunkt, so wird die Reaktion bevorzugt in einem Temperaturbereich von 30 K unterhalb bis 150 K oberhalb des Schmelzpunktes, bevorzugt von 15 K unterhalb bis 100 K oberhalb, besonders bevorzugt von 10 K unterhalb bis 70 K oberhalb des Schmelzpunktes des mindestens einen Prepolymers, vorzugsweise Hydroxy-terminierten Prepolymers, bzw. des thermoplastischen Polyurethans durchgeführt.

Die Verfahrensstufen zur Erzeugung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanpolymers kann in einem einzelnen Apparat oder in einer Vielzahl von Apparaten durchgeführt werden. Beispielsweise kann die Erzeugung des Prepolymers, vorzugsweise Hydroxy-terminierten Prepolymers, zunächst in einem ersten Apparat (z.B. Loop-Reaktor oder kühlbarer Mischer) durchgeführt werden und dann das Reaktionsgemisch in einen weiteren Apparat (z.B. Extruder oder andere Hochviskosreaktoren) überführt werden, um das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer zu erzeugen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden das mindestens eine aliphatische Diol II) und das mindestens eine aliphatische Diisocyanat I) in mindestens einem Statikmischer, Dynamikmischer oder Mischer-Wärmeübertrager zum mindestens einen Hydroxy-terminierten Prepolymer umgesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden das mindestens eine aliphatische Diol II) und das mindestens eine aliphatische Diisocyanat I) in einem Loop-Reaktor (auch Schleifenreaktor genannt) zum mindestens einen Hydroxy-terminierten Prepolymer umgesetzt.

Zur Umsetzung des mindestens einen Prepolymers, vorzugsweise Hydroxy-terminierten Prepolymers, mit dem mindestens einen Kettenverlängerer zum thermoplastischen Polyurethanpolymer ist es erforderlich, das erfindungsgemäße Verfahren auf den exponentiellen Viskositätsanstieg in dieser Phase abzustimmen. Dies wird erreicht indem bevorzugt Apparate eingesetzt werden, in denen das Reaktionsprodukt mit mechanischer Energie aktiv bewegt wird. Besonders bevorzugt werden Apparate eingesetzt, bei denen sich die Werkstoffoberflächen gegenseitig – bis auf Spiele – abreinigen. Solche Apparate sind beispielsweise gleichlaufende

Mehrwellenextruder wie Doppel- oder Vierwellenextruder oder Ringextruder, gegenläufige Mehrwellenextruder, Ko-Kneter oder Planetwalzenextruder und Rotor-Stator Systeme. Weitere geeignete Apparate sind ein- oder zweiwellige großvolumige Kneter. Die zweiwelligen großvolumigen Kneter können gleich- oder gegenläufige sein. Beispiele für großvolumige Kneter sind beispielsweise CRP (Fa. List Technology AG), Reacom (Buss-SMS-Canzler GmbH), Reasil (Buss-SMS-Canzler GmbH), KRC kneader (Kurimoto, Ltd). In einer bevorzugten Ausführungsform wird mindestens ein solcher Apparat mit mindestens einem Statikmischer, Dynamikmischer, Loop-Reaktor oder Mischer-Wärmeübertrager kombiniert, wobei in dem Statikmischer, Dynamikmischer, Loop-Reaktor oder Mischer-Wärmeübertrager aus dem mindestens einen aliphatisch Diol II) und dem mindestens einen aliphatischen Diisocyanat I) das mindestens eine Prepolymer, vorzugsweise Hydroxy-terminierten Prepolymer, erzeugt wird. Neigt eine der Komponenten der Reaktionsmischung zur Kristallisation, so wird die Temperatur der Mischung durch geeignete Maßnahmen in einem Temperaturbereich von 30 K unterhalb bis 150 K oberhalb des Schmelzpunktes, bevorzugt von 15 K unterhalb bis 100 K oberhalb, besonders bevorzugt von 10 K unterhalb bis 70 K oberhalb des Schmelzpunktes der bei der höchsten Temperatur schmelzenden Komponente beziehungsweise des bei der höchsten Temperatur schmelzenden Reaktionsproduktes der Komponenten gehalten. Dabei ist die Verweilzeit im Statikmischer, Dynamikmischer, Loop-Reaktor oder Mischer-Wärmeübertrager bevorzugt so kurz, dass der Viskositätsanstieg (bedingt durch die Polyadditions-Reaktion der reaktiven Komponenten miteinander) nicht zu einer Verstopfung des Statikmischers, Dynamikmischers, Loop-Reaktors oder Mischer-Wärmeübertragers führt oder ein Druckaufbau auf < 50 bar, bevorzugt < 30 bar, besonders bevorzugt < 20 bar und ganz besonders bevorzugt < 10 bar begrenzt wird, und das entstehende Gemisch einem Apparat zugeführt wird, der der obigen Liste entspricht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform findet die Umsetzung des mindestens einen Prepolymers, vorzugsweise Hydroxy-terminierten Prepolymers, mit dem mindestens einen Kettenverlängerer in einem Extruder statt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform findet die Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanpolymers in einer Kombination eines Loop-Reaktors mit einem Extruder statt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform findet die Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanpolymers in einer Kombination eines Statikmischers, Dynamikmischers, Loop-Reaktors oder Mischer-Wärmeübertragers mit einem beheizten Transportband statt.

Im Anschluss an die Umsetzung zum thermoplastischen Polyurethanpolymer wird dieses in eine Handelsform gebracht, typischerweise Granulat. Nach der Umsetzung in der finalen Verfahrensstufe

liegt das thermoplastische Polyurethanpolymer im schmelzeflüssigen Zustand vor, wird im Schmelzezustand zerkleinert und durch Abkühlung zum Erstarren gebracht oder zuerst durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und anschließend zerkleinert. Dies kann beispielsweise mit den dem Fachmann bekannten Methoden der Stranggranulierung, der Unterwasser-Stranggranulierung, der Wasserringgranulierung und der Unterwassergranulierung geschehen. Die Abkühlung erfolgt bevorzugt mit Wasser; auch eine Abkühlung mit Luft oder anderen Medien ist möglich.

Nach Umsetzung auf einem Bandreaktor kann das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer auch abgekühlt, gebrochen und gemahlen werden.

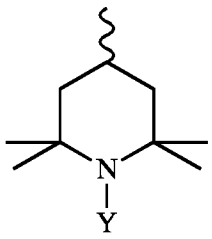
Das so erhaltene erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer kann erfindungsgemäß in einem Feststoffmischprozess gemischt und in einem weiteren Extruder aufgeschmolzen und wieder granuliert werden. Dies ist vor allem dann bevorzugt, wenn erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanpolymer nach dem Bandreaktor gekühlt und gemahlen wird, weil dieser Vorgang auch die Produktform homogenisiert.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, d.h. als Batch-Verfahren oder Semi-Batch-Verfahren durchgeführt werden.

Als Kettenverlängerer können abhängig vom gebildeten Prepolymer organische Diole, Diamine und Polyisocyanate eingesetzt werden. Im Fall von NCO-terminierten Prepolymeren eignen sich beispielsweise organische Diole und Diamine mit jeweils einem Molekulargewicht von 60 g/mol bis 120 g/mol. Bevorzugt sind als Kettenverlängerer aliphatische Diole mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol, wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Ethandiamin und 1,3-Propandiamin. Zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethanpolymers wird bevorzugt 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer eingesetzt. Im Fall von Hydroxy-terminierten Prepolymeren eigenen sich beispielsweise Polyisocyanate mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol, vorzugsweise aliphatischen Diisocyanate mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol wie beispielsweise 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan und 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan. In einer bevorzugten Ausführungsform des zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethanpolymers wird 1,6-Diisocyanatohexan und / oder 1,5-Diisocyanatopentan als Kettenverlängerer eingesetzt.

Komponente B

Die Zusammensetzung enthält als Komponente B mindestens einen sterisch gehindertes aminisches Lichtstabilisator (auch als HALS für Hindered Amine Light Stabilizer bezeichnet). Die sterisch gehinderten aminischen Lichtstabilisatoren sind Substanzen enthaltend eine oder mehrere Struktureinheiten gemäß der Formel (1),



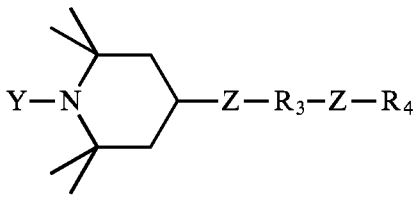
(1)

wobei

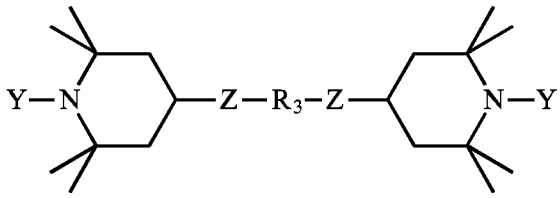
Y für H, R_2 oder OR_2 steht und

R_2 für verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_{13}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_6-C_{12}-Aryl oder -CO-C_1-C_{18}-Alkyl steht

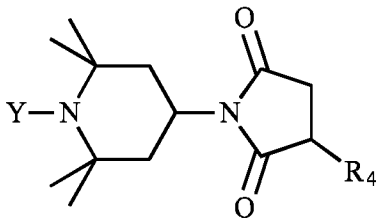
Bevorzugt weist die Komponente B einer der folgenden Strukturen auf (2) bis (4) auf



(2)



(3)

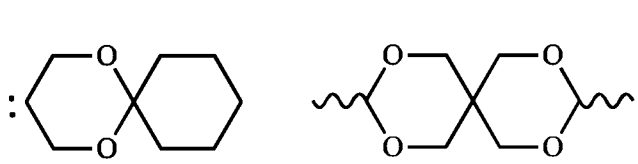


(4)

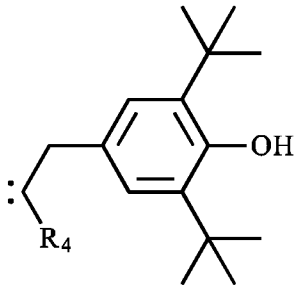
wobei

Z = eine divalente funktionelle Gruppe wie C(O)O, NH oder NHCO ist,

R_3 = ein divalenter organischer Rest wie $(CH_2)_k$ mit k = 0 bis 12, C=CH-Ph-OCH_3,

