

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. März 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/019293 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/38**, (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
18/66
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007259 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juli 2004 (03.07.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 34 264.8 25. Juli 2003 (25.07.2003) 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): **HENZE, Oliver, Steffen** [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 17b, 39435 Schneidlingen (DE). **PETERS, Sabine** [DE/DE]; Landwehrstrasse 26, 49638 Nortrup (DE). **BRAND, Johann, Diedrich** [DE/DE]; Zum Wallgraben 16, 49448 Lemförde (DE). **HACKL, Christa** [AT/DE]; An der Budemühle 8, 49152 Bad Essen (DE). **KRÄMER, Markus** [DE/DE]; Fritz-Reuter-Weg 8, 49448 Stemshorn (DE). **HILMER, Klaus** [DE/DE]; Heinrichstrasse 17, 49448 Brockum (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYURETHANE CONTAINING SILANE GROUPS

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHES POLYURETHAN ENTHALTEND SILANGRUPPEN

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic polyurethane containing organosilicon groups, said groups being bonded to the thermoplastic polyurethane by means of two urea groups. According to the invention, no allophanate groups or urethane groups lie between the urea group(s) and the silane groups.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastisches Polyurethan enthaltend Silizium-organische Gruppen, wobei Silizium-organische Gruppen über zwei Harnstoffgruppen mit dem thermoplastischen Polyurethan verbunden sind und zwischen der oder den Harnstoffgruppen und der Silangruppen keine Allophanatgruppen oder Urethangruppen vorliegen.



WO 2005/019293 A1

Thermoplastisches Polyurethan enthaltend Silangruppen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft thermoplastisches Polyurethan, insbesondere Fasern, Kabelummantelungen und Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, enthaltend Silizium-organische Gruppen. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung von mit Silizium-organischen Verbindungen modifiziertem, d.h. Silizium-organische Gruppen aufweisendem thermoplastischem Polyurethan und derart erhältliche vernetzbare TPU, insbesondere Fasern, 10 Kabelummantelungen und Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche sowie die entsprechenden, über die Silizium-organischen Gruppen, insbesondere Siloxangruppen vernetzten Produkte.
- 15 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 20 Zustand wiederholt durch Fließen als Formteil, Extrudat oder Umformteil zu Halbzeug oder Gegenständen formbar zu sein. Thermoplastische Kunststoffe sind in der Technik weit verbreitet und finden sich in der Form von Fasern, Platten, Folien, Formkörpern, Flaschen, Ummantelungen, Verpackungen usw. Thermoplastisches Polyurethan (nachstehend als TPU bezeichnet) ist ein Elastomer, der in vielen Anwendungen Verwendung findet, z.B. Schuhapplikationen, Folien, Fasern, Skistiefel, Schläuche. Der Vorteil, der sich im Falle des TPUs durch die Möglichkeit der thermoplastischen Verarbeitung ergibt, ist allerdings im Hinblick auf die im Vergleich mit vernetzten Polymeren geringere Wärmeformbeständigkeit gleichzeitig ein Nachteil dieser Werkstoffe. Es wäre deshalb wünschenswert, die Vorteile der thermoplastischen Verarbeitung mit denen der hervorragenden Wärmeformbeständigkeit vernetzter Polymere zu verbinden. 30

- In der US 2002/0169255 und in S. Dassin et al in Polymer Engineering and Science, August 2002, Vol. 42, No. 8 wird im Hinblick auf dieses Ziel gelehrt, ein thermoplastisches Polyurethan mit einem Silan zu modifizieren, wobei das Silan mittels eines Vernetzers an das Polyurethan gekoppelt wird. Durch Hydrolyse des Silans wird anschließend, z.B. nach Formgebung eine Vernetzung des ursprünglich thermoplastischen Polyurethans erreicht. Nachteilig an dieser technischen Lehre ist, dass eine Reihe von Einzelschritten erforderlich sind, das vernetzte TPU zu erhalten. So sind ausgehend vom thermoplastischen Polyurethan zwei Umsetzungen, erst mit dem Vernetzter und 35 anschließend mit dem Silan erforderlich. Gemäß US 2002/0169255 ist der Einsatz des 40

2

Vernetzers, der das Silan an das TPU anbindet, erforderlich, da ein direkter Einsatz des Silans zu einem Abbau des TPUs führen soll.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, thermoplastisches Polyurethan, insbesondere Fasern auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, enthaltend Silizium-organische Gruppen zu entwickeln, die über ein einfaches, schnelles und günstiges Herstellungsverfahren zugänglich sind, über hervorragende Vernetzungseigenschaften verfügen und insbesondere im Einsatz als Fasern ein sehr gutes Eigenschaftsniveau im vernetzten Zustand aufweisen.

