

(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
19. September 2019 (19.09.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/175151 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01) C08G 18/46 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) C08J 11/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/056128

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2019 (12.03.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18161504.8 13. März 2018 (13.03.2018) EP

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

(72) Erfinder: **PRISSOK, Frank**; Elastogranstraße 60, 49448
Lemförde (DE). **POESEL, Elmar**; Elastogranstraße 60,
49448 Lemförde (DE). **KEMPFERT, Dirk**; Elastogran-
straße 60, 49448 Lemförde (DE). **GEHRINGER, Lio-
nel**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein
(DE). **WEISER, Juergen**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056

Ludwigshafen am Rhein (DE). **GOLDBECK, Matthias**;
Elastogranstraße 60, 49448 Lemförde (DE).

(74) **Anwalt: ALTMANN, Andreas** et al.; Altmann Stöbel Dick
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,

(54) **Title:** THERMOPLASTIC POLYURETHANE FROM RECYCLED RAW MATERIALS

(54) **Bezeichnung:** THERMOPLASTISCHES POLYURETHAN AUS RECYCLINGROHSTOFFEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a thermoplastic polyurethane, comprising the steps: reacting at least one thermoplastic polyurethane (TPU-1) or one polyurethane mixture containing a thermoplastic polyurethane (TPU-1) with at least one compound (V1) having two hydroxy groups to obtain a mixture (G-a) containing a thermoplastic polyurethane (TPU-2); and reacting the mixture (G-a) with a mixture (G-b) containing an isocyanate composition (ZI) containing at least one diisocyanate and optionally a polyol composition (ZP) containing at least one polyol (P2) to obtain a thermoplastic polyurethane (TPU-Ziel), wherein the proportion of the introduced components (ZI) and (ZP) is brought in line with the hard segment content of the introduced thermoplastic polyurethane (TPU-1), (V1) and the hard segment content of the thermoplastic polyurethane (TPU-Ziel). The invention further relates to a thermoplastic polyurethane obtained or obtainable by such a method and to the use of said thermoplastic polyurethane for producing extruded, injection moulded, and pressed articles and foams, cable sheaths, hoses, profiled elements, drive belts, fibers, nonwovens, films, molded parts, soles, sporting goods, shoes, plugs, housings, damping elements for the electrical industry, automobile industry, machine construction, 3D printing, medicine, and consumer goods.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) oder eines Polyurethangemisches enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) mit mindestens einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), und die Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel), wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird. Die Erfindung betrifft weiterhin ein thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem derartigen Verfahren sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Extrusions-, Spritzguss- und Pressartikel sowie Schäumen, Kabelummantelungen, Schläuchen, Profilen, Antriebsriemen, Fasern, Vliesen, Folien, Formteilen, Sohlen, Sportartikeln, Schuhen, Steckern, Gehäusen, Dämpfungselementen für Elektroindustrie, Automobilindustrie, Maschinenbau, 3D-Druck, Medizin und Konsumartikel.

WO 2019/175151 A1

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)*

Thermoplastisches Polyurethan aus Recyclingrohstoffen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans durch Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) oder eines Polyurethangemisches enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) mit einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), und die Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend
10 mindestens ein Diisocyanat und optional eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel), wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) und den Hartsegmentgehalt des
15 thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird. Die Erfindung betrifft weiterhin ein thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem derartigen Verfahren sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Extrusions-, Spritzguss- und Pressartikel sowie Schäumen, Kabelummantelungen, Schläuchen, Profilen, Antriebsriemen, Fasern, Vliesen, Folien, Formteilen, Sohlen, Sportartikeln, Schuhen, Steckern, Gehäusen, Dämpfungselementen
20 für Elektroindustrie, Automobilindustrie, Maschinenbau, 3D-Druck, Medizin und Konsumartikel.

Thermoplastische Polyurethane, im Folgenden abgekürzt TPU genannt, sind seit langem bekannt. Ihre technische Bedeutung beruht auf der Kombination hochwertiger mechanischer Eigenschaften mit den Vorteilen der kostengünstigen Thermoplastverarbeitung. Ihre Herstellung
25 kann kontinuierlich oder diskontinuierlich nach verschiedenen bekannten Verfahren, beispielsweise dem Band- oder dem Extruderverfahren, durchgeführt werden kann. Eine Übersicht über TPU, ihre Eigenschaften und Anwendungen wird z.B. im "Kunststoff-Handbuch", Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1993, herausgegeben von G. Oertel, Carl Hanser Verlag, München gegeben.

30 Thermoplastische Polyurethane (TPU) stellen Blockcopolymeren dar, bei denen harte Blöcke mit weichen Blöcken in einer Polymerkette verbunden sind. Unter harten Blöcken sind Polymersegmente zu verstehen, deren Erweichungstemperatur-Glastemperatur oder Kristallitschmelztemperatur weit oberhalb der Gebrauchstemperatur liegt. Weiche Blöcke sind
35 Polymersegmente mit Glastemperaturen weit unterhalb der Gebrauchstemperatur, vorzugsweise kleiner 0° C. Die harten Blöcke bilden physikalische Vernetzungen, die während der thermoplastischen Verarbeitung reversibel gespalten und beim Abkühlen neu gebildet werden können. Letztere Produktgruppe weist als teilkristalline Hartphase das Umsetzungsprodukt eines org. Diisocyanates mit einem niedermolekularen Diol auf und als
40 amorphe Weichphase das Umsetzungsprodukt eines org. Diisocyanates mit einem Polyester-; Polycarbonat- oder Polyetherdiol mit Molekulargewichten von üblicherweise 500 bis 5000 g/mol.

Thermoplastische Polyurethane (TPU) zeigen gegenüber vernetzten Polyurethanen den Vorteil, dass sie wiederholt aufgeschmolzen und damit als Polymer recycelt werden können. Die

thermoplastische Verarbeitung würde ein einfaches und günstiges Verfahren zur Wiederverwendung von Polyurethanabfällen darstellen.

5 Für die Wiederverwertung von Polyurethanen sind chemische Verfahren wie Hydrolyse, Hydrierung, Pyrolyse und Glykolyse geeignet. Des Weiteren können die Polyurethane in Isocyanaten aufgelöst und das dadurch nach Reinigung erhaltene Gemisch der Wiederverwendung zugeführt werden (DE 43 16 389 A1). Diesen Verfahren ist gemeinsam, dass die Polyurethane nur mit erheblichem Aufwand an Rohstoffen und Energie wieder in einen Produktionsprozess eingeführt werden können.

10

Im Prinzip lassen sich aus den wieder aufgeschmolzenen TPU direkt neue Produkte herstellen. Allerdings gibt es schon beim Recycling von sortenreinen Produktionsabfällen und / oder
15 Gebrauchsabfällen mehrere Probleme: mit jedem Aufschmelzvorgang nimmt das Molekulargewicht und die Polymerkettenlänge durch Spaltung ab, werden Produktionsabfälle verschiedener Grades und Lots gesammelt, bei denen es sich um Produkte mit unterschiedlichen Hartsegmentgehalten handelt kann durch eine Mischung nur ein mehr oder weniger zufälliges Produkt erhalten werden. Aufgrund der Reaktion von Isocyanatgruppen mit Feuchtigkeit kommt es zu einem vermehrten Aufbau von Harnstoffverbindungen, die sich negativ auf das Schmelzverhalten der Thermoplaste auswirken und zu Vernetzung führen
20 können. Die erzielbaren mechanischen Eigenschaften dieser Produkte hängen vom Mischungsverhältnis ab und liegen erfahrungsgemäß immer unterhalb der Ausgangsprodukte. Eine Zugabe von etwas Isocyanat kann das Molekulargewicht der Polymere zwar wieder etwas erhöhen, hat aber keinen Einfluss auf die Endsteifigkeit und kann eine Phasenvermischung von Weich- und Hartphase sowie eine Vernetzung nicht wieder rückgängig
25 machen.

Somit war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, mit dem aus thermoplastischen Polyurethanen insbesondere von sortenreinen Produktionsabfällen oder
30 Gebrauchsabfällen ein Material hergestellt werden kann, das in seinen mechanischen Eigenschaften mit frisch hergestelltem TPU vergleichbar ist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem kostengünstig thermoplastische Polyurethane aus Recyclingrohstoffen hergestellt werden können, die gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Des Weiteren können mit dem Verfahren aus Mischungen thermoplastischer Polyurethane verschiedener Härten im Wesentlichen
35 unabhängig von der vorliegenden Mischungshärte TPU hergestellt werden, die einer gewünschten Zielhärte entsprechen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Schritte

40

- (a) Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) oder eines Polyurethangemisches enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) mit mindestens einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines

Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), wobei das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1);

- 5 (b) Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel),
- 10 wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird.

Überraschend wurde gefunden, dass der Molekulargewichtsabbau von einem ersten
15 thermoplastischen Polyurethan oder eine Mischung von thermoplastischen Polyurethanen gezielt eingeleitet werden kann und in einem darauffolgenden Aufbauschnitt ein definiert einstellbares TPU hergestellt werden kann. Hierzu wird zunächst der Hartsegmentgehalt bzw. die Steifigkeit oder die Shorehärte einer möglichst homogenen Mischung des zu recycelnden Produktes ermittelt. Mit diesen Daten und den Zielgrößen für den Hartsegmentgehalt lassen
20 sich die erforderlichen Rezepturbestandteile, insbesondere an Polyol, Diol und Isocyanat, berechnen.