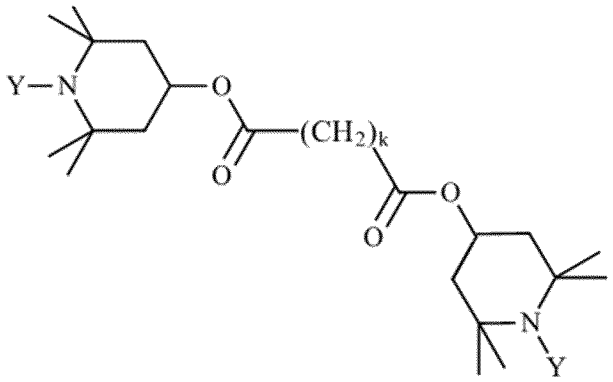


oder



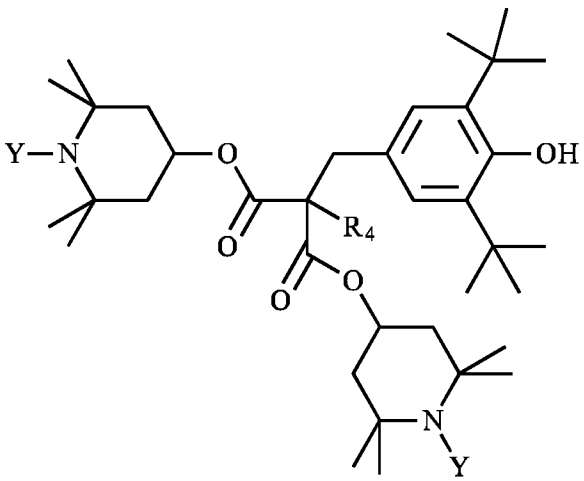
ist und R_4 für H oder C_1-C_{20}-Alkyl steht.

Bevorzugt werden sterisch gehinderte aminische Lichtstabilisatoren gemäß den Formeln (5), (6) und (7) eingesetzt



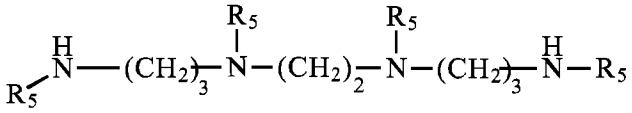
(5)

wobei Y und k die oben genannte Bedeutung haben,



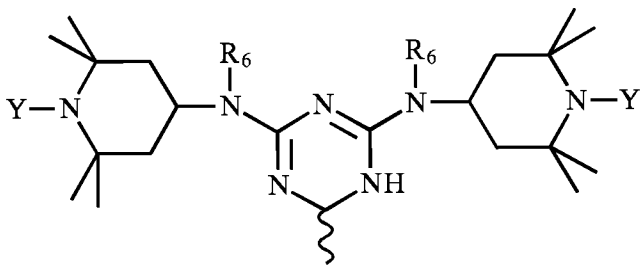
(6)

wobei Y und R_4 die oben genannte Bedeutung haben,



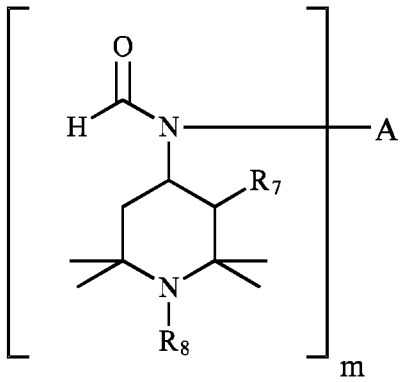
(7)

wobei R_5 für folgenden Rest steht



in dem Y die oben genannte Bedeutung hat und R_6 für Wasserstoff oder C_1-C_8-Alkyl steht.

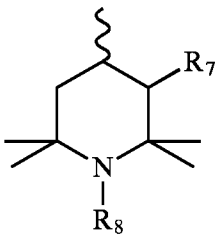
Ebenso kann die Komponente B folgende Struktur (8) aufweisen



(8)

wobei R_7 für Wasserstoff oder C_1-C_4 Alkyl steht, R_8 für Wasserstoff oder einen Methylrest steht und m= 1 oder 2 ist mit der Maßgabe, dass für m gleich 1:

A Wasserstoff, C_1-C_{22}-Alkyl, C_2-C_{22}-Alkenyl, C_3-C_{12}-Cycloalkyl oder Bicycloalkyl, durch Cyan, Hydroxy oder C_1-C_4-Alkoxycarbonat substituiertes C_1-C_{22}-Alkyl, durch Ethersauerstoff, Stickstoff oder Schwefel unterbrochenes oder gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C_4-C_{22}-Alkyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, Fluor, Chlor, C_1-C_4-Alkoxy oder Di(C_1-C_4-alkyl)amino substituiertes C_7-C_{22}-Phenyl oder Diphenylalkyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonaly substituiertes Phenyl, oder einen herterocyclischen Rest enthaltenes C_1-C_{22}-Alkyl oder ein Rest gemäß Struktur (8a) ist



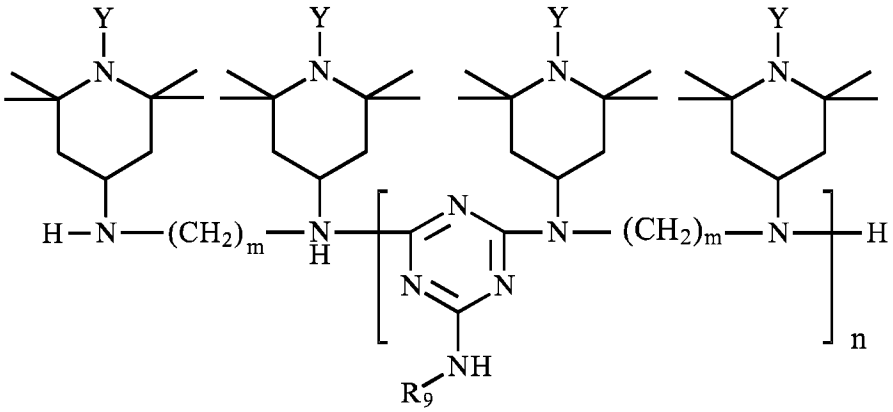
(8a)

in dem R_7 und R_8 die oben angegebenen Bedeutungen haben

und für m gleich 2:

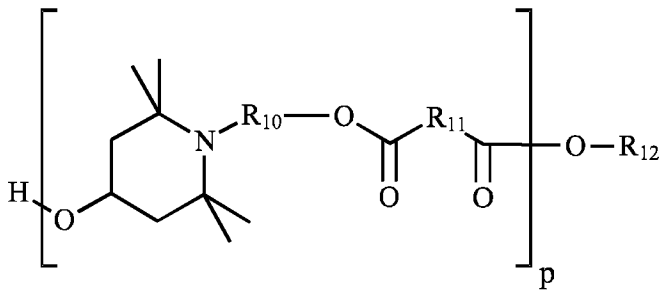
A für C_1-C_{22}- Alkylen, C_5-C_{22}-Cycloalkylen, C_8-C_{14}-Phenlyalkylen, Phenylen oder durch Ethersauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder fünf- oder sechsgliedrige Heterocyclen unterbrochenes C_4-C_{30} Alkylen steht.

Ebenso ist es möglich, dass als sterisch gehinderter aminischer Lichtstabilisator eine höhermolekulare Verbindung beispielsweise gemäß den Strukturen (9) und (10) eingesetzt wird. Das kann den Vorteil haben, dass eine zu große Migration an die Bauteiloberfläche verhindert wird.



(9)

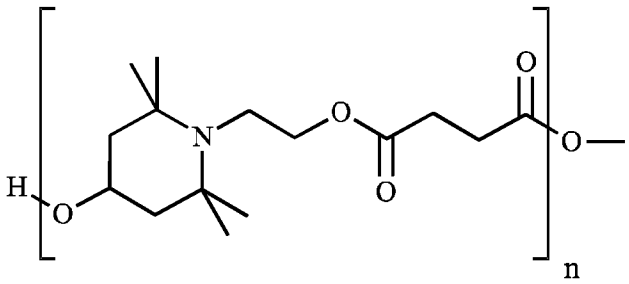
wobei m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 steht und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 20 steht, Y die bei Struktur (1) angegebene Bedeutung hat und R_9 für C_1-C_{20} Alkyl steht



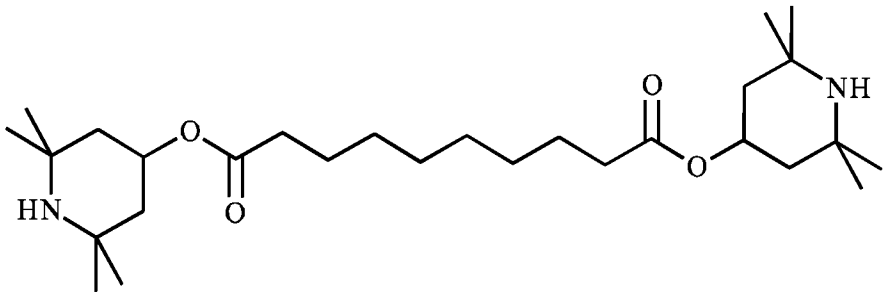
(10)

wobei R_9 und R_{10} jeweils unabhängig voneinander C_1-C_8 Alkylen bedeuten, R_{11} eine C_1-C_8 Alkylgruppe bedeutet und p für eine ganze Zahl zwischen 3 und 20 steht.

