



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 301 058 A7

Ertelt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

5(51) C 08 L 75/04

In Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 08 L / 320 160 4

(22) 27. 09. 88

(45) 01. 10. 92

- (72) Trentsch, Günther, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Baum, Eva, HU; Löschau, Siegbert, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DE; Krech, Rüdiger, Dipl.-Chem., DE; Haudel, Gottfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DE; Müller, Ulrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE
- (73) BASF Schwarzheide GmbH, O - 7817 Schwarzheide; Institut für Technologie der Polymere, PSF 411, O - 8012 Dresden, DE

(54) Compounds für nicht blockende Folien und Beschichtungen mit hoher Zähigkeit

(55) Compounds mit Polyurethan, nichtblockend; für Folien und Beschichtungen; hohe Zähigkeit

(57) Die Erfindung betrifft Compounds für nicht blockende Folien und Beschichtungen mit hoher Zähigkeit aus thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren, einsetzbar im Verpackungssektor, für medizinische Zwecke, zur Folienhinterschäumung, als Schrumpffolien und dergleichen. Erfindungsgemäß bestehen die Compounds aus 50 bis 98 Masseanteilen in % eines thermoplastischen Polyurethans, welches aus langkettigen Hydroxylverbindungen wie Polyestern und/oder Polyethern mit einer molaren Masse von 500 bis 3000, kurzkettigen aliphatischen und/oder aromatischen Diolen mit einer molaren Masse von weniger als 600 und aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten gebildet sind und aus 2 bis 50 Masseanteilen in % eines statistischen Copolymerisates, welches aus mindestens 5 Masseanteilen in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines polaren olefinisch ungesättigten Monomeren, Acrylnitril und aus mindestens 20 Masseanteilen in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines wenig polaren olefinisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Styren aufgebaut ist.

Patentansprüche:

1. Compounds mit thermoplastischen Polyurethanen, gebildet aus langkettigen Hydroxylverbindungen wie Polyestern und/oder Polyethern mit einer molaren Masse von 500 bis 3000, kurzkettigen aliphatischen und/oder aromatischen Diolen mit einer molaren Masse von weniger als 600 und aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten, mit guter Homogenität für nicht blockende Folien und Beschichtungen mit hoher Zähigkeit mit einer minimalen Dicke von 3 µm, erhöhter Reißfestigkeit und Schmelzefestigkeit, einer Reißdehnung oberhalb 50 %, die schweißbar und thermoformbar sind sowie eine gute Haftung auf textilen Flächen, Holz, Metall und Glas besitzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Compounds 50 bis 98 Masseanteile in % des thermoplastischen Polyurethans und 2 bis 50 Masseanteile in % eines statistischen Copolymerisats, welches aus mindestens 5 Masseanteilen in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines polaren olefinisch ungesättigten Monomeren wie Acrylnitril und aus mindestens 20 Masseanteilen in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines wenig polaren olefinisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Styren aufgebaut ist, enthalten.
2. Compounds nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das statistische Copolymerisat feindispers in dem Polyurethan mit durchschnittlichen Partikelgrößen von 0,05 bis 5 µm verteilt ist.
3. Compounds nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie beliebig gedeckt oder transluzent einfärbbar sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Compounds für hochfeste Folien und Beschichtungen aus thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren, die sich neben hoher Festigkeit durch eine hohe Dehnbarkeit auszeichnen und keine Blockneigung aufweisen. Diese Folien bzw. Beschichtungen sind beispielsweise einsetzbar im Verpackungsbereich, für medizinische Zwecke, in der Automobilindustrie, als thermoformbare Folie, Folienhinterschäumung, für textile Beschichtungen, Schrumpffolien und dergleichen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für Folien und Beschichtungen, wo hohe Anforderungen an die Festigkeit und die Knickbruchbeständigkeit bei gleichzeitiger Verschweißbarkeit gestellt werden, finden häufig thermoplastische Polyurethanelastomere (TPU) Anwendung. Mit diesem Werkstoff können zwar die Forderungen hinsichtlich der mechanischen Werkstoffeigenschaften erfüllt werden, der Anwendung sind jedoch durch das sehr starke Blocken von aufeinanderliegenden Flächengebilden aus Polyurethanelastomeren Grenzen gesetzt. Nach kurzer Zeit können die aneinanderhaftenden Flächen nur schwer oder nicht mehr voneinander getrennt werden. Das erschwert in erheblichem Maße die Verwendung derartiger Folien und Beschichtungen. Bei der Flachfolienherstellung zwingt diese Erscheinung z. B. dazu, eine Trennschicht in Form von silikonisiertem Papier, Polyolefinfolien o. ä. Material zwischen die einzelnen Lagen zu wickeln. Die rationelle Herstellung von Folien nach dem Blasverfahren war bisher aufgrund dieser Erscheinung nicht möglich.

