

(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  
31. August 2006 (31.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/089893 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
B29C 45/16 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2006/060148
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
21. Februar 2006 (21.02.2006)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2005 008 261.0  
22. Februar 2005 (22.02.2005) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** HILMER, Klaus [DE/DE]; Heinrichstr. 17, 49448 Brockum (DE). HOFFMANN, Leo [DE/DE]; Vacher Strasse 46, 90766 Fürth (DE). AMESÖDER, Simon [DE/DE]; Brüningstrasse 1, 90427 Nürnberg-Boxdorf (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) **Title:** ARTICLE COMPRISING POLYPROPYLENE AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE

(54) **Bezeichnung:** ARTIKEL ENTHALTEND POLYPROPYLEN UND THERMOPLASTISCHES POLYURETHAN

(57) **Abstract:** Article comprising polypropylene and thermoplastic polyurethane joined adheringly without chemical adhesion promoter.

(57) **Zusammenfassung:** Artikel enthaltend ohne chemischen Haftvermittler haftend verbunden thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen.



WO 2006/089893 A1

Artikel enthaltend Polypropylen und thermoplastisches Polyurethan

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Artikel enthaltend ohne chemischen Haftvermittler haftend verbunden thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen, bevorzugt Artikel enthaltend Artikel auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan haftend verbunden mit Artikel auf der Basis von Polypropylen. „Ohne chemischen Haftvermittler“ bedeutet dabei, dass zwischen dem thermoplastischen Polyurethan und dem Polypropylen keine weitere Komponente (Haftvermittler), d.h. keine Komponente, die sich von dem Polypropylen und dem thermoplastischen Polyurethan unterscheidet, insbesondere kein Klebstoff vorliegt. In dem erfindungsgemäßen Artikel liegen die Komponenten Polypropylen und thermoplastisches Polyurethan getrennt, aber haftend miteinander verbunden vor. Die erfindungsgemäßen Artikel basieren somit nicht auf einer Mischung enthaltend Polypropylen und thermoplastisches Polyurethan. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung eines Artikels enthaltend thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen, wobei man die Oberfläche eines Polypropylenartikels plasmabehandelt und anschließend das thermoplastische Polyurethan bevorzugt in geschmolzenem Zustand mit der plasmabehandelten Oberfläche in Kontakt bringt, bevorzugt mittels Spritzguss anspritzt. Außerdem betrifft die Erfindung derart erhältliche Artikel enthaltend thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen.

Thermoplastische Kunststoffe sind Kunststoffe, die, wenn es in dem für den Werkstoff für Verarbeitung und Anwendung typischen Temperaturbereich wiederholt erwärmt und abgekühlt wird, thermoplastisch bleiben. Unter thermoplastisch wird die Eigenschaft eines Kunststoffes verstanden, in einem für ihn typischen Temperaturbereich wiederholt in der Wärme zu erweichen und beim Abkühlen zu erhärten und im erweichten Zustand wiederholt durch Fließen als Formteil, Extrudat oder Umformteil zu Halbzeug oder Gegenständen formbar zu sein. Thermoplastische Kunststoffe sind in der Technik weit verbreitet und finden sich in der Form von Fasern, Platten, Folien, Formkörpern, Flaschen, Ummantelungen, Verpackungen usw.

Für viele Anwendungen ist es wünschenswert, verschiedene thermoplastische Kunststoffe in einem Artikel zu kombinieren. Gründe hierfür ergeben sich durch die unterschiedlichen Anforderungen, die an die Oberfläche z.B. bezüglich der Haptik und Optik auf der einen Seite und andererseits an die Festigkeit oder Steifigkeit sowie Funktionalität (Dichtungen) des Artikels gegeben sind. Zur haftenden Kombination verschiedener thermoplastischer Kunststoffe ist es dabei bekannt, im Mehrkomponentenspritzguss, z.B. Zweikomponentenspritzguss ( $\geq 2$ -K Spritzguss) verschiedene Kunststoffe durch direktes Anspritzen haftend miteinander zu verbinden. Zur Haftvermittlung wurde hierzu in DE-B 103 08 727, DE-A 103 08 989 sowie von Simon Amesöder et al., Kunststoffe 9/2003, Seiten 124 bis 129 für bestimmte Materialkombinationen empfohlen, die

Oberfläche der einen Komponente mit Plasma zu behandeln und anschließend die andere Komponente an diese plasmabehandelte Oberfläche anzuspitzen.

5 Nachteilig an den bisher bekannten technischen Lehren sind die für viele Anwendungen unbefriedigenden Materialkombinationen. So stellen gerade Materialkombinationen, bei denen ein fester, steifer und möglichst kostengünstiger Träger mit einer bezüglich Haptik, Optik, Funktion und bevorzugt auch Abriebbeständigkeitsoptimierten Oberfläche versehen wird, besonders interessante und wünschenswerte Kombinationen dar.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, eine haftende Materialkombination zu entwickeln, bei der ein möglichst günstiger Träger, der bevorzugt sehr gute mechanische Eigenschaften aufweist, insbesondere eine hohe Abriebbeständigkeit besitzt, mit einem Material haftend verbunden wird, das über eine sehr gute Haptik, Optik und 15 bevorzugt auch Kratzfestigkeit verfügt. Dabei sollte sich das Verbundelement durch eine effiziente und effektive Fertigung sowie eine möglichst gute Haftung auch ohne den Einsatz von Haftvermittlern auszeichnen.

20

Diese Aufgaben konnten durch die eingangs dargestellten Artikel gelöst werden.