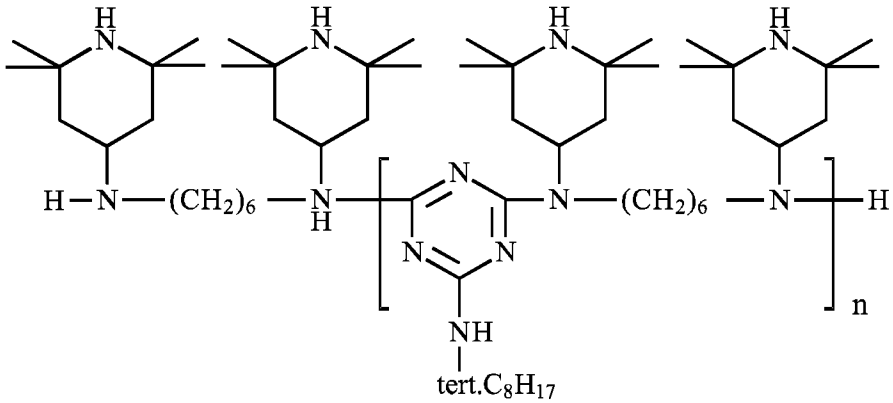
Besonders bevorzugt ist die Komponente B ausgewählt aus einem Lichtstabilisator gemäß einer der Strukturen (11), (12), (13) und (14)). Am meisten bevorzugt ist die Verbindung gemäß Struktur (11), wobei bei Struktur (11) n für eine ganze Zahl von 10 bis 15 steht



(11)

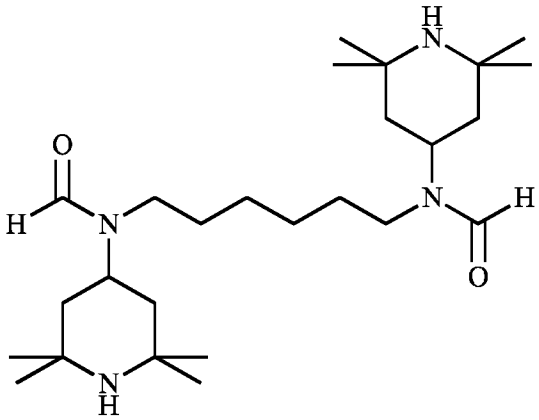


(12)



(13)

wobei bei Struktur (13) n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 steht.



(14)

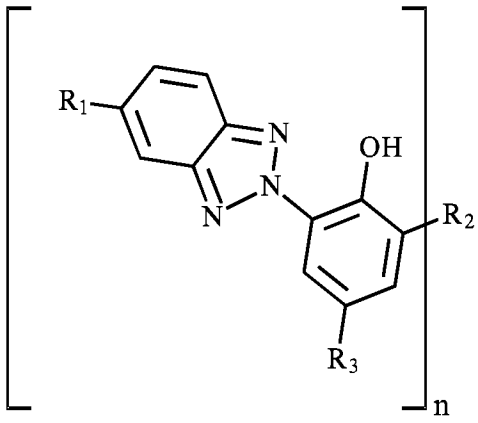
Die Verbindung gemäß Struktur (11) ist als CAS 65447-77-0 klassifiziert und kommerziell als Tinuvin™ 622 (BASF, Deutschland) erhältlich.
Die Verbindung gemäß Struktur (12) ist als CAS 52829-07-9 klassifiziert und kommerziell als Tinuvin™ 770 (BASF, Deutschland) erhältlich.
Die Verbindung gemäß Struktur (13) ist als CAS 71878-19-8 klassifiziert und kommerziell als Chimassorb™ 944 (BASF, Deutschland) erhältlich.
Die Verbindung gemäß Struktur (14) ist als CAS 124172-53-8 klassifiziert und kommerziell als Uvinul™ 4050 (BASF, Deutschland) erhältlich.

Am meisten bevorzugt wird die Verbindung gemäß Struktur (11) eingesetzt.

Komponente C

Die Zusammenensetzung kann als Komponente C mindestens einen weiteren, von Komponente B verschiedenen UV Absorber enthalten.
Als Komponente C kommen bevorzugt UV-Stabilisatoren ausgewählt aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe bestehend aus den Substanzklassen der Benzotriazol-Derivate, Triazin-Derivate, Hydroxybenzophenon-Derivate, Cyanoacrlyat-Derivate und vom Oxalinid Typ zum Einsatz.

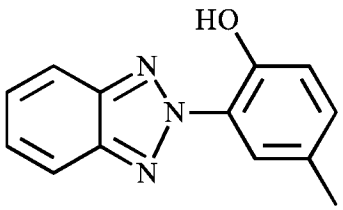
Bevorzugte Benzotriazol-Derivate haben die allgemeine Struktur (15)



(15)

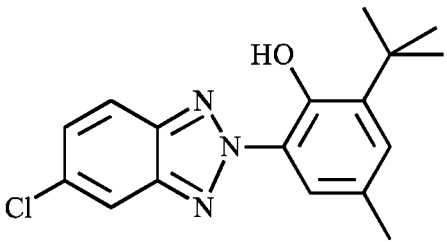
in der R_1 für Halogen, bevorzugt Chlor, oder Wasserstoff steht
R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl bedeuten können
n für 1 oder 2 steht

Erfindungsgemäß geeignete Benzotriazol-Derivate werden beispielsweise von der BASF AG (Deutschland) unter den Handelsnamen Tinuvin™ 360, Tinuvin™ P, Tinuvin™ 234, Tinuvin™ 312, Tinuvin™ 326, Tinuvin™ 328, Tinuvin™ 329, Tinuvin™ 350 und Tinuvin™ 571 angeboten.
Besonders geeignete Benzotriazol-Derivate sind die Verbindungen gemäß den Strukturen (16), (17) und (18):



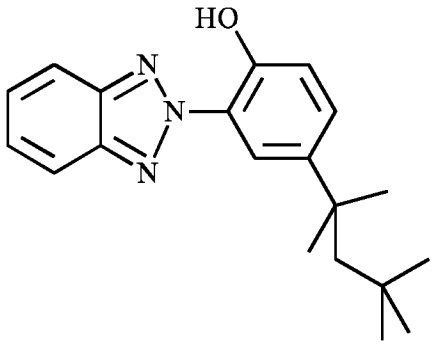
(16)

Struktur (16) ist als CAS 2440-22-4 klassifiziert und als Tinuvin™ P (BASF, Deutschland) kommerziell erhältlich.



(17)

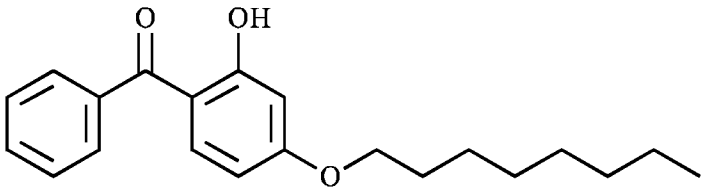
Struktur (17) ist als CAS 3896-11-5 klassifiziert und als Tinuvin™ 326 (BASF, Deutschland) kommerziell erhältlich.



(18)

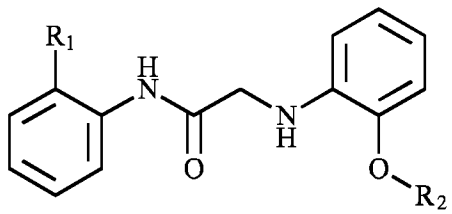
Struktur (18) ist als CAS 3147-75-9 klassifiziert und als Tinuvin™ 329 (BASF, Deutschland) kommerziell erhältlich.

Aus der Gruppe der Hydroxybbenzophenon-Derivate ist beispielsweise die Verbindung gemäß Struktur (19) geeignet und als Songsorb™ 8100 (CAS 1843-05-06, Songwon, Korea.) kommerziell verfügbar. Weitere kommerziell verfügbare Additive dieser Klasse sind ADK Stab LA-12 (CAS 4221-80-1, Adeka, Japan), ADK Stab LA-51 (CAS 57472-50-1, Adeka, Japan), Lowilite® 20 (CAS 131-57-7, Si Group, USA) sowie Lowilite® 24 (CAS 131-56-6, Si Group USA).



(19)

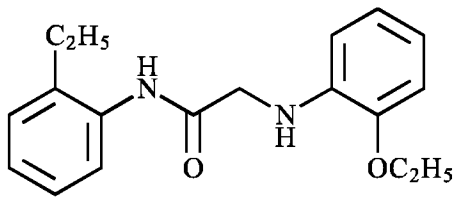
Erfindungsgemäß geeignete UV Absorber vom Oxalinid Typ haben die allgemeine Struktur (20)



(20)

wobei R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl oder Aralkyl, bevorzugt Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten können.

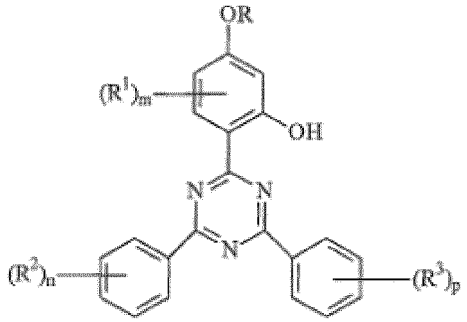
Ein kommerziell verfügbarer UV Absorber vom Oxalinid Typ ist beispielsweise die Verbindung gemäß Struktur (21) (CAS 23949-66-8, Tinuvin™ 312, BASF Deutschland).



(21)

Erfindungsgemäß geeignete Triazin-Derivate werden beispielsweise von der BASF AG (Deutschland) unter den Handelsnamen Tinuvin™ 1577 und Tinuvin™ 1600, Cyasorb® 1164 von Solvay (Brüssel, Belgien) sowie von der Adeka Palmarole SAS (Mulhouse, Frankreich) unter dem Handelsnamen ADK Stab™ LA46 angeboten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein 2-(4,6-Diaryl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(alkoxy)phenol der allgemeinen Formel (22)



(22)

als UV-Stabilisator eingesetzt, in der

R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C8-Alkyl oder C1- bis C8-Aryl,

n und p unabhängig voneinander jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 5, bevorzugt für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 oder 1,

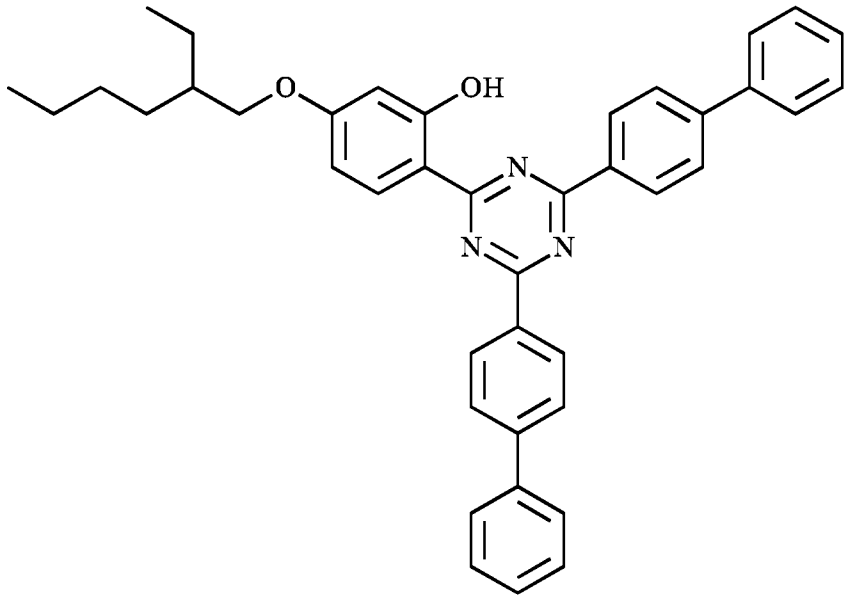
m für eine ganze Zahl von 0 bis 4, bevorzugt für 0 oder 1, besonders bevorzugt für 0 und

R für einen beliebigen organischen Rest aus Kohlenstoff, Wasserstoff und optional Sauerstoff, bevorzugt für C1- bis C10-Alkyl

stehen,

wobei R^2 und R^3 bevorzugt für Methyl oder Phenyl, besonders bevorzugt für Phenyl steht.

