

Transparente harte thermoplastische Polyurethane

Citation for published version (APA):

Richter, S., Tomović, Z., & Zarbakhsh, S. (2019). Transparente harte thermoplastische Polyurethane. (Patent No. WO2019/243334A1).

Document status and date:

Gepubliceerd: 26/12/2019

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

(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
26. Dezember 2019 (26.12.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/243334 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/066018

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juni 2019 (18.06.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18178490.1 19. Juni 2018 (19.06.2018) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056
Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **RICHTER, Sebastian**; No. 300, Jiangxinsha
Road, Shanghai 200137 (CN). **TOMOVIC, Zeljko**; Elasto-
granstraße 60, 49448 Lemförde (DE). **ZARBAKSHH, Si-
rus**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein
(DE).

(74) **Anwalt: ALTMANN, Andreas**; Herzog Fiesser & Partner
Patentanwälte Partg MBB, Isartorplatz 1, 80331 München
(DE).

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

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** TRANSPARENT HARD THERMOPLASTIC POLYURETHANES

(54) **Bezeichnung:** TRANSPARENTE HARTE THERMOPLASTISCHE POLYURETHANE

(57) **Abstract:** The present invention relates to a thermoplastic polyurethane which are obtainable or obtained by the reaction of a polyisocyanate composition, a chain extender and a polyol composition, wherein the polyol composition comprises at least one polyol (P1) having a molecular weight Mw in the region of 500 to 2500 g/mol and comprising at least one aromatic polyester block (B1), wherein the Polyol (P1) has 20 to 70 wt.-% of the aromatic polyester-blocks (B1) with respect to the total polyesterpolyol (P1). The present invention also relates to a method for producing a shaped body comprising such a thermoplastic polyurethane, and to shaped bodies obtainable or obtained by a claimed method.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoplastisches Polyurethan, erhältlich oder erhalten durch Umsetzung einer Polyisocyanatzusammensetzung, eines Kettenverlängerers, und einer Polyolzusammensetzung, wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht Mw im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1). Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers umfassend ein derartiges thermoplastisches Polyurethan sowie Formkörper, erhältlich oder erhalten gemäß einem erfindungsgemäßen Verfahren.



WO 2019/243334 A1

Transparente harte thermoplastische Polyurethane

Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoplastisches Polyurethan, erhältlich oder erhalten
5 durch Umsetzung einer Polyisocyanatzusammensetzung, eines Kettenverlängerers, und einer
Polyolzusammensetzung, wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1)
umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und
mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, wobei das Polyol (P1) 20 bis 70
10 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte
Polyesterpolyol (P1). Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung
eines Formkörpers umfassend ein derartiges thermoplastisches Polyurethan sowie Formkörper,
erhältlich oder erhalten gemäß einem erfindungsgemäßen Verfahren.

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

US 5574092 offenbart ein steifes thermoplastisches Polyurethan mit einer T_g von mindestens
20 50°C, das ein Hartsegment umfasst, das auf einem Diisocyanat und einem
Kettenverlängerergemisch basiert, das ein aromatisches Diol enthält. Ausweislich der Beispiele
werden sehr spröde Materialien mit einer Bruchdehnung von kleiner als 170 % erhalten.

Auch US 5627254 offenbart steife thermoplastische Polyurethane, umfassend Einheiten von
25 Butandiol (BDO) und einem Polyethylenglykol (PEG) des Typs $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, wobei n eine
ganze Zahl von 2 bis 6 ist. Diese Materialien haben den Nachteil, dass sie brüchig und schlecht
zu verarbeiten sind.

WO 2015/063062 A1 betrifft thermoplastische Polyurethane erhältlich oder erhalten durch
Umsetzung von mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat, mindestens einem
30 Kettenverlängerer, und mindestens einer Polyolzusammensetzung, wobei die
Polyolzusammensetzung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen
und mindestens ein Bisphenol-Derivat umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Bisphenol-A-Derivaten mit einem Molekulargewicht $M_w > 315$ g/mol und Bisphenol-S-Derivaten
mit einem Molekulargewicht $M_w > 315$ g/mol, wobei mindestens eine der OH-Gruppen des
35 Bisphenol-Derivats alkoxyliert ist, sowie Verfahren zur Herstellung derartiger thermoplastischer
Polyurethane und die Verwendung eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethans
zur Herstellung von Extrusionsprodukten, Folien und Formkörpern. Solche aliphatischen TPUs
mit einer Härte von > 70 Shore D haben ein geringes E-Modul und nur eine unzureichende
40 Bruchdehnung. Ein weiterer Nachteil ist die Verwendung von toxikologisch nicht
unbedenklichem Bisphenol A.

Üblicherweise haben harte thermoplastische Polyurethane, die durch Umsetzung von
Isocyanaten und Kettenverlängerern wie zum Beispiel 1,6-Hexanediol oder 1,4-
Cyclohexandimethanol erhalten werden, einen Hartsegmentanteil von nicht weniger als 90%.

Diese Materialien weisen eine hohe Härte und hohe Dimensionsstabilität auf, sind jedoch sehr brüchig und haben nur eine Bruchdehnung von unter 200 % oder sogar unter 100%.

5 Für viele Anwendungen sind jedoch Materialien nötig, die neben einer hohen Härte, also insbesondere einer Härte von > 75 Shore D und einem E-Modul von > 2000 MPa bei Raumtemperatur, auch eine gute Bruchdehnung und ein gutes E-Modul bei erhöhten Temperaturen aufweisen.

10 Ausgehend vom Stand der Technik lag eine der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe darin, ein thermoplastisches Polyurethan bereitzustellen, das zum einen transparent ist und eine hohe Härte und ein hohes E-Modul aufweist, zum anderen eine gute Bruchdehnung und ein gutes E-Modul bei erhöhten Temperaturen aufweist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag darin, ein thermoplastisches Polyurethan bereitzustellen, das zum einen transparent ist und eine hohe Härte und ein hohes E-Modul aufweist, zum anderen eine
15 gute Bruchdehnung und ein gutes E-Modul bei erhöhten Temperaturen aufweist, das einfach und kostengünstig in einem one-shot Verfahren herzustellen ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein thermoplastisches Polyurethan, erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):
20

- (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
- (ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
- (iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

25 wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und

30 wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise der Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt.
35

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.
40

Erfindungsgemäß kann das thermoplastische Polyurethan insbesondere ein kompaktes thermoplastisches Polyurethan sein. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer

weiteren Ausführungsform ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das thermoplastische Polyurethan ein kompaktes thermoplastisches Polyurethan ist.

Erfindungsgemäß weist das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol auf. Weiterhin weist das Polyol (P1) einen aromatischen Polyester-Block (B1) auf, wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1). Darunter wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol sein kann oder ein Polyester aus einer aliphatischen Dicarbonsäure und einem aromatischen Diol. Vorzugsweise ist der aromatische Polyester-Block (B1) im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol. Das Polyol (P1) weist erfindungsgemäß 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) auf, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1), d.h. 20 bis 70 Gew.-% der Polyester-Einheiten, also beispielsweise 20 bis 70 Gew.-% Polyester-Einheiten aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol oder 20 bis 70 Gew.-% Polyester-Einheiten aus einer aliphatischen Dicarbonsäure und einem aromatischen Diol.

Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind dabei beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Phthalsäure, bevorzugt Terephthalsäure. Demgemäß sind geeignete Polyole (P1) im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche, die beispielsweise mindestens einen Polyethylenterephthalat-Block oder mindestens einen Polybutylenterephthalat-Block aufweisen, wobei die Anzahl der Wiederholungseinheiten der Aromaten mindestens 2 in Reihe ist. Vorzugsweise wird der aromatische Polyester-Block (B1) bei der Umsetzung durch eine Abbaureaktion eines höhermolekularen aromatischen Polyesters erhalten, wobei der höhermolekulare aromatische Polyester üblicherweise in einem gesonderten Schritt vor der Umsetzung zu Polyol (P1) hergestellt wird, um eine ausreichende Blocklänge der Wiederholungseinheiten der Aromaten zu gewährleisten.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol ist. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylenterephthalat-Block oder ein Polybutylenterephthalat-Block ist. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylenterephthalat-Block ist.

Erfindungsgemäß weist das thermoplastische Polyurethan vorzugsweise einen Hartsegmentanteil von größer als 50 %, bevorzugt größer als 60%, weiter bevorzugt größer als 65% oder größer als 75% auf. Der Hartsegmentanteil ist dabei der Anteil des thermoplastischen Polyurethans, der durch Isocyanat und Kettenverlängerer gebildet wird. Dabei wird im Rahmen

der vorliegenden Erfindung der Hartsegmentanteil gemäß der in der WO 2007/118827 A1 offenbarten Formel bestimmt wobei ein Wert von 1,0 100% entspricht, d.h. ein Hartsegmentanteil von >50% entspricht einem Wert von > 0,50 gemäß der in der WO 2007/118827 A1 angegebenen Formel.

5

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung von Polyolen (P1) mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol, die mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweisen wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1), thermoplastische Polyurethane mit einem Hartsegmentanteil > 50% erhalten werden können, die transparent sind, eine hohe Härte aufweisen und gleichzeitig nicht spröde sind. So weisen die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane eine Härte von > 75 Shore D, ein E-Modul von > 2000 MPa bei Raumtemperatur und eine Bruchdehnung von > 150% auf. Erfindungsgemäß weisen die erhaltenen thermoplastischen Polyurethane weiterhin ein gutes Temperaturverhalten auf, beispielsweise ein E-Modul von > 1000 MPa bei einer Temperatur von 70°C.

10

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere solche Polyole (P1) geeignet, die auf aromatischen Polyestern basieren, wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET). Vorzugsweise wird dabei zur Herstellung des Polyols (P1) der aromatische Polyester mit Dicarbonsäuren und Diolen zu gemischten aromatisch / aliphatischen Polyesterdiolen umgesetzt. Beispielsweise ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, den aromatischen Polyester in fester oder flüssiger Form mit Dicarbonsäuren und Diolen umzusetzen. Erfindungsgemäß weist dabei üblicherweise der eingesetzte aromatische Polyester ein höheres Molekulargewicht auf als die im Polyol (P1) enthaltenen Blöcke (B1).

20

25

Erfindungsgemäß geeignete Polyesterpolyole (P1) enthalten 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, weiter bevorzugt 35 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 55 Gew.-% oder auch 40 bis 50 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1), jeweils bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1). Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das Polyol (P1) 25 bis 65 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).

30

35

40

Erfindungsgemäß weist das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol, bevorzugt im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol, weiter bevorzugt im Bereich von 500 bis 2200 g/Mol, insbesondere bevorzugt im Bereich von 500 bis 2000 g/Mol, besonders bevorzugt im Bereich von 600 bis 1500 g/Mol, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 700 bis 1200 g/Mol auf. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol aufweist.

Zur Berechnung der Molekulargewicht (Mw) wird folgende Formel verwendet, wobei es sich bei z um die Funktionalität des Polyester-polyols handelt und z = 2 ist:

$$Mw = 1000 \text{ mg/g} \cdot [(z \cdot 56,106 \text{ g/Mol}) / (\text{OHZ} [\text{mg/g}])]$$

5

Bei der Herstellung der Polyole (P1) werden vorzugsweise aromatische Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET) eingesetzt.

10 Polyethylenterephthalat ist ein durch Polykondensation hergestellter thermoplastischer Kunststoff. Die Qualität des PET, seine physikalischen Eigenschaften, wie Zähigkeit oder Widerstandskraft, sind abhängig von der Kettenlänge. Ältere PET-Syntheseverfahren beruhen auf der Umesterung von Terephthalsäure-Dimethylester mit Ethylenglycol. Heute erfolgt die PET Synthese fast ausschließlich nur noch durch direkte Veresterung der Terephthalsäure mit Ethylenglycol. Auf gleiche Weise kann Terephthalsäure auch mit 1,4-Butandiol

15 zu Polybutylenterephthalat (PBT) umgesetzt werden. Dieser ebenfalls thermoplastische Kunststoff ist unter Marken, wie CRASTIN® (DuPont), POCAN® (Lanxcess), ULTRADUR® (BASF) oder ENDURAN® und VESTODUR® (SABIC IP) erhältlich. Seine chemischen und physikalisch-technischen Eigenschaften entsprechen weitgehend denen von PET.

20 Erfindungsgemäß können auch aromatische Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET) eingesetzt werden, die aus Recyclingprozessen gewonnen werden. So kann beispielsweise Polyethylenterephthalat in Form von Flocken („Flakes“) oder als Granulat eingesetzt werden, das aus Kunststoff-Recyclingprozessen erhalten wird. Derartige Materialien haben typischerweise Molekulargewichte von etwa 12000 g/Mol.

25

Erfindungsgemäß können geeignete Polyole (P1) auch unter Verwendung von aromatischen Polyestern wie Polybutylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat mit höherem Molekulargewicht und Diolen durch Umesterung erhalten werden. Geeignete Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann an sich bekannt.

30

Weiterhin werden bei der Herstellung der Polyole (P1) Diole mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethandiol, Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol oder Di- oder Triethylenglykol oder auch Diole, die aus dimerisierten Fettsäuren gewonnen werden, eingesetzt. Erfindungsgemäß können auch Mischungen aus zwei oder mehr Diolen eingesetzt

35 werden. Insbesondere werden 1,4-Butandiol oder Mischungen enthaltend 1,4-Butandiol eingesetzt. Auch kurze Polyetherdiole, wie beispielsweise PTHF250 oder PTHF 650 oder ein kurzkettiges Polypropylenglykol wie ein PPG 500 können eingesetzt werden. Als Dicarbonsäuren können beispielsweise lineare oder verzweigt-kettige Disäuren mit vier bis 36 Kohlenstoffatomen oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Beispielsweise können auch

40 dimerisierte Fettsäuren eingesetzt werden. Vorzugsweise wird Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Sebazinsäure oder eine Mischung der genannten Säuren eingesetzt. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Adipinsäure. Erfindungsgemäß

können bei der Herstellung der Polyole (P1) auch weitere Polyesterdiole als Einsatzstoffe eingesetzt werden, beispielsweise Butandioladipat oder Ethylenadipat.

5 Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung wesentlich, dass bei der Herstellung des thermoplastischen Polyurethans mindestens ein Kettenverlängerer und die Polyolzusammensetzung wie zuvor beschrieben eingesetzt werden.