In dem erfindungsgemäßen zweistufigen Verfahren wird beispielsweise in einem
Reaktionsextruder zunächst das eingesetzte thermoplastische Polyurethan oder die Mischung
25 von thermoplastischen Polyurethanen, beispielsweise ein Recyclingprodukt, mittels Diolen gezielt an den Urethanbindungen gespalten und in einem folgenden Schritt mittel Isocyanaten und gegebenenfalls weiteren Diolen und Polydiolen zu einem linearen thermoplastischen Polyurethan wiederaufgebaut. Durch die Auswahl der verwendeten Bausteine kann gezielt
Weichphase, beispielsweise durch Einsatz von Polyol und/oder aliphatischem Isocyanat,
30 Hartphase, beispielsweise durch Einsatz von Diol und/oder aromatischem Isocyanat, oder ein phasensepariertes TPU, beispielsweise durch Einsatz von Diol, Polyol und aromatischem Isocyanat, aufgebaut werden.

Es wurde überraschend gefunden, dass das erfindungsgemäß erhältliche thermoplastische
35 Polyurethan vergleichbare Eigenschaften wie ein direkt aus den Aufbaukomponenten hergestelltes thermoplastisches Polyurethan aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte (a) und (b). Zunächst wird gemäß Schritt
(a) mindestens ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) oder eines Polyurethangemisches
40 enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) mit mindestens einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2) umgesetzt, wobei das mittlere Molekulargewicht des

thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1).

5 Erfindungsgemäß findet eine Reaktion des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) mit der Verbindung (V1) unter Spaltung der Urethanbindungen des thermoplastischen Polyurethans statt. Die eingesetzte Verbindung (V1) weist zwei Hydroxygruppen auf. Erfindungsgemäß kann die Verbindung (V1) insbesondere ein Diol mit einem Molekulargewicht von <500g/mol sein oder ein Polyol mit einem Molekulargewicht von ≥ 500 g/mol. Erfindungsgemäß können auch zwei oder mehr Verbindungen (V1) eingesetzt werden.

10 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei die Verbindung (V1) ausgewählt ist aus Diolen (D1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht < 500 g/mol oder Polyolen (P1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ≥ 500 g/mol. Demgemäß gilt für diese Ausführungsform die
15 Beziehung:

$$(V1) = (D1) + (P1).$$

20 Gemäß Schritt (b) wird das in Schritt (a) erhaltene Gemisch (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) umgesetzt. Dabei werden erfindungsgemäß die einzelnen Komponenten in solchen Mengen eingesetzt, dass der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen
25 Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird.

Dabei wird erfindungsgemäß die Menge der eingesetzten Isocyanatzusammensetzung und der Verbindung (V1) sowie der Polyolzusammensetzung so abgestimmt, dass unter
30 Berücksichtigung des zuvor bestimmten Hartsegmentanteils des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) bzw. des Polyurethangemisches enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) der gewünschte Hartsegmentanteil des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) erhalten wird.

35 Der Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf alle dem Fachmann bekannten Arten bestimmt werden. Erfindungsgemäß wird der Hartsegmentgehalt insbesondere über den Gehalt des Diols am Gesamtgewicht des jeweiligen thermoplastischen Polyurethans bestimmt.

40 Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Hartsegmentgehalt über den Gehalt des Diols am Gesamtgewicht des jeweiligen thermoplastischen Polyurethans bestimmt wird.

Es wurde überraschend gefunden, dass der Hartsegmentanteil des hergestellten thermoplastischen Polyurethans vorteilhafterweise berechnet werden kann. Dabei kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Hartsegmentanteils (HSC, in Gew.%) des zuzugebenden Gemisches (G-b) zum Erreichen des Ziel-HSC (Gew.-%) von (TPU-Ziel) gemäß der Formel (1) berechnet werden:

$$HSC_{G-c} = (HSC_{TPU-Ziel} - w_{TPU-1} * HSC_{TPU-1}) / (1 - w_{TPU-1}) \quad (1)$$

Dabei fließen die folgenden Annahmen und Beziehungen in die Berechnung mit ein:

Die Recyclingquote, w_{TPU-1} , kann zwischen 0 und 1 gewählt werden.

Für die folgenden Berechnungen gilt die Beziehung:

$$G-c = G-b + V1$$

Sofern als Verbindung (V1) ein Diol (D1) und/oder ein Polyol (P1) eingesetzt werden gilt vorzugsweise:

$$G-c = G-b + V1 = G-b + D1 + P1$$

Mit Massenanteil (w_i): $w_i = m_i / m_{total}$ (2)

Berechnung der Rezeptur des zuzugebenden Gemisches (G-c) auf Basis des gewünschten HSC, erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung gemäß der Formel (5), die sich aus den Formeln (3) und (4) durch Einsetzen von (4) in (3) ergibt:

$$HSC_{G-c} = (n_{D1} * M_{ZI} + m_{D1}) * 100 / m_{G-c} \quad (3)$$

$$\text{Mit } n_i = m_i / M_i \quad (4)$$

Gemäß Formel (5) kann die Menge des/der KV berechnet werden, die 100 g des zuzufahrenden Gemisches (G-c) beinhaltet:

$$m_{D1} = (HSC_{G-c} + m_{G-c}) / ((M_{ZI} / M_{D1} + 1) * 100) \quad (5)$$

Unter Berücksichtigung der Massenbilanz

$$m_{total} = m_{TPU-1} + m_{G-c} \quad (6)$$

Gemäß Formel (7) kann die Kennzahl des Ziel-TPU berechnet werden:

$$KZR_{TPU-Ziel} = 1000 * n_{ZI} / (n_{D1} + n_{P1} + n_{P2} + n_{rTPU-1}) \quad (7)$$

Dabei werden die Annahmen zugrunde gelegt, dass das eingesetzte thermoplastische Polyurethan (TPU-1) OH-terminiert ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann der Massenanteil des Recycling (TPU-1), $w(\text{TPU-1})$, zwischen 0 und 1 frei gewählt werden.

5

Der Hartsegmentanteil der Summe der zugesetzten Komponenten (G-c) kann zwischen 0 und 100 % liegen, wobei bei einem Wert von 0 kein Diol (D1) mit einem $M_w < 500\text{g/mol}$ sondern ein längerkettiges Polyol P1 zum Abbau des TPU-1 zugefügt wird. Für den Abbau sind üblicherweise mindestens 5 – 10 Teile auf 100 Teile des abzubauenen TPU-1 erforderlich.

10

Der Hartsegmentanteil des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), $\text{HSC}_{\text{TPU-1}}$, ist entweder bekannt oder kann aus der Härte des TPU durch bekannte Verfahren ermittelt werden, beispielsweise mittels IR-Spektroskopie. Sofern eine Mischung verschiedener thermoplastischer Polyurethane eingesetzt wird, wird der gemittelte Hartsegmentanteil

15

zugrunde gelegt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI), (ZP) und (D1), (P1) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) über die Formel (1) abgestimmt wird:

20

$$\text{HSC}_{\text{G-c}} = (\text{HSC}_{\text{TPU-Ziel}} - w_{\text{TPU-1}} * \text{HSC}_{\text{TPU-1}}) / (1 - w_{\text{TPU-1}}) \quad (1),$$

mit

25

$\text{HSC}_{\text{G-c}}$ Hartsegmentgehalt eines Gemischs G-c, wobei $\text{G-c} = \text{G-b} + \text{V1} = \text{G-b} + \text{D1} + \text{P1}$

$\text{HSC}_{\text{TPU-Ziel}}$ Hartsegmentgehalt des erhaltenen thermoplastischen Polyurethans TPU-Ziel

$w_{\text{TPU-1}}$ Massenanteil des thermoplastischen Polyurethans TPU-1 mit

30

(w_i): $w_i = m_i / m_{\text{total}}$ (2)

$\text{HSC}_{\text{TPU-1}}$ Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans TPU-1.

35

Das Verhältnis des Molekulargewichts des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) zu dem Molekulargewicht des gemäß Schritt (a) in dem Gemisch (G-a) erhaltenen thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) kann in weiten Bereichen variieren. Auch das Verhältnis des Hartsegmentanteils des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) zu dem Hartsegmentanteil des gemäß Schritt (a) in dem Gemisch (G-a) erhaltenen thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung in weiten

40

Bereichen variieren.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) ein mittleres Molekulargewicht M_w von weniger als 50% des mittleren Molekulargewichts von (TPU-

1) aufweist. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) ein mittleres Molekulargewicht M_w von weniger als 50% des mittleren Molekulargewichts von (TPU-1) aufweist.

5

Vorzugsweise weist das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 5000 bis 15000 g/mol auf.

10

Soweit nicht anders angegeben erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Bestimmung der gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w der thermoplastischen Block-Copolymere, gelöst in HFIP (Hexafluorisopropanol) mittels GPC. Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgt mittels zwei hintereinandergeschalteter GPC-Säulen (PSS-Gel; 100A; 5 μ ; 300*8mm, Jordi- Gel DVB; MixedBed; 5 μ ; 250*10mm; Säulentemperatur 60°C; Fluss 1 mL/min; RI-Detektor). Dabei erfolgt die Kalibrierung mit Polymethylmethacrylat (EasyCal; Fa. PSS, Mainz), als Laufmittel wird HFIP verwendet.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren beispielsweise so geführt, dass das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) ein mittleres Molekulargewicht M_w von kleiner 50000 g/mol aufweist, bevorzugt von kleiner 30000 g/mol, weiter bevorzugt von kleiner 15000 g/mol.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht M_w von größer als 5000 g/mol auf.

25

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) OH-terminiert ist und ein mittleres Molekulargewicht M_w von kleiner 50000 g/mol aufweist.

