



(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2013 217 661.9**  
(22) Anmeldetag: **04.09.2013**  
(43) Offenlegungstag: **05.03.2015**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **12.01.2023**

(51) Int Cl.: **C08L 9/02 (2006.01)**  
*C08L 75/04 (2006.01)*  
*C08J 3/24 (2006.01)*  
*C08L 21/00 (2006.01)*  
*C08L 9/00 (2006.01)*  
*C08J 3/20 (2006.01)*

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.  
V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:  
**Rauschenbach, Marion, Dipl.-Ing., 01187 Dresden,  
DE**

(72) Erfinder:  
**Tahir, Muhammad, 01307 Dresden, DE; Mahmood,  
Nasir, 06124 Halle, DE; Stöckelhuber, Klaus  
Werner, 09599 Freiberg, DE; Heinrich, Gert, 30163  
Hannover, DE; Das, Amit, 01069 Dresden, DE;  
Jurk, René, 01987 Schwarzhöhe, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

**DE 699 03 262 T2**  
**US 2005 / 0 165 168 A1**

**STÖCKELHUBER Klaus Werner et al.,  
Enhanced mechanical and dynamic-mechanical  
properties of blends composed of nitrile  
butadiene rubber and in-situ synthesized  
polyurethane-urea via precursor route (abstract),  
POLYCHAR 22 World Forum on Advanced  
Materials, 7-11 April 2014, Stellenbosch, South  
Africa**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken und damit hergestellte Blends**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken, bei dem mindestens ein Kautschuk oder eine Kautschukmischung homogenisiert wird, wobei nach der Homogenisierung 5 bis 80 Gew.-% Präkursoren von Polyurethanen, bezogen auf den Blend, zugegeben und homogenisiert werden und wobei mindestens während dieses Mischens und Homogenisierens durch Additionsreaktionen von Isocyanatgruppen aus den Präkursoren und den Amingruppen eines Kettenverlängerers das thermoplastische Polyurethan in-situ in dem Kautschuk oder der Kautschukmischung synthetisiert wird, wobei die Präkursoren

- ein oder mehrere Präpolymere aus Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) und mindestens ein Kettenverlängerer sind, und/oder
- Monomere eines oder mehrerer Polyisocyanate, Makroglykole und Kettenverlängerer.

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken, wie sie beispielsweise für Anwendungen eingesetzt werden können, bei denen gute mechanische Eigenschaften, gute Reiß- und Abriebfestigkeiten, gute Dämpfungseigenschaften, hohe Chemikalienbeständigkeiten erforderlich sind, wie für Walzen und Walzenbezüge in der Druck-, Textil-, Papier- und grafischen Industrie, Industrie-Räder, Stoßstangen, Pumpenlaufräder oder Treibriemen.

**[0002]** Das Interesse der anwendungsorientierten Polymerforschung orientiert sich auch auf die Kombination an sich bekannter Polymere, um deren Eigenschaften miteinander kombinieren zu können. Das Ergebnis solcher Kombinationen sind sogenannte Polymerblends. Als Polymerblends werden Mischungen chemisch unterschiedlicher Polymere bezeichnet, wobei die chemische Verschiedenheit der Polymere deren Nicht- und Teilmischbarkeit bedingt. Polymerblends sind charakterisiert durch ihren chemischen Aufbau, die Konformation ihrer Kettenmoleküle im molekularen Bereich und ihren als Morphologie bezeichneten Ordnungszustand im übermolekularen Bereich. Die beim Mischen von verschiedenen Polymeren entstehenden Polymerblends können verbesserte mechanische und tribologische Eigenschaften gegenüber den einzelnen Polymeren aufweisen, da sich hierbei die Eigenschaften der Polymerblends aus der Kombination der Eigenschaften der beteiligten Polymere ergeben (Ott, K.H., et.al.: Kunststoffhandbuch, Polymerblends, 1, Carl Hanser Verlag, 1993).

**[0003]** Mischungen mehrerer Polymere werden als Polymerblends bezeichnet. Diese sind als makroskopisch homogene Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Polymeren definiert. Hergestellt werden sie meist durch intensive mechanische Vermischung von geschmolzenen Polymeren, wobei sich ein homogenes Material ergibt. Beim Abkühlen der Schmelze bleiben die Polymerketten fein verteilt und sorgen so dafür, dass das Eigenschaftsprofil des Blends eine auf Dauer erhalten bleibende Überlagerung der Eigenschaften der einzelnen Polymere ist (Wikipedia, Stichwort Polymerblend).