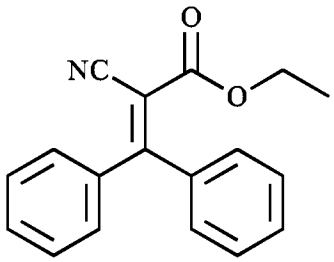
Als besonders bevorzugtes Triazin-Derivat wird die Verbindung gemäß Struktur (23) eingesetzt



(23)

Diese ist unter dem Handelsnamen Tinuvin™ 1600 (BASF, Deutschland) kommerziell verfügbar.

Aus der Gruppe der Cyanoacrylat-Derivate ist beispielsweise die Verbindung gemäß Struktur (24) geeignet und als Uvinol™ 3035 (CAS 5232-99-5, BASF, Deutschland) kommerziell verfügbar.



(24)

Am meisten bevorzugt werden als Komponente C die Verbindungen gemäß Struktur (21) und Struktur (23) eingesetzt. Der besondere Vorteil der Verbindung gemäß Struktur (21) liegt in dem besonders geringem Einfluss auf die Eigenfarbe der Zusammensetzung. Damit ist diese Verbindung besonders geeignet in Fällen, in denen die Zusammensetzung keine Farbmittel enthält oder hell eingefärbt ist.

Der Einsatz der Verbindung gemäß Struktur (23) führt zu einem besonders guten Schutz vor Vergilbung oder unerwünschten Oberflächenveränderungen bei Bewitterung, das heißt ein Formkörper aus der Zusammensetzung kann einer Bewitterung über einen sehr langen Zeitraum ausgesetzt werden, bevor die Oberfläche in inakzeptabler Weise geschädigt ist.

Komponente D

Neben den Komponenten A, B und optional C kann die Zusammensetzung als Komponente D weitere von Komponente B und C verschiedene Polymeradditive, Füll- und Verstärkungsstoffe oder weitere polymere Komponenten enthalten.

Bei dem Additiv kann es sich beispielsweise um im Bereich der Thermoplasttechnologie gängige Additive handeln. Selbstverständlich kann es ebenfalls von Vorteil sein, mehrere Additive mehrerer Typen zu verwenden.

Als weitere polymere Komponenten geeignet sind bekannte Thermoplasten oder Mischungen solcher Thermoplaste.

Aus den Komponenten A, B und optional C sowie optional D werden die erfindungsgemäßen thermoplastische Formmassen hergestellt. Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können beispielsweise hergestellt werden, indem man die jeweiligen Bestandteile der Zusammensetzungen in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von bevorzugt 185 °C bis 320 °C, besonders bevorzugt bei 190 °C bis 280 °C in üblichen Aggregaten wie beispielsweise Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzecompoundiert und schmelzeextrudiert. Dieser Prozess wird im Rahmen dieser Anmeldung allgemein als Compoundieren bezeichnet.

Unter Formmasse wird also das Produkt verstanden, das erhalten wird, wenn die Komponenten A, B und optional C sowie optional D schmelzecompoundiert oder schmelzeextrudiert werden.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile der Zusammensetzungen kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur. Das bedeutet, dass beispielsweise manche der Bestandteile über den Haupteinzug eines Extruders dosiert und die restlichen Bestandteile über einen Seitenextruder später im Compoundierverfahren zugeführt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern, Folien und / oder Fasern jeder Art verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Formkörper, eine Folie und / oder eine Faser, wobei der Formkörper, die Folie oder die Faser mindestens eine erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse umfasst. Diese können beispielsweise durch Spritzguss, Extrusion, insbesondere Rohrextrusion, Blasformverfahren und / oder Schmelzspinnen hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

Es ist auch möglich, die Komponenten A, B, und optional C sowie optional D direkt in eine Spritzgussmaschine oder in ein Extrusionsaggregat zu dosieren und zu Formkörper zu verarbeiten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmasse zur Herstellung eines spritzgegossenen Formkörpers, eines extrudierten Formkörpers, einer Folie, einer Faser oder eines 3D gedruckten Formkörpers

Insbesondere sind die folgenden Ausführungsformen bevorzugt:

1. Thermoplastische Formmasse enthaltend

A) mindestens ein thermoplastisches Polyurethanpolymer erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten:

I) einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und

II) einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol,

wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Diisocyanate I) und die einen oder mehreren aliphatischen Diole II) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard

B) mindestens einen sterisch gehinderten aminischen Lichtstabilisator.

2. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B mindestens eine Verbindung eingesetzt wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Strukturen (11), (12), (13) und (14), wobei bei Struktur (11) n so gewählt ist, dass es sich hierbei um eine ganze Zahl von 10 bis 15 handelt.

3. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B die Verbindung gemäß Struktur (11) eingesetzt wird.

4. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 0,005 bis 1,5 Gew.-% der Komponente B.

5. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, optional weiterhin enthaltend als Komponente C einen weiteren, von Komponente B verschiedenen UV-Absorber.

6. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, weiterhin optional enthaltend als Komponente D weitere von den Komponenten B und C verschiedene Polymeradditive, Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder weitere polymere Komponenten.

7. Formmasse gemäß Ausführungsform 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzotriazol-Derivaten, Triazin-Derivaten, Hydroxybenzophenon-Derivaten, Cyanoacrlyat-Derivaten und vom Oxalinid Typ.

8. Formmasse gemäß Ausführungsform 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C ein Triazin Derivat ist.

9. Formmasse gemäß Ausführungsform 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C vom Oxalinid Typ gemäß Struktur (20) ist.

10. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen enthaltend 0,005 bis 1,5 Gew.-% der Komponente B.

11. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen enthaltend 0,01 bis 0,8 Gew.-% der Komponente B.

12. Formmasse gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 10 enthaltend 38,5 bis 99,985 Gew.-% der Komponente A, 0,005 bis 1,5 Gew.-% der Komponente B und 0 bis 1,5 Gew.-% der Komponente C und 0 bis 60 Gew.-% der Komponente D.

13. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen enthaltend , weiter bevorzugt 79,5 bis 99,89 Gew.-% der Komponente A, 0,01 bis 0,8 Gew.-% der Komponente B und 0,1 bis 0,8 Gew.-% der Komponente C und 0,1 bis 20 Gew.-% der Komponente D.

14. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ der Komponente A in einem Bereich von 2,5 bis 5,5 liegt.

15. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ der Komponente A in einem Bereich von 2,5 bis 5 liegt.

15. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass der $\overline{M}_z$-Wert der Komponente A in einem Bereich von 80000 g/mol bis 900000 g/mol liegt, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

17. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass der $\overline{M}_z$-Wert der Komponente A in einem Bereich von 85000 g/mol bis 760000 g/mol liegt, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

18. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A zu mindestens 96 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse des Polyurethanpolymers, besteht.

19. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A zu mindestens 99,9 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse des Polyurethanpolymers, besteht.

20. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren aliphatischen Diisocyanate I) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus, vorzugsweise 1,5-Diisocyanatopentan und / oder 1,6-Diisocyanatohexan.

21. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren aliphatischen Diisocyanate I) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,5-Diisocyanatopentan und / oder 1,6-Diisocyanatohexan.

22. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren aliphatischen Diisocyanat I) 1,6-Diisocyanatohexan ist.

23. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren aliphatischen Diole II) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus, vorzugsweise 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus, besonders bevorzugt 1,4-Butandiol.

24. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren aliphatischen Diole II) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus, besonders bevorzugt 1,4-Butandiol.

25. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren aliphatischen Diol II) 1,4-Butandiol ist.

26. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A einen Urethangruppengehalt von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 40 Gew.-% bis 52 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Polyurethanpolymers, aufweist.

27. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A einen Urethangruppengehalt 40 Gew.-% bis 52 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Polyurethanpolymers, aufweist.

28. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A ein mittels Elementaranalyse bestimmtes Gewichtsprozent-Verhältnis von O zu N von $\geq$ 1,5:1 bis $\leq$ 2,6:1 und ein mittels Elementaranalyse bestimmtes Gewichtsverhältnis N zu C von $\geq$ 1:10 bis $\leq$ 1:3 aufweist.

29. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A ein semikristallines thermoplastisches Polyurethanpolymer ist.

30. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A einen Glasübergangspunkt von < 50 °C, vorzugsweise im Bereich zwischen $\geq$ 0° C und < 50 °C aufweist, bestimmt mit Differential Scanning Calorimetry gemäß DIN EN 61006 (November 2004).

31. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A einen Schmelzpunkt von > 140 °C, vorzugsweise im Bereich zwischen 150°C und 200°C, aufweist bestimmt mit Differential Scanning Calorimetry gemäß DIN EN 61006 (November 2004).

32. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Glasübergangspunkt, bestimmt mit Differential Scanning Calorimetry gemäß DIN EN 61006 (November 2004), und dem Schmelzpunkt, bestimmt mit Differential Scanning Calorimetry gemäß DIN EN 61006 (November 2004), der Komponente A mindestens 100° C liegen.

33. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Erzeugung der Komponente A eingesetzten Aufbaukomponenten zu 95 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II) und zu 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aus einem oder mehreren Polyisocyanaten III) und / oder einer oder mehreren NCO-reaktive Verbindungen IV) bestehen, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten.

34. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A erhalten wird oder erhältlich ist durch die Umsetzung von einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol und mit mindestens einem Kettenverlängerer, wobei in einem ersten Schritt zumindest ein oder mehrere aliphatische Diisocyanate A) mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol mit ein oder mehreren aliphatischen Diolen B) mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol zu mindestens einem Prepolymer umgesetzt werden, vorzugsweise zu mindestens einem Hydroxy-terminierten Prepolymer, und das im ersten Schritt erhaltende mindestens eine Prepolymer in einem zweiten Schritt mit mindestens einem Kettenverlängerer zum thermoplastischen Polyurethanpolymer umgesetzt wird, wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten A) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen B), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Diisocyanate A) und die einen oder mehreren aliphatischen Diole B) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

35. Formmasse nach Ausführungsform 34, wobei die Umsetzung in einem Schleifenreaktor (Loop-Reactor) erfolgt.

36. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A erhalten wird oder erhältlich ist durch die Umsetzung von einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten A), mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und einem oder mehreren aliphatischen Diolen B), mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Katalysators und/ oder Hilfs- und Zusatzstoffen, wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten A), und einem oder mehreren aliphatischen Diolen B), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Polyisocyanate und die einen oder mehreren aliphatischen Polyole in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden in einem Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

Mischen eines Diisocyanatstroms (A) und eines Diolstroms (B) in einer ersten Mischungseinrichtung (7), so dass ein Mischungsstrom (C) erhalten wird, wobei die Massenströme des Diisocyanatstroms (A) und des Diolstroms (B) so eingestellt werden, dass der Isocyanat-Index im Mischungsstrom (C) von 55 bis 85 beträgt,

Einleiten des Mischungsstroms (C) in einen Kreislaufstrom (D), der in einem Kreislauf geführt wird, wobei die Monomere des Diisocyanatstroms (A) und des Diolstroms (B) im Kreislaufstrom (D) zu OH-funktionellen Prepolymeren weiterreagieren,

Abteilen eines Teilstroms vom Kreislaufstrom (D) als Prepolymerstrom (E) und Einleiten desselben in einen Extruder (18),

Einleiten eines Isocyanatzuführungsstroms (F) in den Extruder (18) in Extruderarbeitsrichtung stromabwärts der Einleitung des Prepolymerstroms (E), wobei die Einleitung in der Weise erfolgt, dass die im Prepolymerstrom (E) enthaltenen OH-funktionellen Prepolymere und das im Isocyanatzuführungsstrom (F) enthaltene Polyisocyanat in einem Isocyanat-Index von 85 bis 120 zueinander stehen,

Umsetzen des Prepolymerstroms (E) mit dem Isocyanatzuführungsstrom (F) in dem Extruder (18) unter Erhalt des thermoplastischen Polyurethans (G) als Extrudat,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard.

37. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen bestehend zu mindestens 90 Gew.-% aus den Komponenten A, B, C, D und E.

38. Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen bestehend aus den Komponenten A, B, C, D und E.

39. Verwendung einer Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen zur Herstellung von Formkörpern.

40. Formkörper enthaltend eine Formmasse gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen 1 bis 39.

41. Verwendung eines sterisch gehinderten aminischen Lichtstabilisators, optional in Verbindung mit einem weiteren verschiedenen UV Stabilisator, zur Verringerung von Oberflächendefekten und Farbveränderungen nach Bewitterung sowie zur Stabilisierung von mechanischen Eigenschaften von Zusammensetzungen enthaltend ein thermoplastisches Polyurthanpolymer gemäß Komponente A.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden, ohne sie jedoch hierauf zu beschränken.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung dienen die nachfolgend erläuterte Abbildung und die Beispiele, wobei diese lediglich Anschauungsbeispiele für bestimmte Ausführungsformen darstellen, nicht jedoch eine Beschränkung des Umfangs der Erfindung. Es zeigen im Einzelnen:

Abbildung 1: Bevorzugte Ausführungsform eines Aufbaus zur Durchführung einer zweistufigen kontinuierlichen Herstellung eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethans, durch Reaktionsfolge in Schleifenreaktor und Extruder.

Beispiele

Herstellung der Komponente A

Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nichts Anderslautendes vermerkt ist , auf das Gewicht.

Die zur Zeit der Versuchsdurchführung herrschende Umgebungstemperatur von 25 °C wird als RT (Raumtemperatur) bezeichnet.

Verwendete Rohstoffe:

1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI, Reinheit ≥ 99 Gew.-%) wurde von der Covestro AG bezogen.

1,4-Butandiol (BDO, Reinheit ≥ 99 Gew.-%) wurde von der Firma Ashland bezogen.

Hexafluorisopropanol wurde von der Firma flurochem in einer Reinheit von 99,9 Gew.-% bezogen.

Kaliumtrifluoracetat bezogen von der Firma Aldrich, in einer Reinheit von 98 Gew.-%.

Gelpermeationschromatographie:

Die Molmassen der Polymere wurden mit Hilfe einer Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Dazu wurde die zu vermessende Probe in einer Lösung von 3 g Kaliumtrifluoracetat in 400 Kubikzentimeter Hexafluorisopropanol aufgelöst (Probenkonzentration ca. 2 mg/Kubikzentimeter). Die jeweiligen GPCs wurden mit folgenden Komponenten bei einer Flussrate von 1 Kubikzentimeter/Minute gemessen:

Pumpe:	HPLC-Pumpe 515 (Waters GmbH)
Detektor:	Smartline RI-Detektor 2300 (Knauer Wissenschaftliche Geräte)
Säulen:	1 Vorsäule, 1000 Å PSS PFG 7 µm, 300 Å PSS PFG 7 µm, 100 Å PSS PFG 7 µm in der angegebenen Reihenfolge
Entgasung:	Degaser PSS (Polymer Standards Service GmbH)
Injektionsvolumen:	100 Mikroliter
Temperatur:	23 – 25 °C
Molmassen-Standard:	Polymethylmethacrylat-Standard-Kit (PSS Polymer Standards Service GmbH)

$\overline{M}_z$ und $\overline{M}_w$ wurden wie oben angegeben berechnet.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Schmelzpunkte und Glasübergangspunkte wurde mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) mit einem Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Gießen, DE) entsprechend DIN EN 61006

(November 2004) bestimmt. Eine Kalibrierung erfolgte durch die Temperatur des Schmelz-Onsets von Indium und Blei. Es wurden 10 mg Substanz in Normalkapseln eingewogen. Die Messung erfolgte durch drei Aufheizungen von -50 °C bis +200 °C bei einer Heizrate von 20 K/min mit anschließender Abkühlung mit einer Kühlrate von 20 K/min. Die Kühlung erfolgte durch flüssigen Stickstoff. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet. Die angegebenen Werte basieren jeweils auf der Auswertung der 2. Aufheizkurve.

Herstellung der Komponente A (Abbildung 1):

Aus einer 250 – Liter – Vorlage für 1,6-Hexamethylendiisocyanat 1 wurde mit Hilfe einer Zahnringpumpe 2 (Firma HNP, MZR 7255) ein 1,6-Hexamethylendiisocyanat -Strom A zu einem Statikmischer 7 gefördert. Der Durchsatz des 1,6-Hexamethylendiisocyanat -Stroms A wurde mittels eines Massedurchflussmessers 3 (Firma Bronkhorst, Mini Cori-Flow M1X, max. Durchfluss 12 kg/h) gemessen. Aus einer 250 – Liter – Vorlage für 1,4-Butandiol 4 wurde mit Hilfe einer Zahnringpumpe 5 (Firma HNP, MZR 7205) ein 1,4-Butandiol-Strom B zum Statikmischer 7 gefördert. Der Durchsatz des 1,4-Butandiol-Stroms wurde mittels eines Massedurchflussmessers 6 (Firma Bronkhorst, Mini Cori-Flow M1X, max. Durchfluss 8 kg/h) gemessen. Die Temperatur des 1,6-Hexamethylendiisocyanats betrug dabei Raumtemperatur. Die Temperatur des 1,4-Butandiols betrug 40 °C. In dem Statikmischer 7 (Sulzer SMX, Durchmesser 6 mm, Verhältnis von Länge zu Durchmesser L/D = 10) wurden der 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Strom A und der 1,4-Butandiol-Strom B miteinander gemischt. Dies ist der Strom C.

Der gemischte und dispergierte Strom C wird in einem Umlauf mit einem umlaufenden Polymerstrom D in einem Statikmischer 8 (Statikmischer äquivalent zu Sulzer SMX, Innendurchmesser 34 mm, L/D=20) zu einem Strom H gemischt. Die Temperatur des Stromes D betrug 182 °C.

Der gemischte und teilweise schon reagierte Strom H wurde in einen temperierbaren statischen Mischer 9 geführt. Dort lief die Reaktion zum großen Teil ab und die entstehende Reaktionswärme wurde abgeführt. Der temperierbare statische Mischer 9 war ähnlich aufgebaut wie ein Sulzer SMR-Reaktor mit innenliegenden, gekreuzten Rohren. Er hatte ein Innenvolumen von 1,9 Litern, eine Wärmeaustauschfläche von 0,44 Quadratmeter. Er war mit Wärmeträgeröl beheizt/gekühlt. Die Heizmitteltemperatur am Eintritt betrug 180 °C.

Aus dem temperierbaren statischen Mischer 9 trat der Produktstrom als weitgehend ausreagierter Strom E mit einer Temperatur von 183 °C aus. Der Strom E wurde an einer Verzweigung 11 in zwei Teilströme F und G aufgespalten. Der Druck des Teilstrom F wurde an einer Zahnradpumpe 10 erhöht. Der Teilstrom F wurde nach der Pumpe zum oben erwähnten Teilstrom D.

Die Zahnradpumpe 10 (Firma Witte Chem 25,6-3), hatte ein Volumen pro Umdrehung von 25,6 Kubikzentimeter und eine Drehzahl von 50 pro Minute.

Die ganze Umlauf war vollgefüllt, und das Polymer zum großen Teil inkompressibel. Daher war der Massenstrom des Stroms G identisch mit dem des Stroms C. Der Strom G bestand aus Oligomer. Der ganze Umlauf bestand aus doppelwandig ausgeführten Rohrleitungen und Apparaten, die mit Thermoöl beheizt waren. Die Heizmitteltemperatur betrug 182 °C.
Hinter dem Druckhalteventil 12 wurde der Strom G an einem Dreiwegeventil 13 vorbeigeführt. Dort konnte es bei An- und Abfahren oder bei Störungen auf einen Abfallbehälter 14, ein offenes 60-Liter-Metallfass mit Absaugung, gefahren werden. Im regulären Betrieb wurde der Strom G auf einen Extruder 18 geleitet.

