

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

*C08G 18/40 (2006.01)*

*C08G 18/42 (2006.01)*

*C08G 18/66 (2006.01)*

专利号 ZL 02815678.1

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1271107C

[22] 申请日 2002.7.30 [21] 申请号 02815678.1

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 10 [33] DE [31] 10138298.7

[86] 国际申请 PCT/EP2002/008452 2002.7.30

[87] 国际公布 WO2003/014179 德 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.10

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 N·波尔曼 A·普日比尔斯基

R·施泰因贝格尔

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

制备热塑性聚氨酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备热塑性聚氨酯的方法，该方法包括：(i)使分子量为 15000 - 40000g/mol 的热塑性聚酯与分子量为 62 - 500g/mol 的二醇(c)反应，然后(ii)在有或无(d)催化剂和/或(e)助剂存在下，使由(i)得到的含有(b1)熔点高于 150℃的聚酯二醇的反应产物与含有(b2)各自熔点低于 150℃且分子量为 501 - 8000g/mol 的聚醚二醇和/或聚酯二醇的反应物一起与(a)异氰酸酯反应。

- 1、一种制备热塑性聚氨酯的方法，其中
  - (i) 使分子量为 15000-40000g/mol 的热塑性聚酯与分子量为 62-500g/mol 的二醇(c)反应，然后
  - (ii) 在有或无(d)催化剂和/或(e)助剂存在下，使由(i)得到的含有(b1)熔点高于 150℃的聚酯二醇的反应产物与含有(b2)各自熔点低于 150℃且分子量为 501-8000g/mol 的聚醚二醇和/或聚酯二醇的反应物一起与(a)异氰酸酯反应。
- 2、如权利要求 1 的方法，其中所述由(i)得到的反应产物中还含有(c)二醇。
- 3、如权利要求 2 的方法，其中所述与由(i)得到的反应产物进行反应的反应物中还含有其它的(c)二醇。
- 4、如权利要求 3 所述的方法，其中在反应(ii)中分子量为 62-500g/mol 的二醇(c)与组分(b2)的摩尔比小于 0.2。
- 5、如权利要求 1 至 3 任一项所述的方法，其中所用的热塑性聚酯是聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯和/或聚-L-乳酸。
- 6、如权利要求 1 至 3 任一项所述的方法，其中热塑性聚酯在 180-270℃下熔融，并且与二醇(c)的反应(i)在 240-280℃下进行。
- 7、如权利要求 1 至 3 任一项所述的方法，其中热塑性聚酯与二醇(c)的反应在催化剂存在下进行。
- 8、如权利要求 1 至 3 任一项所述的方法，其中作为由(i)得到的反应产物的聚酯二醇(b1)的分子量为 1000-5000g/mol。
- 9、如权利要求 2 所述的方法，其中丁烷-1,4-二醇和/或乙烷-1,2-二醇在(i)中用作二醇(c)。
- 10、如权利要求 3 所述的方法，其中丁烷-1,4-二醇和/或乙烷-1,2-二醇在(i)中和(ii)中用作二醇(c)。
- 11、如权利要求 1 至 3 任一项所述的方法，其中反应(i)和反应(ii)在反

应挤出机中进行。

12、如权利要求 11 所述的方法，其中反应挤出机具有在热塑性聚酯熔融的区域中的中间和/或向后输送捏合段和向后输送元件，以及与在热塑性聚酯与二醇反应的区域中的向后输送元件相结合的螺杆混合元件、齿形盘和/或齿形混合元件。

13、如权利要求 1 至 3 任一项所述的方法，其中在反应(ii)中，异氰酸酯基与羟基的比例为 1:1 至 1.2:1。

## 制备热塑性聚氨酯的方法

本发明涉及热塑性聚氨酯,其可通过使(a)异氰酸酯与(b1)熔点大于150℃、优选为151-260℃、特别优选为165-245℃的聚酯二醇,(b2)各自熔点低于150℃、优选为0-149℃且分子量为501-8000g/mol的聚醚二醇和/或聚酯二醇以及非必要的(c)分子量为62-500g/mol的二醇反应得到。本发明还涉及一种制备热塑性聚氨酯的方法和含有本发明热塑性聚氨酯的产品。

