

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 67/04

//B29K75 : 00, B29L7 : 00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00124234.2

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196580C

[22] 申请日 2000.7.15 [21] 申请号 00124234.2

[30] 优先权

[32] 1999. 7. 15 [33] DE [31] 19933261.4

[32] 1999. 9. 6 [33] DE [31] 19942393.8

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 W·考夫霍德 H·-G·霍佩

W·布罗伊尔 J·温克勒

H·-G·武索

审查员 齐宏毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 柔软的、弹性聚氨酯膜、其制备方法和他们的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种具有改进性能的柔软的、弹性的热塑性聚氨酯膜，其是用热处理的模具通过热烧结粉末热塑性聚氨酯而制备的，并涉及其制备方法和用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种通过以下方法制备的热塑性聚氨酯膜,包括在加热的模具中于 180—215℃热烧结至少一种平均粒度为 50—800 μm 的粉末热塑性聚氨酯(TPU),其在 190℃,施加 21.2N 重量下,其熔体指数为 20—100,相对溶液粘度为 1.15-1.45,肖氏 A 硬度为 80—98,并且该热塑性聚氨酯包括下述物质的反应产物:

a)100—60mol.%的 1, 6—己二异氰酸酯(HDI)和 0—40mol.%的其他的脂族二异氰酸酯,

b)平均分子量在 600—5000g/mol 之间的多元醇, 和

10 c)平均分子量在 60—500g/mol 之间的增链剂。

2.根据权利要求 1 的热塑性聚氨酯膜,其中增链剂包括 80—100wt.%的 1, 6—己二醇和 0—20wt.%的其平均分子量 60—500g/mol 的增链剂。

3.根据权利要求 1 的热塑性聚氨酯膜,其中粉末状的热塑性聚氨酯,以 100 重量份为基准,包括

15 a)使用芳族二异氰酸酯制备的 40—99.5 重量份的热塑性聚氨酯, 和

b)使用脂族二异氰酸酯制备的 0.5—60 重量份的热塑性聚氨酯。

4.一种制备热塑性聚氨酯膜的方法,包括在加热的模具中于 180—215℃的模具温度,热烧结至少一种平均粒度为 50—800 μm 的粉末热塑性聚氨酯,该热塑性聚氨酯特征在于:在 190℃,施加重量为 21.2N 的情况下,其熔体指数为 20—100,相对溶液粘度为 1.15-1.45,肖氏 A 硬度为 80—98,并且该热塑性聚氨酯包括下述物质的反应产物:

a)100—60mol.%的 1, 6—己二异氰酸酯(HDI)和 0—40mol.%的其他的脂族二异氰酸酯,

b)平均分子量在 600—5000g/mol 之间的多元醇, 和

25 c)平均分子量在 60—500g/mol 之间的增链剂。

5.权利要求 4 的方法,其中在 190—210℃的模具温度下进行热烧结。

柔软的、弹性聚氨酯膜、
其制备方法和他们的用途

5

技术领域

本发明涉及柔软的、弹性的热塑性聚氨酯膜（TPU 膜），其是使用加热的模具通过热烧结粉末热塑性聚氨酯而制备的—以下也简称为 TPU，一种制备他们的方法及用途。

10

背景技术

已知 PU 膜（聚氨酯膜）的制备是由液体 PU 配方通过浇注或挤出成型 TPU，并且如 *Kunststoff Handbuch* “聚氨酯”所述，第七卷，第二版，469 页（由 G.Oertel 博士编辑；Carl Hanser Verlag,Munich,Vienna,1983）。

从液体配方开始，浇注成板，并由他们切割成膜，或者膜是通过离心模塑法直接制备的。由 TPU 制备的厚度为 0.03-0.3mm 的膜一般是通过吹塑法制备的；较厚的膜例如约 3mm,是通过缝形模头挤出而制备。由 TPU 通过热烧结而得到的 PU 膜的制备在上述的论文中没有提及。

而且，装饰塑料膜在汽车内部的应用也是已知的[R.Pfriender,Kunststoffe,76 (1986,10,page 960 ff.)];这里的塑料成型品涂覆有膜，或者膜或皮层在背面用发泡塑料发泡，优选 PU 发泡塑料。