10 Erfindungsgemäß kann ein Kettenverlängerer eingesetzt werden, es können jedoch auch Mischungen verschiedener Kettenverlängerer eingesetzt werden.

Als Kettenverlängerer können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Verbindungen mit Hydroxyl- oder Amino-Gruppen eingesetzt werden, insbesondere mit 2 Hydroxyl- oder Amino-Gruppen. Erfindungsgemäß ist es jedoch auch möglich, dass Gemische verschiedener Verbindungen als Kettenverlängerer eingesetzt werden. Dabei ist 15 erfindungsgemäß die mittlere Funktionalität der Mischung 2.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden als Kettenverlängerer Verbindungen mit Hydroxylgruppen eingesetzt, insbesondere Diole. Dabei können bevorzugt aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Diole mit einem Molekulargewicht von 50 g/mol bis 220 20 g/mol eingesetzt werden. Bevorzugt sind Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaalkylenglykole. Für die vorliegende Erfindung sind besonders bevorzugt 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder 1,4-Cyclohexandimethanol. Auch aromatische Verbindungen wie Hydroxychinon(bis(2-hydroxyethyl))ether können eingesetzt 25 werden.

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

30 Bevorzugt ist der Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol. Erfindungsgemäß ist es möglich, dass lediglich ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol zur Herstellung des transparenten, thermoplastischen Polyurethans eingesetzt wird.

35 Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden mehr als ein Diol als Kettenverlängerer eingesetzt. Es können somit auch Mischungen von Kettenverlängerern eingesetzt werden, wobei mindestens ein Diol ein Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol aufweist. Werden mehr als ein Kettenverlängerer eingesetzt, so kann das zweite oder weitere Kettenverlängerer auch ein Molekulargewicht ≥ 220 g/mol aufweisen.

40 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Kettenverlängerer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und 1,4-Cyclohexandimethanol oder Mischungen aus zwei oder mehr davon.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol ist.

5 Der Kettenverlängerer, insbesondere das Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol, wird vorzugsweise in einem molaren Verhältnis im Bereich von 100:1 bis 1:1 zu dem Polyol (P1) eingesetzt. Bevorzugt werden der Kettenverlängerer und das Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 80:1 bis 5:1 eingesetzt, weiter bevorzugt im Bereich von 60:1 bis
10 10:1.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem
15 molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 80 zu 1 bis 5 zu 1 eingesetzt werden.

20 Erfindungsgemäß kann die Polyolzusammensetzung neben dem mindestens einen Polyol (P1) weitere Polyole enthalten. Dementsprechend können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mindestens ein Kettenverlängerer und eine Polyolzusammensetzung umfassend mindestens ein Polyol (P1) wie zuvor beschrieben und mindestens ein weiteres Polyol
25 eingesetzt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei die Polyolzusammensetzung ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen,
30 Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.

Als höhermolekulare Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen können die allgemein bekannten Polyole mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden.

35 Polyole sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. Besonders bevorzugt werden Polyesterole oder Polyetherole als Polyole eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Polyesterpolyole. Ebenso können Polycarbonate eingesetzt werden. Auch
40 Copolymere können im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß eingesetzten Polyole liegen vorzugsweise zwischen $0,5 \times 10^3$ g/mol und 8×10^3 g/mol, bevorzugt zwischen $0,6 \times 10^3$ g/mol und 5×10^3 g/mol, insbesondere zwischen $0,8 \times 10^3$ g/mol und 3×10^3 g/mol.

Bevorzugt besitzen sie eine mittlere Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1,8 bis 2,3, besonders bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2.

5 Als Polyesterole können Polyesterole auf Basis von Disäuren und Diolen eingesetzt werden. Als Dirole werden vorzugsweise Dirole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethandiol, Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol oder Di- oder Triethylenglykol, insbesondere 1,4-Butandiol oder Mischungen daraus eingesetzt. Als Disäuren können alle bekannten Disäuren eingesetzt werden, beispielsweise lineare oder verzweigt-kettige Disäuren mit vier bis 12
10 Kohlenstoffatomen oder Mischungen daraus. Vorzugsweise wird Adipinsäure als Disäure eingesetzt.

Bevorzugte Polyetherole sind erfindungsgemäß Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane.

15 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polyol ein Polytetrahydrofuran (PTHF) mit einem Molekulargewicht im Mw Bereich von 600 g/mol bis 3000 g/mol.

Erfindungsgemäß sind neben PTHF diverse weitere Polyether geeignet, aber auch Polyester, Blockcopolymer sowie Hybrid Polyole wie z.B. Poly(ester/amid) verwendbar.
20

Bevorzugt haben die eingesetzten Polyole eine mittlerer Funktionalität zwischen 1,8 und 2,3, bevorzugt zwischen 1,9 und 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyole nur primäre Hydroxylgruppen auf.

25 Erfindungsgemäß kann das Polyol in reiner Form oder in Form einer Zusammensetzung enthaltend das Polyol und mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann an sich bekannt.

30 Das zusätzliche Polyol wird vorzugsweise in einem molaren Verhältnis im Bereich von 10:1 bis 1:10 zu dem Polyol (P1) eingesetzt wird. In weiter bevorzugten Ausführungsformen werden das weitere Polyol und das Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 9:1 bis 1:9 eingesetzt, weiter bevorzugt im Bereich von 5:1 bis 1:5.

35 Erfindungsgemäß wird mindestens ein Polyisocyanat eingesetzt. Erfindungsgemäß können auch Mischungen aus zwei oder mehr Polyisocyanaten eingesetzt werden.

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

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei das Polyisocyanat ein aliphatisches oder aromatisches Diisocyanat ist, weiter bevorzugt ein aromatisches Diisocyanat.

5 Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung der Komponenten vorzugsweise in einem Verhältnis, so dass der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan > 50%, insbesondere > 65% ist, bevorzugt > 75%, vorzugsweise > 80%, weiter bevorzugt > 85%. Der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan liegt damit bevorzugt im Bereich von 75 bis 99%, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 98%, weiter bevorzugt im Bereich von 85 bis 95%. Gemäß einer weiteren
10 Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein thermoplastisches Polyurethan wie zuvor beschrieben, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan im Bereich von 75 bis 99% liegt

15 Des Weiteren können im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorreagierte Prepolymere als Isocyanatkomponenten eingesetzt werden, bei denen ein Teil der OH-Komponenten in einem vorgelagerten Reaktionsschritt mit einem Isocyanat zur Reaktion gebracht werden. Diese Prepolymere werden in einem nachfolgenden Schritt, der eigentlichen Polymerreaktion, mit den restlichen OH-Komponenten zur Reaktion gebracht und bilden dann das thermoplastische
20 Polyurethan. Die Verwendung von Prepolymeren bietet die Möglichkeit, auch OH-Komponenten mit sekundären Alkoholgruppen zu verwenden.

Als aliphatische Diisocyanate werden übliche aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder
25 Oktamethylendiisocyanat, 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2-Ethyltetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI), Pentamethylen-1,5-diisocyanat, Butylen-1,4-diisocyanat, Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder 1-
30 Methyl-2,6-cyclohexandiisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI).

Bevorzugte aliphatische Polyisocyanate sind Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-
35 Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI); insbesondere bevorzugt sind 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan oder Mischungen davon.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein wie
40 zuvor beschriebenes Verfahren, wobei das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) oder Mischungen davon.