Aus der 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Vorlage 1 wurde mit Hilfe einer Mikrozahnringpumpe 15 (MZR 6355 der Firma HNP) ein 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Strom J entnommen. Der Durchsatz des 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Stroms J wurde mittels eines Massedurchflussmessers 16 (Firma Bronkhorst, Mini Cori-Flow, M1X, maximaler Durchfluss 2 kg/h) gemessen. Die Temperatur des 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Stroms J betrug ebenfalls Raumtemperatur. Dieser Strom wurde ebenfalls auf den Extruder 18 geleitet.

Der Extruder 18 war eine ZSK 26 MC der Firma Coperion, der bei Temperaturen von 200 °C und einer Drehzahl von 66 Umdrehungen pro Minute betrieben wurden. Auf diesem Extruder wurde der Strom G über eine Entlüftung 17, die bei ca. 1 mbar Unterdruck gegenüber dem Umgebungsdruck betrieben wurde, von eventuell mit den Stoffströmen A und B eingeschleppten Inertgasen und möglichen flüchtigen Reaktionsprodukten befreit. Stromab von der Zugabe des Oligomerstroms G wurde der 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Strom J zugegeben und die Reaktion zum Polymer durchgeführt. Vor Ende des Extruders wurde der entstehende Polymerstrom über eine Entgasung 19 noch von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Druck in dieser Entgasung betrug 200 mbar unter Umgebungsdruck. Der Polymerstrom K wurde durch zwei Düsen ausgepresst, in einem mit deionisierten Wasser (VE-Wasser) gefüllten Wasserbad 20 abgekühlt und durch einen Granulator 21 zu Granulat zerschnitten.

Tabelle 1 zeigt die Stoffströme, die zur Herstellung der Komponente A verwendet wurden

Beschreibung der verwendeten Extruderkonfiguration:

Wenn in der nachfolgenden Beschreibung von „Elementen“ die Rede ist, so kann es sich um ein oder mehrere Elemente handeln. Dem Fachmann ist klar, dass Extruderelemente bei gleicher Außenkontur die gleiche Aufgabe erfüllen, unabhängig von der Stückelung.

Für A1:

Eine Dosierung mit Entgasung, gefolgt von rückfördernden Elementen mit einer Länge von 12 mm, einer Förderzone von 48 mm mit Elementen einer Steigung von 48 mm, in der das HDI dosiert wurde, gefolgt von einer Knetzone von 144 mm, einer Förderzone von 32 mm mit Elementen der Steigung 16 mm, eine Zone mit 24 mm Länge mit Förderelementen der Steigung 24 mm, einer Knetzone von 24 mm, einer Förderzone von 248 mm mit Elementen von 16 und 24 mm Steigung, eine Zone mit rückfördernden Elementen von 12 mm Länge, eine Zone mit Förderelementen mit einer Länge von 132 mm mit einer Entgasung und einer Zone von 120 mm Länge mit Förderelementen der Steigung 24 mm als Druckaufbauzone vor der Düse.

Für A2 und A3:

Eine Oligomer-Dosierung, gefolgt von einem rückfördernden Elemente der Länge 12 mm und der Steigung 24 mm, gefolgt von einer Entgasungszone der Länge 84 mm mit Elementen der Steigung 48 mm und 24 mm, wobei die Länge der Gehäuseöffnung 50 mm betrug, gefolgt von einem rückfördernden Element der Länge 12 mm, gefolgt von einer Dosierzone mit einem Förderelement, für das HDI der Länge 24 mm mit der Steigung 48 mm, gefolgt von einer Knetzone der Länge 84 mm, eine Zone mit Förderelementen der Steigung 12 mm mit der Länge von 240 mm, einer Zone mit Förderelementen der Steigung 16 mm mit der Länge von 128 mm, eine Zone mit einem rückfördernden Element der Steigung 24 mm mit der Länge 12 mm, eine Zone zur Entgasung mit Förderelementen der Steigung 48 mm mit der Länge 96 mm, an der seitlich die Entgasungsschnecke angebracht war, und eine Zone mit Förderelementen der Steigung 16 mm mit der Länge 96 mm.

Tabelle 1: Stoffströme bei der Herstellung der Komponente A

	A1	**A2**	**A3**
Strom A [kg/h]	2,913	4,591	4,590
Strom B [kg/h]	1,999	3,000	3,000
Strom J [kg/h]	0,783	0,896	0,896

Charakterisierung der hergestellten Komponente A

Es ergaben sich folgende charakteristische Werte für die Molmassenverteilung der eingesetzten Komponenten A1, A2 und A3:

A1:

$\overline{M}_z$ = 283600 /mol

$\overline{M}_w$ = 76100 g/mol, damit $\overline{M}_z$ / $\overline{M}_w$ = 3,73

A2:

$\overline{M}_z$ = 379000g/mol

$\overline{M}_w$ = 80000g/mol, damit $\overline{M}_z$ / $\overline{M}_w$ = 4,7

Die Komponente A2 weist eine Glasübergangstemperatur Tg von 34 °C und eine Schmelzetemperatur Tm von 183 °C auf.

Die Komponente A2 weist einen Urethangruppengehalt gemäß der oben dargestellten Berechnung von 45 % auf.

A3:

$\overline{M}_z$ = 300000 g/mol

$\overline{M}_w$ = 72000 g/mol, damit $\overline{M}_z$ / $\overline{M}_w$ = -4,1

Die Komponente A3 weist eine Glasübergangstemperatur Tg von 34 °C und eine Schmelzetemperatur Tm von 183 °C auf.

Die Komponente A3 weist einen Urethangruppengehalt gemäß der oben dargestellten Berechnung von 45 % auf.

Herstellung des Vergleichsbeispiels 1:

In einem Rührkessel (250 ml) wurden bei 23 °C 53,02 g 1,4-Butandiol mit 96,92 g HDI verrührt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült und unter Rühren (170 Umdrehungen pro Minute, U/min) auf 90 °C geheizt. Nachdem die Innentemperatur des Rührkessels auf 90 °C gestiegen war, wurde die Heizung entfernt. Im Verlauf der nächsten 5 Minuten stieg die Innentemperatur auf 240 °C. Der Versuch wurde beendet als die Reaktionsmischung nicht mehr gerührt werden konnte, da sich das Produkt verfestigt hatte.

Herstellung des Vergleichsbeispiels 2:

In einem Rührkessel (250 ml) wurden 53,02 g 1,4-Butandiol für 30 Minuten unter Rühren (170 U/min) und Stickstoffeinleitung auf 90 °C geheizt. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 45 Minuten 96,98 g HDI kontinuierlich zu dem Butandiol dosiert. Hierbei wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches konstant um 4 °C pro Minute erhöht, bis eine Temperatur von 190 °C erreicht wurde (25 Minuten). Sobald eine Produkttemperatur von 190 °C erreicht wurde, wurde die Geschwindigkeit des Rührers auf 300 U/min erhöht. Die Temperatur im Rührkessel wurde konstant zwischen 190 °C und 200 °C gehalten.

Nach Ende der HDI Dosierung wurde die Schmelze weitere 5 Minuten gerührt. Anschließend wurde sie im heißen Zustand in eine Aluminiumform gegossen.

Komponente B:

B1: Sterisch gehinderte aminischer Lichtstabilisator gemäß gemäß Struktur (11), CAS 65447-77-0, Tinuvin™ 622, BASF (Deutschland)

B2: Sterisch gehinderte aminischer Lichtstabilisator gemäß Struktur (12), CAS 52829-07-9, Tinuvin™ 770, BASF (Deutschland)

B3: Sterisch gehinderte aminischer Lichtstabilisator gemäß Struktur (13), CAS 71878-19-8, Chimassorb™ 944, BASF (Deutschland)

B4: Sterisch gehinderte aminischer Lichtstabilisator gemäß Struktur (14), CAS 124172-53-8, Uvinul™ 4050, BASF (Deutschland)

C1: UV Absorber vom gemäß Struktur (16), CAS 2440-22-4, Tinuvin™ P, BASF (Deutschland)

C2: UV Absorber vom gemäß Struktur (17), CAS 3896-11-5, Tinuvin™ 326, BASF (Deutschland)

C3: UV Absorber vom gemäß Struktur (18), CAS 3147-75-9, Tinuvin™ 329, BASF (Deutschland)

C4: UV Absorber vom gemäß Struktur (21), CAS 23949-66-8, Tinuvin™ 312, BASF (Deutschland)

C5: UV Absorber vom gemäß Struktur (23), CAS, Tinuvin™ 1600, BASF (Deutschland)

C6: UV Absorber vom gemäß Struktur (24), CAS 5232-99-5, Uvinul™ 3035, BASF (Deutschland)

Herstellung der Probenkörper für die Messung des Biegemoduls:

Zur Herstellung der Probenkörper (80 mm x 10 mm x 4 mm-Stäbe) wurde Polymergranulat aus der Komponente A1 sowie aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 in einem “Mikro Compounder Model 2005” der Firma DSM Xplore aufgeschmolzen. Die Verarbeitungstemperatur wurde auf 195 °C bei 100 U/min eingestellt. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 2 Minuten, wurde die Schmelze in die „Micro 10cc Injection Moulding Maschine“ der Firma DSM Xplore überführt. Die Spritzgussform wurde auf 100 °C temperiert. Der Druck beim Spritzgießen wurde auf 6 bar (10 Sekunden) eingestellt. Der Nachdruck betrug 9 bar (10 Sekunden). Die spritzgegossenen Biegestäbe wurden nach 20 Sekunden manuell entformt.

Bestimmung des Biegemoduls:

Der Biegemodul wurde an den oben beschriebenen Probekörpern bestimmt, durch einen langsamen Dreipunkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur gemäß DIN EN ISO 178 (September 2013), durchgeführt mit einer Universalprüfmaschine 5566 der Firma Instron mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/Minute, einem Finnenradius von 5 mm und einer Auflagedistanz von 64 mm.

In Tabelle 2 finden sich Daten für Formmassen enthaltend nur die Komponente A1 sowie die Vergleichsbeispiele 1 und 2. Wie sich aus den Daten erkennen lässt, ergibt sich ein erhöhtes Biegemodul, wenn $\overline{M}_z$ / $\overline{M}_w$ im erfindungsgemäßen Bereich liegt. Damit ist erkennbar, dass dieser Teil der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe durch Formmassen mit diesem Merkmal gelöst wird.