25

Die erfindungsgemäßen Artikel zeichnen sich dadurch aus, dass ein als Trägermaterial ausgezeichnet geeigneter thermoplastisch verarbeitbarer Kunststoff, d.h. das Polypropylen, mit einem in Optik und Haptik sehr edlem thermoplastischen Kunststoff, hier thermoplastisches Polyurethan direkt haftend verbunden wird. Ein derartiges Verbundelement zwischen Polypropylen und thermoplastischem Polyurethan war bislang nicht 30 bekannt und insbesondere ohne chemischen Haftvermittler nicht zugänglich. Diese Materialkombination eröffnet gerade durch ihren direkten haftenden Verbund, d.h. ohne Verwendung von chemischen Haftvermittlern, Lösungsmitteln, insbesondere Klebstoffen für viele Anwendungen neue, bislang nicht bekannte qualitative Veredelungsmöglichkeiten. Bevorzugt sind als Artikel erfindungsgemäß Griffe, Armlehnen, Schaltknäufe, Werkzeuge, Gehäuse-Schutzüberzüge, Abdeckungen, Dichtungen, Verschleißschutz- und Stoßschutzkanten. Gerade bei diesen Artikeln kann man gemäß der vorliegenden Erfindung mit Polypropylen einen bezüglich seiner mechanischen Eigenschaften sehr gut als Trägermaterial geeigneten thermoplastischen Kunststoff mit 35 thermoplastischem Polyurethan auf der Oberfläche „veredeln“, und dies erfindungsgemäß, ohne chemische Haftvermittler und/oder Lösungsmittel und damit aufwendige weitere Schritte einzusetzen. Dabei bietet thermoplastisches Polyurethan den Vorteil einer edlen Haptik, wobei zudem eine optisch aufwändige Oberflächen darstellbar ist, weil TPU eine sehr gute Abbildungsleistung von Werkzeugoberflächen hat. TPU zeichnet sich weiterhin durch eine sehr geringe Oberflächenverschmutzung aus und kann 40 farblich über Farbkonzentrate in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt sind des-

halb erfindungsgemäß Artikel, bei denen das thermoplastische Polyurethan die sichtbare Oberfläche darstellt.

5 Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Artikeln um einen Mehrkomponentenspritzgussartikel, bevorzugt Zweikomponentenspritzgussartikel, d.h. Artikel, die im Mehrkomponenten-, bevorzugt Zweikomponentenspritzguss hergestellt werden. Zweikomponentenspritzguss ist für andere Materialkombinationen allgemein bekannt und vielfältig beschrieben. Üblicherweise wird eine Komponenten in ein Formwerkzeug gespritzt und anschließend die zweite Komponenten angespritzt. Das Einlegen einer  
10 Komponente, bevorzugt eines Artikels auf Basis Polypropylen, in ein Werkzeug und anschließendes Spritzgießen an die mit Plasma behandelte Oberfläche des Polypropylenartikels kann alternativ durchgeführt werden.

15 Als erfindungsgemäßes thermoplastisches Polyurethan ist bevorzugt ein thermoplastisches Polyurethan mit einer Shore-Härte von 45 A bis 80 A, einer Zugfestigkeit nach DIN 53504 von größer 15 MPa, einer Weiterreißfestigkeit nach DIN 53515 von größer 30 N/mm und einem Abrieb nach DIN 53516 von kleiner 250 mm<sup>3</sup>.

20 Die erfindungsgemäßen Artikel zeichnen sich insbesondere auch durch die ausgezeichnete Haftung zwischen dem Polypropylen und den thermoplastischen Polyurethan aus. Bevorzugt sind deshalb insbesondere auch Artikel, bei denen der Schälwiderstand nach DIN EN 1464 mindestens 1 N/mm, bevorzugt mindestens 2 N/mm beträgt.

25 Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein möglichst effizientes und effektives Verfahren zu entwickeln, mit dem die eingangs dargestellten Artikel herstellbar sind, insbesondere mit einfachen Mitteln der haftende Verbund erreicht werden kann.

30 Diese Aufgabe konnte durch Verfahren zur Herstellung eines Artikels enthaltend thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen, bevorzugt Artikel enthaltend ohne chemischen Haftvermittler haftend verbunden thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen gelöst werden, wobei man die Oberfläche eines Polypropylenartikels plasmabehandelt und anschließend das thermoplastische Polyurethan, bevorzugt in geschmolzenem Zustand, mit der plasmabehandelten Oberfläche in Kontakt bringt, bevorzugt mittels Spritzguss anspritzt. Besonders bevorzugt wird somit die zweite Komponente mittels Spritzguss auf die plasmabehandelte Oberfläche der ersten Komponenten aufgetragen, insbesondere angespritzt.  
35

40 Durch dieses erfindungsgemäße Verfahren ist es erstmals möglich, ohne chemische Haftvermittler einen haftenden Verbund zwischen Polypropylen und thermoplastischem Polyurethan zu erreichen. Dass diese zugleich mittels eines effektiven und effizienten Verfahrens erreicht wird, ist von zusätzlichem Vorteil. Dabei ist das erfindungsgemäße Verfahren, d.h. die Haftvermittlung mittels Plasmabehandlung, in allgemein bekannten

Verfahren zur thermoplastischen Verarbeitung von Kunststoffen einsetzbar. So kann die Plasmabehandlung beispielsweise auf der Oberfläche einer extrudierten Kunststoff-  
folie angewendet werden, auf die anschließend der andere Kunststoff aufextrudiert  
oder bevorzugt mittels Spritzguss angespritzt wird. Außerdem ist es möglich, den einen  
5 Kunststoff, bevorzugt das Polypropylen, als Formkörper in eine Spritzgussform einzu-  
legen, mit Plasma zu behandeln und anschließend den anderen Kunststoff, bevorzugt  
das thermoplastische Polyurethan an die mit Plasma behandelte Oberfläche anzuspritzen.  
Bevorzugt wird man die Oberfläche des Polypropylens plasmabehandeln und an-  
schließend thermoplastisches Polyurethan mittels Spritzguss auf die plasmabehandelte  
10 Oberfläche des Polypropylens auftragen, bevorzugt anspritzen.

Besonders bevorzugt ist der Zweikomponentenspritzguss, wobei man im Zweikompo-  
nentenspritzguss bevorzugt in einem einzigen Spritzgusswerkzeug in einem ersten  
Schritt mit Polypropylen einen ersten Spritzkörper herstellt, anschließend die Oberflä-  
15 che dieses ersten Spritzkörpers plasmabehandelt und danach thermoplastisches Poly-  
urethan mittels Spritzguss auf die plasmabehandelte Oberfläche des ersten Spritzkör-  
pers aufträgt, bevorzugt anspritzt. Spritzgießen ebenso das Mehrkomponentenspritz-  
gießen im Direktverfahren sowie auch im Einlegeverfahren, bei dem ein Artikel in ein  
Spritzgusswerkzeug eingelegt wird, ist allgemein bekannt.