10 Unter dem in dieser Schrift verwendeten Begriff „Silan“ sind Silan-organische Verbindungen zu verstehen. Entsprechend ist unter dem Begriff „mit Silan modifiziert“ zu verstehen, dass der entsprechende Stoff mit Silizium-organischer Verbindung modifiziert ist.

15 Diese Aufgaben konnten dadurch gelöst werden, dass Silizium-organische Gruppen über zwei Harnstoffgruppen mit dem thermoplastischen Polyurethan verbunden sind und zwischen der oder den Harnstoffgruppen und der Silangruppen keine Allophanatgruppen oder Urethangruppen vorliegen.

20 Dies bedeutet, dass die Verbindung, mit der das Silan in das TPU eingebracht wird, direkt in das Polyurethan eingebaut wird. Es wird im Gegensatz zu der Lehre nach US 2002/0169255 nicht mittelbar, über einen cross-linker, an das TPU angebunden, sondern liegt in der TPU-Struktur selbst vor.

25 Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein verbessertes, einfacheres, schnelleres und wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung vernetzbarer TPU, insbesondere Verfahren zur Herstellung von Silan-modifiziertem, d.h. Silizium-organische Gruppen aufweisendem thermoplastischem Polyurethan zu entwickeln.

30 Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass man bei der Herstellung des thermoplastischen Polyurethans Silizium-organische Verbindungen einsetzt, die eine oder zwei, bevorzugt zwei Aminogruppen, besonders bevorzugt ein oder zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Silangruppe direkt bereits beim Herstellprozess des TPU eingeführt werden kann. Aufwendige zusätzliche Schritte wie die Umsetzung eines fertigen TPUs mit Isocyanaten und darauf folgende Umsetzung des Isocyanat-modifizierten TPUs mit Silanen, wie z.B. in der US
40 2002/0169255 gelehrt, sind nicht erforderlich. Überraschend wurde festgestellt, dass

3

- die Silangruppen, die bereits beim Herstellprozess in das TPU integriert werden, in der weiteren Aufarbeitung des TPU nicht bereits vor der eigentlichen Formgebung zu Vernetzungen führen. Dies ist überraschend, da die Aufarbeitung des TPUs, z.B. eine Granulierung unter Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von Feuchtigkeit durchgeführt wird, woran sich eine Trocknung unter erhöhten Temperaturen anschließen kann. Diese feucht-warmen Bedingungen unterstützen üblicherweise die Vernetzungsreaktion der Silane, die aber erst nach der eigentlichen Formgebung, d.h. nach Extrusion, Spritzguss oder Verspinnen erwünscht ist.
- Man kann das vernetzbare thermoplastische Polyurethan bevorzugt herstellen durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 und (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 sowie Silan, das zwei Aminogruppen, bevorzugt zwei sekundäre Aminogruppen aufweist gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Zusatzstoffen, wobei das Verhältnis der Summe der Isocyanatgruppen der Komponente (a) zur Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Funktionen der Komponenten (b), (c) und der Aminogruppen der Silane sowie gegebenenfalls (d) und (e) zwischen 0,7 : 1 und 1,3 : 1 beträgt. Dieses bevorzugte Verhältnis beschreibt somit das molare Verhältnis der aller Isocyanatgruppen zur Summe aller gegenüber Isocyanaten reaktiven Funktionen, d.h. reaktiver Wasserstoffatome. Dieses Verhältnis wird üblicherweise auch als Kennzahl bezeichnet, wobei ein Verhältnis von 1 : 1 einer Kennzahl von 100 entspricht. Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d.h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion. Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als beispielsweise OH-Gruppen vor.