30

Gemäß Schritt (a) erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur von über 200°C. Die Umsetzung gemäß Schritt (a) erfolgt unter geeigneten Bedingungen, die eine Reaktion des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) oder des Polyurethangemisches enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) mit den freien OH-Gruppen der Verbindung (V1) erlauben. Die Umsetzung kann erfindungsgemäß in einer geeigneten Apparatur erfolgen, wobei dem Fachmann geeignete Verfahren an sich bekannt sind.

35

Die Umsetzung gemäß Schritt (a) kann beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 360°C erfolgen, vorzugsweise im Bereich von 220 bis 320°C und insbesondere von 220 bis 310°C, weiter bevorzugt von 230 bis 280°C und einer Verweilzeit von beispielsweise 20 bis 300 s in beispielsweise fließfähigem, erweichten oder vorzugsweise geschmolzenem Zustand des thermoplastischen Polyurethans, insbesondere durch Rühren, Walzen, Kneten oder vorzugsweise Extrudieren, beispielsweise unter Verwendung von üblichen

40

Plastifizierungsvorrichtungen, wie beispielsweise Mühlen, Knetern oder Extrudern, vorzugsweise in einem Extruder.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 360°C erfolgt.

- 5 Die Umsetzung gemäß Schritt (b) kann beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 170 bis 260°C erfolgen, vorzugsweise im Bereich von 180 bis 240°C und insbesondere von 190 bis 230°C, weiter bevorzugt von 200 bis 220°C, insbesondere durch Rühren, Walzen, Kneten oder vorzugsweise Extrudieren, beispielsweise unter Verwendung von üblichen
10 Plastifizierungsvorrichtungen, wie beispielsweise Mühlen, Knetern oder Extrudern, vorzugsweise in einem Extruder.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 170 bis 260°C erfolgt.

- 15 Insbesondere kann die Umsetzung gemäß Schritt (a) oder die Umsetzung gemäß Schritt (b) oder die Umsetzung gemäß Schritt (a) und Schritt (b) in einem Extruder erfolgen.

- Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein
20 Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) und die Umsetzung gemäß Schritt (b) kontinuierlich in einem Extruder erfolgen.

Geeignete Vorrichtungen sind dem Fachmann an sich bekannt.

- 25 Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass für die Umsetzung gemäß Schritt (a) oder gemäß Schritt (b) Zusatzstoffe oder Hilfsmittel eingesetzt werden, um die Umsetzung gemäß Schritt (a) zu beschleunigen bzw. zu verbessern. Insbesondere können Katalysatoren eingesetzt werden.

- Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein
30 Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) mindestens ein Katalysator zugegeben wird, der die Spaltung von (TPU-1) beschleunigt.

- Geeignete Katalysatoren sind ebenfalls grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise organische Metallverbindungen ausgewählt aus
35 der Gruppe bestehend aus Zinn-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Bismut-, Zink-, Aluminium- und Eisenorganyle, wie beispielsweise Zinnorganylverbindungen, bevorzugt Zinndialkyle wie, Dimethylzinn oder Diethylzinn, oder Zinnorganylverbindungen und Zinn-Salze aliphatischer Carbonsäuren, bevorzugt Zinn-II-isooctat, Zinndioctat, Zinndiacetat, Zinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, sowie Titansäureester, Bismutverbindungen, wie
40 Bismutalkylverbindungen, bevorzugt Bismutneodecanoat oder ähnliche, oder Eisenverbindungen, bevorzugt Eisen-(III)-acetylacetonat.

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.

5 Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallkatalysatoren auf der Basis von Zinn, Zink, Titan, Bismuth oder Eisen. Geeignete Katalysatoren für die Umsetzung gemäß Schritt (a) sind beispielsweise Tributylzinnoxid, Zinn(II)-Diisooctat, Dibutylzinn-dilaurat oder Bi(III)-Carboxylate.

10

Gemäß Schritt (a) wird das thermoplastische Polyurethan (TPU-1) mit einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, umgesetzt. Die Verbindung (V1) ist vorzugsweise ein Diol (D1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht < 500 g/mol oder ein Polyol (P1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht \geq 500 g/mol.

15

Geeignete Dirole sind dem Fachmann an sich bekannt. Dabei können bevorzugt aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Dirole mit einem Molekulargewicht von 50 g/mol bis 220 g/mol eingesetzt werden. Bevorzugt sind Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder

20 Dekaal kylenglykole. Für die vorliegende Erfindung sind besonders bevorzugt 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol. Auch aromatische Verbindungen wie Hydroxychinon(bis(2-hydroxyethyl))ether können eingesetzt werden.

Bevorzugt wird ein Diol mit einem Molekulargewicht $M_w < 220$ g/mol eingesetzt.

25

Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden mehr als ein Diol eingesetzt, beispielsweise Mischungen der genannten Dirole.

30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei das Diol (D1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Auch geeignete Polyole (P1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht \geq 500 g/mol sind dem Fachmann an sich bekannt. Geeignete Polyole (P1) weisen üblicherweise ein zahlenmittleres

35 Molekulargewicht von kleiner als 5000 g/mol, vorzugsweise von kleiner als 3000 g/mol auf.

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

40 bevorzugt sind Polyetherpolyole. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß eingesetzten Polyole liegen vorzugsweise zwischen 500 g/mol und 3000 g/mol, bevorzugt zwischen 600 g/mol und 2500 g/mol, insbesondere zwischen 650 g/mol und 2000 g/mol.

Bevorzugte Polyetherole sind erfindungsgemäß Polyethyleneglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane.

5 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polymerdiol ein Polytetrahydrofuran (PTHF) mit einem Molekulargewicht im Mn Bereich von 500 g/mol bis 3000 g/mol.

Erfindungsgemäß sind neben PTHF auch andere weitere Polyetherdiole geeignet, oder auch Polyesterdiole.

10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Diblockcopolymers wie zuvor beschrieben, wobei das Polymerdiol ein Polyetherdiol ist. Gemäß einer anderen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Diblockcopolymers wie zuvor beschrieben, wobei das Polymerdiol ein Polytetrahydrofuran ist.

15 Geeignet sind beispielsweise Polyetherdiole, wie beispielsweise PTHF250 oder PTHF 650 oder ein kurzkettiges Polypropylenglykol wie ein PPG 500 können eingesetzt werden.

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

20

Als Polyesterole können Polyesterole auf Basis von Disäuren und Diolen eingesetzt werden. Als Diolen werden vorzugsweise Diolen 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 Kohlenstoffatomen oder Mischungen daraus. Vorzugsweise wird Adipinsäure als Disäure eingesetzt.

30 Erfindungsgemäß sind neben PTHF diverse weitere Polyether geeignet, aber auch Polyester, Blockcopolymere sowie Hybridpolyole wie z.B. Poly(ester/amid) verwendbar.

Geeignete Polyole sind somit beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen umfasst.

35

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.

40 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.

Erfindungsgemäß können auch Mischungen mehrerer Polyole eingesetzt werden
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise das Polyol (P1) und das Polyol (P2)
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen,
Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen.

5

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein
Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei das Polyol (P1) ausgewählt ist aus der Gruppe
bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen.

10

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein
Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei das Polyol (P2) ausgewählt ist aus der Gruppe
bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen.

15

Erfindungsgemäß wird in Schritt (b) eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend
mindestens ein Diisocyanat eingesetzt. Erfindungsgemäß können auch Mischungen aus zwei
oder mehr Diisocyanaten eingesetzt werden. Bevorzugte Diisocyanate sind im Rahmen der
vorliegenden Erfindung insbesondere aliphatische oder aromatische Diisocyanate.

20
25

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

30
35

Als aliphatische Diisocyanate werden übliche aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocya-
nate eingesetzt, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiiso-
cyanat, 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2-Ethyltetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexa-
methylen-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-Methyl-2,6-
cyclohexandiisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methyldicyclohexyldiisocyanat (H12MDI).

40

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'-
Methyldicyclohexyldiisocyanat (H12MDI); insbesondere bevorzugt sind 4,4'-, 2,4'- und/oder
2,2'-Methyldicyclohexyldiisocyanat (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
zuvor beschriebenes Verfahren, wobei das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe

bestehend aus 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylen-dicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Hexamethyl-endiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) oder Mischungen davon.

5 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-Phenylendiisocyanat (PDI), Diphenylethan-4,4'-diisocyanat (EDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.
10

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

15 Bevorzugt ist erfindungsgemäß das Diisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylen-dicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI).
20

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Diblockcopolymers wie zuvor beschrieben, wobei das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylen-dicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI).
25

Erfindungsgemäß kann das Diisocyanat in reiner Form oder in Form einer Zusammensetzung enthaltend das Diisocyanat und mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannt. Geeignet sind beispielsweise nicht reaktive Lösungsmittel wie Ethylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Kohlenwasserstoffe.
30

Erfindungsgemäß können bei der Umsetzung gemäß Schritt (b) weitere Einsatzstoffe zugesetzt werden, beispielsweise Katalysatoren oder Hilfs- und Zusatzstoffe.
35

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, 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 (S. 103-113) 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
5 Dimethylzinn oder Diethylzinn, oder Zinnorganylverbindungen und Zinn-Salze aliphatischer Carbonsäuren, bevorzugt Zinn-II-isooctat, Zinndioctat, Zinndiacetat, Zinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, sowie Titansäureester, Bismuthverbindungen, wie Bismuthalkylverbindungen und -carboxylate, bevorzugt Bismuthneodecanoat oder ähnliche, oder Eisenverbindungen, bevorzugt Eisen-(III)-acetylacetonat.