20 Die Plasmabehandlung ist allgemein bekannt und beispielsweise in den eingangs zi-  
tierten Schriften dargestellt. Apparaturen zur Plasmabehandlung sind beispielsweise  
bei Plasmatrete GmbH, Bisamweg 10, 33803 Steinhagen sowie TIGRES Dr. Gersten-  
berg GmbH, Mühlenstraße 12, 25462 Rellingen erhältlich.

25 Bevorzugt wird man in einer Plasmaquelle mittels Hochspannungsentladung ein Plas-  
ma erzeugen, dieses Plasma mittels einer Plasmadüse mit der Oberfläche der einen  
Komponente, bevorzugt des Polypropylens in Kontakt bringen und die Plasmaquelle in  
einem Abstand zwischen 2 mm und 25 mm mit einer Geschwindigkeit zwischen  
30 0,1 m/min und 400 m/min, bevorzugt zwischen 0,1 m/min und 200 m/min, besonders  
bevorzugt zwischen 0,2 m/min und 50 m/min relativ zur Oberfläche der Komponente  
bewegen, die plasmabehandelt wird. Das Plasma wird man bevorzugt durch eine Gas-  
strömung entlang der Entladungsstrecke auf die Oberfläche des zu behandelnden  
thermoplastischen Kunststoffs transportieren. Als aktivierte Teilchen des Plasmas, die  
35 die Oberfläche des Kunststoffs zur Haftung vorbereiten, sind insbesondere Ionen,  
Elektronen, Radikale und Photonen zu nennen. Die Plasmabehandlung dauert bevor-  
zugt zwischen 1 ms und 100 s. Als Gase können Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid  
und Gemische aus den vorgenannten Gasen, bevorzugt Luft, insbesondere Druckluft  
eingesetzt werden. Der Gasfluss kann bis 2 m<sup>3</sup>/h pro Düse betragen. Die Arbeitsfre-  
40 quenz kann zwischen 10 und 30 kHz betragen. Die Anregungsspannung bzw. die  
Elektrodenspannung kann zwischen 5 und 10 kV betragen. Es kommen stehende oder

rotierende Plasmadüsen in Betracht. Oberflächentemperatur des Bauteils kann zwischen 5°C und 250°C, bevorzugt zwischen 5°C und 200°C betragen.

5 Das Spritzgießen von thermoplastischen Kunststoffen ist allgemein bekannt und insbesondere auch für Polypropylen und thermoplastisches Polyurethan vielfältig beschrieben. So ist das Prinzip des Zweikomponenten (2-K-) Spritzguss in der Abbildung 2 in Simon Amesöder et al., Kunststoffe 9/2003, Seiten 124 bis 129 dargestellt.

10 Die Temperatur beim Spritzgießen von thermoplastischem Polyurethan beträgt dabei bevorzugt zwischen 140 und 250°C, besonders bevorzugt zwischen 160 und 230°C. TPU werden bevorzugt möglichst schonend verarbeitet. Die Temperaturen können je nach Härte angepasst werden. Die Umfangsgeschwindigkeit beim Plastifizieren liegt bevorzugt kleiner oder gleich 0,2 m/s, der Staudruck beträgt bevorzugt zwischen 30 bis 200 bar. Die Einspritzgeschwindigkeit ist bevorzugt möglichst gering um Scherbeanspruchung gering zu halten. Die Kühlzeit ist bevorzugt ausreichend lang zu wählen, wobei der Nachdruck bevorzugt 30 bis 80 % des Einspritzdruckes beträgt. Die Formen werden bevorzugt auf zwischen 30 und 70°C temperiert. Der Anguss wird bevorzugt an der stärksten Stelle des Bauteils gewählt. Bei flächigen Überspritzungen kann eine Anspritzpunkte-Kaskade eingesetzt werden.

20 Die Temperatur beim Spritzgießen von Polypropylen beträgt bevorzugt zwischen 200 und 300°C, besonders bevorzugt zwischen 220 und 275°C. Die eingestellten Maschinentemperaturen kann bevorzugt zwischen 220 und 300°C liegen, der Einzug bevorzugt bei 30-50°C. Der Einspritzdruck ist üblicherweise bei 600-1800 bar. Der Nachdruck wird bevorzugt bei 30-60 % des Einspritzdruckes gehalten. Plastifiziert wird bevorzugt mit bis zu 1,3 m/s Umfangsgeschwindigkeit der Schnecke, kann besonders bevorzugt jedoch nur so schnell durchgeführt werden, dass während der Abkühlzeit der Plastifiziervorgang beendet ist. Der zu verwendende Staudruck kann bevorzugt zwischen 50 und 200 bar betragen. Der Anguss kann bevorzugt an der stärksten Stelle des Bauteils erfolgen.

Zu den beiden Komponenten Polypropylen und thermoplastisches Polyurethan kann beispielhaft folgendes ausgeführt werden.

35 Als Polypropylen kann allgemein bekanntes Polypropylen eingesetzt werden. Polypropylen ist beispielsweise beschrieben in Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Seite 3566 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart. Dabei kommen insbesondere Polymere in Betracht, die die folgende Struktureinheit aufweisen:  $-\text{[CHCH}_3\text{)]-CH}_2\text{]}_n-$ , wobei n bevorzugt derart gewählt wird, dass das Polymer eine Molmasse, bevorzugt gewichtsmittlere Molmasse, von bevorzugt zwischen 150000 g/mol und 600000 g/mol aufweist.

Entsprechendes Polypropylen (PP) ist kommerziell erhältlich. Beispielsweise können auch hochkristalline Copolymere PP, Copolymere PP, hoch Schlagfeste PP, Homopolymere, Random-Copolymere, Mischungen daraus sowie verstärkte und gefüllte Produkte Verwendung finden. Bevorzugt werden als Polypropylen Moplen-, Adstif-, HiFax-  
5 Typen der BASELL und/oder BPChemicals-PP-Typen eingesetzt.