PU 被使用的地方，在大多数情况下表层是由两种组份的 PU 系统透过 IMC（模内涂覆）法而制备的。在该方法中，已被加热到 50℃的模具首先被喷涂一层脱模剂，然后将 PU 两组份涂层和随后的 PU 支撑层引入到打开的模具中。制备相应组份的生产技术是费力的，而且现在的加工技术已经几乎不使用它了(M.Wachsmann 博士，*Kunststoffberater*,10/1987,27-28 页)。

DE—A4203307 公开了使用脂族 TPU 粉末用于制备热烧结膜。在 DE—A4203307 中，没有提及特殊的熔体指数范围（MVR 范围），其会产生合适的加工方式。相反地，一个很宽 MVR 范围被提到的 NCO 与 OH 比例（指数）所覆盖，从 97 延伸到 99。

在现有技术中，PVC/ABS 膜一般是通过热成型法而成型，接着在第二加工步骤中在其背面进行发泡。PVC 膜可以通过 PVC 粉末中空模塑法而制备。为此，在加热

炉中将模具加热到约 250°C, 粉末状的 PVC 然后均匀分布在其中, 然后将模具在加热炉中再加热而使 PVC 皮层发生胶凝。在模具被冷却后, 例如在水槽中, 该膜可以被分离, 然后在其背面被发泡。通过 PVC 粉末中空模塑法制备的膜通常比 ABS/PVC 膜、PU IMC 膜和 TPU 膜便宜。由在其背面用 PU 发泡塑料发泡的 PVC 膜制造的成型品的缺点是 PVC 膜和 PU 背面发泡体的负相互作用。这些成分例如催化剂、稳定剂等扩散出 PU 发泡塑料而进入装饰膜中, 相反地, 增塑剂从 PVC 膜中迁移入 PU 发泡塑料中。这些迁移过程的结果是, 成型品被机械破坏, 例如通过收缩或脆裂, 而且他们的外观被改变, 由于变色或斑点的结果 (Kunststofftechnik, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1987, "Kunststoffe als Problemlöser im Automobilbau", pages 141 ff)

- 10 EP-A399272 描述了弹性聚氨酯膜, 它是从粉末状的 TPUs 通过热烧结而制备的。熔体指数 (MVR) [在 190°C, 施加的重量为 212N] 对于 TPUs 确定为 50—350。在 EP-A399372 中已经清楚地记载了适于热烧结加工的 TPU 必须满足提到的关于熔体指数的标准。所需的高加工温度 220—280°C, 优选 230—270°C 是一个缺点。在这些高加工温度, 通常 TPUs, 特别是基于聚醚的 TPU, 首先会经受分子量的降低, 这是由于链的裂解 (机械性能的变坏), 第二, 尤其是在基于聚醚和/或芳族二异氰酸酯的 TPUs 会变黄 (染色试件的均匀变色; 参照 Wolfgang Endres 所著的论文, Osnabrück 大学的化学系, 1994)。TPU, 其在 190°C、212N 下的 MVR 为 50, 显示出在 21.2N 和 190°C 时的 MVR 为 2。TPU, 其在 190°C 和 21.2N 的 MVR 为 40, 显示出在 212N 和 190°C 时的 MVR > 500, 即 TPU "穿过 (runs through)" 并且是不能被适当测量的。在 EP-A399272 中所描述的 220—280°C 的高加工温度由于其有关的长循环次数也是不利的, 由于长的冷却和加热次数。
- 15 20

发明内容

因此, 本发明的目的是为了提供一种材料, 其可以在热烧结方法中被加工成膜, 甚至在 180—215°C 的低加工温度时, 优选 190—215°C。

- 25 令人惊奇的是, 该目的是由某种 TPUs 通过热烧结而制备的 TPU 膜而实现的。

本发明提供一种通过热烧结粉末状热塑性聚氨酯而得到的柔软的、弹性的热塑性聚氨酯膜—以下简称为 TPU, 其熔体指数在 190°C, 施加的重量为 21.2N (2.16kp) 时为 20—100, 优选 30—60, 相对溶液粘度为 1.15-1.45, 优选 1.25-1.35, 以及肖氏 A 硬度为 80—90, 优选 85—94, 通过加热的模具, 通过以下反应可得到的粉末状 TPU:

- 30 a) 有机二异氰酸酯,

- b)多元醇(聚醚二醇, 聚酯二醇, 聚碳酸酯二醇或其混合物)
- c)增链剂(二醇或二醇/二胺混合物)和
- d)任选的常规的助剂和添加剂。

具体实施方式

- 5 根据本发明关于 TPU 膜的制备, TPUs 的热烧结包括如下方法: 如 DE-A3932923 所述的“粉末中空模塑法”制备; 如在 *Kunststoff-Handbuch* “聚氨酯”, 第七卷所述的压延法制备, 或者是通过共挤出法制备, 如在“化学工业”的 Ullmann 的百科全书, 第六版所述。

粉末状的 TPU 优选由如下反应得到:

- 10 a)芳族的二异氰酸酯, 优选 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,
b)平均分子量为 600—5000g/mol 之间的多元醇,
c)平均分子量为 60—500g/mol 之间的增链剂, 和
d)任选常规的助剂和添加剂。

- 15 基于芳族二异氰酸酯的 TPU 对于具有特别高需求的耐光性的应用没有特别适合。在 EP-A399272 中阐述了基于脂族二异氰酸酯的 TPU 是耐光性的, 但在热塑性加工之后他们的处理有困难。为此, 与基于芳族二异氰酸酯的 TPU 的混合物是优选的。然而, 在许多情况下, 这些混合物并不满足对于耐光性的高需求。令人惊讶的是, 如果 TPU 主要(超过 90wt%)是基于脂族二异氰酸酯而组成的话, 这些高需求才被唯一地满足。现在已经发现: 这些脂族 TPU 的令人满意的处理甚至在热塑性加工之后而完成的, 如果上述的粉末状 TPU 是通过以下反应而得到的话:

- 20 a)1,6-己二异氰酸酯,
b)平均分子量在 600—5000g/mol 之间的多元醇,
c)平均分子量在 60—500g/mol 之间的增链剂, 和
d)任选的常规助剂和添加剂。

- 25 根据本发明根据基于从 TPU 得到的成型品的需求, 1, 6-己二异氰酸酯(HDI)可以被一种或多种其他的脂族二异氰酸酯部分取代, 特别是异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 1, 4-环己烷二异氰酸酯, 1-甲基-2, 4-环己烷二异氰酸酯, 1-甲基-2, 6-环己烷二异氰酸酯和其同分异构混合物, 4, 4'-, 2, 4'-和 2, 2'-二环己基甲烷二异氰酸酯及其同分异构混合物。

- 30 耐光性, 热塑性聚氨酯膜优选当上述的粉末状 TPU 通过以下反应而得到时而

制得:

- a)95-70mol.%的 1,6-己二异氰酸酯和 5-30%mol%的其他脂族二异氰酸酯,
- b)平均分子量为 600-5000g/mol 之间的多元醇,
- c)平均分子量为 60-500g/mol 之间的增链剂, 和
- 5 d)任选的常规助剂和添加剂。

耐光性, 热塑性聚氨酯膜特别优选当上述的粉末状 TPU 通过以下反应而得到时而制得:

- a)100-60mol%, 优选 100-70mol%, 特别优选 100-80mol%的 1,6-己二异氰酸酯 (HDI) 和 0-40mol%, 优选 0-30mol%, 特别优选 0-20mol%的其他脂
- 10 族二异氰酸酯,
- b)平均分子量为 600-5000g/mol 的多元醇,
- c)80-100wt%的 1,6-己二醇和 0-20wt%的平均分子量为 60-500g/mol 的增链剂, 和
- d)任选常规的助剂和添加剂。

15 粉末状 TPU 也可以通过如下反应而得到:

- a)芳族二异氰酸酯, 优选 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或脂族二异氰酸酯, 优选 1,6-己二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯和/或 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,
- b)平均分子量为 600-5000g/mol 的多元醇,
- 20 c)平均分子量为 60-500g/mol 的增链剂,
- d)任选常规的助剂和添加剂。

基于 100 重量份, 粉末状的 TPU 也可以由以下组成:

- a)使用芳族二异氰酸酯制备的 40-99.5 重量份的 TPU (A), 优选 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 和
- 25 b)使用脂族二异氰酸酯制备的 0.5-60 重量份的 TPU (B), 优选选自 1,6-己二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯和/或 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。