10

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

15

Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 3 ppm bis 2000 ppm, bevorzugt 10 ppm bis 1200 ppm, weiter bevorzugt 20 ppm bis 1000 ppm und am meisten bevorzugt von 30 ppm bis 800 ppm eingesetzt.

20

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methyldicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI).

25

Erfindungsgemäß kann das in dem Verfahren eingesetzte thermoplastische Polyurethan (TPU-1) beispielsweise aus einer Überproduktion oder Fehlproduktion stammen oder auch ein Recycling-Produkt sein. Das thermoplastische Polyurethan (TPU-1) wird im Verfahren beispielsweise in geschreddeter Form, als Granulat, als Agglomerat oder Pulver eingesetzt.

30

Vorzugsweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das thermoplastische Polyurethan (TPU-1) im Verfahren als Agglomerat eingesetzt.

35

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei das eingesetzte thermoplastische Polyurethan (TPU-1) aus einem Recycling-Prozess, beispielsweise aus einem Recycling-Prozess von industriellen Produktionsabfällen oder Gebrauchsabfällen, stammt.

40

Die Schwierigkeit bei dem Recycling von thermoplastischen Polyurethanen und insbesondere dem Agglomerieren liegt darin, die Temperaturentwicklung in einer geeigneten Vorrichtung so zu steuern, dass einerseits genügend Wärme vorhanden ist, um die thermoplastischen Kunststoffteilchen in den plastifizierten Zustand überzuführen, andererseits aber zu hohe Temperaturen vermieden werden, die ansonsten zu einer thermischen Materialschädigung durch Abspaltung der Polymerketten führen würden. Erfindungsgemäß wird vorzugsweise ein

thermoplastisches Polyurethan in Form eines Agglomerats oder Granulats eingesetzt. Demgemäß weist im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Verfahren zum Recyclen von thermoplastischen Polyurethanen einen Agglomerationsschritt auf. Vorzugsweise wird ein Agglomerat mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,5 bis 10 mm eingesetzt.

5

Erfindungsgemäß wird vorzugsweise ein thermoplastisches Polyurethan aus industriellen Produktionsabfällen oder Gebrauchsabfällen eingesetzt, das in einem Recycling-Prozess erhalten wird. Vorzugsweise werden in dem Recycling-Prozess Formkörper oder auch Reste aus eine Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans eingesetzt, beispielsweise Mahlreste, Angüsse, Schnittreste. Vorzugsweise umfasst der Recycling-Prozess die Aufarbeitung eines Formkörpers oder eines Restes, der im Wesentlichen aus einem thermoplastischen Polyurethan besteht. Es ist somit möglich, derartige Formkörper nahezu vollständig zu recyceln. Dabei umfasst das erfindungsgemäße Verfahren gemäß einer bevorzugten Ausführungsform das Zerkleinern eines derartigen Formkörpers und das anschließende Agglomerieren des Zwischenprodukts zu Granulaten, Agglomeraten, oder dergleichen das dann in einem Verfahren eingesetzt werden kann.

10

15

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Recycling-Prozess mindestens die Schritte (i) bis (iii) umfasst:

20

- (i) Bereitstellen eines Formkörpers, der im Wesentlichen aus mindestens einem thermoplastischen Polyurethan besteht,
- (ii) Zerkleinerung des Formkörpers,,
- (iii) Agglomerieren des zerkleinerten Formkörpers zu einem Zwischenprodukt (TPU-ZP).

25

Erfindungsgemäß kann das Verfahren weitere Schritte umfassen, beispielweise Reinigungsschritte, Trennung des thermoplastischen Polyurethans von Fremdmaterialien wie beispielweise Metallen oder anderen Kunststoffen, Farbesortierung, Nachzerkleinerung des Zwischenprodukts (TPU-ZP), Mischen und Homogenisieren des Zwischenprodukts (TPU-ZP) in beispielweise einem Mischsilo, oder das Mischen verschiedener Zwischenprodukte.

30

Der Formkörper kann dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung das thermoplastische Polyurethan in verschiedenen Formen umfassen, beispielsweise in Form eines Schaums oder eines Partikelschaums, eines kompakten Materials oder auch eines Garns. Erfindungsgemäß kann der Formkörper das thermoplastische Polyurethan auch in Mischungen der genannten Formen aufweisen.

35

Beispielsweise Schuhe können im Wesentlichen aus thermoplastischen Polyurethanen in verschiedenen Verarbeitungsformen bestehen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Formkörper ein Schuh oder ein Teil eines Schuhs ist. Dabei kann es sich beispielsweise um

40

einen Teil einer Sohle oder auch einen Vliesstoff handeln, sofern der Vliesstoff überwiegend aus einem thermoplastischen Polyurethan besteht.

5 Erfindungsgemäß kann der im Wesentlichen aus thermoplastischen Polyurethanen Formkörper, beispielweise aus Kabelummantelungen, Schläuchen, Profilen, Antriebsriemen, Fasern, Vliesen, Folien, Formteilen, Sohlen, Sportartikeln, Schuhen, Steckern, Gehäusen, Dämpfungselementen für Elektroindustrie, Automobilindustrie, Maschinenbau, 3D-Druck, Medizin und Konsumartikel.

10 Erfindungsgemäß kann das thermoplastische Polyurethan auch in Form eines Schaums oder eines Partikelschaums vorliegen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschreiben, wobei der Formkörper ein expandiertes thermoplastisches Polyurethan umfasst, beispielsweise einen Partikelschaum. Erfindungsgemäß können beispielsweise auch Partikelschäume eingesetzt werden, die in
15 einem Herstellungsverfahren eines Partikelschaums anfallen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Formkörper ein reines oder verschweißtes expandiertes thermoplastisches Polyurethan umfasst.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besteht der Formkörper vorzugsweise zu mindestens 85 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyurethan, weiter bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-%.

25

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Formkörper zu mindestens 85 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyurethan besteht. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei der Formkörper
30 zu mindestens 95 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyurethan besteht.

30

Derartige Formkörper werden mit üblichen Verfahren zerkleinert, beispielsweise geschreddert, z.B. in einer Rotations- oder Drehmühle bei Raumtemperatur auf eine Korngröße von
35 üblicherweise kleiner 20 mm, oder zermahlen, z.B. nach bekannten Kaltmahlverfahren, beispielsweise unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, in einer Walzen- oder Hammermühle. Vorzugsweise wird dabei eine Korngröße von kleiner als 20 mm eingestellt, beispielsweise eine Korngröße im Bereich von 1 mm bis 20 mm, bevorzugt im Bereich von 3 mm bis 20 mm. Soweit nicht anders angegeben wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Korngröße mit einem
40 Trennsieb ermittelt.

40

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei beim Zerkleinern der Formkörper gemäß Schritt (ii) eine Korngröße von kleiner 20 mm eingestellt ist.

5 Es hat sich gezeigt, dass die exakte und konstante Einhaltung der richtigen materialspezifischen Temperatur zu verbesserten Eigenschaften bei den erhaltenen Produkten führt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass es beim Recycling vorteilhaft ist, die thermische Belastung des thermoplastischen Polyurethans zu verhindern und eine Temperatur beim Agglomerieren in einem definierten Bereich einzustellen

10

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei beim Agglomerieren gemäß Schritt (iii) die Temperatur unterhalb des wirklichen Schmelzbereichs des thermoplastischen Polyurethans bleibt.

15

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei beim Agglomerieren gemäß Schritt (iii) die Temperatur unterhalb von 200°C liegt.

20

Die thermische Belastung und Abspaltung der Polymerketten kann insbesondere durch eine geeignete Wahl der Vorrichtung für das Agglomerieren reduziert werden. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere solche Vorrichtungen geeignet sind, bei denen für das Agglomerieren Vorrichtungen eingesetzt werden, die einen ringscheibenförmigen Verdichtungsraum, insbesondere mit geeigneten Einbauten, aufweisen.

25

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demgemäß ein Verfahren wie zuvor beschrieben, wobei für das Agglomerieren gemäß Schritt (iii) eine Vorrichtung eingesetzt wird, umfassend eine Förderschnecke mit Guteinlauf und einen ringscheibenförmigen Verdichtungsraum, wobei die Förderschnecke das Aufgabegut axial in

30

Geeignete Vorrichtungen sind beispielsweise beschrieben in der DE 102005027861 B4 oder der EP 0 373 372 B1.

35

Die Granulate, Agglomerate, oder dergleichen aus recycelten thermoplastischen Polyurethanen weisen üblicherweise eine Korngröße von 0,1 bis 50 mm auf, bevorzugt 0,5 bis 25 mm, insbesondere 2 bis 10 mm. Für die Zugabe von Granulaten, Agglomeraten, oder dergleichen aus recycelten thermoplastischen Polyurethanen in das Reaktionsgemisch vor der Umsetzung des Reaktionsgemisches beträgt die bevorzugte Korngröße 0,5 bis 10 mm.

40

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen oder erhältlichen thermoplastischen Polyurethane weisen gute mechanische Eigenschaften auf und lassen sich in üblichen

Verfahren für die Verarbeitung von thermoplastischen Polyurethanen einsetzen. Besonders vorteilhaft können die erfindungsgemäß erhaltenen oder erhältlichen thermoplastischen Polyurethane in Spritzguss-Verfahren zur Herstellung von Formkörpern eingesetzt werden.

5 Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch ein thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren wie zuvor beschrieben. Die vorliegende Erfindung betrifft folglich ein thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Schritte

10

(a) Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) oder eines Polyurethangemisches enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) mit einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), wobei das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1);

15

(b) Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel),

20

wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird.