Tabelle 2: Eigenschaften der thermoplastischen Polyurethane ohne Komponente B oder C

	Vergleichs beispiel 1	**Vergleichs beispiel 2**	**A1**
Biegemodul [MPa]	1 605	1 619	1 790
$\overline{M}_w$ **[g/mol]**	153 700	45 100	76 100
$\overline{M}_z$ **[g/mol]**	978 500	88 500	283 600
$\overline{M}_z/\overline{M}_w$	6,37	1,96	3,73

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgte auf einem Zweiwellenextruder ZSK-25 der Fa. Coperion bei einer Massetemperatur von 200°C. Die Formkörper wurden bei einer Massetemperatur von 200°C und einer Werkzeugtemperatur von 60°C auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E hergestellt.

Es wurden Probekörper der Dimension 60 mm x 40 mm und einer Dicke von 4 mm hergestellt und einer Bewitterung (Wechsel aus 102 Minuten trockener UV- Belichtung und 18 Minuten Beregnung bei jeweils 65 °C Schwarztafeltemperatur) für maximal 5000 Stunden gemäß ISO 4892- 2a (2013) unterzogen.

Es wurden verschiedene Bewertungen des Einflusses der Bewitterung auf die Probekörper vorgenommen. Die Ergebnisse sind in dder Tabelle 3 zusammengestellt.

Zum Einen traten bei einigen Proben nach Belichtung auf der Oberfläche störende Rillen auf, die die Oberflächenqualität mindern. Es wurde festgehalten, wie lange die Bewitterung erfolgte, bevor die

die Rillen auftraten. Wenn nach 5000 Stunden noch keine Rillenmuster sichtbar waren, wurde „ > 5000 “ eingetragen.

Weiterhin wurden die Farbveränderungen beim Gelbwert (YI für Yellowness Index) sowie beim Farbort E nach einer Bewitterungszeit von jeweils 4000 Stunden gemessen mit einem UltraScan Pro der Firma Hunterlab.
Formkörper aus Zusammensetzungen enthaltend zusätzlich zur Komponente A weiterhin die Komponente B und/oder C können bereits vor der Belichtung eine andere Grundfarbe als ein Formkörper bestehend nur aus Komponente A aufweisen. Daher wird in allen Fällen die Veränderung des Farbortes E (ΔE) nach der Belichtung auf einen Formkörper enthaltend nur Komponente A (V3) bezogen. So ist zum Beispiel ΔE bei Beispiel 1 = E (Bsp. 1 nach 4000 h) – E (V3 nach 0 h).
Die Veränderung des Gelbwertes YI (ΔYI) bezieht sich aber auf die jeweils angegebene Zusammensetzung vor der Belichtung. So ist zum Beispiel ΔYI bei Beispiel 1 = YI (Bsp. 1 nach 4000 h) – YI (Bsp. 1 nach 0 h).

Die Zugfestigkeit wurde gemäß ISO 527 (Version von 1996) an Schulterstäben mit den Maßen 170 x 10 x 4 mm bei Raumtemperatur bestimmt.
Weiterhin wurden solche Probekörper für 2000 Stunden der oben beschriebenen Bewitterung nach ISO 4892- 2a (2013) unterzogen und danach die Zugfestigkeit wie oben beschrieben bestimmt. Es wird dann berechnet, welcher Anteil (in %) der Zugfestigkeit nach dieser Lagerung erhalten bleibt. Die Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Wie sich aus den Daten in Tabelle 3 zeigt, kann durch Zugabe der Komponente B die Zeit bis zum Auftreten der unerwünschten Rillenbildung deutlich verlängert werden (Bsp. 1 gegenüber Vergleichsbeispiel V3). Weiterhin ist zudem die Verbesserung die erfindungsgemäße Komponente B größer als mit einem UV Absorber, der kein sterisch gehinderten aminischen Lichtstabilisator ist (Bsp. 1 gegenüber V4).

Weiterhin zeigt sich, dass die Zeit bis zum Auftreten der Rillen noch weiter verlängert werden kann, wenn neben der Komponente B auch die Komponente C enthalten ist (Bsp. 1 gegenüber den Beispielen 2, 4, 5, 6, 7 und 11). Die Verbesserung ist auch größer, als wenn nur die Konzentration der Komponente B erhöht wird (Bsp. 3). Die Kombination der Komponenten B und C ist also besonders vorteilhaft.

Neben dem wichtigsten Kriterium der möglichst langen Vermeidung von störenden Rillen auf der Bauteiloberfläche zeigen sich beim verschiedenen Kombinationen der Komponenten B und C Unterschiede in der Verfärbung nach Belichtung.

Einerseits ist es besonders vorteilhaft, wenn nach der Bewitterung ΔE möglichst gering ist Dann unterscheidet sich die Zusammensetzung mit den Komponenten B und C hinsichtlich des Farbwertes E nur wenig von der reinen (nicht additivierten) Komponente A vor der Bewitterung. Für diese Anforderung ist die Kombination der Komponenten B1 und C4 am besten geeignet (Bsp. 6).

Andererseits ist es vorteilhaft, wenn die Vergilbung möglichst gering ist, also der Gelbwert (YI) in möglichst geringer Weise während der Bewitterung zunimmt und damit ΔYI klein ist. Bei besonders gutem Schutz gegen Vergilbung fällt der Gelbwert bei Bewitterung zunächst sogar ab, so dass in Tabelle 3 negative Werte eingetragen sind. Dies ist durch eine gewisse Eigenfarbe der zugegebenen Stabilistoren und die dadurch entstehende leichte Verfärbung des Ausgangspolymers vor Beginn der Bewitterung bedingt. Nach Start der Bewitterung kommt es durch den Einfluss der UV Strahlung zuerst zu einer Entfärbung des durch die Additiveigenfarbe verfärbten Ausgangspolymers. Auch für das reine Ausgangspolymer kann man am Anfang eine leichte Entfärbung messen.
Dies sieht man zunächst in negativen Delta YI-Werten. Sobald die eingesetzten Stabilisatoren (irreversibel) verbraucht wurden nimmt dann die Vergilbung zu und somit werden die negativen Delta YI-Werte positiv. Ein hoher negativer Wert deutet also auf einen langen Zeitraum bis zum Eintreten einer Vergilbung hin. In dieser Hinsicht ist die Kombination der Komponenten B1 und C5 besonders günstig (Bsp. 7).

Tabelle 3: Zusammensetzungen und Messungen der Bewitterungsbeständigkeit.

Komponente (Gew.-%)		**V3**	**V4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
A3		100	99,5	99,5	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
B1				0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5				0,5
B2											0,5			
B4												0,5		
B4													0,5	
C1			0,5		0,5						0,5	0,5	0,5	
C2								0,5						
C3							0,5							
C4									0,5					
C5										0,5				
C6														0,5
Bewitterung	ISO 4892-2a													
Zeit bis Auftreten Rillenmuster	Stunden	370	2500	4500	>5000	5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000
ΔE	4000 h	8,57	1,71	8,55	6,86	5,99	8,57	10,38	2,00	7,34	11,15	12,76	15,05	5,59
ΔYI	500 h	-0,39	-4,45	3,43	-3,63	0,78	-0,43	-6,12	-7,16	-8,69	-9,69	-4,39	-1,77	-2,50
ΔYI	1500 h	5,63	-6,15	10,05	-5,55	5,22	0,02	-8,86	-9,60	-12,04	-8,47	-1,89	2,16	-1,29
ΔYI	4000 h	14,32	-4,17	17,86	-3,33	11,97	3,75	-10,68	-8,84	-11,32	-1,61	7,17	13,43	6,58

Tabelle 4: Zusammensetzungen und mechanische Eigenschaften nach Bewitterung

Komponente (Gew.-%)		V5	12
A2		100	99,0
B2			0,5
C2			0,5
Bewitterung	ISO 4892-2a		
Verbleib Zugfestigkeit (% der Ausgangszugfestigkeit)	Zeit (h)	%	%
	1.000	35	87
	2.000	29	87

Die Daten in Tabelle 4 zeigen, dass sich durch die Zugabe der Komponenten B und C ein deutlich besserer Erhalt der Zugfestigkeit nach Bewitterung erreichen lässt.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse enthaltend

A) mindestens ein thermoplastisches Polyurethanpolymer erhältlich durch die Umsetzung von mindestens folgenden Aufbaukomponenten:

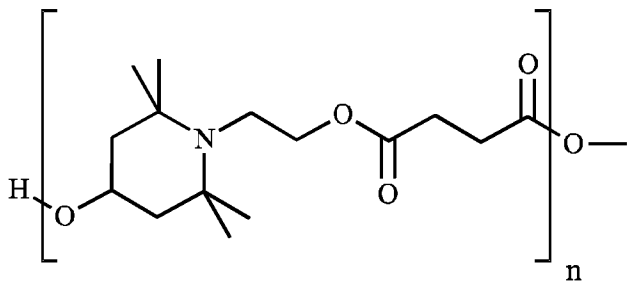
I) einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von 140 g/mol bis 170 g/mol und

II) einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 120 g/mol,

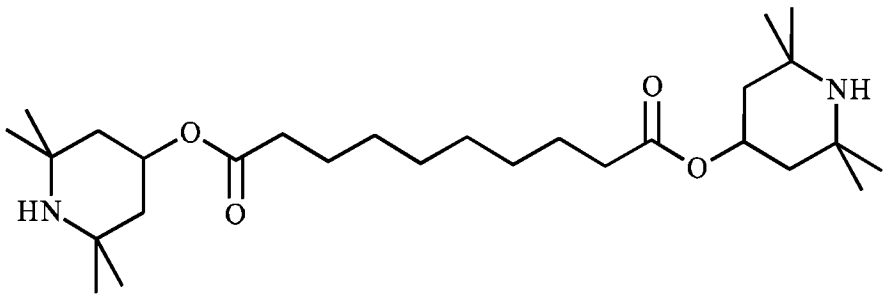
wobei die zur Erzeugung des thermoplastischen Polyurethanpolymers eingesetzten Aufbaukomponenten zu mindestens 95 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten, bestehen, wobei die einen oder mehreren aliphatischen Diisocyanate I) und die einen oder mehreren aliphatischen Diole II) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1,0 : 0,95 bis 0,95 : 1,0 eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ des thermoplastischen Polyurethanpolymers in einem Bereich von 2,3 bis 6 liegt, wobei $\overline{M}_z$ das Zentrifugenmittel der Molmasse und $\overline{M}_w$ das Massenmittel der Molmasse ist, jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Hexafluoroisopropanol gegen Polymethylmethacrylat als Standard

B) mindestens einen sterisch gehinderten aminischen Lichtstabilisator.