线性的羟端基多元醇, 其平均分子量为 600-5000g/mol, 优选 700-4200g/mol, 用作成分 b)。由于制备过程中的条件, 其经常包含少量的非线性化合物。为此, 他们经常被称为“基本线性多元醇”。

- 30 合适的聚酯二醇例如可以从含有 2-12 个碳原子, 优选 4-6 个碳原子的二羧

酸和多元醇制备。合适的二羧酸的例子是：脂族二羧酸，例如丁二酸，戊二酸，己二酸，辛二酸，壬二酸和癸二酸和芳族酸，例如邻苯二甲酸，间苯二甲酸和对苯二甲酸。这些二羧酸可以分开使用或作为混合物使用，例如以丁二酸、戊二酸和己二酸混合物的形式。为了制备聚酯二醇，使用相应的二羧酸衍生物可能是有益的，例如在醇基团中具有1—4个碳原子的羧基二酯，羧酸酐或羧酸氯化物，代替二羧酸。多元醇的例子是含有2—10个碳原子的二醇，优选2—6个碳原子，例如甘醇，二甘醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,10-癸二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，1,3-丙二醇和二丙二醇。根据所需的性能，多元醇可以单独或者任选的与另一种混合使用。碳酸与上述二醇的酯也是适合的，特别是与那些具有4—6个碳原子的二醇，例如1,4-丁二醇或者1,6-己二醇，羟基羧酸的缩合产物，例如羟基己酸和内酯例如任选的取代己内酯的聚合产物。优选使用的聚酯二醇是乙二醇聚己二酸酯，1,4-丁二醇聚己二酸酯，乙二醇-1,4-丁二醇聚己二酸酯，1,6-己二醇-新戊二醇聚己二酸酯，1,6-己二醇-1,4-丁二醇聚己二酸酯和聚己内酯。聚酯二醇的平均分子量为600—5000，优选700—4200，可以单独或以与另一种混合物的形式使用。

合适的聚醚二醇可以通过将一种或多种在亚烷基中具有2—4个碳原子的烯化氧与含有两个键合的活性氢原子的启动分子反应。所指的烯化氧例如是环氧乙烷，1,2-环氧丙烷，环氧氯丙烷和1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷。优选使用环氧乙烷，环氧丙烷和1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的混合物。烯化氧可以单独使用，依次交替或作为混合物使用。合适的启动分子包括：水，氨基醇例如N-烷基二乙醇胺，例如N-甲基二乙醇胺，和二醇，例如1,2-亚乙基二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇和1,6-己二醇。启动分子的混合物也可以任选地使用。四氢呋喃的含有羟基的聚合产物也是合适的聚醚二醇。也可以使用三官能团的聚醚，数量为0—30wt%，基于双官能团聚醚，但其最大数量，从而形成热塑性可加工的产品。基本线性聚醚二醇的分子量为600—5000，优选700—4200。他们可以分开或以与另一种的混合物的形式使用。

用作成分c)的化合物是二醇或二胺，其中每个分子上平均具有1.8-3.0Zerewitinoff活性氢原子，分子量为60—500g/mol，优选含有2—14个碳原子的脂族二元醇，例如乙二醇，1,6-己二醇，二甘醇，二丙二醇(dipropylene glycol)，并且特别是1,4-丁二醇。但是对苯二甲酸与具有2—4个碳原子的二元醇的二酯也

是适合的,例如对苯二甲酸与二(1,2-亚乙基二醇)或对苯二甲酸与二(1,4-丁二醇),氢醌的羟亚烷基醚,例如1,4-二(β-羟乙基)氢醌,乙氧化双酚类,例如1,4-二(β-羟乙基)双酚A,(环)脂族二胺,例如异佛尔酮二胺,1,2-乙二胺,1,2-丙二胺,1,3-丙二胺,N-甲基丙烯-1,3-二胺,N,N'-二甲基乙二胺和芳族二胺,例如2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺,3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺和/或3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺和伯(primary)一,二,三和/或四烷基取代的4,4'-二氨基苯基甲烷。上述增链剂的混合物也可以使用。除此之外,也可以添加少量的三醇。