热塑性弹性体以标准的结构原则为基础,而与它们的化学组成无关。它们是嵌段共聚物,其中刚性嵌段在聚合物链中与柔性嵌段相连。刚性嵌段应理解为指其软化温度—玻璃化转变温度或微晶熔点—远远高于使用温度的聚合物链段。柔性嵌段是其软化温度大大低于使用温度、优选低于0℃的聚合物链段。刚性嵌段形成物理网络,该网络可在热塑性加工过程中可逆解裂,并且当冷却时再形成。

典型实例是具有聚苯乙烯刚性嵌段(玻璃化转变温度约105℃)和聚丁二烯柔性嵌段(玻璃化转变温度约-90℃)的苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物或热塑性聚氨酯(TPU)。后一组产物具有作为半结晶硬相的有机二异氰酸酯与低分子量二醇的反应产物和作为无定形软相的有机二异氰酸酯与分子量通常为500-5000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇的反应产物。

然而,该半结晶聚氨酯硬相的固化行为非常易变,并且容易受到影响,通常发生恶化。例如,指数(异氰酸酯与含有OH的组分的摩尔比)增加至1.05-1.20的范围就具有非常不利的影晌,如添加其它聚合物那样。常规制备方法如带式法和挤出法也导致具有相同配方的TPU显示显著不同的结晶行为。然而,在所有加工方法中,无论是注塑还是挤出,恒定且迅速的固化速率是影响成型制品的均一质量、诸如硬度、强度、刚度和耐热变形之类的性能以及生产成本效率的基本因素。

已经作出各种努力来弥补TPU的这一不利行为。除添加成核剂例如细

碎滑石外，还已经尝试通过添加其它能迅速结晶的聚合物来获得改善。特别经常使用热塑性半结晶聚酯，在这些聚酯中，优选使用聚对苯二甲酸丁二醇酯，因为它的熔程为 220-230℃而该温度范围非常良好地与常见 TPU 加工温度匹配。

因此，DE-A 26 46 647 描述了制备的高分子量聚酯和高分子量 TPU 在单螺杆或双螺杆挤出机中的配混。EP-A 334 186 和 DE-A 41 13 891 公开了高分子量聚酯和 TPU 单体组分的配混。DE-A 41 28 274 描述了对于这些方法过量添加不超过 5% 的二异氰酸酯。为了改进相容性，EP-A 656 397 描述了使用指数大于 1.16 的 TPU 和与高分子量聚酯的混合物。这些方法导致两相聚合物混合物，其中当聚合物组分的存在量大于 50% 时，其粒度为 10-50 $\mu\text{m}$ ，或者在使用额外二异氰酸酯时其粒度 < 5 $\mu\text{m}$ 。这些模塑材料据说具有比未改性 TPU 更高的强度、刚度和耐热变形性。另一方面，非常不利的事实是尤其当过量添加二异氰酸酯时发生固化速率的显著降低。

EP-A 102 115 和 EP-A 846 712 描述了聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯与脂族聚酯反应得到嵌段的共聚酯-酯，这些嵌段共聚酯-酯然后又与有机二异氰酸酯反应。对苯二甲酸二甲酯、丁二醇和聚醚二醇的缩聚以及随后聚酯与其它聚醚二醇和二异氰酸酯得到高分子量产物的反应描述在 WO 99/51656 中。长的反应时间和高的温度容易导致模塑材料的显著变色，因此在所有这些方法中是不利的。

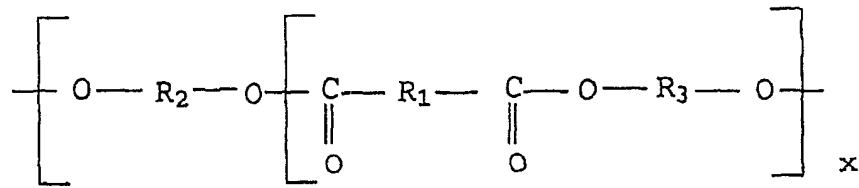
DE-A 199 39 112 描述了硬质热塑性聚氨酯用低分子量二醇降解和随后与异氰酸酯反应，用于制备韧性 TPU。