Erfindungsgemäß kann somit die Einarbeitung der Silane bereits beim Herstellungsprozess der TPU erfolgen.

- Unter dem Ausdruck „Silizium-organische Verbindungen“ bzw. „Silane“ bzw. „Silizium-organische Gruppen“ bzw. „Silangruppen“ werden in dieser Schrift Verbindungen, insbesondere allgemein bekannte Alkoxysilane, z.B. di- oder tri-Methoxy- und/oder Ethoxysilane, verstanden, die bevorzugt die folgende allgemeine Struktureinheit enthalten:



mit der folgenden Bedeutung für R und x:

R: Alkylrest oder Arylrest, die gegebenenfalls heteroatomsubstituiert sein können, bevorzugt Alkylrest mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl und/oder Ethyl,

x: 1, 2 oder 3, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3,

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

5

Sofern bereits die Herstellung des TPU in Gegenwart vom Silan erfolgt, beträgt das molare Verhältnis von den Polyolen und Kettenverlängerern(b) und (c) zu den Silanen bevorzugt zwischen 1 : 0,01 und 1 : 0,5.

- 10 Thermoplastisches Polyurethan bedeutet, dass es sich bevorzugt um ein thermoplastisches Elastomer auf Polyurethanbasis handelt. Ein thermoplastisches Elastomer ist ein Elastomer, das, wenn es in dem für den Werkstoff für Verarbeitung und Anwendung typischen Temperaturbereich wiederholt erwärmt und abgekühlt wird, thermoplastisch bleibt. Unter thermoplastisch wird die Eigenschaft eines Kunststoffes verstanden, in
- 15 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.

- Als thermoplastisches Polyurethan kommen insbesondere TPU in Frage, die eine
- 20 Shore-Härte von 50 A bis 80 D aufweisen. Bevorzugt sind des weiteren TPUs, die eine, mehrere oder bevorzugt alle der folgenden Eigenschaften aufweisen:

TPUs mit

- 25
- einem E-Modul von 10 MPa bis 10.000 MPa gemessen nach der DIN EN ISO 527-2 an einem Probenkörper vom Typ A nach DIN EN ISO 3167 bei einer Prüfungsgeschwindigkeit von 1 mm/min. Aus der Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungskurve wird der E-Modul als Verhältnis von Spannung und Dehnung berechnet.
- 30
- einer Glastemperatur T_g gemessen mittels DSC (bei 10K/min) kleiner minus 10°C für Typen bis maximal 64 Shore D Typen bis kleiner minus 40°C für Typen minimal 85 Shore A Typen.
 - einer Schlagzähigkeit nach Charpy gemäß DIN 53453 (DIN EN ISO 179) bis minus 60°C ohne Bruch und einer Kerbschlagzähigkeit kleiner minus 40°C bei Typen kleiner 95 Shore A Typen und kleiner minus 20°C bei Typen bis maximal 60 Shore D Typen.
- 35
- einer Dichte nach DIN 53479 oder ISO 1183 zwischen 1.05 und 1.30 g/cm³

5

- einer Zugfestigkeit größer 40 MPa gemessen nach DIN 53504 oder ISO 37 für nicht weichgemachte TPU-Typen
 - einem Weiterreißwiderstand gemessen nach DIN 53515 oder ISO 34 größer 65 MPa für (nicht weichgemachte) Typen kleiner 95 Shore A Typen und größer 100 MPa für Typen größer 50 Shore D.
 - einem Abrieb kleiner 40 mm³ gemessen nach DIN 53516 oder ISO 4649
 - einem Druckverformungsrest bei 70°C gemessen nach DIN 53517 oder ISO 815 zwischen 30 und 70%.
- 10 Diese bevorzugten Eigenschaften weist das TPU im unvernetzten Zustand, d.h. ohne Vernetzungen über die Silangruppen auf.

Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen, in dieser Schrift auch als TPU bezeichnet, sind allgemein bekannt. Im allgemeinen werden TPUs durch Um-

15 setzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, üblicherweise mit einem Molekulargewicht (M_w) von 500 bis 10000, bevorzugt 500 bis 5000, besonders bevorzugt 800 bis 3000 und (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Zusatzstoffen hergestellt. Wie bereits eingangs dargestellt, wer-

20 den erfindungsgemäß bevorzugt zusätzlich die Silane eingesetzt.

Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane dargestellt werden. Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b), (c) sowie gegebenen-

25 falls (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 Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-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.

- b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten zwischen 500 und 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis weniger als 3000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.
- 15 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.
- 20 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
- 25 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 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.
- 35 Statt eines Polyols können auch Mischungen verschiedener Polyole eingesetzt werden.
- c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) werden allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere 1,3-Propandiol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder
- 40

Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaaalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.

5

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.

10

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

15

20

25

30

35

40

e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Keimbildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Antioxidantien, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Verstärkungsmittel und Weichmacher, Metalldeaktivatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide. Besonders bevorzugt enthält das thermoplastische Polyurethan in den erfindungsgemäßen Materialien Melamincyanurat, das als Flammenschutzmittel wirkt. Bevorzugt wird Melamincyanurat in einer Menge zwischen 0,1 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU. Bevorzugt enthält das thermoplastische Polyurethan Triazol und/oder Triazolderivat und Antioxidantien in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Polyurethans. Als Antioxidantien sind im allgemeinen Stoffe geeignet, welche unerwünschte oxidative Prozesse im zu schützenden Kunststoff hemmen oder verhindern. Im allgemeinen sind Antioxidantien kommerziell erhältlich. Beispiele für Antioxi-

5 tien sind sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Thiosynergisten, Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, und Hindered Amine Light Stabilizers. Beispiele für Sterisch gehinderte Phenole finden sich in Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S. 98-107 und S. 116 - S. 121. Beispiele für Aromatische Amine finden sich in [1] S. 107-108. Beispiele für Thiosynergisten sind gegeben in [1], S.104-105 und S.112-113. Beispiele für Phosphite finden sich in [1], S.109-112. Beispiele für Hindered Amine Light Stabilizer sind gegeben in [1], S.123-136. Zur Verwendung im erfindungsgemäßen Antioxidantiengemisch eignen sich bevorzugt phenolische Antioxidantien. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Antioxidantien, insbesondere die phenolischen Antioxidantien, eine Molmasse von größer 350 g/mol, besonders bevorzugt von größer 700g/mol und einer maximalen Molmasse < 10000 g/mol bevorzugt < 3000 g/mol auf. Ferner besitzen sie bevorzugt einen Schmelzpunkt von kleiner 180°C. Weiterhin werden bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Ebenfalls können als Komponente (i) auch Gemische von zwei oder mehr Antioxidantien verwendet werden.

20 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).

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

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

40 Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach One-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a),

(b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b), (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei

5 Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C, und zur Reaktion gebracht. Das erhaltene TPU wird üblicherweise extrudiert, abgekühlt und granuliert.

Nach der Synthese kann es das TPU gegebenenfalls durch Konfektionierung auf einem Extruder modifiziert werden. Durch diese Konfektionierung kann das TPU z.B. in seinem Schmelzindex oder seiner Granulatform entsprechend den Anforderungen mo-

10 difiziert werden.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPUs, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu Spritzguss- und Extrusionsartikeln, z.B. den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläu-

15 chen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z.B. Spritzguss oder Extrusion. Derartige Spritzguss und Extrusionsartikel können auch aus

Compounds, enthaltend das erfindungsgemäße TPU und mindestens einen weiteren thermoplastischen Kunststoff, besonders ein Polyethylen, Polypropylen, Polyester,

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

Bevorzugt wird man das Silan-modifizierte thermoplastische Polyurethan nach allgemein bekannten Verfahren zu Fasern verspinnen und anschließend das thermoplastische Polyurethan über die Silangruppen mittels Feuchtigkeit vernetzen, wobei gegebenenfalls ein Katalysator, der die Vernetzung beschleunigt, eingesetzt wird. Die Vernetzungsreaktionen über und durch die Silangruppen sind dem Fachmann geläufig und allgemein bekannt. Diese Vernetzung erfolgt üblicherweise durch Feuchtigkeit und

30 kann durch Wärme oder für diesen Zweck bekannte Katalysatoren, z.B. Lewissäuren, Lewisbasen, Brönstedbasen, Brönstedsäuren beschleunigt werden. Bevorzugt setzt man als Katalysator für die Vernetzung bevorzugt mittels Feuchtigkeit Essigsäure, organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche ein.