而且,也可以使用少量的常规的单官能团化合物,例如作为链终止剂或脱模剂。给出的例子是醇例如辛醇和十八烷醇,或胺例如丁胺和十八烷胺。

10 为了制备TPUs,结构成分,任选在催化剂、助剂和/或添加剂存在的情况下,优选以一定的量反应,从而使NCO基团与基团总数(该基团与NCO进行反应,特别是低分子增链剂和多元醇的OH基)的当量比为0.9:1.0—1.1:1.0,优选0.95:1.0—1.10:1.0。

根据本发明,合适的催化剂是现有技术已知常规的叔胺,例如三乙胺,二甲
15 基环己胺,N-甲基吗啉,N,N'-二甲基哌嗪,2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇,重氮二环[2.2.2]辛烷等,特别是有机金属化合物,例如钛酸酯,铁化合物,锡化合物,例如双乙酸锡,二辛酸锡,二月桂酸锡或脂族羧酸的二烷基锡盐,例如二丁基锡二乙酸盐,二丁基锡二月桂酸酯或类似的。优选的催化剂是有机金属化合物,特别是钛酸酯,铁化合物和/或锡化合物。

20 除了TPU组份和催化剂之外,也可以添加助剂和/或添加剂(d)的数量可达20wt%,以TPU的总数为基准。他们可以事先溶解于一种TPU组份中,优选在组份b)中,或者在反应完成之后,任选地在串列配置的混合装置中加入,例如挤出机。

可以给出的润滑剂例子是,例如脂肪酸酯,其金属皂,脂肪酸酰胺,脂肪酸
25 酯酰胺和硅氧烷化合物,防粘剂,抑制剂,抗水解、光、热和变色的稳定剂,耐火剂,染料,颜料,无机和/或有机填料和增强剂。增强剂优选纤维状的增强材料例如无机纤维,其在现有技术中制备的,且其可以处理成一定的尺寸。关于上述的助剂和添加剂的更详细的资料可以在技术文献中找到,例如在J.H.Saunders和K.C.Frisch的论文中所述,“高聚物”,XVI卷,聚氨酯,部分1和2,Interscience
30 Publishers,1962和1964;由R.Gächter和H.Müller(Hanser Verlag,Munich,1990)

所著的 Taschenbuch für Kunststoff-Additive 中所述, 或者是 DE-A2901774。

根据本发明使用的 TPUs, 其在 190°C 和施加重量为 21.2N (2.16kp) 时的熔体指数为 20—100, 优选 30—60, 相对溶液粘度为 1.15-1.45, 优选 1.25-1.35, 其可以通过挤出机或皮带法或在 PCT/EP98/07753 申请中所述方法而制备。

- 5 在 EP-A399272 中所述的 TPUs, 其显示出相对高的熔体粘度和与之有关的低 MVR 值, 其具有较高含量的 0.05-0.1wt% 的游离异氰酸酯基, 优选 0.1-0.5wt%。现在已经发现, 高剩余含量的 NCO 基团的结果是游离 NCO 基团反应产生的, 因此使熔体粘度升高。在储存中 TPUs 发生变化。这使得难以实现先前选择的窄 MVR 范围。

- 10 相反地, 由于他们的出人意料的较低的熔体粘度和与之有关的较高的 MVR 值, 可以用非常低的剩余 NCO 含量 0.0-0.05wt% (以总重量为基准) 制备本发明的 TPUs。由于在储存期间熔体粘度没有显著变化, 因此实现先前选择的窄范围的 MVR 不存在问题。

- 15 本发明还提供了一种制备根据本发明的柔软的、弹性的 TPU 膜的方法, 其特征在于: 粉末状的 TPU 或 TPU 混合物在 190°C, 施加重量为 21.2N (2.16kp) 下的熔体指数为 20—100, 优选 30—60, 相对溶液粘度为 1.15-1.45, 优选 1.25-1.35, 以及硬度为 80—98 肖氏 A, 其通过热处理过的模具而被热烧结。