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

10 Bevorzugte aromatische Diisocyanate sind 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und deren Mischungen.

Bevorzugte Beispiele für höherfunktionelle Isocyanate sind Triisocyanate, z. B. Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, weiterhin die Cyanurate der vorgenannten Diisocyanate, sowie die durch partielle Umsetzung von Diisocyanaten mit Wasser erhältlichen Oligomere, z.
15 B. die Biurete der vorgenannten Diisocyanate, ferner Oligomere, die durch gezielte Umsetzung von semiblockierten Diisocyanaten mit Polyolen, die im Mittel mehr als 2 und vorzugsweise 3 oder mehr Hydroxy-Gruppen aufweisen, erhältlich sind.

20 Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein wie zuvor beschriebenes Verfahren, wobei das Polyisocyanat ein aliphatisches Diisocyanat ist.

Erfindungsgemäß kann das Polyisocyanat in reiner Form oder in Form einer Zusammensetzung enthaltend das Polyisocyanat und mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt werden. Geeignete
25 Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannt. Geeignet sind beispielsweise nicht reaktive Lösungsmittel wie Ethylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Kohlenwasserstoffe.

Erfindungsgemäß können bei der Umsetzung von dem mindestens einen aliphatischen Polyisocyanat, dem mindestens einen Kettenverlängerer, und der mindestens einen Polyolzusammensetzung weitere Einsatzstoffe zugesetzt werden, beispielsweise Katalysatoren
30 oder Hilfs- und Zusatzstoffe.

Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind dem Fachmann an sich bekannt. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Antioxidantien, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente,
35 Stabilisatoren, z. B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe können beispielsweise dem Kunststoffhandbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966 (S103-113) entnommen werden.

40 Geeignete Katalysatoren sind ebenfalls grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise organische Metallverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinn-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Bismut-, Zink-, Aluminium- und

Eisenorganyle, wie beispielsweise Zinnorganylverbindungen, bevorzugt Zinndialkyle wie Zinn-II-isooctoat, Zinndioctoat, Dimethylzinn oder Diethylzinn, oder Zinnorganylverbindungen aliphatischer Carbonsäuren, bevorzugt Zinndiacetat, Zinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Titansäureester, Bismutverbindungen, wie Bismutalkylverbindungen, bevorzugt Bismutneodecanoat oder ähnliche, oder Eisenverbindungen, bevorzugt Eisen-(III)-acetylacetonat.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Katalysatoren ausgewählt aus Zinnverbindungen und Bismutverbindungen, weiter bevorzugt Zinnalkylverbindungen oder Bismutalkylverbindungen. Besonders geeignet sind die Zinn-II-isooctoat und Bismutneodecanoat.

Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 3 ppm bis 2000 ppm, bevorzugt 10 ppm bis 1000 ppm, weiter bevorzugt 20 ppm bis 500 ppm und am meisten bevorzugt von 30 ppm bis 300 ppm eingesetzt.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers (FK) umfassend die folgenden Schritte:

(a) Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Umsetzung

- (i) mindestens einer Polyisocyanatzusammensetzung;
- (ii) mindestens eines Kettenverlängerers; und
- (iii) mindestens einer Polyolzusammensetzung,

wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und

wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1),

(b) Herstellung eines Formkörpers (FK) aus dem thermoplastischen Polyurethan.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte (a) und (b). Dabei wird zunächst gemäß Schritt (a) ein thermoplastisches Polyurethan durch Umsetzung mindestens einer Polyisocyanatzusammensetzung, mindestens eines Kettenverlängerers und mindestens einer Polyolzusammensetzung hergestellt. Dabei umfasst die Polyolzusammensetzung erfindungsgemäß mindestens ein Polyol (P1), das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).

Bezüglich der bevorzugten Ausführungsformen wird auf die obigen Ausführungen verwiesen, die entsprechend gelten.

5 Gemäß Schritt (b) wird aus dem gemäß Schritt (a) erhaltenen thermoplastischen Polyurethan ein Formkörper (FK) hergestellt. Der Formkörper (FK) kann dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise auch eine Folie sein. Dabei kann die Herstellung des Formkörpers (FK) im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf alle üblichen Arten erfolgen, beispielsweise durch Extrusion, Spritzguss, Sinterverfahren oder aus Lösung. Insbesondere die Herstellung
10 des Formkörpers (FK) durch Spritzguss ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Formkörper (FK) in Schritt (b) mittels Extrusion, Spritzguss, Sinterverfahren oder aus Lösung hergestellt wird.

15

Das Verfahren gemäß Schritt (a) kann prinzipiell unter an sich bekannten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren gemäß Schritt (a) unter
20 erhöhten Temperaturen als Raumtemperatur durchgeführt, weiter bevorzugt im Bereich zwischen 50 °C und 250 °C, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 50 °C und 200 °C. Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass die Einsatzstoffe vortemperiert werden, beispielsweise auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 150°C, bevorzugt im Bereich von 60 °C und 120 °C.

25

Das Erwärmen kann erfindungsgemäß auf jede dem Fachmann bekannte geeignete Art erfolgen. Vorzugsweise durch elektrisches Beheizen, Beheizen über erhitztes Öl, erhitzte Polymerflüssigkeiten oder Wasser, Induktionsfelder, Warmluft oder IR-Strahlung.

30 Die erhaltenen thermoplastischen Polyurethane werden erfindungsgemäß zu einem Formkörper (FK) verarbeitet. Das Verfahren umfasst demgemäß Schritt (a) und Schritt (b). Erfindungsgemäß kann das Verfahren weitere Schritte, beispielsweise Temperaturbehandlungen, umfassen.

35 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Formkörper (FK) erhalten, die transparent sind, eine hohe Härte aufweisen und gleichzeitig nicht spröde sind. Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch Formkörper, erhältlich oder erhalten gemäß einem Verfahren wie zuvor beschrieben.

40 Prinzipiell kann es sich bei dem Formkörper (FK) um Körper aller möglichen Formen handeln, beispielsweise Extrusionsprodukte wie Folien und andere Formkörper. Erfindungsgemäß kann es sich bei dem Formkörper insbesondere um Gebrauchsartikel oder Gehäuse für Haushaltsartikel, beispielsweise für Anwendungen wie Zahnbürsten, Rasierer, Displays,

Brillengestelle oder Brillengläser, Teile von Computern oder Telefonen, Stecker, Teile für den Automobilinnenausbau, Teile von Schuhen, beispielsweise Kappen für Sicherheitsschuhe, handeln. Folien können beispielsweise Folien für Verpackungen oder Folien für Beschichtungen sein, beispielsweise für laminierte Systeme, Beschichtungen für Sportgeräte oder
5 Bodenbeschichtungen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß einen Formkörper wie zuvor beschrieben, wobei der Formkörper eine Folie, beispielsweise eine Folie für Verpackungen oder Beschichtungen beispielsweise für laminierte Systeme, Beschichtungen
10 für Sportgeräte oder Bodenbeschichtungen, oder ein Gebrauchsartikel oder Gehäuse für Haushaltsartikel, beispielsweise für Anwendungen wie Zahnbürsten, Rasierer, Displays, Brillengestelle oder Brillengläser, Teile von Computern oder Telefonen, Stecker, ein Teil für den Automobilinnenausbau, ein Teil von Schuhen, beispielsweise eine Kappe für Sicherheitsschuhe, ist.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend erläuterten Merkmale des erfindungsgemäßen
15 Gegenstandes/Verfahren/Verwendungen nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. So ist z. B. auch die Kombination von einem bevorzugten Merkmal mit einem besonders bevorzugten Merkmal, oder eines nicht weiter charakterisierten Merkmals mit einem besonders bevorzugten Merkmal etc. implizit umfasst auch wenn diese Kombination nicht
20 ausdrücklich erwähnt wird.