25

Die Verarbeitung der erhaltenen thermoplastischen Polyurethane kann gemäß üblichen Verfahren erfolgen, beispielsweise auf Extrudern, Spritzgussmaschinen, Kalandern, Knetern und Pressen, vorzugsweise im Spritzguss..

30

Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften und des guten Temperaturverhaltens sind die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane insbesondere zur Herstellung von Extrusions-, Spritzguss- und Pressartikel sowie Schäumen, Kabelummantelungen, Schläuchen, Profilen, Antriebsriemen, Fasern, Vliesen, Folien, Formteilen, Sohlen, Schuhen, Steckern, Gehäusen, Dämpfungselementen für Elektroindustrie, Automobilindustrie, Maschinenbau, 3D-Druck, Medizin und Konsumartikel geeignet.

35

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans wie zuvor beschrieben oder eines thermoplastischen Polyurethans, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren wie zuvor beschrieben zur Herstellung von Extrusions-, Spritzguss- und Pressartikel sowie Schäumen, Kabelummantelungen, Schläuchen, Profilen, Antriebsriemen, Fasern, Vliesen, Folien,

40

Formteilen, Sohlen, Schuhen, Steckern, Gehäusen, Dämpfungselementen für Elektroindustrie, Automobilindustrie, Maschinenbau, 3D-Druck, Medizin und Konsumartikel.

- 5 Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend erläuterten Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes/Verfahren/Verwendungen nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. So ist z. B. auch die Kombination von einem bevorzugten Merkmal mit einem besonders bevorzugten Merkmal, oder eines nicht weiter charakterisierten Merkmals mit einem besonders bevorzugten Merkmal etc. implizit umfasst auch wenn diese Kombination nicht ausdrücklich erwähnt wird.
- 10
- 15 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.
- 20 1. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Schritte
- (a) Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) mit einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), wobei
- 25 das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1);
- (b) Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional und eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel),
- 30
- wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird.
- 35
2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, wobei die Verbindung (V1) ausgewählt ist aus Diolen (D1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht < 500 g/mol oder Polyolen (P1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ≥ 500 g/mol.
- 40

3. Verfahren gemäß Ausführungsform 1 oder 2, wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI), (ZP) und (D1), (P1) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) über die Formel (1) abgestimmt wird:

5

$$HSC_{G-c} = (HSC_{TPU-Ziel} - w_{TPU-1} * HSC_{TPU-1}) / (1 - w_{TPU-1}) \quad (1),$$

mit

10

- HSC_{G-c} Hartsegmentgehalt eines Gemischs G-c, wobei $G-c = G-b + V1 = G-b + D1 + P1$
- $HSC_{TPU-Ziel}$ Hartsegmentgehalt des erhaltenen thermoplastischen Polyurethans TPU-Ziel
- w_{TPU-1} Massenanteil des thermoplastischen Polyurethans TPU-1 mit
(w_i): $w_i = m_i / m_{total}$ (2)
- HSC_{TPU-1} Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans TPU-1.

15

4. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Schritte

20

- (a) Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) mit einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), wobei das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1);

25

- (b) Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional und eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel),

30

wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird,

35

wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI), (ZP) und (D1), (P1) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) über die Formel (1) abgestimmt wird:

40

$$HSC_{G-c} = (HSC_{TPU-Ziel} - w_{TPU-1} * HSC_{TPU-1}) / (1 - w_{TPU-1}) \quad (1),$$

mit

- HSC_{G-c} Hartsegmentgehalt eines Gemischs G-c, wobei $G-c = G-b + V1 = G-b + D1 + P1$
 - $HSC_{TPU-Ziel}$ Hartsegmentgehalt des erhaltenen thermoplastischen Polyurethans TPU-Ziel
- 5
- w_{TPU-1} Massenanteil des thermoplastischen Polyurethans TPU-1 mit
(w_i): $w_i = m_i / m_{total}$ (2)
 - HSC_{TPU-1} Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans TPU-1.
- 10
5. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) ein mittleres Molekulargewicht M_w von weniger als 50% des mittleren Molekulargewichts von (TPU-1) aufweist.
- 15
6. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, wobei das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) OH-terminiert ist und ein mittleres Molekulargewicht M_w von kleiner 50000 aufweist.
- 20
7. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 360°C erfolgt.
- 25
8. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 170 bis 260°C erfolgt.
- 30
9. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) und die Umsetzung gemäß Schritt (b) kontinuierlich in einem Extruder erfolgen.
- 35
10. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) mindestens ein Katalysator zugegeben wird, der die Spaltung von (TPU-1) beschleunigt.
- 40
11. Verfahren gemäß Ausführungsform 10, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallkatalysatoren auf der Basis von Zinn, Zink, Titan, Bismuth oder Eisen.
12. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 2 bis 11, wobei das Diol (D1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol
13. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 2 bis 11, wobei das Polyol (P1) oder das Polyol (P2) oder das Polyol (P1) und das Polyol (P2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen.

14. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 13, wobei das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methylen-dicyclohexyldiisocyanat (H12MDI),
5 Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI).
15. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 14, wobei das eingesetzte thermoplastische Polyurethan (TPU-1) aus einem Recycling-Prozess stammt.
10
16. Thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 15.
17. Thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren umfassend die Schritte
15
- (a) Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) mit einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), wobei
20 das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1);
- (b) Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional und eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel),
25
- wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den
30 Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird.
18. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 16 oder 17, wobei die
35 Verbindung (V1) ausgewählt ist aus Diolen (D1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht < 500 g/mol oder Polyolen (P1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ≥ 500 g/mol.
19. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 18, wobei
40 der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI), (ZP) und (D1), (P1) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) über die Formel (1) abgestimmt wird:

$$HSC_{G-c} = (HSC_{TPU-Ziel} - w_{TPU-1} * HSC_{TPU-1}) / (1 - w_{TPU-1}) \quad (1),$$

mit

- 5 - HSC_{G-c} Hartsegmentgehalt eines Gemischs G-c, wobei $G-c = G-b + V1 = G-b + D1 + P1$
- $HSC_{TPU-Ziel}$ Hartsegmentgehalt des erhaltenen thermoplastischen Polyurethans TPU-Ziel
- w_{TPU-1} Massenanteil des thermoplastischen Polyurethans TPU-1 mit
(w_i): $w_i = m_i / m_{total}$ (2)
- 10 - HSC_{TPU-1} Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans TPU-1.

20. Thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren umfassend die Schritte

- 15 (a) Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) mit einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), wobei das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1);
- 20 (b) Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional und eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel),
- 25

wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird,

wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI), (ZP) und (D1), (P1) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) über die Formel (1) abgestimmt wird:

$$HSC_{G-c} = (HSC_{TPU-Ziel} - w_{TPU-1} * HSC_{TPU-1}) / (1 - w_{TPU-1}) \quad (1),$$

mit

- 40 - HSC_{G-c} Hartsegmentgehalt eines Gemischs G-c, wobei $G-c = G-b + V1 = G-b + D1 + P1$
- $HSC_{TPU-Ziel}$ Hartsegmentgehalt des erhaltenen thermoplastischen Polyurethans TPU-Ziel
- w_{TPU-1} Massenanteil des thermoplastischen Polyurethans TPU-1 mit

$$(w_i): w_i = m_i / m_{\text{total}} \quad (2)$$

- HSC_{TPU-1} Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans TPU-1.

21. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 20, wobei
5 das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) ein mittleres Molekulargewicht M_w von weniger als 50% des mittleren Molekulargewichts von (TPU-1) aufweist.
22. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 21, wobei
10 das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) OH-terminiert ist und ein mittleres Molekulargewicht M_w von kleiner 50000 aufweist.
23. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 22, wobei
15 die Umsetzung gemäß Schritt (a) bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 360°C erfolgt.
24. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 23, wobei
die Umsetzung gemäß Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 170 bis 260°C erfolgt.
- 20 25. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 24, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) und die Umsetzung gemäß Schritt (b) kontinuierlich in einem Extruder erfolgen.
26. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 18, wobei
25 die Umsetzung gemäß Schritt (a) mindestens ein Katalysator zugegeben wird, der die Spaltung von (TPU-1) beschleunigt.
27. Thermoplastisches Polyurethan gemäß Ausführungsform 26, wobei der Katalysator
30 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallkatalysatoren auf der Basis von Zinn, Zink, Titan, Bismuth oder Eisen.
28. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 27, wobei
das Diol (D1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol
- 35 29. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 18 bis 28, wobei das Polyol (P1) oder das Polyol (P2) oder das Polyol (P1) und das Polyol (P2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen.
- 40 30. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 29, wobei das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-,

2,4'- und/oder 2,2'-Methylen-dicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI).

- 5 31. Thermoplastisches Polyurethan gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 30, wobei das eingesetzte thermoplastische Polyurethan (TPU-1) aus einem Recycling-Prozess stammt.
- 10 32. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß einer der Ausführungsformen 16 bis 31 oder eines thermoplastischen Polyurethans, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 15 zur Herstellung von Extrusions-, Spritzguss- und Pressartikel sowie Schäumen, Kabelummantelungen, Schläuchen, Profilen, Antriebsriemen, Fasern, Vliesen, Folien, Formteilen, Sohlen, Schuhen, Steckern, Gehäusen, Dämpfungselementen für
15 Elektroindustrie, Automobilindustrie, Maschinenbau, 3D-Druck, Medizin und Konsumartikel.
33. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Schritte
- 20 (a) Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) oder eines Polyurethangemisches enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) mit mindestens einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), wobei das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen
25 Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1);
- (b) Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und
30 optional und eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel),
- wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und
35 den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird.
34. Verfahren gemäß Ausführungsform 33 wobei die Verbindung (V1) ausgewählt ist aus Diolen (D1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht < 500 g/mol oder Polyolen (P1)
40 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ≥ 500 g/mol.
35. Verfahren gemäß Ausführungsform 33 oder 34, wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten

(ZI), (ZP) und (D1), (P1) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) über die Formel (1) abgestimmt wird:

$$HSC_{G-c} = (HSC_{TPU-Ziel} - w_{TPU-1} * HSC_{TPU-1}) / (1 - w_{TPU-1}) \quad (1),$$

5

mit

- HSC_{G-c} Hartsegmentgehalt eines Gemischs G-c, wobei $G-c = G-b + V1 = G-b + D1 + P1$

10

- $HSC_{TPU-Ziel}$ Hartsegmentgehalt des erhaltenen thermoplastischen Polyurethans TPU-Ziel

- w_{TPU-1} Massenanteil des thermoplastischen Polyurethans TPU-1 mit

$$(w_i): w_i = m_i / m_{total} \quad (2)$$

- HSC_{TPU-1} Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans TPU-1.