**[0004]** Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Zusammensetzungen aus Polyurethanen und Kautschuken bekannt.

**[0005]** Bekannt aus der US 5376723 A ist ein thermoplastischer Polyurethan-Elastomer-Blend, welcher sich aus mindestens 30 bis höchstens 40 Vol.-% einer Polyurethan-Komponente und mindestens 60 bis höchstens 70 Vol.-% eines Nitrilkautschuks zusammensetzt und eine Shore-A-Härte von etwa 55 bis 70 bei zuge-setztem Weichmacher aufweist. Dabei beinhaltet die Polyurethan-Komponente mindestens 50 Gew.-% Polyisocyanat und die Nitril-Kautschuk-Komponente etwa 34 Mol-% Acrylnitril.

**[0006]** Aus der US 6291587 B1 ist ein Komposit bekannt, dass aus einem harten thermoplastischen Polyurethan mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als 60°C und einem gummiartigen Material aus der Gruppe der Kautschuke, thermoplastischen Elastomeren, thermoplastischen Vulkanisaten und Plastomeren, die eine Glasübergangstemperatur von weniger als -20°C aufweisen. Das Gewichtsverhältnis des thermoplastischen Polyurethans zum Kautschuk beträgt dabei höchstens 50:50.

**[0007]** Weiterhin bekannt aus der US 3678129 A ist ein thermoplastischer Polymerblend, beinhaltend Polyvinylchlorid, Polyetherurethan und ein Butadien-Acrylnitril-Copolymer, wobei die Mischung 65 bis 80 Gew.-Teile des Polyvinylhalogenidharzes mit einer spezifischen Viskosität von 0,28 bis 0,4, 5 bis 25 Gew.-Teile eines ungehärteten aliphatischen Kohlenwasserstoff-Dien-aliphatischen Nitril Kautschuk-Copolymers mit einer Mooney Viskosität von 47 bis 70 sowie 5 bis 25 Gew.-Teile eines Polyether-Polyurethan mit einem 350° F Schmelzindex von 0 bis 100 aufweist.

**[0008]** Auch bekannt aus US 4143092 A ist ein Verfahren zur Modifizierung der Härte eines Acrylnitril-Kautschuks, bei dem beim Mischen eines Gummi-Präpolymers mit einem Härter die Menge an Weichmacher zugegeben wird, um die Härte des gehärteten Kautschuks auf die gewünschte Härte der Kautschuk-Mischung einzustellen. Hierbei ist der Weichmacher eine Mischung, bestehend aus 25% bis 75% eines Ester-Weichmachers und 75% bis 25% eines viskosen flüssigen Reaktionsproduktes aus einem Polyurethan-Elastomer mit einem Amin, wobei der Ester-Weichmacher allgemeine verträgliche Eigenschaften mit dem Kautschuk und dem Polyurethan-Reaktionsprodukt, Diocetylphthalat, Dibutylphthalat, Diocetyladi-pat und Diocetylsebacat aufweist.

**[0009]** Weiterhin ist aus der US 4374192 A ein elektrofotografischer Entwickler bekannt, bestehend aus beschichteten Trägerteilchen gemeinsam mit Tonerpartikeln, wobei die Beschichtung aus einer Mischung eines Butadien-Acrylnitril-Kautschuks besteht. Die Mischung beinhaltet 20% bis 40 Gew.-% Acrylnitril und ein Polyurethan-Elastomer und ist in organischen Lösungsmitteln löslich.

**[0010]** Bekannt ist auch die Synthese von Polyurethan durch die gleichzeitige Umsetzung von Hydroxyl-terminierten Polybutadien, Toluoldiisocyanat und dem Vernetzer 1,1,1-Trimethylolpropan in Lösung, welche Nitril-Butadien-Kautschuk, Schwefel und Füllstoff enthält (Desai, S.; et al: J. Macromol. Sei. 2001, 38, 711-729).

**[0011]** Ebenfalls bekannt ist die Herstellung von Mischungen aus selbstsynthetisierten Polyurethan-Ionomen und Nitril-Butadien-Kautschuk durch ein Schmelzmischverfahren. Hierbei werden die Mischungen mit Schwefelvernetzern vulkanisiert und gleichzeitig durch Triisocyanat vernetzt (Dimitrievski, I.: Adv. Poly. Blends & Alloys, 1993, 4, 19-29).