优选在模具温度为 180—215°C 时进行热烧结, 特别优选在 190—210°C。

使用的 TPU 的平均粒度优选为 50—800μm, 特别优选 50—500μm。

- 20 根据本发明, 在该方法中上述的 TPU 和 TPUs 优选用作粉末状的 TPU 或 TPU 混合物。

- 25 根据本发明的模塑料适用于制备多种成型品, 例如膜, 特别是粒状的热烧结的膜。以粉末的形式, 根据本发明的聚氨酯模塑料可以通过已知的“粉末中空模塑法”在可加热的模具中被热烧结而形成皮层。其所需要的粉末, 根据本发明是从聚氨酯模塑料的颗粒通过冷研磨而得到的。这些磨碎的材料被加入到可加热的模具中, 其中的一侧是打开的, 在短时间内被热烧结在热表面的内壁上。在模具冷却下来之后, 可以除去中空模塑的皮层。因此, 该方法与由 PVC 皮层制备遮水板覆盖层的方法相似。例如在 DE3932923 中已经提及, 作为“粉末中空模塑法”。根据本发明可以使用 TPU 膜, 特别是作为用作运输的汽车的表面覆盖层。

- 30 根据本发明, 通过共挤出或压延, 该 TPU 膜还适用于施加到基底上。由于其

可能(180—215℃)的加工温度低,该膜还可以用于涂覆基底,由于其软化点低,因此不能用EP-A399272所述的TPUs涂覆。

多个TPUs,在两种不同重量时测量的,列于表1中。根据本发明,从这些实施例中可以看出,TPU膜和由EP-A399272制得的膜之间的明显区别。

- 5 在表2中,加工温度对于分子量的降低的影响是明显的。相对溶液粘度与平均分子量成比例(特别见由Wolfgang Endres所著的论文,Osnabruck大学的化学学院,1994)。

如下的实施例将更详细的解释本发明。

表1 190℃时的熔融指数(MVR)

例子	施加重量	
	21.2N	212N
例子1	56	>500(穿过)
例子2	40	>500(穿过)
例子3	41	>500(穿过)
例子4	90	>500(穿过)
例子5	98	>500(穿过)
例子6	30	>500(穿过)
对比例1	3	82
对比例2	14	375
对比例3	5	90

表2 加工温度对分子量的降低的影响

实施例/ 对比例	SV* (粉末)	MVR (190℃与 21.2/212N)	SV(热烧结后 的膜)**	热烧结温度	SV降低***
3	1.273	41/>500	1.260(210℃)	210℃	5%
4	1.263	90/>500	1.258(190℃)	190℃	2%
5	1.303	98/>500	1.294(185℃)	185℃	3%
6	1.339	31//>500	1.312(215℃)	215℃	8%
对比例1	1.558	3.2/82	1.401/(270℃)	270℃	39%
对比例3	1.48	5/90	1.336(270℃)	270℃	43%

*溶液粘度

**在指定温度

***见正文中的解释

5

粉末SV的测量对于实施例1的粉末得出一个1.245值,对于实施例2的粉末得出1.311。

也可以测量粉末的MVR值。SV降低=(SV(粉末)-1)/(SV(热烧结后的膜)-1)*100

10 TPU_s和TPU膜的制备

以如下的方法基于HDI连续制备TPUs:

将多元醇,增链剂和二丁基锡二月桂酸酯的混合物在容器中加热到约110℃,搅拌,并与通过热交换器加热到接近110℃的HDI一起通过 firm Sulzer 的静态混合器充分混合(带有10个混合元件的DN6,剪切速率为500s⁻¹),然后进入螺杆

15 式输送机(ZSK 32)的入口。

直到反应已经完成才在挤出机中进行全部混合物的反应,随后进行造粒。

以如下方法基于MDI制备连续制备TPUs:

多元醇、增链剂和二辛酸锡的混合物在容器中被加热到约130℃,搅拌,并以相同的方法将MDI(约120℃)加入到一步法中的螺杆式输送机(ZSK32)的

20 入口。

直到反应已经完成才在挤出机中进行全部混合物的反应,随后进行造粒。

添加剂也溶解于多元醇中,或者被连续计量入螺杆传送器中。

- 在用液氮冷却的情况下，有关的颗粒被研磨成粒度分布 $<500\mu\text{m}$ 的细粉末。用本来已知的方法在热处理过的模具中（对于各自的温度，分别见实施例）装入 TPU 粉末，30—60 秒钟之后，过量的 TPU 分别被倒出，而后保留在模具中的 TPU 被热烧结 2 分钟内。在模具已经冷却之后，TPU 膜被取出。在所有的实施例和对比
- 5 例中，得到的膜是柔软的和有弹性的，且一点也没有空洞或气泡。