Es sind verschiedene Möglichkeiten bekannt, das Blocken von flächenartigen Gebilden aus Polyurethanelastomeren durch die Wahl eines geeigneten Polyurethans zu umgehen. In den Patentschriften US-PS 3970715 und DE-OS 2435684 wird der Zusatz von geringen Mengen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisates zu Polyurethanelastomeren beschrieben.

Aufgrund der Unverträglichkeit der beiden Polymere ist nur eine geringe Menge von Ethylen-Vinylacetat (EVA) mit TPU mischbar, wodurch nur ein geringer Antiblockeffekt erzielt werden kann. Andererseits werden die mechanischen Eigenschaften erheblich beeinträchtigt.

Die Patentanschriften DD-WP 254817 und DD-WP 222037 beschreiben Verfahren zur Herstellung von nichtblockenden thermoplastischen Polyurethanelastomeren, wonach dieser Effekt durch die Compoundierung von TPU mit mikrokristalliner Cellulose und mit Stärke erreicht wird. Daraus hergestellte Folien zeichnen sich durch völlige Blockfreiheit und einen sogenannten „trockenen Griff“ aus. Die beschriebenen Verfahren und Substanzen haben jedoch den Nachteil, daß geringste Verunreinigungen und Agglomerationen der Zusätze zu Löchern in den Folien aus derartigen Compounds führen. Diese Inhomogenitäten können zu instabilen Eigenschaften der Flächengebilde führen. Es lassen sich nur schwierig Foliendicken unter 50 µm herstellen, da die Schmelze aus diesem Compound nur wenig dehnfähig ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind Compounds für nichtblockende Folien und Beschichtungen aus thermoplastischen Polyurethanelastomeren, die sich durch Homogenität, hohe Reißfestigkeit und Zähigkeit auszeichnen sowie thermoformbar sind, die nach bekannten Verfahren verschweißbar und in Dicken von beispielsweise 3 bis 300 µm herstellbar sind. Die aus den Compounds hergestellten Folien sollen außerdem eine gute Haftung auf textilen Flächen, Holz, Metall und Glas besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Compounds zu entwickeln, die sich zu Folien und Beschichtungen nach bekannten Extrusions- oder Blasverfahren verarbeiten lassen und mit geringem technischen Aufwand herstellbar sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Compounds für Folien und Beschichtungen aus 50 bis 98, bevorzugt 60 bis 95 Masseanteile in %, thermoplastischen Polyester- und/oder Polyetherurethans und 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40

Masseanteile in % eines statistischen Copolymerisates, welches aus

- a) mindestens 5 Masseanteilen in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines polaren olefinisch ungesättigten Monomeren Acrylnitril
- b) mindestens 20 Masseanteilen in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines wenig polaren olefinisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Styren besteht, zusammengesetzt sind.

In dem erfindungsgemäßen Polyurethan-Copolymercompound sind als Polyurethankomponente langkettige Hydroxylverbindungen wie Polyester und/oder Polyether mit einer mittleren molaren Masse von 500 bis 3000, kurzkettige aliphatische und/oder aromatische Diole mit einer molaren Masse von weniger als 600 und aromatische und/oder aliphatische Diisocyanate enthalten. Wesentlich für die Eignung des erfindungsgemäß beschriebenen Compounds für nicht blockende Folien und Beschichtungen mit hohem Qualitätsniveau ist die homogene und feindisperse Verteilung des beschriebenen Copolymerisates aus vinylgruppenhaltigen Aromaten und z. B. Acrylnitril mit mittleren Partikelgrößen von 0,05 bis 5 µm, insbesondere von 0,1 bis 3 µm, in dem beschriebenen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Compounds aus thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren und Copolymeren aus vinylgruppenhaltigen Aromaten und z. B. Acrylnitril eine ausgezeichnete Schmelzfestigkeit aufweisen und sich daraus Folien nach dem Chill-Roll-Verfahren bis zu einer minimalen Dicke von 3 µm herstellen lassen, wobei die Foliendicke nach oben nur durch die Weite des Düsenpaltes des zur Verfügung stehenden Extrusionswerkzeuges und die Wickelfähigkeit der extrudierten Folienbahn begrenzt wird, die wiederum von der Elastizität des für den Compound verwendeten Polyurethans beeinflußt wird.