Im Folgenden sind beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung aufgeführt, wobei diese die vorliegende Erfindung nicht einschränken. Insbesondere umfasst die vorliegende Erfindung auch solche Ausführungsformen, die sich aus den im Folgenden angegebenen Rückbezügen und damit Kombinationen ergeben. Insbesondere ist im folgenden
30 bei Nennung eines Bereichs von Ausführungsformen, beispielsweise der Ausdruck "Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4" so zu verstehen, dass jede Kombination der Ausführungsformen in diesem Bereich für den Fachmann explizit offenbart ist, d.h. der Ausdruck ist als Synonym zu "Das Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1, 2, 3 und 4" zu verstehen.

35 1. Thermoplastisches Polyurethan, erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):

- 40 (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
- (ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
- (iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,

wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und

5 wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1),

wobei das Molekulargewicht (M_w) gemäß der Formel:

10
$$M_w = 1000 \text{ mg/g} \cdot [(z \cdot 56,106 \text{ g/Mol}) / (\text{OHZ} [\text{mg/g}])],$$

mit $z=2$ berechnet wird.

- 15 2. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 1, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.
- 20 3. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 1 oder 2, wobei das Polyol (P1) 25 bis 65 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).
- 25 4. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol ist.
5. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylenterephthalat-Block oder ein Polybutylenterephthalat-Block ist.
- 30 6. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, wobei das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol aufweist.
- 35 7. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol ist.
- 40 8. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 80 zu 1 bis 5 zu 1 eingesetzt werden.

9. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei die Polyolzusammensetzung ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.
- 5 10. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, wobei das Polyisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
11. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 10, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan größer als 50% ist.
- 10 12. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 11, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan im Bereich von 75 bis 99% liegt.
13. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers (FK) umfassend die folgenden Schritte:
- 15 (a) Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Umsetzung
- (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
- (ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
- 20 (iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,
- wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und
- 25 wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1),
- (b) Herstellung eines Formkörpers (FK) aus dem thermoplastischen Polyurethan,
- 30 wobei das Molekulargewicht (M_w) gemäß der Formel:
- $$M_w = 1000 \text{ mg/g} \cdot [(z \cdot 56,106 \text{ g/Mol}) / (\text{OHZ} [\text{mg/g}])],$$
- 35 mit $z=2$ berechnet wird.
- .
14. Verfahren gemäß Ausführungsform 13, wobei der Formkörper (FK) in Schritt (b) mittels Extrusion, Spritzguss, Sinterverfahren oder aus Lösung hergestellt wird.
- 40 15. Verfahren gemäß Ausführungsform 13 oder 14, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.

16. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 15, wobei das Polyol (P1) 25 bis 65 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).
- 5
17. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 16, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol ist.
- 10
18. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 17, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylenterephthalat-Block oder ein Polybutylenterephthalat-Block ist.
- 15
19. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 18, wobei das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol aufweist.
- 20.
20. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 19, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol ist.
- 20
21. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 20, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 80 zu 1 bis 5 zu 1 eingesetzt werden.
- 25
22. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 21, wobei die Polyolzusammensetzung ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.
- 30
23. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 22, wobei das Polyisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
- 35
24. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 23, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan größer als 50 % ist, bevorzugt wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan im Bereich von 75 bis 99% liegt.
- 40
25. Formkörper, erhältlich oder erhalten gemäß einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 13 bis 24.
26. Formkörper gemäß Ausführungsform 25, wobei der Formkörper ein wobei der Formkörper eine Folie, beispielsweise eine Folie für Verpackungen oder Beschichtungen, beispielsweise für laminierte Systeme, Beschichtungen für Sportgeräte oder Bodenbeschichtungen, oder ein Gebrauchsartikel oder ein Gehäuse für Haushaltsartikel, beispielsweise für Anwendungen wie Zahnbürsten, Rasierer, Displays, Brillengestelle oder Brillengläser, Teile von Computern oder Telefonen, Stecker, ein Teil für den

Automobilinnenausbau, ein Teil von Schuhen, beispielsweise eine Kappe für Sicherheitsschuhe, ist.

- 5 27. Thermoplastisches Polyurethan, erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von
mindestens den Komponenten (i) bis (iii):
- (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
 - (ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
 - (iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,
- 10 wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und
- 15 wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1),
- wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der
Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1
20 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.
- 25 28. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 27, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 60 zu 1 bis 10 zu 1 eingesetzt werden.
29. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 27 oder 28, wobei das Polyol (P1) 25 bis 65 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).
- 30 30. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 29, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol ist.
- 35 31. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 30, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylenterephthalat-Block oder ein Polybutylenterephthalat-Block ist.
- 40 32. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 31, wobei das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol aufweist.

33. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 32, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol ist.
- 5 34. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 33, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 80 zu 1 bis 5 zu 1 eingesetzt werden.
- 10 35. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 34, wobei die Polyolzusammensetzung ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.
- 15 36. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 35, wobei das Polyisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
37. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 36, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan größer als 50 % ist.
- 20 38. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 27 bis 37, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan im Bereich von 75 bis 99% liegt.
39. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers (FK) umfassend die folgenden Schritte:
- 25 (a) Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Umsetzung
- (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
(ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,
- 30 wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und
- 35 wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1), und
- wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.
- 40 (b) Herstellung eines Formkörpers (FK) aus dem thermoplastischen Polyurethan.

40. Verfahren gemäß Ausführungsform 39, wobei der Formkörper (FK) in Schritt (b) mittels Extrusion, Spritzguss, Sinterverfahren oder aus Lösung hergestellt wird.
41. Verfahren gemäß Ausführungsform 39 oder 40, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.
42. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 41, wobei das Polyol (P1) 25 bis 65 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).
43. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 42, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol ist.
44. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 43, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylenterephthalat-Block oder ein Polybutylenterephthalat-Block ist.
45. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 44, wobei das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol aufweist.
46. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 45, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol ist.
47. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 46, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 80 zu 1 bis 5 zu 1 eingesetzt werden.
48. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 47, wobei die Polyolzusammensetzung ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.
49. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 48, wobei das Polyisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
50. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 49, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan größer als 50 % ist, bevorzugt wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan im Bereich von 75 bis 99% liegt.
51. Formkörper, erhältlich oder erhalten gemäß einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 39 bis 50.