**[0012]** Weiterhin bekannt ist die Herstellung einer Mischung von Polyurethan-Präkursorsystemen, bestehend aus kristallinen Polyol- und Polyisocyanat-Verbindungen und Peroxid härtbaren hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuk (Sebenik, U., et.al.: Appl. Poly.Sci. 2012, 125, E41-E48; Karger-Kocsis, J. et al.; Wear 2010, 268, 464-472). Dabei wird eine gleichzeitige Reaktion des Polyurethan-Präkursor nach Deblockierung der Polyisocyanatverbindung und die Vernetzung des hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuk während des Vulkanisationsvorganges erreicht.

**[0013]** Weiterhin bekannt ist die Herstellung von Polyurethan-Silica-Hybrid-Netzwerken und Acrylnitril-Butadien-Kautschuk durch Schmelzmischen. Hierbei wird eine Reaktion von Isocyanat-terminierten Präpolymeren mit den Hydroxylgruppen auf Silica-Oberflächen vorgeschlagen, welche bei der Vernetzung des Nitril-Butadien-Kautschuks auftritt (Tan, J.H.: eXPRESS Poly. Lett. 2012, 6, 588-600).

**[0014]** Nachteile des Standes der Technik sind, das bekannte thermoplastische Polymerblends unzureichende physikalische Eigenschaften aufweisen. Auch ist es nachteilig, dass bekannte Verfahren zum Herstellen von thermoplastischen Polymerblends energie- und kostenaufwendig sind.

**[0015]** Ebenfalls sind aus der DE 699 03 262 T2 Elastomere aus Zusammensetzungen, die starre thermoplastische Polyurethane beinhalten, bekannt. Diese Elastomere werden hergestellt, indem ein hartes Polyurethan mit einem Weichblockgehalt von weniger als 25 Ma.-% mit einem vulkanisierten gummiartigen Material gemischt wird.

**[0016]** Weiter sind nach STÖCKELHUBER Klaus Werner et al., Enhanced mechanical and dynamic-mechanical properties of blends composed of nitrile butadiene rubber and in-situ synthesized polyurethane-urea via precursor route (abstract), POLYCHAR 22 World Forum on Advanced Materials, 7-11 April 2014, Stellenbosch, South Africa hinsichtlich ihrer mechanischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften verbesserte Blends aus Nitril-Butadien-Kautschuken bekannt, bei denen die Polyurethane über Precursoren synthetisiert worden sind.

**[0017]** Nach der US 2005/0165168 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein nichtvernetztes oder teilvernetztes Elastomermaterial, ein Vernetzungsmittel und ein reaktive Oligomer, welches eine thermoplastische Polymermatrix ausbilden soll, gemeinsam gemischt und aufgeheizt und dabei das Elastomer vulkanisiert und das Oligomer polymerisiert.

**[0018]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein einfaches energie- und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Blends und derartige Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken anzugeben, die verbesserte physikalische Eigenschaften aufweisen.

**[0019]** Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0020]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken wird mindestens ein Kautschuk oder eine Kautschukmischung homogenisiert, wobei nach der Homogenisierung 5 bis 80 Gew.-% Präkursoren von Polyurethanen, bezogen auf den Blend, zugegeben und homogenisiert werden, und wobei mindestens während dieses Mischens und Homogenisierens durch Additionsreaktionen von Isocyanatgruppen aus den Präkursoren und den Amingruppen eines Ket-

tenverlängerers das thermoplastische Polyurethan in-situ in dem Kautschuk oder der Kautschukmischung synthetisiert wird, wobei die Präkursoren

- ein oder mehrere Präpolymere aus Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) und mindestens ein Kettenverlängerer sind, und/oder
- Monomere eines oder mehrerer Polyisocyanate, Makroglykole und Kettenverlängerer.

**[0021]** Vorteilhafterweise werden als Kautschuke oder Kautschukmischungen synthetische Kautschuke, Naturkautschuke, Acrylat-, Chloropren-, Halogenbutyl-, Polyurethan-, Isopren-, Butyl-Kautschuke, thermoplastische Elastomere, thermoplastische Vulkanisate und/oder Plastomere oder deren Mischungen eingesetzt.

**[0022]** Ebenfalls vorteilhafterweise werden als Kautschuke oder Kautschukmischungen Dienkautschuke und/oder hydrierte Dienkautschuke, insbesondere Nitrilkautschuke, wie Nitril-Butadien-Kautschuke, carboxylierte Nitril-Butadien-Kautschuke, hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke, hydrierte carboxylierter Nitril-Butadien-Kautschuke, Nitril-Isopren-Kautschuke, Butadien-Kautschuke und/oder Styrol-Butadien-Kautschuke eingesetzt werden.