Zudem kommen als Polypropylen auch Mischungen in Frage, die Polypropylen beispielsweise zusammen mit anderen thermoplastischen Kunststoffen, z.B. anderen Polyolefinen wie beispielsweise Polyethylen enthaltend, bevorzugt Mischungen, bei  
10 denen der Gehalt an Polypropylen mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, insbesondere 100 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugt ist somit „reines“ Polypropylen, d.h. besonders bevorzugt wird das Polypropylen nicht in Mischung mit anderen Polymeren eingesetzt.

15 Thermoplastische Polyurethane, in dieser Schrift auch als TPU bezeichnet, und Verfahren zu ihrer Herstellung sind allgemein bekannt. Im allgemeinen werden TPUs durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, üblicherweise mit einem Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 500 bis 10000, bevorzugt 500 bis 5000, besonders bevorzugt 800 bis 3000 und (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d)  
20 Katalysatoren und/oder (e) üblichen Zusatzstoffen hergestellt.

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

a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-di-isocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat. Bevorzugt wird 4,4'-MDI verwendet. Für powder-slush-Anwendungen sind, wie eingangs dargestellt auch aliphatische Isocyanate bevorzugt, besonders bevorzugt 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-

cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI) und/oder Hexamethylendiisocyanat (HDI), insbesondere Hexamethylendiisocyanat. Wie bereits eingangs dargestellt können als Isocyanat (a) auch Prepolymer eingesetzt werden, die frei Isocyanatgruppen aufweisen. Der NCO-Gehalt dieser Prepolymere beträgt bevorzugt  
5 zwischen 10 und 25 %. Die Prepolymere können den Vorteil bieten, dass aufgrund der Vorreaktion bei der Herstellung der Prepolymere eine geringere Reaktionszeit bei der Herstellung der TPU benötigt wird.

- b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten zwischen 500 und 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis weniger als 3000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität gegenüber  
10 Isocyanaten von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.  
15  
20

Weiterhin können als Polyetherole sogenannte niedrig ungesättigte Polyetherole verwendet werden. Unter niedrig ungesättigten Polyolen werden im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Polyetheralkohole mit einem Gehalt an ungesättigten Verbindungen von kleiner als 0,02 meg/g, bevorzugt kleiner als 0,01 meg/g, verstanden.  
25

Derartige Polyetheralkohole werden zumeist durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen daraus, an die oben beschriebenen Diole oder Triole in Gegenwart von hochaktiven Katalysatoren hergestellt. Derartige hochaktive Katalysatoren sind beispielsweise Cäsiumhydroxid und Multimetallcyanidkatalysatoren, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Ein häufig eingesetzter DMC-Katalysator ist das Zinkhexacyanocobaltat. Der DMC-Katalysator kann nach der Umsetzung im Polyetheralkohol belassen werden, üblicherweise wird er entfernt, beispielsweise durch Sedimentation oder Filtration.  
30  
35

Weiterhin können Polybutadiendiole mit einer Molmasse von 500 - 10000 g/mol bevorzugt 1000-5000 g/mol, insbesondere 2000 - 3000 g/mol verwendet werden. TPU's welche unter der Verwendung dieser Polyole hergestellt wurden, können nach thermoplastischer Verarbeitung strahlenvernetzt werden. Dies führt z.B. zu einem besseren Abbrennverhalten.  
40

Statt eines Polyols können auch Mischungen verschiedener Polyole eingesetzt werden.

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

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

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

- 30 e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch  
übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien  
beispielsweise Treibmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Keim-  
bildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Anti-  
oxidantien, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische  
35 und/oder organische Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Verstärkungsmittel und  
Weichmacher, Metalldeaktivatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform  
fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise  
polymere und niedermolekulare Carbodiimide. Besonders bevorzugt enthält das  
40 thermoplastische Polyurethan in den erfindungsgemäßen Materialien Melamin-  
cyanurat, das als Flammenschutzmittel wirkt. Bevorzugt wird Melamincyanurat in  
einer Menge zwischen 0,1 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und

40 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU. Bevorzugt enthält das thermoplastische Polyurethan Triazol und/oder Triazolderivat und Antioxidantien in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Polyurethans. Als Antioxidantien sind im allgemeinen Stoffe geeignet, welche unerwünschte oxidative Prozesse im zu schützenden Kunststoff hemmen oder verhindern. Im allgemeinen sind Antioxidantien kommerziell erhältlich. Beispiele für Antioxidantien sind sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Thiosynergisten, Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, und Hindered Amine Light Stabilizers. Beispiele für Sterisch gehinderte Phenole finden sich in *Plastics Additive Handbook*, 5<sup>th</sup> edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.98-107 und S.116-121. Beispiele für Aromatische Amine finden sich in [1] S.107-108. Beispiele für Thiosynergisten sind gegeben in [1], S.104-105 und S.112-113. Beispiele für Phosphite finden sich in [1], S.109-112. Beispiele für Hindered Amine Light Stabilizer sind gegeben in [1], S.123-136. Zur Verwendung eignen sich bevorzugt phenolische Antioxidantien. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Antioxidantien, insbesondere die phenolischen Antioxidantien, eine Molmasse von größer 350 g/mol, besonders bevorzugt von größer 700g/mol und einer maximalen Molmasse < 10000 g/mol bevorzugt < 3000 g/mol auf. Ferner besitzen sie bevorzugt einen Schmelzpunkt von kleiner 180°C. Weiterhin werden bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Ebenfalls können als Komponente (i) auch Gemische von zwei oder mehr Antioxidantien verwendet werden.

25 Neben den genannten Komponenten a), b) und c) und gegebenenfalls d) und e) können auch Kettenregler, üblicherweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 3000, eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. monofunktionelle Alkohole, monofunktionelle Amine und/oder monofunktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei TPUs, gezielt eingestellt werden. Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter die Komponente (c).

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

Zur Einstellung der Härte der TPUs können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.

Bevorzugt wird als thermoplastisches Polyurethan weiches weichmacherfreies thermoplastisches Polyurethan bevorzugt mit einer Härte bis 90 Shore A insbesondere für Anwendungen im haptischen und optischen Bereich eingesetzt. In Verschleiß- und Stoßschutzanwendungen kommen alle TPU bis 80 Shore D in Frage. In hydrolyseempfindlichen Anwendungen sind Ether-TPU zu bevorzugen. In besonders lichtexponierten Anwendungen sind alliphatische TPU zu bevorzugen. Das thermoplastische Polyurethan weist bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mindestens 40000 g/mol, besonders bevorzugt mindestens 80000 g/mol, insbesondere mindestens 120000 g/mol auf.