Ebenso lassen sich überraschenderweise leicht trennbare Folien bis zu einer minimalen Dicke von 8, bevorzugt 15 µm nach dem Blasverfahren, ausgezeichnet verarbeitbare Beschichtungen und dünnwandige Schläuche herstellen. Weiterhin wurde gefunden, daß die aus den erfindungsgemäß beschriebenen Compounds hergestellten Folien gegenüber dem Polyurethanausgangsmaterial eine um den Faktor 2 bis 4 erhöhte Reißfestigkeit bei einer Reißdehnung oberhalb 50 % aufweisen. Es wurde schließlich gefunden, daß alle genannten Folien und Beschichtungen aus den erfindungsgemäßen Compounds nach den bekannten Verfahren sich ohne Probleme und mit hoher Nahtfestigkeit verschweißen lassen.

Die erfindungsgemäßen Compounds lassen sich allen beliebigen Farben während des Compoundierprozesses einfärben, und zwar sowohl in gedeckten Farben als auch transluzent. Damit lassen sich auch sehr dünne Folien beliebig einfärben, was durch die erfindungsgemäß beschriebene Homogenität der Compounds ermöglicht wird.

Aus den erfindungsgemäß beschriebenen Compounds aus thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren und Copolymerisaten aus vinylgruppenhaltigen Aromaten und z. B. Acrylnitril lassen sich nicht blockende Folien und Beschichtungen mit hohem mechanischen Eigenschaftsniveau für den Verpackungssektor, für den medizinischen Sektor, für die Automobilindustrie, z. B. als thermoformbare Folie und zum Hinterachtläumen mit Polyurethanschaum, für textile Beschichtungen u. ä. Anwendungsgebiete herstellen. Ebenso können die erfindungsgemäßen Compounds direkt für Beschichtungen von textilen Geweben nach dem Extrusionsbeschichtungs- und dem Walzenschmelzverfahren verwendet werden. Durch die nicht blockierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Compounds sind auch die Verarbeitung und Beschichtungen nach dem Kalanderverfahren möglich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

75 Masseanteile in % eines thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomers mit einer Härte von Shore A = 90 auf Basis eines langkettigen Polybutylenethylenadipats mit einer mittleren molaren Masse von 2000, 1,4-Butandiol- 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, Paraffinöl und 2,2',6,6'-Diisopropylidiphenylcarbodiimid als Stabilisator wurden mit 25 Masseanteilen in % eines statistischen Copolymerisates von Vinylbenzen und Acrylnitril mit einer mittleren molaren Masse von 115000 und einem Acrylnitrilgehalt von 28 % in einem Zweiseitenextruder ZSK 30 in der Weise compoundiert, daß eine feindisperse Verteilung des Copolymerisates im Polyurethan erreicht, aber gleichzeitig eine thermische Schädigung des Polyurethans vermieden wurde. Im dem Compound konnte durch elektronenmikroskopische Aufnahmen eine mittlere Partikelgröße des Copolymerisates von 0,1 bis 1,5 µm festgestellt werden.

Das oben beschriebene Compoundgranulat wurde auf einem Laborextruder mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm und einer Länge von 24 D, ausgerüstet mit einer 3-Zonen-Schnecke mit dem Kompressionsverhältnis von 1:27 und einer Breitschlitzdüse von 200 mm Breite, zu Flachfolien verarbeitet. Temperaturprogramm des Extruders:

Zylinderzone 1	155°C
2	180°C
3	180°C
4	180°C
Düse	170°C

Unter den angegebenen Bedingungen ließen sich homogene Folien ohne Lochbildungen, Schlieren oder ähnliche Beeinträchtigungen von 6 bis 100 µm herstellen, die trotz straffen Wickelns auch nach längerer Lagerzeit keine Blockneigung zeigten und ohne Probleme mit dem Wärmeimpulsverfahren verschweißbar sind. Die obere Grenze der Foliendicke war nicht durch den Compound, sondern technologisch durch die kleine Dimension des Laborextruders gegeben. Gegenüber dem Ausgangs-Polyurethan (siehe Vergleichsbeispiel 2) wurde eine Festigkeitssteigerung um den Faktor von 2,9 erreicht (Tabelle 1).