15

36. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 35, wobei das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) ein mittleres Molekulargewicht M_w von weniger als 50% des mittleren Molekulargewichts von (TPU-1) aufweist.

20

37. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 36, wobei das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) OH-terminiert ist und ein mittleres Molekulargewicht M_w von kleiner 50000 aufweist.

25

38. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 37, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 360°C erfolgt.

39. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 38, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 170 bis 260°C erfolgt.

30

40. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 39, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) und die Umsetzung gemäß Schritt (b) kontinuierlich in einem Extruder erfolgen.

35

41. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 40, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) mindestens ein Katalysator zugegeben wird, der die Spaltung von (TPU-1) beschleunigt.

40

42. Verfahren gemäß Ausführungsform 41, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallkatalysatoren auf der Basis von Zinn, Zink, Titan, Bismuth oder Eisen.

43. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 34 bis 42, wobei das Diol (D1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol

- 5 44. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 34 bis 43, wobei das Polyol (P1) oder das Polyol (P2) oder das Polyol (P1) und das Polyol (P2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen.
- 10 45. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 44, wobei das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Methyldicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI).
- 15 46. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 33 bis 45, wobei das eingesetzte thermoplastische Polyurethan (TPU-1) oder das Polyurethangemisch enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) aus einem Recycling-Prozess stammt.
- 20 47. Verfahren gemäß Ausführungsform 46, wobei der Recycling-Prozess mindestens die Schritte (i) bis (iii) umfasst:
- (i) Bereitstellen eines Formkörpers, der im wesentlichen aus mindestens einem thermoplastischen Polyurethan besteht,
 - (ii) Zerkleinerung des Formkörpers,
 - (iii) Agglomerieren des zerkleinerten Formkörpers zu einem Zwischenprodukt (TPU-ZP).
- 25
48. Verfahren gemäß Ausführungsform 47, wobei der Formkörper ein Schuh oder ein Teil eines Schuhs ist.
- 30 49. Verfahren gemäß Ausführungsform 47 oder 48, wobei der Formkörper ein reines oder verschweißtes expandiertes thermoplastisches Polyurethan umfasst.
50. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 47 bis 49, wobei der Formkörper zu mindestens 85 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyurethan besteht.
- 35 51. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 47 bis 50, wobei der Formkörper zu mindestens 95 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyurethan besteht.
- 40 52. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 47 bis 51, wobei beim Agglomerieren gemäß Schritt (iii) die Temperatur unterhalb von 200°C liegt.
53. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 47 bis 52, wobei für das Agglomerieren gemäß Schritt (iii) eine Vorrichtung eingesetzt wird, umfassend eine Förderschnecke mit

Guteinlauf und einen ringscheibenförmigen Verdichtungsraum, wobei die Förderschnecke das Aufgabegut axial in den Verdichtungsraum leitet.

54. Thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren nach einer der Ausführungsformen 33 bis 53.

55. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß Ausführungsform 54 oder eines thermoplastischen Polyurethans, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 21 zur Herstellung von Extrusions-, Spritzguss- und Pressartikel sowie Schäumen, Kabelummantelungen, Schläuchen, Profilen, Antriebsriemen, Fasern, Vliesen, Folien, Formteilen, Sohlen, Sportartikeln, Schuhen, Steckern, Gehäusen, Dämpfungselementen für Elektroindustrie, Automobilindustrie, Maschinenbau, 3D-Druck, Medizin und Konsumartikel.

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

BEISPIELE

1. Einsatzstoffe/Materialien

Polyol 1	Polytetrahydrofuran mit einem Mw von 1000g/mol
Polyol 2	Polytetrahydrofuran mit einem Mw von 2000g/mol
Polyol 3	Polyesterdiol auf der Basis von Adipinsäure und 1,4, Butandiol, einer Funktionalität von 2 und einem Mw von 2400g/mol

Isocyanat 1	4,4'-MDI
-------------	----------

Diol 1	1,4-Butandiol
--------	---------------

Antioxidanz 1	phenolisches Antioxidanz
---------------	--------------------------

Hydrolysestabilisator 1	polymerer Hydrolysestabilisator auf der Basis von Carbodiimden
-------------------------	--

TPU 1	thermoplastisches Polyurethan, basierend auf Polyol 1 (61,95 Masse%), Isocyanat 1 (30,98 Masse%), Diol 1 (5,57 Masse%) und Antioxidanz 1 (1,00 Masse%)
-------	--

TPU 2	thermoplastisches Polyurethan, basierend auf Polyol 1 (61,95 Masse%), Isocyanat 1 (30,98 Masse%), Diol 1 (5,57 Masse%) und Antioxidanz 1 (1,00 Masse%)
-------	--

5	TPU 3	thermoplastisches Polyurethan, basierend auf Polyol 3 (56,00 Masse%), Isocyanat 1 (33,60 Masse%), Diol 1 (9,95 Masse%) und Hydrolysestabilisator 1 (0,45 Masse%)
10	TPU 4	thermoplastisches Polyurethan, basierend auf Polyol 1 (29,20 Masse%), Polyol 2 (29,20 Masse%), Isocyanat 1 (21,70 Masse%), Diol 1 (3,88 Masse%), Antioxidanz 1 (1,00 Masse%) und Weismacher (15 Masse %)
15	TPU 5	thermoplastisches Polyurethan, basierend auf Polyol 1 (48,56 Masse%), Isocyanat 1 (40,30 Masse%), Diol 1 (10,14 Masse%) und Antioxidanz 1 (1,00 Masse%)
20	TPU 6	thermoplastisches Polyurethan, basierend auf Polyol 1 (41,33 Masse%), Isocyanat 1 (45,47 Masse%), Diol 1 (12,65 Masse%) und Antioxidanz 1 (0,55 Masse%)
25	TPU 7	thermoplastisches Polyurethan, basierend auf Polyol 1 (37,34 Masse%), Isocyanat 1 (48,28 Masse%), Diol 1 (14,04 Masse%) und Antioxidanz 1 (0,50 Masse%)
30	TPU-ZP 1	agglomeriertes Zwischenprodukt, basierend auf Formkörpern welchen aus TPU 1 (100 Masse%) bestehen
35	TPU-ZP 2	agglomeriertes Zwischenprodukt, basierend auf eine Mischung aus Formkörpern welchen aus TPU 1 (67 Masse%) und TPU 4 (33 Masse%) bestehen
40	TPU-ZP 3	agglomeriertes Zwischenprodukt, basierend auf eine Mischung aus Formkörpern welchen aus TPU 1 (60 Masse%), TPU 4 (30 Masse%) und TPU 7 (10 Masse%) bestehen
	TPU-ZP 4	agglomeriertes Zwischenprodukt, basierend auf eine Mischung aus Formkörpern welchen aus TPU 1 (42,5 Masse%), TPU 4 (20,5 Masse%), TPU 5 (8,33 Masse%), TPU 6 (2,1 Masse%) und TPU 7 (26,6 Masse%) bestehen
	x-Flex	Isocyanatkonzentrat auf der Basis von einem MDI Prepolymer in einem thermoplastischen Polyurethan auf Polyesterbasis mit einem NCO Gehalt von 10 Gew %

2. Allgemeine Versuchsbeschreibung

2.1 Herstellung des agglomerierten Zwischenprodukts (TPU-ZP)

5 Bereitgestellte Formkörper aus thermoplastischem Polyurethan wurden in einer Schneidmühle Pallmann PS 3 ½ vermahlen und in einen Plast-Agglomerator PFV 250 der Fa. Pallmann eingesaugt. Bei Verarbeitungstemperaturen von 130-180°C wurde das zu recyclingende thermoplastische Polyurethan innerhalb weniger Sekunden agglomeriert und homogen zu einem schüttbaren Granulat verarbeitet.

10

In den Vergleichsbeispielen wurde der oben beschriebene Agglomerationsschritt durch einen Extrusionsschritt in einem 40mm Zweiwellenextruder mit Unterwasser bei den üblichen Schmelztemperaturen der verwendeten TPU ersetzt.

15

2.2 Beispiele für die kontinuierliche Synthese

18 In das erste Gehäuse eines Zweiwellenextruders, ZSK58 der Fa. Coperion mit einer Verfahrenslänge von 48D, wird das Recycling-TPU zugeführt. Nach dem Schmelzen wird im Gehäuse 3 der Kettenverlängerer sowie ggf. ein Katalysator hinzugefügt. Bei Gehäuse-
20 temperaturen von 250 – 300°C erfolgt die Umurethanisierung, bevor im fünften Gehäuse die zum Molmassenaufbau erforderlichen Mengen des Polyols und Diisocyanats der Reaktionsmischung hinzugegeben werden. Stromabwärts erfolgt der
25 Molmassenaufbau bei Gehäuse-temperaturen von 180 – 230 °C. Im Anschluss an die Synthese wird die erhaltene Schmelze Unterwasser- oder Stranggranuliert und bei 80°C getrocknet.