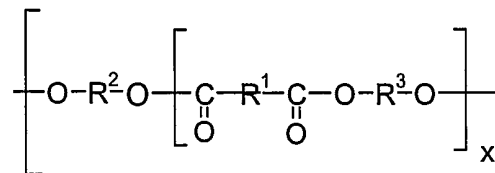
10

Besonders bevorzugt ist, dass das thermoplastische Polyurethan eine Shore-Härte von 45 A bis 80 A, eine Zugfestigkeit nach DIN 53504 von größer 15 MPa, eine Weiterreißfestigkeit nach DIN 53515 von größer 30 N/mm und einen Abrieb nach DIN 53516 von kleiner 250 mm<sup>3</sup> aufweist.

15

Aufgrund ihrer besonders guten Haftung sind TPU gemäß der WO 03/014179 bevorzugt. Die nachfolgenden Ausführungen bis zu den Beispielen beziehen sich auf diese besonders bevorzugten TPU. Diese TPU haften besonders gut, da die Verarbeitungstemperaturen höher sind als bei anderen „klassischen“ TPU mit vergleichbaren Härten und sich bei diesen Bedingungen die besten Haftfestigkeiten erzielen lassen. Diese besonders bevorzugten TPU sind bevorzugt erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b1) Polyesterdiolen mit einem Schmelzpunkt größer 150°C, (b2) Polyetherdiolen und/oder Polyesterdiolen jeweils mit einem Schmelzpunkt kleiner 150°C und einem Molekulargewicht von 501 bis 8000 g/mol sowie gegebenenfalls (c) Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 500 g/mol. Besonders bevorzugt sind dabei thermoplastische Polyurethane, bei denen das Molverhältnis von den Diolen (c) mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 500 g/mol zur Komponente (b2) kleiner 0,2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,01, beträgt. Besonders bevorzugt sind thermoplastische Polyurethane, bei denen die Polyesterdiole (b1), die bevorzugt ein Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 5000 g/mol besitzen, die folgende Struktureinheit (I) aufweisen:

30



mit den folgenden Bedeutungen für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X:

R<sup>1</sup>: Kohlenstoffgerüst mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Alkylengruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und/oder ein bivalenter aromatischer Rest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen

35

R<sup>2</sup>: gegebenenfalls verzweigt-kettige Alkylengruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– und/oder –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–,

- 5 R<sup>3</sup>: gegebenenfalls verzweigt-kettige Alkylengruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– und/oder –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–,

- 10 X: eine ganze Zahl aus dem Bereich 5 bis 30. Der eingangs dargestellte bevorzugte Schmelzpunkt und/oder das bevorzugte Molekulargewicht beziehen sich bei dieser bevorzugten Ausführungsform auf die dargestellte Struktureinheit (I).

- 15 Unter dem Ausdruck "Schmelzpunkt" ist in dieser Schrift das Maximum des Schmelzpeaks einer Aufheizkurve zu verstehen, die mit einem handelsüblichen DSC-Gerät (z.B. DSC 7 / Fa. Perkin-Elmer) gemessen wurde.

Die in dieser Schrift angegebenen Molekulargewichte stellen die zahlenmittleren Molekulargewichte dar in [g/mol].

- 20 Diese besonders bevorzugten thermoplastischen Polyurethane können bevorzugt dadurch hergestellt werden, dass man einen, bevorzugt hochmolekularen, bevorzugt teilkristallinen, thermoplastischen Polyester mit einem Diol (c) umsetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt aus (i) enthaltend (b1) Polyesterdiol mit einem Schmelzpunkt größer 150°C sowie gegebenenfalls (c) Diol zusammen mit (b2) Polyetherdiolen  
25 und/oder Polyesterdiolen jeweils mit einem Schmelzpunkt kleiner 150°C und einem Molekulargewicht von 501 bis 8000 g/mol sowie gegebenenfalls weiteren (c) Diolen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol mit (a) Isocyanat gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsmitteln umsetzt.
- 30 Bevorzugt ist bei der Umsetzung (ii) das Molverhältnis von den Diolen (c) mit einem Molekulargewicht von 62 g/mol bis 500 g/mol zu der Komponente (b2) kleiner 0,2, bevorzugt 0,1 bis 0,01.

- 35 Während durch den Schritt (i) die Hartphasen durch den im Schritt (i) eingesetzten Polyester für das Endprodukt zur Verfügung gestellt werden, erfolgt durch den Einsatz der Komponente (b2) im Schritt (ii) der Aufbau der Weichphasen. Die bevorzugte technische Lehre besteht darin, dass Polyester mit einer ausgeprägten, gut kristallisierenden Hartphasenstruktur bevorzugt in einem Reaktionsextruder aufgeschmolzen und mit  
40 einem niedermolekularen Diol zunächst abgebaut werden zu kürzeren Polyestern mit freien Hydroxylendgruppen. Hierbei bleibt die ursprüngliche hohe Kristallisationstendenz des Polyesters erhalten und kann anschließend genutzt werden, um bei rasch verlaufender Umsetzung TPU mit den vorteilhaften Eigenschaften zu erhalten, als da

sind hohe Zugfestigkeitswerte, niedrige Abriebswerte und wegen des hohen und engen Schmelzbereichs hohe Wärmeformbeständigkeiten und niedrige Druckverformungsreste. Somit werden nach dem bevorzugten Verfahren bevorzugt hochmolekulare, teilkristalline, thermoplastische Polyester mit niedermolekularen Diolen (c) unter geeigneten Bedingungen in kurzer Reaktionszeit abgebaut zu schnell kristallisierenden Polyesterdiolen (b1), die ihrerseits dann mit anderen Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen und Diisocyanaten in hochmolekulare Polymerketten eingebunden werden.

5  
10 Dabei weist der eingesetzte thermoplastische Polyester, d.h. vor der Umsetzung (i) mit dem Diol (c), bevorzugt ein Molekulargewicht von 15000 g/mol bis 40000 g/mol sowie bevorzugt einen Schmelzpunkt von größer 160°C, besonders bevorzugt von 170°C bis 260°C auf.