Das über die Silangruppen vernetzte Produkt weist bevorzugt folgende Eigenschaften auf:

40

10

Vicattemperatur (Vicat-Softening-Temperatur, VST) nach DIN EN ISO 306 (10N / 120 K/h) größer als 145°C.

Ein wichtiges Maß für die Qualität einer Elastomermaser ist die Wärmeformbeständigkeit.

5

Es wurde überraschender Weise gefunden, dass die Wärmeformbeständigkeit der schmelzgesponnenen Faser, die über Silan-Gruppen vernetzt wurden, signifikant verbessert wurde. So zeigt eine Faser ohne erfindungsgemäße Silanvernetzung eine HDT (Heat distortion temperature, Messung unter einer Vorspannung von 0,04 mN/dtex;

10

Aufheizrate 10K/min; Messbereich von -100°C bis 250°C) von 120 °C. Durch die Vernetzung durch die Silan-Gruppen konnte die HDT auf 173°C erhöht werden.

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

20

Verwendung finden können die erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere für Extrusions-, Spritzguß-, Kalenderartikel sowie für Powder-slush-Verfahren.

25 Vergleichsprobe

900 g eines linearen Polytetrahydrofurandiols mit einer OH Zahl von 113,6 mg KOH/g wurden bei 95°C mit 187g Butandiol-1,4 und 747 g von auf 50°C erhitztem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter ständigem Rühren zur Reaktion gebracht. Das NCO/OH Verhältnis der Reaktanden beträgt 1,0:1,0. Als das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 110°C erreicht hatte, wurde es auf einen Heiztisch gegossen. Das verfestigte Elastomermaterial wurde anschließend nach einer Zwischenlagerung von 12h bei 80°C zerkleinert und mittels Spritzgießverfahren zu Prüfkörpern verarbeitet. Diese Prüfkörper wurden bei 80°C für 48h unter Zugabe katalytischer Mengen Essigsäure gelagert und waren danach in Dimethylformamid löslich.

35

Beispiel

882 g eines linearen Polytetrahydrofurandiols mit einer OH Zahl von 113,6 mg KOH/g wurden bei 95°C mit 181g Butandiol-1,4, 18g N-(beta-Aminoethyl)-gamma-aminopropyl

40

- trimethoxysilane und 747 g von auf 50°C erhitztem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter ständigem Rühren zur Reaktion gebracht. Das NCO/OH Verhältnis der Reaktanden betrug 1,0:1,0. Als das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 110°C erreicht hatte, wurde es auf einen Heiztisch gegossen. Das verfestigte Elastomermaterial wurde anschließend nach einer Zwischenlagerung von 12h bei 80°C zerkleinert und mittels Spritzgießverfahren zu Prüfkörpern verarbeitet. Diese Prüfkörper wurden bei 80°C in Wasser unter Zugabe katalytischer Mengen Essigsäure gelagert und waren danach in Dimethylformamid unlöslich.
- 5
- 10 Kennwerte beider Materialien sind in folgender Tabelle gegenübergestellt.

	Shore-Härte D	Reißdehnung in %	E-Modul in MPa
Vergleichsprobe	52	359	53
Beispiel	50	520	82