52. Formkörper gemäß Ausführungsform 51, wobei der Formkörper ein wobei der Formkörper eine Folie, beispielsweise eine Folie für Verpackungen oder Beschichtungen, beispielsweise für laminierte Systeme, Beschichtungen für Sportgeräte oder
5 Bodenbeschichtungen, oder ein Gebrauchsartikel oder Gehäuse für Haushaltsartikel, beispielsweise für Anwendungen wie Zahnbürsten, Rasierer, Displays, Brillengestelle oder Brillengläser, Teile von Computern oder Telefonen, Stecker, ein Teil für den Automobilinnenausbau, ein Teil von Schuhen, beispielsweise eine Kappe für Sicherheitsschuhe, ist.
10
53. Thermoplastisches Polyurethan, erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von mindestens den Komponenten (i) bis (iii):
- (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
 - 15 (ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
 - (iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,
- wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen
20 aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und
- wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1),
- 25 wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan größer als 75 % ist.
54. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 53, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.
30
55. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 53 oder 54, wobei das Polyol (P1) 25 bis 65 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).
- 35 56. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 53 bis 55, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol ist.
- 40 57. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 53 bis 56, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylenterephthalat-Block oder ein Polybutylenterephthalat-Block ist.

58. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 53 bis 57, wobei das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol aufweist.
59. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 53 bis 58, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol ist.
60. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 53 bis 59, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 80 zu 1 bis 5 zu 1 eingesetzt werden.
61. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 53 bis 60, wobei die Polyolzusammensetzung ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.
62. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 53 bis 61, wobei das Polyisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
63. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 53 bis 62, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan im Bereich von 75 bis 99% liegt.
64. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers (FK) umfassend die folgenden Schritte:
- (a) Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Umsetzung
- (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
(ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
(iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,
- wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und
- wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1), und
- wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan größer als 75 % ist.
- (b) Herstellung eines Formkörpers (FK) aus dem thermoplastischen Polyurethan.
65. Verfahren gemäß Ausführungsform 64, wobei der Formkörper (FK) in Schritt (b) mittels Extrusion, Spritzguss, Sinterverfahren oder aus Lösung hergestellt wird.

- 5
66. Verfahren gemäß Ausführungsform 64 oder 65, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.
67. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 66, wobei das Polyol (P1) 25 bis 65 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).
- 10 68. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 67, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol ist.
- 15 69. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 68, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylterephthalat-Block oder ein Polybutylterephthalat-Block ist.
70. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 69, wobei das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol aufweist.
- 20 71. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 70, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol ist.
- 25 72. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 71, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 80 zu 1 bis 5 zu 1 eingesetzt werden.
- 30 73. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 72, wobei die Polyolzusammensetzung ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.
74. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 73, wobei das Polyisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
- 35 75. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 74, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan im Bereich von 75 bis 99% liegt.
76. Formkörper, erhältlich oder erhalten gemäß einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64 bis 75.
- 40 77. Formkörper gemäß Ausführungsform 76, wobei der Formkörper ein wobei der Formkörper eine Folie, beispielsweise eine Folie für Verpackungen oder Beschichtungen, beispielsweise für laminierte Systeme, Beschichtungen für Sportgeräte oder

Bodenbeschichtungen, oder ein Gebrauchsartikel oder Gehäuse für Haushaltsartikel, beispielsweise für Anwendungen wie Zahnbürsten, Rasierer, Displays, Brillengestelle oder Brillengläser, Teile von Computern oder Telefonen, Stecker, ein Teil für den Automobilinnenausbau, ein Teil von Schuhen, beispielsweise eine Kappe für Sicherheitsschuhe, ist.

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

BEISPIELE

1 Folgende Einsatzstoffe wurden eingesetzt:

- Polyol 1: Polyesterpolyol auf Basis Adipinsäure, PET, 1,4-Butandiol und Diethylenglykol mit einer OH-Zahl von 111,2, Funktionalität: 2
- Polyol 2: Polyesterpolyol auf Basis Adipinsäure, PET, 1,4-Butandiol und 1,3-Propandiol mit einer OH-Zahl von 112,1, Funktionalität: 2
- Polyol 3: Polyesterpolyol auf Basis Adipinsäure, PET, Diethylenglykol mit einer OH-Zahl von 50, Funktionalität: 2
- Isocyanat 1: aromatisches Isocyanat (4,4' Methylendiphenyldiisocyanat)
- KV 1: 1,4-Butandiol
- KV 2: 1,6-Hexandiol
- Stabilisator 1: Hydrolysestabilisator auf der Basis von Polycarbodiimid

2 Synthese der Polyester Polyole mit PET Blöcken

2.1 Synthese von Polyol 1

Einem 4000 ml Rundhalskolben versehen mit Thermoelement PT100, Stickstoffeinleitung, Rührer, Kolonne, Kolonnenkopf, Anschütz-Thiele-Aufsatz und Heizpilz werden zunächst 880,84 g Adipinsäure, 395,56 g Butandiol 1,4 (3% Überschuss) und 465,79g Diethylenglykol (3% Überschuss) zugefügt. Das Gemisch wird anschließend auf 120 °C erhitzt bis eine homogene Mischung entsteht. Zum Gemisch werden nun 1000 g

Polyethylenterephthalat (PET) und anschließend 10ppm=2,5g TTB (Tetra-n-butylorthotitanat 1%-ig in Toluol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird zunächst für ca.1,5 Std. auf 180°C und danach weiter auf 240 °C erhitzt und das entstehende Reaktionswasser wird kontinuierlich entfernt. Während der gesamten Synthese werden die PET Flocken langsam abgebaut und es entsteht ein transparentes Gemisch, welches so lange kondensiert wird, bis ein Produkt mit einer Säurezahl <1.0 mg KOH/g erhalten wird.

Das erhaltene Polymer weist folgende Eigenschaften auf

Hydroxylzahl: 111,2 mg KOH/g

Säurezahl: 0,45 mg KOH/g

Viskosität bei 75 °C: 757 mPas

2.2 Synthese von Polyol 2

Einem 4000 ml Rundhalskolben versehen mit Thermoelement PT100, Stickstoffeinleitung, Rührer, Kolonne, Kolonnenkopf, Anschütz-Thiele-Aufsatz und Heizpilz werden zunächst 788,52 g Adipinsäure, 309,27 g Propandiol 1,3 (3% Überschuss) und 366,24 g Butandiol 1,4 (3% Überschuss) zugefügt. Das Gemisch wird anschließend auf 120 °C erhitzt bis eine homogene Mischung entsteht. Zum Gemisch werden nun 1250 g Polyethylenterephthalat (PET) und anschließend 10ppm=2,5g TTB (Tetra-n-butylorthotitanat 1%-ig in Toluol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird zunächst für ca.1,5 Std. auf 180°C und danach weiter auf 240 °C erhitzt und das entstehende Reaktionswasser wird kontinuierlich entfernt. Während der gesamten Synthese werden die PET Flocken langsam abgebaut und es entsteht ein transparentes Gemisch, welches so lange kondensiert wird, bis ein Produkt mit einer Säurezahl <1.0 mg KOH/g erhalten wird.