15 Als Ausgangsprodukt, d.h. als Polyester, der in dem Schritt (i) bevorzugt in geschmolzenem Zustand besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 230°C bis 280°C bevorzugt für eine Dauer von 0,1 min bis 4 min, besonders bevorzugt 0,3 min bis 1 min mit dem oder den Diol(en) (c) umgesetzt wird, können allgemein bekannte, bevorzugt hochmolekulare, bevorzugt teilkristalline, thermoplastische Polyester, beispielsweise in granulierter Form, eingesetzt werden. Geeignete Polyester basieren beispielsweise auf  
20 aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise Milchsäure und/oder Terephthalsäure sowie aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Dialkoholen, beispielsweise Ethandiol-1,2, Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6.

25 Besonders bevorzugt werden als Polyester eingesetzt: Poly-L-Milchsäure und/oder Polyalkylterephthalat, beispielsweise Polyethylterephthalat, Polypropylterephthalat, Polybutylterephthalat, insbesondere Polybutylterephthalat.

30 Die Herstellung dieser Ester aus den genannten Ausgangsstoffen ist dem Fachmann allgemein bekannt und vielfach beschrieben. Geeignete Polyester sind zudem kommerziell erhältlich

Den thermoplastischen Polyester schmilzt man bevorzugt bei einer Temperatur von 180°C bis 270°C auf. Die Umsetzung (i) mit dem Diol (c) führt man bevorzugt bei einer  
35 Temperatur von 230°C bis 280°C, bevorzugt 240°C bis 280°C durch.

Als Diol (c) können in dem Schritt (i) zur Umsetzung mit dem thermoplastischen Polyester und gegebenenfalls im Schritt (ii) allgemein bekannte Diole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol eingesetzt werden, beispielsweise die an späterer Stelle  
40 genannten, z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Heptandiol, Oktandiol, bevorzugt Butan-1,4-diol und/oder Ethan-1,2-diol.

Das Gewichtsverhältnis vom thermoplastischen Polyester zum Diol (c) in dem Schritt (i) beträgt üblicherweise 100 : 1,0 bis 100 : 10, bevorzugt 100 : 1,5 bis 100 : 8,0.

5 Die Umsetzung des thermoplastischen Polyesters mit dem Diol (c) in dem Umsetzungsschritt (i) wird bevorzugt in Gegenwart von üblichen Katalysatoren, beispielsweise solchen, die an späterer Stelle beschrieben werden, durchgeführt. Bevorzugt werden für diese Umsetzung Katalysatoren auf der Basis von Metallen eingesetzt. Bevorzugt führt man die Umsetzung im Schritt (i) in Gegenwart von 0,1 bis 2 Gew.-% Katalysatoren, bezogen auf das Gewicht des Diols (c), durch. Die Umsetzung in Gegenwart  
10 derartiger Katalysatoren ist vorteilhaft, um die Reaktion in der zur Verfügung stehenden kurzen Verweilzeit in dem Reaktor, beispielsweise einem Reaktionsextruder durchführen zu können.

Als Katalysatoren kommen beispielsweise für diesen Umsetzungsschritt (i) in Frage:  
15 Tetrabutylorthotitanat und/oder Zinn-(II)-Diocatoat, bevorzugt Zinn-diocatoat.

Das Polyesterdiol (b1) als Umsetzungsprodukt aus (i) weist bevorzugt ein Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 5000 g/mol auf. Der Schmelzpunkt des Polyesterdiols als Umsetzungsprodukt aus (i) beträgt bevorzugt 150°C bis 260°C, insbesondere 165 bis  
20 245°C, d.h. dass das Umsetzungsprodukt des thermoplastischen Polyesters mit dem Diol (c) im Schritt (i) Verbindungen mit dem genannten Schmelzpunkt enthält, die in dem anschließenden Schritt (ii) eingesetzt werden.

Durch die Umsetzung des thermoplastischen Polyesters mit dem Diol (c) in dem Schritt  
25 (i) wird die Polymerkette des Polyesters durch das Diol (c) durch Umesterung gespalten. Das Umsetzungsprodukt des TPU weist deshalb freie Hydroxylendgruppen auf und wird bevorzugt in dem weiteren Schritt (ii) zu dem eigentlichen Produkt, dem TPU, weiterverarbeitet.

30 Die Umsetzung des Reaktionsproduktes aus dem Schritt (i) in dem Schritt (ii) erfolgt bevorzugt durch Zugabe von a) Isocyanat (a) sowie (b2) Polyetherdiolen und/oder Polyesterdiolen jeweils mit einem Schmelzpunkt kleiner 150°C und einem Molekulargewicht von 501 bis 8000 g/mol sowie gegebenenfalls weiteren Diolen (c) mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsstoffe zu dem Reaktionsprodukt aus (i). Die Umsetzung von dem Reaktionsprodukt mit dem Isocyanat  
35 erfolgt über die in dem Schritt (i) entstandenen Hydroxylendgruppen. Die Umsetzung in dem Schritt (ii) erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von 190 bis 250°C bevorzugt für eine Dauer von 0,5 bis 5 min, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 min, bevorzugt in einem Reaktionsextruder, besonders bevorzugt in dem gleichen Reaktionsextruder, in dem  
40 auch der Schritt (i) durchgeführt wurde. Beispielsweise kann die Umsetzung des Schrittes (i) in den ersten Gehäusen eines üblichen Reaktionsextruders erfolgen und an späterer Stelle, d.h. späteren Gehäusen, nach der Zugabe der Komponenten (a) und (b2),