TPUs（热塑性聚氨酯）的组成：

实施例 2，4 和对比例 1 和 2：

1.0mol De2020

0.43 mol PE 225B

10 3.76mol 1,4 BDO

40ppm DBTL

实施例 2

实施例 4

对比例 1

对比例 2

5.06molHDI

4.98mol HDI

5.19mol HDI

5.14mol HDI

实施例 5

15 1.0 mol PE 225B

0.43 mol Acclaim 2220

3.43 mol 1,6 HDO

4.67 mol HDI

1.0wt.%（基于 PE225B）的 Stabaxol P200

20 60 ppm DBTL

实施例 6：

1.0 mol Capa 225

2.36 mol 1,6 HDO

3.29 mol HDI

25 60 ppm DBTL

实施例 1 和 3 和对比例 3：

1.0 mol PE 80B

0.82 mol 1,4BDO

200 ppm 二辛酸锡

30 实施例 1

实施例 3

对比例 3

1.765 mol MDI 1.775mol MDI 1.82 mol MDI

在基于 TPU 的每一种情况下,所有的 TPU 含有 0.2wt%的乙烯二硬脂酰胺, 0.5wt%的 Irganox®1010,0.4wt.%的 Tinuvin®328 和 0.4wt.%Tinuvin®622。催化剂 (DBTL 和二辛酸锡) 的含量是以多元醇总量为基准。

- | | | |
|----|----------------|--|
| 5 | DBTL: | 二丁基锡二月桂酸酯 |
| | DE2020: | 基于 1,6-己二醇的聚碳酸酯二醇, 其平均分子量 $\bar{M}_n$ 约为 2000g/mol |
| | PE225B: | 平均分子量 $\bar{M}_n$ 约为 2250g/mol 的聚丁二醇己二酸酯 |
| | 1,4BOD | 1,4-丁二醇 |
| 10 | PE 80B | M_n 约为 800g/mol 的聚丁二醇己二酸酯 |
| | Capa®225: | M_n 约为 2000g/mol 的聚己内酯二醇 (Solvay Interlox) |
| | HDI: | 1,6-己二异氰酸酯 |
| | MDI: | 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 |
| | Irganox®1010: | 四[亚乙基- (3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)] 甲烷 |
| 15 | | (Ciba Geigy) |
| | Tinuvin®328: | 2- (2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基) 苯并三唑 (汽巴 Geigy) |
| | Tinuvin®622: | 带有 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的二甲基琥珀酸酯 |
| | | 聚合物 (Ciba Geigy) |
| | 1, 6HDO: | 1, 6-己二醇 |
| 20 | Acclaim®2220: | 带有聚氧丙烯-聚氧乙烯单元 (带有约 85%的伯羟基, 且平均分子量 $\bar{M}_n$ 约为 2000g/mol (Lyondell)) 的聚醚多元醇 |
| | Stabaxol®P200: | 芳族聚碳化二亚胺 (Rhein-Chemie) |

如下的测量基于实施例中得到材料:

25 1) 溶液粘度的测量

为此, 称量出带有 0.1%的二丁胺的 99.7gN-甲基-2-吡咯烷酮和 0.4gTPU 粉末。在磁力搅拌器上将样品搅拌。

MDI 样品在室温下溶解, 并放置一晚上。

HDI 样品在约 70°C 时溶解约超过 1 小时, 并冷却到室温一晚上。

30 在 25°C 时, 在一个 firm Schott 的粘度实验装置上测量样品和空白测量记录(纯

溶剂)。

相对溶液粘度是从时间(溶液)除以时间(溶剂)而计算出来的。

firm Schott 的粘度实验装置由以下组成:

粘度实验装置 AVS 400, 测量标准 ASV/S, 玻璃恒温槽, 乌氏粘度计型号
5 50110。

根据 ISO1133, MVR 测量在 190℃和分别为 21.2N 和 212N 下进行, 预热时间为 5 分钟。