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polyurethan enthaltend Silizium-organische Gruppen, dadurch gekennzeichnet, dass Silizium-organische Gruppen über zwei Harnstoffgruppen mit dem thermoplastischen Polyurethan verbunden sind und zwischen der oder den Harnstoffgruppen und der Silangruppen keine Allophanatgruppen oder Urethangruppen vorliegen.
5
2. Verfahren zur Herstellung von mit Silizium-organischen Verbindungen modifiziertem thermoplastischem Polyurethan, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Herstellung des thermoplastischen Polyurethans Silizium-organische Verbindungen („Silan“) einsetzt, die zwei Aminogruppen aufweisen.
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das thermoplastische Polyurethan herstellt durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 und (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 sowie Silan, das eine oder zwei sekundäre Aminogruppen aufweist, wobei das Verhältnis der Summe der Isocyanatgruppen der Komponente (a) zur Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Funktionen der Komponenten (b), (c) und der sekundären Aminogruppen der Silane zwischen 0,7 : 1 und 1,3 : 1 beträgt.
15
20
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das mit Silizium-organischen Verbindungen modifizierte thermoplastische Polyurethan zu Fasern verspinnt und anschließend das thermoplastische Polyurethan über die Silangruppen mittels Feuchtigkeit vernetzt.
25
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator für die Vernetzung mittels Feuchtigkeit Lewissäuren, Lewisbasen, Brönstedbasen, Brönstedsäuren einsetzt.
30
6. Thermoplastisches Polyurethan erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5.
35
7. Faser auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan erhältlich gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5.
8. Kabelummantelungen auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan erhältlich gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5.
40

13

9. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5 erhältlichen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere für Extrusions-, Spritzguß-, Kalenderartikel sowie für Powder-slush-Verfahren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/38 C08G18/66

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

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

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

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 886 226 A (ASAI KİYOTSUGU ET AL) 27 May 1975 (1975-05-27)	1-3,6
Y	column 1, line 4 - line 5 column 13; example 1 column 5 - column 6; table 1 column 4, line 35 - line 43	8,9
Y	US 2002/169255 A1 (DASSIN STEPHANE ET AL) 14 November 2002 (2002-11-14) cited in the application	8,9
A	claims 1,3,9 paragraph '0002! paragraph '0029!	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 2004

Date of mailing of the international search report

28/10/2004

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3886226 A	27-05-1975	JP 908281 C	08-05-1978
		JP 48084899 A	10-11-1973
		JP 52012740 B	09-04-1977
		JP 1044734 C	30-04-1981
		JP 48097817 A	13-12-1973
		JP 55039587 B	13-10-1980
		JP 946268 C	30-03-1979
		JP 49078750 A	30-07-1974
		JP 53028945 B	17-08-1978
		CA 1015488 A1	09-08-1977
		DE 2307794 A1	23-08-1973
US 2002169255 A1	14-11-2002	FR 2794759 A1	15-12-2000
		AT 265483 T	15-05-2004
		AU 5411600 A	28-12-2000
		CA 2375721 A1	14-12-2000
		CN 1354762 T	19-06-2002
		DE 60010255 D1	03-06-2004
		EP 1183296 A1	06-03-2002
		WO 0075213 A1	14-12-2000
		JP 2003501531 T	14-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007259

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/38 C08G18/66

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

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

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

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 886 226 A (ASAI KIYOTSUGU ET AL) 27. Mai 1975 (1975-05-27)	1-3,6
Y	Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 5 Spalte 13; Beispiel 1 Spalte 5 - Spalte 6; Tabelle 1 Spalte 4, Zeile 35 - Zeile 43	8,9
Y	US 2002/169255 A1 (DASSIN STEPHANE ET AL) 14. November 2002 (2002-11-14) in der Anmeldung erwähnt	8,9
A	Ansprüche 1,3,9 Absatz '0002! Absatz '0029!	1-7

☐ 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

21. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3886226	A	27-05-1975	JP	908281 C	08-05-1978
			JP	48084899 A	10-11-1973
			JP	52012740 B	09-04-1977
			JP	1044734 C	30-04-1981
			JP	48097817 A	13-12-1973
			JP	55039587 B	13-10-1980
			JP	946268 C	30-03-1979
			JP	49078750 A	30-07-1974
			JP	53028945 B	17-08-1978
			CA	1015488 A1	09-08-1977
			DE	2307794 A1	23-08-1973
US 2002169255	A1	14-11-2002	FR	2794759 A1	15-12-2000
			AT	265483 T	15-05-2004
			AU	5411600 A	28-12-2000
			CA	2375721 A1	14-12-2000
			CN	1354762 T	19-06-2002
			DE	60010255 D1	03-06-2004
			EP	1183296 A1	06-03-2002
			WO	0075213 A1	14-12-2000
			JP	2003501531 T	14-01-2003