**[0023]** Weiterhin vorteilhafterweise werden als Polyisocyanate aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, eingesetzt.

**[0024]** Und auch vorteilhafterweise werden als Makroglykole Polyolefine, Polycarbonate, Polyacetale, Polysiloxane, Polycaprolactone, Polyester, Polyether und/oder Blockcopolymeren aus Polyester und Polyether oder Mischungen davon eingesetzt.

**[0025]** Vorteilhaft ist es auch, wenn als Kettenverlängerer Amin-basierte Verbindungen, multifunktionale, Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome enthaltende Verbindungen, Diöle, Diamin und/oder Mischungen dieser Materialien eingesetzt werden.

**[0026]** Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn das Präpolymer durch Mischung und reaktive Umsetzung von Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) hergestellt wird.

**[0027]** Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn Vulkanisationsmittel, Vernetzer und/oder Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Schwefelverbindungen, beschleunigte Schwefelverbindungen, Peroxide, Wasserstoffperoxid-Koagens-Verbindungen, Phenolharze, Katalysatoren, Weichmacheröle, organische Füllstoffe, anorganische Füllstoffe, Antioxidantien, Weichmacher, UV-Stabilisatoren, Flammenschutzmittel und/oder Additive, eingesetzt werden.

**[0028]** Und auch vorteilhaft ist es, wenn 5 - 80 Gew.-%, bezogen auf den Blend, an Präpolymer aus Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en), zusammen mit Kettenverlängerern zugegeben und homogenisiert werden.

**[0029]** Von Vorteil ist es auch, wenn die Homogenisierung und Vulkanisation in einem Innenmischer, einem Walzwerk und/oder einem Extruder realisiert werden.

**[0030]** Die erfindungsgemäßen Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, bestehen aus Kautschuk oder einer Kautschukmischung und 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Blend, von einem oder mehreren thermoplastischen Polyurethanen, welche homogenisiert im Kautschuk oder in der Kautschukmischung vorliegen, und wobei in den Kontaktbereichen zwischen Kautschuk oder Kautschukmischungen und Polyurethanen Verzahnungen der Materialien miteinander vorliegen.

**[0031]** Vorteilhafterweise sind als Kautschuke oder Kautschukmischungen, synthetische Kautschuke, Naturkautschuke, Acrylat-, Chloropren-, Halogenbutyl-, Polyurethan-, Isopren-, Butyl-, Nitril-Butadien-Kautschuke, thermoplastische Elastomere, thermoplastische Vulkanisate und/oder Plastomere oder deren Mischungen, vorteilhafterweise vulkanisierte Kautschuke oder Kautschukmischungen, vorhanden.

**[0032]** Ebenfalls vorteilhafterweise sind bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Blend, thermoplastische Polyurethane vorhanden.

**[0033]** Mit der erfinderischen Lösung wird es erstmals möglich, ein einfaches energie- und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Blends und derartige Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken anzugeben, die verbesserte physikalische Eigenschaften aufweisen.

**[0034]** Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Blends bestehen dabei aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken, wobei in den Blends 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Blend, von einem oder mehreren thermoplastischen Polyurethanen vorhanden sind, die homogenisiert im Kautschuk oder in der Kautschukmischung vorliegen, und in den Kontaktbereichen zwischen Kautschuk oder Kautschukmischungen und Polyurethanen Verzahnungen der Materialien miteinander vorliegen.

**[0035]** Die erfindungsgemäß vorhandenen Kautschuke oder Kautschukmischungen sind vorteilhafterweise vulkanisierte Kautschuke oder vulkanisierte Kautschukmischungen, synthetische Kautschuke, Naturkautschuke, Acrylat-, Chloropren-, Halogenbutyl-, Polyurethan-, Isopren-, Butyl-, Nitril-Butadien-Kautschuke, thermoplastische Elastomere, thermoplastische Vulkanisate und/oder Plastomere oder deren Mischungen.

**[0036]** Vorteilhafterweise sind im Blend bis 70 Gew.-% an thermoplastischen Polyurethanen vorhanden, welche homogenisiert im Kautschuk oder in der Kautschukmischung vorliegen und in den Kontaktbereichen zwischen Kautschuk oder Kautschukmischungen und Polyurethanen Verzahnungen der Materialien miteinander aufweisen.