Das erhaltene Polymer weist folgende Eigenschaften auf

Hydroxylzahl: 112,1 mg KOH/g

Säurezahl: 0,38 mg KOH/g

Viskosität bei 75 °C: 1803 mPas

2.3 Synthese von Polyol 3

Einem 4000 ml Rundhalskolben versehen mit Thermoelement PT100, Stickstoffeinleitung, Rührer, Kolonne, Kolonnenkopf, Anschütz-Thiele-Aufsatz und Heizpilz werden zunächst 1099,59 g Adipinsäure und 921,43g Diethylenglykol (ohne Überschuss) zugefügt. Das Gemisch wird anschließend auf 120 °C erhitzt bis eine homogene Mischung entsteht. Zum Gemisch werden nun 750 g Polyethylenterephthalat (PET) in Form von Flocken und

anschließend 10ppm=2,5g TTB (Tetra-n-butylorthotitanat 1%-ig in Toluol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird zunächst für ca. 1,5 Std. auf 180°C und danach weiter auf 240 °C erhitzt und das entstehende Reaktionswasser wird kontinuierlich entfernt. Während der gesamten Synthese werden die PET Flocken langsam abgebaut und es entsteht ein transparentes Gemisch, welches so lange kondensiert wird, bis ein Produkt mit einer Säurezahl <1.0 mg KOH/g erhalten wird.

Das erhaltene Polymer weist folgende Eigenschaften auf

Hydroxylzahl: 50 mg KOH/g
Säurezahl: 0,38 mg KOH/g
Viskosität bei 75 °C: 1936 mPas

3 Methoden

3.1 Viskositätsbestimmung:

Die Viskosität der Polyole wurde, wenn nicht anders angegeben, bei 75 °C gemäß DIN EN ISO 3219 (Ausgabe 01.10.1994) mit einem Rotationsviskosimeter Rheotec RC 20 unter Verwendung der Spindel CC 25 DIN (Spindel-Durchmesser: 12,5 mm; Messzylinder-Innendurchmesser: 13,56 mm) bei einer Scherrate von 50 1/s bestimmt.

3.2 Messung der Hydroxylzahl:

Die Hydroxylzahlen wurden nach der Phthalsäureanhydrid-Methode DIN 53240 (. Ausgabe: 01.12.1971) bestimmt und in mg KOH/g angegeben.

3.3 Messung der Säurezahl:

Die Säurezahl wurde nach DIN EN 1241 (Ausgabe: 01.05.1998) bestimmt und ist in mg KOH/g angegeben.

4 Allgemeines Herstellbeispiel

Die Polyole wurden bei 80 °C in einem Behälter vorgelegt und mit den Komponenten gemäß Tabelle 1 unter starkem Rühren vermischt. Die Reaktionsmischung erhitze sich auf über 110 °C und wurde dann auf einen beheizten, teflonbeschichteten Tisch ausgegossen. Die erhaltene Gießschwarte wurde 15 Stunden bei 80 °C getempert, anschließend granuliert und im Spritzguss verarbeitet.

Tabelle 1: Eingesetzte Beispielverbindungen

	Beispiel A	Beispiel 1	Beispiel 2
Polyol 1 [g]	650		
Polyol 2 [g]			240
Polyol 3 [g]		130	
KV 1 [g]	143,2		319
KV 2 [g]		419,2	
Isocyanat 1 [g]	562	903	947,9
Stabilisator 1 [g]	6,5		1,9
Kennzahl	1000	1000	1000
Hartsegmentgehalt	40 %	90%	80 %
Starttemperatur	80 °C	70 °C	80 °C
Abgusstemperatur	110 °C	110 °C	110 °C

5 Mechanische Eigenschaften

5

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Messwerte wurden von Spritzgussplatten der Beispiele erstellt.

10

Die folgenden Eigenschaften der erhaltenen Polyurethane wurden nach den genannten Verfahren bestimmt:

Shore Härte: DIN ISO 7619-1
 Zugfestigkeit und Reißdehnung: DIN 53504
 E-Modul: DIN EN ISO 527

15

Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften der Beispiele 1 und 2 sowie des Beispiels A

	Shore Härte	Reißdehnung [%]	E-Modul bei RT [MPa]	E-Modul bei 70 °C [MPa]
Vergleichsbeispiel 1	80 D	320	2038	27
Beispiel 1	83 D	240	2742	1299
Beispiel 2	80 D	200	2237	1652

Zitierte Literatur

US 5574092

5 US 5627254

WO 2015/063062 A1

WO 2007/118827 A1

Kunststoffhandbuch, Band 7, „Polyurethane“, Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1

Kunststoffhandbuch, Band 7, Carl Hanser Verlag, 1. Auflage 1966, S. 103-113

10

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polyurethan, erhältlich oder erhalten durch Umsetzung von
mindestens den Komponenten (i) bis (iii):
- 5
- (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
 - (ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
 - (iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,
- 10 wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und
- wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1)
15 aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1),
- wobei das Molekulargewicht (M_w) gemäß der Formel:
- $$M_w = 1000 \text{ mg/g} \cdot [(z \cdot 56,106 \text{ g/Mol}) / (\text{OHZ} [\text{mg/g}])],$$
- 20 mit $z=2$ berechnet wird.
2. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 1, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.
- 25
3. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Polyol (P1) 25 bis 65 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1).
- 30
4. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol ist.
- 35
5. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der aromatische Polyester-Block (B1) ein Polyethylenterephthalat-Block oder ein Polybutylenterephthalat-Block ist.
- 40
6. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Polyol (P1) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2300 g/Mol aufweist.
7. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol ist.

8. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der gemäß (ii) eingesetzte Kettenverlängerer und das in der Polyolzusammensetzung enthaltene Polyol (P1) in einem molaren Verhältnis von 80 zu 1 bis 5 zu 1 eingesetzt werden.
- 5
9. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polyolzusammensetzung ein weiteres Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.
- 10
10. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Polyisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
11. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan größer als 50 % ist.
- 15
12. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Hartsegmentanteil im thermoplastischen Polyurethan im Bereich von 75 bis 99% liegt.
13. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers (FK) umfassend die folgenden Schritte:
- 20
- (a) Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Umsetzung
- (i) eine Polyisocyanatzusammensetzung,
- (ii) mindestens ein Kettenverlängerer, und
- 25 (iii) mindestens eine Polyolzusammensetzung,
- wobei die Polyolzusammensetzung mindestens ein Polyol (P1) umfasst, das ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 2500 g/Mol aufweist und mindestens einen aromatischen Polyester-Block (B1) aufweist, und
- 30 wobei das Polyol (P1) 20 bis 70 Gew.-% der aromatischen Polyester-Blöcke (B1) aufweist, bezogen auf das gesamte Polyesterpolyol (P1),
- wobei das Molekulargewicht (M_w) gemäß der Formel:
- 35
- $$M_w = 1000 \text{ mg/g} \cdot [(z \cdot 56,106 \text{ g/Mol}) / (\text{OHZ} [\text{mg/g}])],$$
- mit $z=2$ berechnet wird,
- 40
- (b) Herstellung eines Formkörpers (FK) aus dem thermoplastischen Polyurethan.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei der Formkörper (FK) in Schritt (b) mittels Extrusion, Spritzguss, Sinterverfahren oder aus Lösung hergestellt wird.