本发明的目的是提供在加工过程中具有改进的硬相结晶行为和非常恒定且迅速的固化速率的热塑性聚氨酯。

我们发现这一目的通过开头描述的热塑性聚氨酯来实现。

优选这样的热塑性聚氨酯，其中分子量为 62-500g/mol 的二醇(c)与组分(b2)的摩尔比小于 0.2、特别优选为 0.1-0.01。

在热塑性聚氨酯中，聚酯二醇(b1)的分子量优选为 1000-5000g/mol，且具有如下结构单元(I)：



其中

$\text{R}_1$ 是具有 2-15 个碳原子的碳骨架，优选具有 2-15 个碳原子的亚烷基和/或具有 6-15 个碳原子、特别优选 6-12 个碳原子的二价芳族基团，  
 $\text{R}_2$ 是具有 2-8 个碳原子、优选 2-6 个碳原子、特别优选 2-4 个碳原子的直链或支化亚烷基，尤其是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和/或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，  
 $\text{R}_3$ 是具有 2-8 个碳原子、优选 2-6 个碳原子、特别优选 2-4 个碳原子的直链或支化亚烷基，尤其是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和/或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，以及  
 $x$ 是 5-30 的整数。在该优选实施方案中，开头描述的且根据本发明的熔点和/或根据本发明的分子量涉及所示结构单元(I)。

在本文本中，术语“熔点”应理解为指使用市购设备(例如 DSC 7/Perkin-Elmer)、优选 DSC 设备测量并且按照 ISO 11357-3 评估的加热曲线熔融峰的最高点。

本文本中所述的分子量是数均分子量，以[g/mol]表示。

本发明热塑性聚氨酯可优选通过如下步骤制备：

- (i) 使优选为高分子量、优选半结晶的热塑性聚酯与二醇(c)反应，然后
- (ii) 在有或无(d)催化剂和/或(e)助剂存在下，使由(i)得到的含有(b1)熔点高于 150°C 的聚酯二醇和需要时的(c)二醇的反应产物与(b2)各自熔点低于 150°C 且分子量为 501-8000g/mol 的聚醚二醇和/或聚酯二醇以及需要时的其它(c)分子量为 62-500g/mol 的二醇一起与(a)异氰酸酯反应。

在反应(ii)中，分子量为 62-500g/mol 的二醇(c)与组分(b2)的摩尔比优选小于 0.2，尤其为 0.1-0.01。

然而，通过步骤(i)、通过步骤(i)中使用的聚酯而为终产物提供硬相，软相通过在步骤(ii)中使用组分(b2)来合成。在本发明技术程序中，将具有显著容易结晶的硬相结构的聚酯优选在反应挤出机中熔融，首先用低分子量二醇降解得到具有游离端羟基的短链聚酯。此处，聚酯结晶的初始高趋

势得以保持，并且随后可用于在快速反应中获得具有有利性能如高拉伸强度值、低磨蚀值的 TPU，以及由于高且窄的熔程产生的高耐热变形性和低压缩变定。因此，在本发明方法中，优选用低分子量二醇(c)在合适条件下在短反应时间内将高分子量的半结晶热塑性聚酯降解，得到迅速结晶的聚酯二醇(b1)，该聚酯二醇然后又与其它聚酯二醇和/或聚醚二醇和二异氰酸酯引入到高分子量聚合物链中。

在与二醇(c)反应之前，优选使用的热塑性聚酯的分子量为 15000-40000g/mol 且熔点优选大于 160℃，特别优选为 170-260℃。

通常已知的、优选高分子量的、优选半结晶的热塑性聚酯—例如呈颗粒形式—可用作起始原料，即作为聚酯，它在步骤(i)中优选以熔融状态、特别优选在 230-280℃下与二醇(c)反应优选 0.1-4 分钟，特别优选 0.3-1 分钟。合适的聚酯例如基于脂族  $\omega$ -羟基羧酸和/或脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族的二元羧酸，例如乳酸和/或对苯二甲酸，和脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族二元醇，例如 1,2-乙二醇、1,4-丁二醇和/或 1,6-己二醇。