**[0037]** Erfindungsgemäß hergestellt werden die erfindungsgemäßen Blends durch ein Verfahren, bei dem mindestens ein Kautschuk oder eine Kautschukmischung homogenisiert wird. Nachfolgend werden 5 bis 80 Gew.-% Präkursoren von Polyurethanen, bezogen auf den Blend, zugegeben und mit dem Kautschuk oder der Kautschukmischung homogenisiert.

**[0038]** Mindestens während dieses Mischens und Homogenisierens wird durch Additionsreaktionen von Isocyanatgruppen aus den Präkursoren und den Amingruppen eines Kettenverlängerers das thermoplastische Polyurethan in-situ in dem Kautschuk oder der Kautschukmischung synthetisiert.

**[0039]** Diese Präkursoren sind

- ein oder mehrere Präpolymere aus Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) und mindestens ein Kettenverlängerer, und/oder
- Monomere eines oder mehrerer Polyisocyanate, Makroglykole und Kettenverlängerer.

**[0040]** Vorteilhafterweise wird ein Präpolymer aus Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) durch Mischung und reaktive Umsetzung hergestellt und zusammen mit mindestens einem Kettenverlängerer dem Kautschuk oder der Kautschukmischung zugegeben.

**[0041]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Additionsreaktionen der Isocyanatgruppen aus den Präkursoren, also den Präpolymeren aus Polyisocyanaten und Makroglykolen oder aus den Monomeren von Polyisocyanaten und Makroglykolen, und den Amingruppen des Kettenverlängerers während des Mischens und Homogenisierens das thermoplastische Polyurethan in-situ in dem Kautschuk synthetisiert.

**[0042]** Anschließend wird der so entstandene Polymerblend vorteilhafterweise einem Vulkanisationsprozess des Kautschuks oder der Kautschukmischung unterworfen. Anstatt des Präpolymers, hergestellt aus Polyisocyanaten und Makroglykolen, können zur in-situ Bildung von thermoplastischem Polyurethan im Kautschuk auch direkt die Monomere von Polyisocyanaten und Makroglykolen gemeinsam mit dem Kettenverlängerer eingesetzt werden.

**[0043]** Vorteilhaft wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht, dass sich durch die Zugabe der Präkursoren während des Mischens mit dem Kautschuk oder der Kautschukmischung in-situ synthetisiertes Polyurethan bildet, welches eine verbesserte Homogenisierung und in den Kontaktbereichen von Polyurethan und Kautschuk eine Verzahnung der Materialien ausbildet, was zu verbesserten Eigenschaften des erfindungsgemäßen Blends, wie beispielweise ein verbesserter E-Modul, erhöhte Bruchspannung, Bruchdehnung und Härte bei verringertem Abriebverhalten führt.

**[0044]** Der erfindungsgemäße Blend weist einen Isocyanat-Index vom 90 bis 110 auf. Unter dem Isocyanat-Index wird das prozentuale Verhältnis von Isocyanat-Gruppen zu Isocyanat-reaktiven Wasserstoffatomen im Blend verstanden.

**[0045]** Die meisten Polymere sind auf molekularer Ebene nicht mischbar, was sich aus thermodynamischen Gründen ergibt. Im Ergebnis einer Mischung unterschiedlicher Polymere entstehen meist mehrphasige Systeme, wobei im Allgemeinen in einer Matrix des einen Reaktionspartners Domänen des anderen Polymers entstehen. Die Auswahl des Polymerisationsverfahrens und damit der physikalisch-chemischen Mischung der beiden Phasen haben entscheidenden Einfluss auf die meist nur geringen Grenzflächenspannungen zwischen den einzelnen Phasen und die Mikrostruktur des meist grobdispersiven Blends.

**[0046]** Mit der erfinderischen Lösung konnte überraschend herausgefunden werden, dass Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken mit vorteilhaften Eigenschaften hergestellt werden können, wenn die Polyurethanvorläufer/Präkursoren von einem Präpolymer aus Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) und Kettenverlängerer oder von Monomeren von Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) und Kettenverlängerer in-situ während des Homogenisierens nach der Zugabe der Präkursoren und vorteilhafterweise des Vulkanisierens der Kautschuke zu thermoplastischen Polyurethanen synthetisiert werden.

**[0047]** Besonders vorteilhaft ist es, dass im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik einerseits keine kostenintensiven Lösungsmittel eingesetzt werden müssen und auf die vorherige Herstellung von Polyurethan verzichtet werden kann.