2.3 Abwandlung für die Beispiele mit x-Flex Zugabe:

30

Die Verfahrensführung erfolge analog zu Beispiel 2.3. Die Zugabe des x-Flex erfolgte in Zonenschnecke 1, zusammen mit dem TPU.

2.4 Extrusionsprüfung

35

Das Granulat wurde anschließend durch Spritzgießen zu Prüfkörpern bzw. durch Extrusion zu Schläuchen weiterverarbeitet. Die Schläuche wurden durch Extrusion auf einem 19-mm Einwellenextruder (Fa. Brabender) mit einem L/D-Verhältnis von 25 und einer 3-Zonenschnecke zu Schläuchen mit einem Durchmesser von 6 mm extrudiert. Die
40 Zonentemperaturen lagen zwischen 160 und 200 °C. Die Einstellung der Schlauchgeometrie erfolgte durch Variation der Abzugsgeschwindigkeit. Es erfolgt eine visuelle Bewertung der Schläuche hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit (Stippen) und der Homogenität.

3. Beispiele

5 Die Versuchsbeispiele wurden entsprechend der Formeln über den Hartsegmentbereich berechnet.

Die folgende Beispielrechnung ist für Beispiel V2 exemplarisch ausgeführt:

10 Vorgaben: Recyclingquote = 80%, HSC-Ziel-TPU: 32,3% (Shorehärte 90A), HSC-RecyclingTPU: 21,0%

Gleichung (1)

$$HSC_{G-c} = (HSC_{TPU-Ziel} - W_{TPU-1} * HSC_{TPU-1}) / (1 - W_{TPU-1})$$

15

Beispielrechnung:

$$HSC_{G-c} = (32,3\% - 0,8 * 21,0\%) / (1 - 0,8)$$

$$HSC_{G-c} = 77,5\%$$

20

Gleichung (5)

$m_{D1} = (HSG-c * m_{G-b}) / ((M_{ZI}/M_{D1} + 1) * 100)$, Masse Butandiol auf 100g G-c bezogen:

Beispielrechnung:

$$m_{D1} = (77,5\% * 100g) / ((250g/mol/90g/mol + 1) * 100)$$

25

$$m_{D1} = 20,5 \text{ g}$$

Demnach sind in den 20 Teile des TPU_{zu} 4,20 g Butandiol enthalten

Nach (7) kann die Kennzahl des Ziel TPU berechnet werden. Die Anteile MDI und Polyole müssen so gewählt werden, dass die gewünschte Kennzahl erzielt wird.

30

$$KZR_{TPU-Ziel} = 1000 * n_{ZI} / (n_{D1} + n_{P1} + n_{P2} + n_{rTPU-1})$$

Beispielrechnung:

35

$$KZR_{TPU-Ziel} = 1000 * (12,95g/250,2 \text{ g/mol}) / ((4,13g/90,1 \text{ g/mol}) + (3,41g/1000g/mol) + 79,5g/80000 \text{ g/mol})$$

$$KZR_{TPU-Ziel} = 1030$$

P2= 1000g/mol, TPU-1=80000g/mol, D1 = 90,1g/mol, ZI = 250,2g/mol

40

3.1 Vergleichsbeispiel 1 (VB1)

TPU 1 wurde als Recylat direkt im Spritzguss wiederverwendet.

3.2 Vergleichsbeispiel 2 (VB2)

5 TPU1 wurde als Recyklat durch die ZSK58 (ZSK58 ist ein gleichlaufender
Zweiwellenextruder der Marke Coperion mit einem Innendurchmesser von 58mm)
gefahren.

3.3 Vergleichsbeispiel 3 (VB3)

10

TPU 1 wurde als Recyklat eingesetzt, es wurde MDI in die Schmelze (Zone 5)
zugesezt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.4 Vergleichsbeispiel 4 (VB4)

15

TPU 1 wurde als Recyklat eingesetzt. Es wurde x-Flex in die Schmelze (Zone 1)
zugesezt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.5 Vergleichsbeispiel 5 (VB5)

20

TPU 1 wurde als Recyklat eingesetzt. Es wurde x-Flex in die Schmelze (Zone 1)
zugesezt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

25

3.6 Beispiel 1 (V1)

30

TPU 1 wurde als Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den
angegebenen Mengen zugesezt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1
wiedergegeben.

3.7 Beispiel 2 (V2)

35

TPU 1 wurde als Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den
angegebenen Mengen zugesezt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1
wiedergegeben.

3.8 Beispiel 3 (V3)

40

TPU 1 wurde als Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den
angegebenen Mengen zugesezt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1
wiedergegeben.

3.9 Beispiel 4 (V4)

TPU 1 wurde als Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.10 Beispiel 5 (V5)

TPU 2 wurde als Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.11 Beispiel 6 (V6)

TPU 3 wurde als Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.12 Beispiel 7 (V7)

TPU-ZP 1 wurde als agglomerierte Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.13 Beispiel 8 (V8)

TPU-ZP 2 wurde als agglomerierte Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.14 Beispiel 9 (V9)

TPU-ZP 2 wurde als agglomerierte Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.15 Beispiel 10 (V10)

TPU-ZP 3 wurde als agglomerierte Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3.16 Beispiel 11 (V11)

TPU-ZP 4 wurde als agglomerierte Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

5

3.17 Beispiel 12 (V12)

TPU-ZP 4 wurde als agglomerierte Recyklat eingesetzt. Es wurden Diol 1, Polyol 1 und Isocyanat 1 in den angegebenen Mengen zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1a und b wiedergegeben.

10

Tabelle 1a

Einsatzstoff e/ Anteile	VB 1	VB 2	VB3	VB4	VB5	V1	V2	V3	V4	V5
TPU 1	100	100	97,8	98,5	97,75	79,50	79,51	69,49	79,50	
TPU 2										64,88
TPU 3										
TPU-ZP1										
TPU-ZP2										
TPU-ZP3										
TPU-ZP4										
x-Flex				1,5	2,25					
Diol 1				1,5	2,25	1,11	4,13	0,67	1,11	1,04
Polyol 1						12,53	3,41	21,82	12,53	24,81
Isocyanat 1			2,2			6,86	12,95	8,03	6,86	9,27

Tabelle 1b

Einsatzstoffe/ Anteile	V6	V7 (25/18)	V8 (25/20)	V9 (25/16)	V10 (25/22)	V11 (25/14)	V12 (25/15)
TPU 1							
TPU 2							
TPU 3	69,83						
TPU-ZP1		80					
TPU-ZP2			70	70			
TPU-ZP3					80		
TPU-ZP4						80	50
x-Flex							
Diol 1	1,02	1,12	0,17	6,67	3,65	3,79	1,58
Polyol 1	20,85	12,62	23,49	3,58	4,97	4,54	35,21
Isocyanat 1	8,30	6,26	6,34	19,67	11,38	11,67	13,20

15

4. Eigenschaften der erhaltenen agglomerierten Zwischenprodukte

	Shore A	Zugfestigkeit t	Reißdehnung [%]	Weiterreiß- festigkeit (mit Einschnitt) [kN/m]	Abrieb- bestimmung g [mm ³]
VB2	85	19	580	41	130
ZP1	76	46	710	55	40
ZP2	71	38	780	50	36
ZP3	76	40	720	43	38
ZP4	88	41	510	69	73

5

Im Gegensatz zu dem Vergleichsbeispiel zeigen die erfindungsgemäßen Zwischenprodukte gute mechanische Eigenschaften und weniger Abspaltungen der Polymerketten.

10 5. Eigenschaften der erhaltenen thermoplastischen Polyurethane

Die erhaltenen thermoplastischen Polyurethane wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

15 Tabelle 2

	MFR (190°C, 21,6kg)	Dichte [g/cm ³]	Shore A	Zugfestigkeit t	Reißdehnung [%]	Weiterreiß- festigkeit (mit Einschnitt) [kN/m]	Abrieb- bestimmung g [mm ³]
VB1	> 250	1,104	76	26	830	47	99
VB2	> 250	1,103	75	20	840	35	134
VB3	15	1,106	78	41	460	22	48
VB4	46	1,104	77	32	770	50	64
VB5	8,5	1,103	76	43	680	44	47
V1	77	1,102	77	31	850	49	56
V2	5	1,129	89	50	460	58	37
V3	65	1,096	71	36	770	50	47
V4	158	1,103	77	32	820	46	75
V5	n.b.	1,137	93	42	420	78	43
V6	n.b.	1,168	87	39	550	65	38
V7	n.b.	1,117	84	53	510	51	35
V8	47	1,085	65	32	880	44	41

V9	13	1,14	94	45	600	100	39
V10	4,4	1,124	89	45	480	69	34
V11	14	1,126	86	45	600	82	36
V12	73	1,097	75	24	860	47	63

5 Im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen lassen sich bei den erfindungsgemäßen Beispielen die Shorehärten über den Hartsegmentgehalt gezielt einstellen und gute mechanische Eigenschaften unabhängig vom Einsatzmaterial erzielen. Über die Einstellung der Kennzahl, dem Verhältnis der -OH zu -NCO Gruppen, lassen sich die Schmelzviskositäten, ausgedrückt durch den MFR, einstellen.