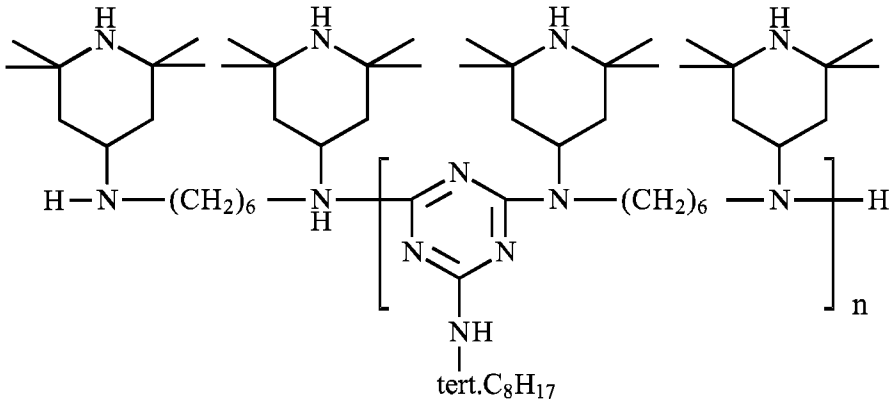
2. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B mindestens eine Verbindung eingesetzt wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Strukturen (11), (12), (13) und (14)



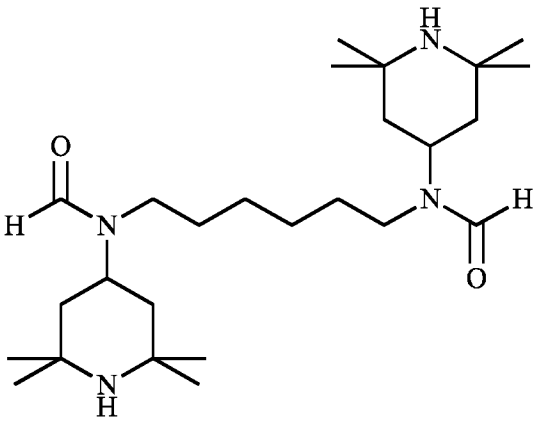
(11)



(12)



(13)



(14)

wobei . bei Struktur (11) n für eine ganze Zahl von 10 bis 15 steht und bei Struktur (13) n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 steht.

3. Formmasse gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B die Verbindung gemäß Struktur (11) eingesetzt wird.

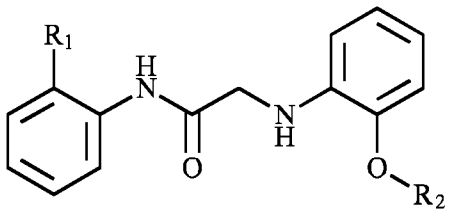
4. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 0,005 bis 1,5 Gew.-% der Komponente B.

5. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin enthaltend als Komponente C einen weiteren, von Komponente B verschiedenen UV-Absorber.

6. Formmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzotriazol-Derivaten, Triazin-Derivaten, Hydroxybenzophenon-Derivaten, Cyanoacrlyat-Derivaten und vom Oxalinid Typ.

7. Formmasse gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C ein Triazin Derivat ist.

8. Formmasse gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C vom Typ gemäß Struktur (19) ist



(19)

wobei R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl oder Aralkyl, bevorzugt Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten können.

9. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A in einem Schleifenreaktor hergestellt wird.

10. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A zu mindestens 96 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 97 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-%, noch bevorzugter zu mindestens 99 Gew.-%, noch mehr bevorzugter zu mindestens 99,5 Gew.-% und am bevorzugtesten zu mindestens 99,9 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II), bezogen auf die Gesamtmasse des Polyurethanpolymers, besteht.

11. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren aliphatischen Diisocyanate I) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus, vorzugsweise 1,5-Diisocyanatopentan und / oder 1,6-Diisocyanatohexan.

12. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren aliphatischen Diole II) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus, vorzugsweise 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und / oder Mischungen aus mindestens zwei hieraus, besonders bevorzugt 1,4-Butandiol.

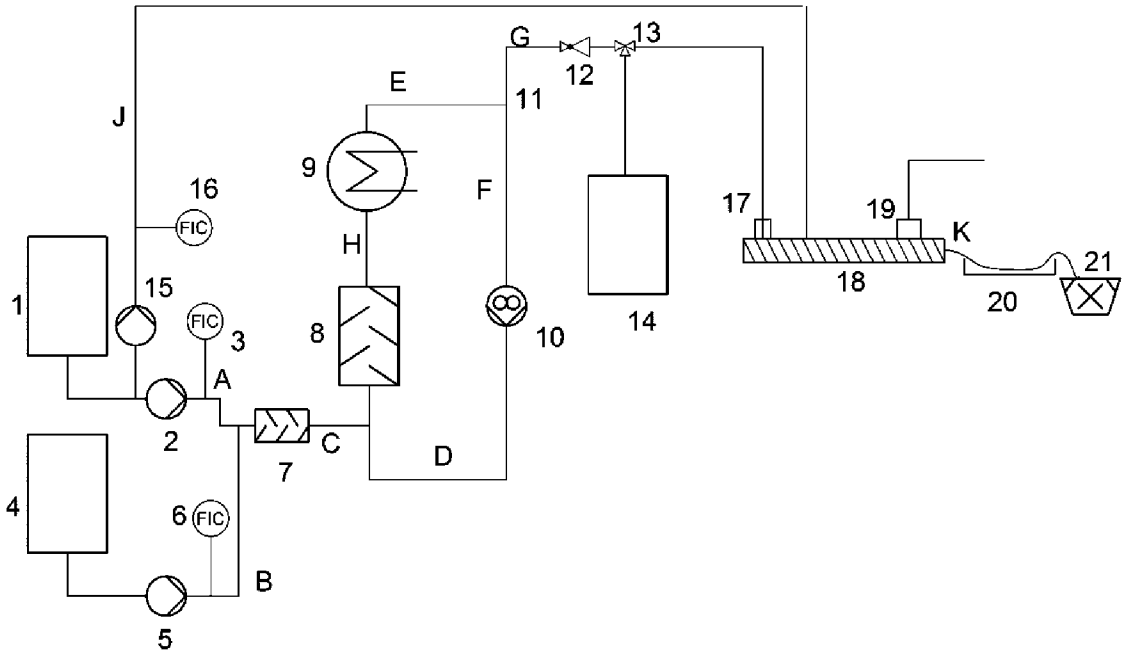
13. Formmasse gemäß nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Erzeugung der Komponente A eingesetzten Aufbaukomponenten zu 95 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% aus einem oder mehreren aliphatischen Diisocyanaten I) und einem oder mehreren aliphatischen Diolen II) und zu 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aus einem oder mehreren Polyisocyanaten III) und / oder einer oder mehreren NCO-reaktive Verbindungen IV) bestehen, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Aufbaukomponenten.

14. Verwendung einer Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.

15. Formkörper enthaltend eine Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

Figuren

Abbildung 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/065793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/10(2006.01)i; ***C08G 18/32***(2006.01)i; ***C08G 18/73***(2006.01)i; ***C08G 18/08***(2006.01)i; ***C08K 3/014***(2018.01)i

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4062834 A (GILDING DENIS KEITH ET AL) 13 December 1977 (1977-12-13) examples I-IV; table 1	1-15
A	US 2015232606 A1 (WAMPRECHT CHRISTIAN [DE] ET AL) 20 August 2015 (2015-08-20) claims 18-34; tables 1, 2; compounds TPU 1, 2	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 September 2022	**16 September 2022**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Sütterlin, Martin** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/065793

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 4062834 A	13 December 1977	AT 339048 B	26 September 1977
		AU 6857274 A	06 November 1975
		CA 1052940 A	17 April 1979
		CS 199560 B2	31 July 1980
		DE 2423281 A1	05 December 1974
		DK 138395 B	28 August 1978
		ES 426327 A1	01 September 1976
		FI 149974 A	17 November 1974
		FR 2229727 A1	13 December 1974
		HU 177199 B	28 August 1981
		IN 141398 B	26 February 1977
		JP S574651 B2	27 January 1982
		JP S5016800 A	21 February 1975
		NL 7406591 A	19 November 1974
		NO 137504 B	28 November 1977
		PH 11365 A	08 November 1977
		PL 101226 B1	30 December 1978
		SE 415479 B	06 October 1980
		US 4062834 A	13 December 1977
		ZA 743106 B	31 December 1975
US 2015232606 A1	20 August 2015	BR 112015008500 A2	04 July 2017
		CN 104837885 A	12 August 2015
		DE 102012218846 A1	17 April 2014
		EP 2909248 A2	26 August 2015
		RU 2015118231 A	10 December 2016
		US 2015232606 A1	20 August 2015
		WO 2014060348 A2	24 April 2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/065793

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/10 C08G18/32 C08G18/73 C08G18/08 C08K3/014
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08K

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 062 834 A (GILDING DENIS KEITH ET AL) 13. Dezember 1977 (1977-12-13) Beispiele I-IV; Tabelle 1 -----	1-15
A	US 2015/232606 A1 (WAMPRECHT CHRISTIAN [DE] ET AL) 20. August 2015 (2015-08-20) Ansprüche 18-34; Tabellen 1, 2; Verbindungen TPU 1, 2 -----	1-15

☐ 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" 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
9. September 2022	16/09/2022

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

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/065793

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4062834 A	13-12-1977	AT 339048 B	26-09-1977
		AU 6857274 A	06-11-1975
		CA 1052940 A	17-04-1979
		CS 199560 B2	31-07-1980
		DE 2423281 A1	05-12-1974
		DK 138395 B	28-08-1978
		ES 426327 A1	01-09-1976
		FI 149974 A	17-11-1974
		FR 2229727 A1	13-12-1974
		HU 177199 B	28-08-1981
		IN 141398 B	26-02-1977
		JP S574651 B2	27-01-1982
		JP S5016800 A	21-02-1975
		NL 7406591 A	19-11-1974
		NO 137504 B	28-11-1977
		PH 11365 A	08-11-1977
		PL 101226 B1	30-12-1978
		SE 415479 B	06-10-1980
		US 4062834 A	13-12-1977
		ZA 743106 B	31-12-1975
US 2015232606 A1	20-08-2015	BR 112015008500 A2	04-07-2017
		CN 104837885 A	12-08-2015
		DE 102012218846 A1	17-04-2014
		EP 2909248 A2	26-08-2015
		RU 2015118231 A	10-12-2016
		US 2015232606 A1	20-08-2015
		WO 2014060348 A2	24-04-2014