**[0048]** Erfindungsgemäß eingesetzte organische Polyisocyanate sind vorteilhafterweise aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und araliphatische Polyisocyanate, vor allem Diisocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Disocyanate, Tetramethyl-m-Xylyldiisocyanat, Tetramethyl-p-Xylyldiisocyanat, Toluoldiisocyanat, Xyldiisocyanat, Phenylendiisocyanate, vorzugsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, gegebenenfalls mit Isomeren von Diphenylmethandiisocyanat. Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyisocyanat kann auch eine Verbindung mit reaktiven Isocyanat-Seitengruppen sein, wie es in der Polyurethan-Technik bekannt ist.

**[0049]** Weiterhin erfindungsgemäß werden als Makroglycole, auch Polyole genannt, vorteilhafterweise Polyolefine, Polycarbonate, Polyacetale, Polysiloxane, vorzugsweise Polycaprolacton, Polyester, Polyether, Blockcopolymeren aus Polyester / Polyether und dergleichen, und Mischungen davon eingesetzt. Auch gesättigte und/oder ungesättigte Polyole können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

**[0050]** Als Kettenverlängerer (chain extender) können vorteilhafterweise multifunktionale und insbesondere Di-Isocyanat-reaktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen, vorzugsweise Diole und mehr bevorzugt Diamine oder eine Mischung von verschiedenen Typen eingesetzt werden. Die Amin-basierten Kettenverlängerer, vorzugsweise Diamine können aus folgenden Substanzklassen ausgewählt werden: 4,4'-Methylendianilin, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Methylen-bis-(2-methoxyanilin), bis (4-Amino-2-chlor-3,5-diethylphenyl)-methan, 4,4'-Methylen-bis (2-6-diethylanilin), 4,4'-Methylen-bis (2-methylanilin), 4,4'-Methylen-bis (2-6-Dimethyl-anilin), 4,4'-Methylen-bis (2-isopropyl-6-methyl-anilin), 4,4'-Methylen-bis (2,6-Diisopropyl-anilin), Diethyl-toluol-diamin, 4,4'Diamino-diphenyl-sulfon, 3,3'-Diamino-diphenyl-sulfon, 4,4'-Methylen-bis-(2-chlor-anilin), Trimethylenbis-(4-amino-benzoat), Methylen-bis (2-ethyl-6-methyl-anilin), 3,5-Dimethyl-thio-2,4-toluol-diamin, 3,5-Dimethylthio-2,6-Toluylendiamin, 3,5-diethyltoluol 2,6-Diamin, 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin, Naphthalin-1,8-diamin, 2,4-toluylendiamin, 2,6 - Toluylendiamin, 3,4-Toluylendiamin, Benzidin und seine Derivate, 1,3-bis (3-aminophenoxy) benzol, 4,4'-Diamino-diphenylether, Diamino-dihydroxyl-sulfon, 4,4'-(p-Phenylendiisopropyliden)-dianilin, 4,4'-(m-Phenylendiisopropyliden) dianilin. Auch sekundäre Amin-Kettenverlängerer und Komplexverbindungen mit verzögerter Wirkung von Kettenverlängerer mit blockierten Hydroxylgruppen und/oder Amin-Funktionalitäten können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blends eingesetzt werden.

**[0051]** Die Kautschukkomponente kann aus beliebigen herkömmlichen Kautschuken, welche in der Technik bekannt sind, ausgewählt werden. Aus polaren Kautschuken wie Nitril-Butadien-Kautschuk, carboxyliertem Nitril-Butadien-Kautschuk, hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk, hydriertem carboxyliertem Nitril-Butadien-Kautschuk, Nitril-Isopren-Kautschuk, Acrylat-Kautschuk, Chloropren-Kautschuk, Halogenbutyl-Kautschuk, Polyurethan-Kautschuk und dergleichen; ebenso aus nicht-polaren Kautschuken wie Naturkautschuk, Isopren-Kautschuk, Butadien-Kautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Butyl-Kautschuk und dergleichen, oder auch aus Mischungen verschiedener Kautschuke. Die Kautschukkomponente kann auch aus thermoplastischen Elastomeren, thermoplastischen Vulkanisaten, Plastomeren oder anderen gummiartigen Materialien

bestehen.

Die Kautschukkomponente dieser Erfindung sind insbesondere Dienkautschuke, hydrierte Dienkautschuke, vorzugsweise Nitrilkautschuk und vorteilhafterweise Nitril-Butadien-Kautschuk.