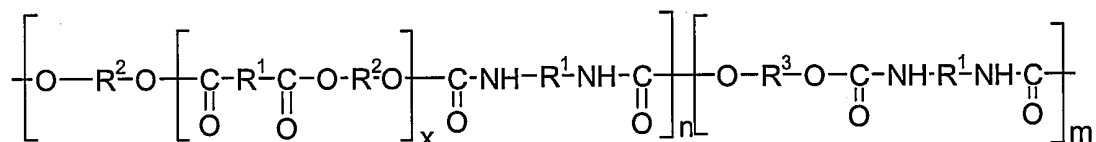
- die entsprechende Umsetzung des Schrittes (ii) durchgeführt werden. Beispielsweise können die ersten 30 bis 50 % der Länge des Reaktionsextruders für den Schritt (i) verwendet und die restlichen 50 bis 70 % für den Schritt (ii) eingesetzt werden.
- 5 Die Umsetzung in dem Schritt (ii) erfolgt bevorzugt bei einem Überschuss der Isocyanatgruppen zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen. Bevorzugt beträgt in der Umsetzung (ii) das Verhältnis der Isocyanatgruppen der zu den Hydroxylgruppen 1 : 1 bis 1,2 : 1, besonders bevorzugt 1,02 : 1 bis 1,2 . 1.
- 10 Bevorzugt führt man die Umsetzungen (i) und (ii) in einem allgemein bekannten Reaktionsextruder durch. Derartige Reaktionsextruder sind beispielhaft in den Firmenschriften von Werner & Pfleiderer oder in der DE-A 2 302 564 beschrieben.
- 15 Bevorzugt wird das bevorzugte Verfahren derart durchgeführt, dass man in das erste Gehäuse eines Reaktionsextruders mindestens einen thermoplastischen Polyester, z.B. Polybutylenterephthalat, dosiert und bei Temperaturen bevorzugt zwischen 180°C bis 270°C, bevorzugt 240°C bis 270°C aufschmilzt, in ein nachfolgendes Gehäuse ein Diol (c), z.B. Butandiol, und bevorzugt einen Umesterungskatalysator zugibt, bei Temperaturen zwischen 240°C bis 280°C den Polyester durch das Diol (c) zu Polyesteroligomeren mit Hydroxylendgruppen und Molekulargewichten zwischen 1000 bis 20 5000 g/mol abbaut, in einem nachfolgenden Gehäuse Isocyanat (a) und (b2) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 501 bis 8000 g/mol sowie gegebenenfalls (c) Diole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsstoffe zudosiert und anschließend bei Temperatu- 25 ren von 190 bis 250°C den Aufbau zu den bevorzugten thermoplastischen Polyurethanen durchführt.
- 30 Bevorzugt werden im Schritt (ii) mit Ausnahme der im Umsetzungsprodukt von (i) enthaltenen (c) Diole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500 keine (c) Diole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500 zugeführt.
- 35 Der Reaktionsextruder weist in dem Bereich, in dem der thermoplastische Polyester geschmolzen wird, bevorzugt neutrale und/oder rückwärtsfördernde Knetblöcke und Rückförderelemente auf sowie in dem Bereich, in dem der thermoplastische Polyester mit dem Diol umgesetzt wird, bevorzugt Schneckenmischelemente, Zahnscheiben und/oder Zahnmischelemente in Kombination mit Rückförderelementen.
- 40 Nach dem Reaktionsextruder wird die klare Schmelze üblicherweise mittels einer Zahnradpumpe einer Unterwassergranulierung zugeführt und granuliert.
- Die besonders bevorzugten thermoplastischen Polyurethane zeigen optisch klare, einphasige Schmelzen, die rasch erstarren und infolge der teilkristallinen Polyesterhart-

phase schwach opake bis weiß-undurchsichtige Formkörper bilden. Das rasche Erstarrungsverhalten ist ein entscheidender Vorteil zu bekannten Rezepturen und Herstellungsverfahren für thermoplastische Polyurethane. Das rasche Erstarrungsverhalten ist so ausgeprägt, dass selbst Produkte mit Härten 50 bis 60 Shore A im Spritzguss mit Zykluszeiten kleiner 35s verarbeitbar sind. Auch in der Extrusion, z.B. bei der Blasfolienherstellung, treten keinerlei TPU-typische Probleme wie Verkleben oder Verblocken der Folien oder Schläuche auf.

Der Anteil des thermoplastischen Polyesters in dem Endprodukt, d.h. dem thermoplastischen Polyurethan, beträgt bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%. Besonders bevorzugt stellen die bevorzugten thermoplastischen Polyurethane Produkte der Reaktion eines Gemisches enthaltend 10 bis 70 Gew.-% des Umsetzungsproduktes aus (i), 10 bis 80 Gew.-% (b2) und 10 bis 20 Gew.-% (a) dar, wobei die Gewichtsangaben auf das Gesamtgewicht des Gemisches enthaltend (a), (b2), (d), (e) und das Umsetzungsprodukt aus (i) bezogen sind.

Die bevorzugten thermoplastischen Polyurethane weisen bevorzugt eine Härte von Shore 45 A bis Shore 78 D, besonders bevorzugt 50 A bis 75 D auf.

Bevorzugt weisen die bevorzugten thermoplastischen Polyurethane die folgende Struktureinheit (II) auf:



mit den folgenden Bedeutungen für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X:

25

R<sup>1</sup>: Kohlenstoffgerüst mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Alkylengruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und/oder ein aromatischer Rest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen,

30

R<sup>2</sup>: gegebenenfalls verzweigt-kettige Alkylengruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 6, besondere bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und/oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,

35

R<sup>3</sup>: Rest, der sich aus durch den Einsatz von Polyetherdiolen und/oder Polyesterdiolen mit jeweils Molekulargewichten zwischen 501 g/mol und 8000 g/mol als (b2) oder durch den Einsatz von Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen für die Umsetzung mit Diisocyanaten ergibt,

X: eine ganze Zahl aus dem Bereich 5 bis 30,

n, m: eine ganze Zahl aus dem Bereich 5 bis 20.

5 Der Rest R<sup>1</sup> wird durch das eingesetzte Isocyanat definiert, der Rest R<sup>2</sup> durch das Umsetzungsprodukt des thermoplastischen Polyesters mit dem Diol (c) in (i) und der Rest R<sup>3</sup> durch die Ausgangskomponenten (b2) und gegebenenfalls (c) bei der Herstellung der TPU.

Beispiele:

10

Es wurden im Zweikomponentenspritzguss Polypropylen XM1 T01 der BASELL mit Elastollan® C 65 A 15 HPM zu Prüfkörpern miteinander verbunden. Der Verbund zeigte geringste bis keine Haftung. In einem zweiten Versuch wurde das PP XM1 T01 Bauteil vor dem Anspritzen mit dem Elastollan® TPU einer Plasmabehandlung unterzogen und danach direkt das TPU angespritzt. Die Haftung an der mit Plasma behandelten Fläche ist dauerhaft so hoch, dass die Komponenten nicht ohne zerstörerische Bauteil-(Prüfkörper)-deformation voneinander zu trennen sind. Gleiches Erscheinungsbild erzeugen MOPLEN-, HiFax-, und Adstif-Polypropylen-Typen der BASELL.