15. Formkörper, erhältlich oder erhalten gemäß einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 oder 14.
- 5 16. Formkörper gemäß Anspruch 15, wobei der Formkörper ein wobei der Formkörper eine Folie, beispielsweise eine Folie für Verpackungen oder Beschichtungen, beispielsweise für laminierte Systeme, Beschichtungen für Sportgeräte oder Bodenbeschichtungen, oder ein Gebrauchsartikel oder Gehäuse für Haushaltsartikel, beispielsweise für Anwendungen wie Zahnbürsten, Rasierer, Displays, Brillengestelle oder Brillengläser, Teile von
10 Computern oder Telefonen, Stecker, ein Teil für den Automobilinnenausbau, ein Teil von Schuhen, beispielsweise eine Kappe für Sicherheitsschuhe, ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 18/66</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/76</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/183</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/32</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017108920 A1 (BASF SE [DE]) 29 June 2017 (2017-06-29) examples 1-3; table 1	1-16
X	US 5821180 A (IWATA SHIZUO [JP] ET AL) 13 October 1998 (1998-10-13) comparative example 11; table 6 ref. example 10; table 5	1-16
A	DE 10050710 A1 (EMTEC MAGNETICS GMBH [DE]) 25 April 2002 (2002-04-25) paragraph [0088]; example 1	1-16
X	JP H1160674 A (NIPPON MIRACTRAN KK) 02 March 1999 (1999-03-02) example 1	1-16
X	WO 2016106207 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 30 June 2016 (2016-06-30) PUR4; page 28, line 34 - page 29, line 5	1-16
A	DE 19945400 A1 (EMTEC MAGNETICS GMBH [DE]) 05 April 2001 (2001-04-05) page 13, lines 30-50	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 July 2019		Date of mailing of the international search report 23 July 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Bergmeier, Martin Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066018

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001016641 A1 (HEES ULRIKE [DE] ET AL) 23 August 2001 (2001-08-23) example IV	1-16
X	US 4393186 A (DAMICO DENNIS J ET AL) 12 July 1983 (1983-07-12) column 10, lines 24-39; example I	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/066018

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017108920	A1	29 June 2017	BR	112018012547	A2	04 December 2018
				CN	108473651	A	31 August 2018
				EP	3394138	A1	31 October 2018
				JP	2019500465	A	10 January 2019
				US	2019010274	A1	10 January 2019
				WO	2017108920	A1	29 June 2017
US	5821180	A	13 October 1998	CA	2152209	A1	02 January 1996
				CN	1126142	A	10 July 1996
				DE	69522756	D1	25 October 2001
				DE	69522756	T2	29 May 2002
				EP	0690084	A1	03 January 1996
				JP	2970997	B2	02 November 1999
				JP	H0811274	A	16 January 1996
				KR	960003956	A	23 February 1996
				TW	281686	B	21 July 1996
				US	5821180	A	13 October 1998
DE	10050710	A1	25 April 2002	AU	1501302	A	22 April 2002
				DE	10050710	A1	25 April 2002
				EP	1325049	A1	09 July 2003
				US	2004127675	A1	01 July 2004
				WO	0231012	A1	18 April 2002
JP	H1160674	A	02 March 1999	NONE			
WO	2016106207	A1	30 June 2016	BR	112017013828	A2	16 January 2018
				CA	2971723	A1	30 June 2016
				CN	107107580	A	29 August 2017
				EP	3237199	A1	01 November 2017
				JP	2016120642	A	07 July 2016
				KR	20170091749	A	09 August 2017
				PL	3237199	T3	28 June 2019
				US	2017348953	A1	07 December 2017
				WO	2016106207	A1	30 June 2016
DE	19945400	A1	05 April 2001	DE	19945400	A1	05 April 2001
				EP	1086967	A2	28 March 2001
				JP	2001151845	A	05 June 2001
				KR	20010050587	A	15 June 2001
US	2001016641	A1	23 August 2001	CN	1309158	A	22 August 2001
				DE	10005647	A1	16 August 2001
				EP	1126441	A1	22 August 2001
				JP	2001335687	A	04 December 2001
				KR	20010078797	A	21 August 2001
				US	2001016641	A1	23 August 2001
US	4393186	A	12 July 1983	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/66 C08G18/76 C08G63/183 C08G18/32 C08G18/42 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2017/108920 A1 (BASF SE [DE]) 29. Juni 2017 (2017-06-29) Beispiele 1-3; Tabelle 1 -----	1-16
X	US 5 821 180 A (IWATA SHIZUO [JP] ET AL) 13. Oktober 1998 (1998-10-13) comparative example 11; Tabelle 6 Ref. Ex. 10; Tabelle 5 -----	1-16
A	DE 100 50 710 A1 (EMTEC MAGNETICS GMBH [DE]) 25. April 2002 (2002-04-25) Absatz [0088]; Beispiel 1 -----	1-16
X	JP H11 60674 A (NIPPON MIRACTRAN KK) 2. März 1999 (1999-03-02) Beispiel 1 -----	1-16
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"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
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
15. Juli 2019	23/07/2019	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bergmeier, Martin	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2016/106207 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 30. Juni 2016 (2016-06-30) PUR4; Seite 28, Zeile 34 - Seite 29, Zeile 5 -----	1-16
A	DE 199 45 400 A1 (EMTEC MAGNETICS GMBH [DE]) 5. April 2001 (2001-04-05) Seite 13, Zeilen 30-50 -----	1-16
A	US 2001/016641 A1 (HEES ULRIKE [DE] ET AL) 23. August 2001 (2001-08-23) Beispiel IV -----	1-16
X	US 4 393 186 A (DAMICO DENNIS J ET AL) 12. Juli 1983 (1983-07-12) Spalte 10, Zeilen 24-39; Beispiel I -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/066018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 2017108920	A1	29-06-2017	BR 112018012547 A2	04-12-2018
			CN 108473651 A	31-08-2018
			EP 3394138 A1	31-10-2018
			JP 2019500465 A	10-01-2019
			US 2019010274 A1	10-01-2019
			WO 2017108920 A1	29-06-2017

US 5821180	A	13-10-1998	CA 2152209 A1	02-01-1996
			CN 1126142 A	10-07-1996
			DE 69522756 D1	25-10-2001
			DE 69522756 T2	29-05-2002
			EP 0690084 A1	03-01-1996
			JP 2970997 B2	02-11-1999
			JP H0811274 A	16-01-1996
			KR 960003956 A	23-02-1996
			TW 281686 B	21-07-1996
			US 5821180 A	13-10-1998

DE 10050710	A1	25-04-2002	AU 1501302 A	22-04-2002
			DE 10050710 A1	25-04-2002
			EP 1325049 A1	09-07-2003
			US 2004127675 A1	01-07-2004
			WO 0231012 A1	18-04-2002

JP H1160674	A	02-03-1999	KEINE	

WO 2016106207	A1	30-06-2016	BR 112017013828 A2	16-01-2018
			CA 2971723 A1	30-06-2016
			CN 107107580 A	29-08-2017
			EP 3237199 A1	01-11-2017
			JP 2016120642 A	07-07-2016
			KR 20170091749 A	09-08-2017
			PL 3237199 T3	28-06-2019
			US 2017348953 A1	07-12-2017
			WO 2016106207 A1	30-06-2016

DE 19945400	A1	05-04-2001	DE 19945400 A1	05-04-2001
			EP 1086967 A2	28-03-2001
			JP 2001151845 A	05-06-2001
			KR 20010050587 A	15-06-2001

US 2001016641	A1	23-08-2001	CN 1309158 A	22-08-2001
			DE 10005647 A1	16-08-2001
			EP 1126441 A1	22-08-2001
			JP 2001335687 A	04-12-2001
			KR 20010078797 A	21-08-2001
			US 2001016641 A1	23-08-2001

US 4393186	A	12-07-1983	KEINE	