Die Kautschukkomponente wird vorzugsweise durch herkömmliche Vulkanisation oder auch Elektronenstrahl induzierte Vulkanisation vernetzt.

Typische Vernetzer, wie in der Technik bekannt, sind Schwefelverbindungen, beschleunigte Schwefelverbindungen, Peroxide, Wasserstoffperoxid-Koagens-Verbindungen, Phenolharze und/oder Kombinationen davon.

**[0052]** Hilfs- und Zusatzstoffe, welche typisch für die Polyurethan- und Kautschuk-Technologie sind, können ebenfalls verwendet werden. Dies schließt die Verwendung von Kompatibilisierungsmitteln, wie z.B. grenzflächenaktive Substanzen, ein, um die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen Polyurethan und Kautschuk anzupassen. Eingeschlossen sind auch Katalysatoren, Weichmacheröle, organische und anorganische Füllstoffe, Antioxidantien, Weichmacher, UV-Stabilisatoren, Flammenschutzmittel und andere als Additiv geeignete Stoffe für die erfindungsgemäßen Mischungen.

**[0053]** Das erfindungsgemäße in-situ-Verfahren kann unter Verwendung von herkömmlichen Innenmischern, Walzwerken oder Extrudern erfolgen, welche in der Technik bekannt sind.

**[0054]** Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren auch deshalb, da hochreaktive und hochmolekulare Amin-basierte Kettenverlängerer ohne Einsatz eines Katalysators eingesetzt werden können, um den erfindungsgemäßen Blend zu erhalten, welcher aus einer Matrix aus Kautschuk besteht, in dem Polyurethan feindispers verteilt vorliegt. Dabei ist es von Vorteil, dass mit dem Diamingehalt des Kettenverlängerers in den in-situ synthetisierten thermoplastischen Polyurethanen eine signifikante mechanische Verstärkung des Blends erreicht wird.

**[0055]** Darüber hinaus ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine hohe Flexibilität bei der Anpassung der weichen und harten Segmentanteile der in-situ synthetisierten thermoplastischen Polyurethane und führt zu deutlich verbesserten physikalischen Eigenschaften, insbesondere in Zug- und Abriebfestigkeit.

**[0056]** Nachfolgend wird die Erfindung an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert:

#### Beispiel 1

**[0057]** 100 g Nitril-Butadien-Kautschuk wird in einem beheizten Innenmischer (Haake Rheomix 600P) bei 120 °C und 60 U/min für 5 Minuten geknetet. Nachfolgend werden 8.2 g an Präpolymer (Methyldiphenyldiisocyanate, Polyester basiertes Präpolymer, mit 8.54 Gew.-% Isocyanate) und 2.9 g 4,4'-(m-Phenylendiisopropyliden)aniline als Kettenverlängerer vorgemischt und zum Mischen in den Kautschuk aufgenommen und die Komponenten 5 Minuten bei 120 °C gemischt. Durch die zugegebenen Ausgangsstoffe ist ein Isocyanat-Index von 100 eingestellt. Die erhaltene Mischung wird anschließend auf einem Walzwerk (Servitec Polymix 110L) für 10 Minuten mit 5 g Zinkoxide, 2 g Stearinsäure, 1,7 g N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid (CBS) und 2 g Schwefel eingemischt und nachfolgend auf einer Heizpresse bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von 15 MPa vulkanisiert.

**[0058]** Mechanische Eigenschaften des hergestellten Blends (NBR/PU 90/10) im Vergleich zu reinem NBR werden in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1:

Prüfnorm	Physikalische Eigenschaft	NBR	NBR/PU 90/10
DIN 53504	Elastizitäts-Modul (MPa)	2.9	4.3
DIN 53504	Zugfestigkeit (MPa)	2.3	2.9
DIN 53504	Bruchdehnung (%)	304	290
DIN 53505	Härte (Shore A)	49	52
DIN 53516	Abrieb (mm <sup>3</sup> )	178	150

## Beispiel 2

**[0059]** Eine weitere Nitrilkautschukmischung mit in-situ synthetisiertem thermoplastischen Polyurethane gemäß Beispiel 1 jedoch mit 80/20 Gewichtsverhältnis wurde mit demselben Verfahren wie nach Beispiel 1 hergestellt. Tabelle 2 gibt die physikalischen Kenngrößen dieses Blends an.