6. Messmethoden

10	MFR (getr.2h/110°C)	DIN EN ISO 1134
	Dichte	DIN EN ISO 1183-1A
	Shore A	DIN ISO 7619-1
	Shore D	DIN ISO 7619-1
	Zugfestigkeit	DIN 53504-S2
15	Reißdehnung	DIN 53504-S2
	Weiterreißfestigkeit (mit Einschnitt)	DIN ISO 34-1, B (b)
	Abriebbestimmung	DIN ISO 4649

20

Zitierte Literatur

- 5 "Kunststoff-Handbuch", Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1993, herausgegeben von G. Oertel, Carl Hanser Verlag, München
DE 43 16 389 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans umfassend die Schritte

5

(a) Umsetzung mindestens eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) oder eines Polyurethangemisches enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) mit mindestens einer Verbindung (V1), die zwei Hydroxygruppen aufweist, unter Erhalt eines Gemischs (G-a) enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-2), wobei das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-2) geringer ist, als das mittlere Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethans (TPU-1);

10

(b) Umsetzung des Gemischs (G-a) mit einem Gemisch (G-b) enthaltend eine Isocyanatzusammensetzung (ZI) enthaltend mindestens ein Diisocyanat und optional eine Polyolzusammensetzung (ZP) enthaltend mindestens ein Polyol (P2) unter Erhalt eines thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel),

15

wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI) und (ZP) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1), (V1) und den Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans (TPU-Ziel) abgestimmt wird.

20

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Verbindung (V1) ausgewählt ist aus Diolen (D1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht < 500 g/mol oder Polyolen (P1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ≥ 500 g/mol.

25

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Anteil der eingesetzten Komponenten (ZI), (ZP) und (D1), (P1) auf den Hartsegmentgehalt des eingesetzten thermoplastischen Polyurethans (TPU-1) über die Formel (1) abgestimmt wird:

30

$$HSC_{G-c} = (HSC_{TPU-Ziel} - w_{TPU-1} * HSC_{TPU-1}) / (1 - w_{TPU-1}) \quad (1),$$

mit

35

- HSC_{G-c} Hartsegmentgehalt eines Gemischs G-c, wobei $G-c = G-b + V1 = G-b + D1 + P1$

- $HSC_{TPU-Ziel}$ Hartsegmentgehalt des erhaltenen thermoplastischen Polyurethans TPU-Ziel

- w_{TPU-1} Massenanteil des thermoplastischen Polyurethans TPU-1 mit

40

$$(w_i): w_i = m_i / m_{total} \quad (2)$$

- HSC_{TPU-1} Hartsegmentgehalt des thermoplastischen Polyurethans TPU-1.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) ein mittleres Molekulargewicht M_w von weniger als 50% des mittleren Molekulargewichts von (TPU-1) aufweist.
- 5 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das thermoplastische Polyurethan (TPU-2) OH-terminiert ist und ein mittleres Molekulargewicht M_w von kleiner 50000 aufweist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a)
10 bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 360°C erfolgt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 170 bis 260°C erfolgt.
- 15 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) und die Umsetzung gemäß Schritt (b) kontinuierlich in einem Extruder erfolgen.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Umsetzung gemäß Schritt (a) mindestens ein Katalysator zugegeben wird, der die Spaltung von (TPU-1) beschleunigt.
20
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallkatalysatoren auf der Basis von Zinn, Zink, Titan, Bismuth oder Eisen.
- 25 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 10, wobei das Diol (D1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 10, wobei das Polyol (P1) oder das Polyol (P2) oder das Polyol (P1) und das Polyol (P2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
30 aus Polyetherolen, Polyesterolen, Polycarbonatalkoholen und Hybridpolyolen.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-
35 Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI).
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das eingesetzte
40 thermoplastische Polyurethan (TPU-1) oder das Polyurethangemisch enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan (TPU-1) aus einem Recycling-Prozess stammt.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei der Recycling-Prozess mindestens die Schritte (i) bis (iii) umfasst:
- (i) Bereitstellen eines Formkörpers, der im wesentlichen aus mindestens einem thermoplastischen Polyurethan besteht,
 - 5 (ii) Zerkleinerung des Formkörpers,
 - (iii) Agglomerieren des zerkleinerten Formkörpers zu einem Zwischenprodukt (TPU-ZP).
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei der Formkörper ein Schuh oder ein Teil eines
10 Schuhs ist.
17. Verfahren gemäß Anspruch 15 oder 16, wobei der Formkörper ein reines oder verschweißtes expandiertes thermoplastisches Polyurethan umfasst.
- 15 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei der Formkörper zu mindestens 85 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyurethan besteht.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei der Formkörper zu mindestens
20 95 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyurethan besteht.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19, wobei beim Agglomerieren gemäß Schritt (iii) die Temperatur unterhalb von 200°C liegt.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 20, wobei für das Agglomerieren gemäß
25 Schritt (iii) eine Vorrichtung eingesetzt wird, umfassend eine Förderschnecke mit Guteinlauf und einen ringscheibenförmigen Verdichtungsraum, wobei die Förderschnecke das Aufgabegut axial in den Verdichtungsraum leitet.
22. Thermoplastisches Polyurethan, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren nach
30 einem der Ansprüche 1 bis 21.
23. Verwendung eines thermoplastischen Polyurethans gemäß Anspruch 22 oder eines thermoplastischen Polyurethans, erhalten oder erhältlich gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Herstellung von Extrusions-, Spritzguss- und
35 Pressartikel sowie Schäumen, Kabelummantelungen, Schläuchen, Profilen, Antriebsriemen, Fasern, Vliesen, Folien, Formteilen, Sohlen, Sportartikeln, , Schuhen, Steckern, Gehäusen, Dämpfungselementen für Elektroindustrie, Automobilindustrie, Maschinenbau, 3D-Druck, Medizin und Konsumartikel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/056128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 18/48</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/50</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/66</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/76</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/32</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/46</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i; <i>C08J 11/24</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; C08J		
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 9514723 A1 (BAYER AG [DE]; QUIRING BERND [DE]; MECKEL WALTER [DE]) 01 June 1995 (1995-06-01) page 7, lines 12-20; examples 4-6,8	1-23
X	DE 102013012625 A1 (MALZ POLYTEC GMBH & CO KG [DE]) 05 February 2015 (2015-02-05) examples 3,5	22,23
X	US 5089571 A (BONK HENRY W [US] ET AL) 18 February 1992 (1992-02-18) claims 1,3	22,23
X	US 2013212906 A1 (GOLDWASSER DAVID JAY [US] ET AL) 22 August 2013 (2013-08-22) paragraph [0028]; tables 1-9	22,23
X	DE 2035175 A1 (ELASTOMER AG) 30 March 1972 (1972-03-30) example 1	22,23
<input 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 25 April 2019		Date of mailing of the international search report 06 May 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 Lanz, Sandra Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/056128

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	9514723	A1	01 June 1995	CA	2177168	A1	01 June 1995
				EP	0730614	A1	11 September 1996
				JP	H09505325	A	27 May 1997
				PL	314586	A1	16 September 1996
				WO	9514723	A1	01 June 1995
<hr/>							
DE	102013012625	A1	05 February 2015	NONE			
<hr/>							
US	5089571	A	18 February 1992	CA	2056776	A1	05 June 1992
				JP	H04293956	A	19 October 1992
				US	5089571	A	18 February 1992
<hr/>							
US	2013212906	A1	22 August 2013	CN	103154136	A	12 June 2013
				EP	2619270	A1	31 July 2013
				US	2013212906	A1	22 August 2013
				US	2016135545	A1	19 May 2016
				WO	2012037709	A1	29 March 2012
<hr/>							
DE	2035175	A1	30 March 1972	DE	2035175	A1	30 March 1972
				FR	2098409	A3	10 March 1972
<hr/>							

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/056128

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/48 C08G18/50 C08G18/66 C08G18/76 C08G18/32 C08G18/46 C08G18/42 C08J11/24 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08J 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 95/14723 A1 (BAYER AG [DE]; QUIRING BERND [DE]; MECKEL WALTER [DE]) 1. Juni 1995 (1995-06-01) Seite 7, Zeilen 12-20; Beispiele 4-6,8 -----	1-23
X	DE 10 2013 012625 A1 (MALZ POLYTEC GMBH & CO KG [DE]) 5. Februar 2015 (2015-02-05) Beispiele 3,5 -----	22,23
X	US 5 089 571 A (BONK HENRY W [US] ET AL) 18. Februar 1992 (1992-02-18) Ansprüche 1,3 -----	22,23
X	US 2013/212906 A1 (GOLDWASSER DAVID JAY [US] ET AL) 22. August 2013 (2013-08-22) Absatz [0028]; Tabellen 1-9 ----- -/--	22,23
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. April 2019		06/05/2019
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 Lanz, Sandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 20 35 175 A1 (ELASTOMER AG) 30. März 1972 (1972-03-30) Beispiel 1 -----	22,23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/056128

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9514723	A1	01-06-1995	CA 2177168 A1 01-06-1995
			EP 0730614 A1 11-09-1996
			JP H09505325 A 27-05-1997
			PL 314586 A1 16-09-1996
			WO 9514723 A1 01-06-1995

DE 102013012625	A1	05-02-2015	KEINE

US 5089571	A	18-02-1992	CA 2056776 A1 05-06-1992
			JP H04293956 A 19-10-1992
			US 5089571 A 18-02-1992

US 2013212906	A1	22-08-2013	CN 103154136 A 12-06-2013
			EP 2619270 A1 31-07-2013
			US 2013212906 A1 22-08-2013
			US 2016135545 A1 19-05-2016
			WO 2012037709 A1 29-03-2012

DE 2035175	A1	30-03-1972	DE 2035175 A1 30-03-1972
			FR 2098409 A3 10-03-1972