Tabelle 1

Foliendicke (μm)	12	25	100
Reißfestigkeit längs (MPa)	71,2	88,7	66,5
Reißfestigkeit quer (MPa)	44,6	62,4	58,2
Reißdehnung längs (%)	67,0	113,3	278
Reißdehnung quer (%)	413	458,5	450

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Das für die Herstellung des erfindungsgemäßen Compounds verwendete und im Beispiel 1 beschriebene thermoplastisch verarbeitbare Polyurethan wurde der gleichen thermischen Behandlung unterzogen wie der Compound selbst und auf der gleichen Anlage wie im Beispiel 1 zu Flachfolien von ca. 50 μm Dicke verarbeitet.

Die Entnahme der Folie vom Wickel war nicht möglich, ohne die Folien dabei zu deformieren. Mechanische Prüfungen erübrigten sich dadurch.

Nach dem Verspritzen des beschriebenen thermoplastischen Polyurethans zu Prüfkörpern von 100 μm Dicke wurden im Zugversuch folgende Eigenschaften ermittelt:

Reißfestigkeit (MPa)	23,2
Reißdehnung (%)	532
Shore Härte A	90

Beispiel 3

Ein Compound aus thermoplastisch verarbeitbarem Polyurethan mit annähernd der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1, jedoch mit einer Härte von Shore D = 60, und dem gleichen Copolymerisat aus Vinylbenzen und Acrylnitril wird auf dem gleichen Extruder wie in Beispiel 1, jedoch ausgerüstet mit einem Pinolen-Blaskopf zu Folien von 70 bis 80 μm Dicke nach dem Blasverfahren verarbeitet. Der zusammengelegte Folienschlauch ließ sich ohne Probleme trennen. Die ermittelte Festigkeit (Tabelle 2) lag um den Faktor 1,8 höher als die des Ausgangspolyurethans (Vergleichsbeispiel 2).

Tabelle 2

Foliendicke (μm)	8,0
Reißfestigkeit längs (MPa)	65,2
Reißfestigkeit quer (MPa)	48,8
Reißdehnung längs (%)	400
Reißdehnung quer (%)	570

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel zu Beispiel 3)

Nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 3 wurde das Polyurethan verarbeitet, welches als Ausgangsprodukt für die Compoundherstellung diente und welches der gleichen Behandlung unterzogen wurde wie der Compound selbst. Der flachgelegte Folienschlauch war in keiner Weise zu trennen. Mechanische Prüfungen erübrigten sich.

Beispiel 5

Ein Compound entsprechend Beispiel 1 aus thermoplastisch verarbeitbarem Polyurethan-elastomer mit einer Härte von Shore A = 90 und einem Copolymerisat aus Vinylbenzen und Acrylnitril wurde auf einem Einschneckenextruder mit 35 mm Schneckendurchmesser (D) und 30 D Länge, ausgerüstet mit einer 3-Zonen-Schnecke mit einem Kompressionsverhältnis von 1:2,7 und einer Breitschlitzdüse von 400 mm Breite, zu Flachfolien verarbeitet.

Temperaturprogramm des Extruders:

Zylinderzone 1	160°C	Adapter	190°C
Zylinderzone 2 bis 8	190°C	Düse	200/200/200°C

Unter den gegebenen Bedingungen ließen sich homogene Folien in der Dicke von 35 μm ohne Lochbildungen, Schlieren oder andere Beeinträchtigungen herstellen, die trotz straffen Wickelns auch nach langer Lagerzeit ohne Probleme vom Wickel wieder abgerollt werden konnten. Sie waren ohne Probleme nach dem Wärmeimpreßverfahren verschleißbar, wobei die Schweißnahtfestigkeit in keinem Fall 80% der Folienfestigkeit unterschritt.

Die Eigenschaften der Folien sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Foliendicke (μm)	35
Zugfestigkeit längs (MPa)	55,3
Zugfestigkeit quer (MPa)	54,3
Reißdehnung längs (%)	419
Reißdehnung quer (%)	451