Tabelle 2:

Prüfnorm	Physikalische Eigenschaft	NBR/PU 80/20
DIN 53504	Elastizitäts-Modul (MPa)	6.7
DIN 53504	Zugfestigkeit (MPa)	4.3
DIN 53504	Bruchdehnung (%)	344
DIN 53505	Härte (Shore A)	58
DIN 53516	Abrieb (mm <sup>3</sup> )	135

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken, bei dem mindestens ein Kautschuk oder eine Kautschukmischung homogenisiert wird, wobei nach der Homogenisierung 5 bis 80 Gew.-% Präkursoren von Polyurethanen, bezogen auf den Blend, zugegeben und homogenisiert werden und wobei mindestens während dieses Mischens und Homogenisierens durch Additionsreaktionen von Isocyanatgruppen aus den Präkursoren und den Amingruppen eines Kettenverlängerers das thermoplastische Polyurethan in-situ in dem Kautschuk oder der Kautschukmischung synthetisiert wird, wobei die Präkursoren

- ein oder mehrere Präpolymere aus Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) und mindestens ein Kettenverlängerer sind, und/oder
- Monomere eines oder mehrerer Polyisocyanate, Makroglykole und Kettenverlängerer.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Kautschuke oder Kautschukmischungen synthetische Kautschuke, Naturkautschuke, Acrylat-, Chloropren-, Halogenbutyl-, Polyurethan-, Isopren-, Butyl-Kautschuke, thermoplastische Elastomere, thermoplastische Vulkanisate und/oder Plastomere oder deren Mischungen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem als Kautschuke oder Kautschukmischungen Dienkautschuke und/oder hydrierte Dienkautschuke, insbesondere Nitrilkautschuke, wie Nitril-Butadien-Kautschuke, carboxylierte Nitril-Butadien-Kautschuke, hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke, hydrierte carboxylierter Nitril-Butadien-Kautschuke, Nitril-Isopren-Kautschuke, Butadien-Kautschuke und/oder Styrol-Butadien-Kautschuke eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Polyisocyanate aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Makroglykole, basierend auf Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyacetalen, Polysiloxanen, Polycaprolactonen, Polyestern, Polyethern und/oder Blockcopolymeren aus Polyester und Polyether oder Mischungen davon eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Kettenverlängerer Amin-basierte Verbindungen, multifunktionale, Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome enthaltende Verbindungen, Dirole, Diamin und/oder Mischungen dieser Materialien eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Präpolymer durch Mischung und reaktive Umsetzung von Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en) hergestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Vulkanisationsmittel, Vernetzer und/oder Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Schwefelverbindungen, beschleunigte Schwefelverbindungen, Peroxide, Wasserstoffperoxid-Koagensverbindungen, Phenolharze, Katalysatoren, Weichmacheröle, organische Füllstoffe, anorganische Füllstoffe, Antioxidantien, Weichmacher, UV-Stabilisatoren, Flammenschutzmittel und/oder Additive, eingesetzt werden.



9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem 5 - 80 Gew.-%, bezogen auf den Blend, an Präpolymer aus Polyisocyanat(en) und Makroglykol(en), zusammen mit Kettenverlängerern zugegeben und homogenisiert werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Homogenisierung und Vulkanisation in einem Innenmischer, einem Walzwerk und/oder einem Extruder realisiert werden.

11. Blends aus thermoplastischen Polyurethanen und Kautschuken, hergestellt nach einem Verfahren nach Anspruch 1, bestehend aus Kautschuk oder einer Kautschukmischung und 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Blend, von einem oder mehreren thermoplastischen Polyurethanen, welche homogenisiert im Kautschuk oder in der Kautschukmischung vorliegen, und wobei in den Kontaktbereichen zwischen Kautschuk oder Kautschukmischungen und Polyurethanen Verzahnungen der Materialien miteinander vorliegen.

12. Blends nach Anspruch 11, bei denen als Kautschuke oder Kautschukmischungen, synthetische Kautschuke, Naturkautschuke, Acrylat-, Chloropren-, Halogenbutyl-, Polyurethan-, Isopren-, Butyl-, Nitril-Butadien-Kautschuke, thermoplastische Elastomere, thermoplastische Vulkanisate und/oder Plastomere oder deren Mischungen, vorteilhafterweise vulkanisierte Kautschuke oder Kautschukmischungen, vorhanden sind.

13. Blends nach Anspruch 11, bei denen bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Blend, thermoplastische Polyurethane vorhanden sind.

Es folgen keine Zeichnungen