15

Patentansprüche

1. Artikel enthaltend ohne chemischen Haftvermittler haftend verbunden thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen.  
5
2. Artikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Artikel um einen Zweikomponentenspritzgussartikel handelt.
3. Artikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan eine Shore-A Härte kleiner 95 aufweist und keine Weichmacher enthält.  
10
4. Artikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan die sichtbare Oberfläche darstellt.  
15
5. Artikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan eine Shore-Härte von 45 A bis 80 A, eine Zugfestigkeit nach DIN 53504 von größer 15 MPa, eine Weiterreißfestigkeit nach DIN 53515 von größer 30 N/mm und einen Abrieb nach DIN 53516 von kleiner 250 mm<sup>3</sup> aufweist.  
20
6. Artikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schälwiderstand nach DIN EN 1464 mindestens 1 N/mm, bevorzugt mindestens 2 N/mm beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Artikels enthaltend thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche eines Polypropylenartikels plasmabehandelt und anschließend das thermoplastische Polyurethan mit der plasmabehandelten Oberfläche in Kontakt bringt.  
25
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das thermoplastische Polyurethane mittels Spritzguss auf die plasmabehandelte Oberfläche des Polypropylens aufträgt.  
30
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man im Mehrkomponentenspritzguss, bevorzugt Zweikomponentenspritzguss in einem ersten Schritt mit Polypropylen einen ersten Spritzgussartikel herstellt, anschließend die Oberfläche dieses ersten Spritzkörpers plasmabehandelt und danach thermoplastisches Polyurethan mittels Spritzguss auf die plasmabehandelte Oberfläche des ersten Spritzgussartikels aufträgt.  
35
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Plasmaquelle mittels Hochspannungsentladung ein Plasma erzeugt, dieses Plasma mittels einer Plasmadüse mit der Oberfläche der einen Komponente, bevorzugt

des Polypropylens in Kontakt bringt und die Plasmaquelle in einem Abstand zwischen 2 mm und 25 mm mit einer Geschwindigkeit zwischen 0,1 m/min und 400 m/min relativ zur Oberfläche der Komponente bewegt, die plasmabehandelt wird.

5

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung zwischen 1 ms und 100 s dauert.

10

12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan eine Shore-A Härte kleiner 95 aufweist und keine Weichmacher enthält.

15

13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan eine Shore-Härte von 45 A bis 80 A, eine Zugfestigkeit nach DIN 53504 von größer 15 MPa, eine Weiterreißfestigkeit nach DIN 53515 von größer 30 N/mm und einen Abrieb nach DIN 53516 von kleiner 250 mm<sup>3</sup> aufweist.

20

14. Artikel enthaltend thermoplastisches Polyurethan und Polypropylen erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 13.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2006/060148

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. B29C45/16

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)  
B29C C08G B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 08 727 B3 (KRAUS-MAFFEI KUNSTSTOFFTECHNIK) 9 June 2004 (2004-06-09) paragraph [0012] - paragraph [0017]; claims 1,2,6,8,9,11	1-14
A	US 2001/040316 A1 (STEWART) 15 November 2001 (2001-11-15) paragraph [0005] - paragraph [0014] paragraph [0035] - paragraph [0045]; claim 1	1-14
A	DE 103 33 197 A (KRAUS-MAFFEI KUNSTOFFTECHNIK) 10 February 2005 (2005-02-10) paragraph [0006] - paragraph [0008]; claims 1,4-6	1-14
	----- -/--	

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 document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search

9 May 2006

Date of mailing of the international search report

24/05/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060148

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FRIEDRICH ET AL: "Pretreatment of polymers with atmospheric - and low-pressure plasma for the production of high-strength bonds with polyurethanes" INTERNATIONAL POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 21, no. 8, January 1994 (1994-01), pages T01-8, XP000485142 shrewsbury,GB	1-14
A	AMESOEDER ET AL: "Plasma sorgt für festen Verbund" KUNSTSTOFFE, vol. 93, no. 9, 2003, pages 124-129, XP001171704 München, DE	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060148

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10308727	B3	09-06-2004	EP 1599326 A1	30-11-2005
			WO 2004076156 A1	10-09-2004
-----				
US 2001040316	A1	15-11-2001	NONE	
-----				
DE 10333197	A	10-02-2005	NONE	
-----				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/060148

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. B29C45/16

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
B29C C08G B29B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 103 08 727 B3 (KRAUS-MAFFEI KUNSTSTOFFTECHNIK) 9. Juni 2004 (2004-06-09) Absatz [0012] - Absatz [0017]; Ansprüche 1,2,6,8,9,11	1-14
A	US 2001/040316 A1 (STEWART) 15. November 2001 (2001-11-15) Absatz [0005] - Absatz [0014] Absatz [0035] - Absatz [0045]; Anspruch 1	1-14
A	DE 103 33 197 A (KRAUS-MAFFEI KUNSTSTOFFTECHNIK) 10. Februar 2005 (2005-02-10) Absatz [0006] - Absatz [0008]; Ansprüche 1,4-6	1-14
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. Mai 2006	24/05/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bourgonje, A

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FRIEDRICH ET AL: "Pretreatment of polymers with atmospheric - and low-pressure plasma for the production of high-strength bonds with polyurethanes" INTERNATIONAL POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Bd. 21, Nr. 8, Januar 1994 (1994-01), Seiten T01-8, XP000485142 shrewsbury, GB	1-14
A	AMESOEDER ET AL: "Plasma sorgt für festen Verbund" KUNSTSTOFFE, Bd. 93, Nr. 9, 2003, Seiten 124-129, XP001171704 München, DE	1-14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/060148

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10308727      B3	09-06-2004	EP      1599326 A1 WO      2004076156 A1	30-11-2005 10-09-2004
US 2001040316      A1	15-11-2001	KEINE	
DE 10333197      A	10-02-2005	KEINE	