特别优选使用的聚酯是聚-L-乳酸和/或聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯，尤其是聚对苯二甲酸丁二醇酯。

这些酯由所述起始原料的制备对本领域熟练技术人员而言是已知的，并且有广泛描述。合适的聚酯还可市购。

热塑性聚酯优选在 180-270℃下熔融。与二醇(c)的反应(i)优选在 230-280℃、优选 240-280℃下进行。

通常已知的分子量为 62-500g/mol 的二醇，例如下面提及的那些，例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、庚二醇、辛二醇，优选 1,4-丁二醇和/或 1,2-乙二醇可在步骤(i)中用作二醇(c)，以与热塑性聚酯反应，以及需要的话在步骤(ii)中用作二醇(c)。

在步骤(i)中热塑性聚酯与二醇(c)的重量比通常为 100:1.0 至 100:10，优选为 100:1.5 至 100:8.0。

热塑性聚酯与二醇(c)在反应步骤(i)中的反应优选在常规催化剂如下面

描述的那些存在下进行。基于金属的催化剂优选用于该反应。步骤(i)中的反应优选在 0.1-2 重量%的催化剂存在下进行，基于二醇(c)的重量。在这些催化剂存在下的反应有利地使反应在反应器例如反应挤出机中以可行的短停留时间来进行。

用于该反应步骤(i)的合适催化剂的实例是原钛酸四丁酯和/或二辛酸锡(II)，优选二辛酸锡。

作为由(i)得到的反应产物的聚酯二醇(b1)优选具有分子量为 1000-5000g/mol。作为由(i)得到的反应产物的聚酯二醇的熔点优选为 150-260℃，特别优选为 151-260℃，尤其是 165-245℃，即热塑性聚酯与二醇(c)在步骤(i)中的反应产物含有具有所述熔点且用于随后步骤(ii)中的化合物。

作为热塑性聚酯与二醇(c)在步骤(i)中的反应结果，聚酯的聚合物链通过用二醇(c)的酯交换而解裂。TPU 的反应产物因此含有游离端羟基，并根据本发明在步骤(ii)中进一步加工，得到实际产物，即 TPU。

由步骤(i)得到的反应产物在步骤(ii)中的反应根据本发明通过将(a)二异氰酸酯和(b2)各自熔点低于 150℃且分子量为 501-8000g/mol 的聚醚二醇和/或聚酯二醇以及，需要的话，其它(c)分子量为 62-500 的二醇，(d)催化剂和/或(e)助剂添加到由步骤(i)得到的反应产物中进行。所述反应产物与异氰酸酯的反应通过步骤(i)中形成的端羟基来进行。步骤(ii)中的反应优选于 190-250℃下在反应挤出机中、特别优选在与也进行步骤(i)的相同反应挤出机中进行优选 0.5-5 分钟，特别优选 0.5-2 分钟。例如，步骤(i)的反应可在常规反应挤出机的第一段机筒中进行，而步骤(ii)的相应反应可在添加组分(a)和(b2)后在下游点、即在下游机筒中进行。例如，反应挤出机的开始 30-50%长度可用于步骤(i)，而剩余 50-70%长度可用于步骤(ii)。

步骤(ii)中的反应优选使用相对于对异氰酸酯具有反应性的基团过量的异氰酸酯基来进行。在反应(ii)中，异氰酸酯基与羟基的比例为 1:1 至 1.2:1，特别优选为 1.02:1 至 1.2:1。

反应(i)和反应(ii)优选在通常已知的反应挤出机中进行。这些反应挤出

机例如描述在 Werner & Pfleiderer's 公司的出版物或 DE-A 2 302 564 中。

本发明方法优选这样进行：将至少一种热塑性聚酯例如聚对苯二甲酸丁二醇酯计量加入反应挤出机的第一段机筒中，并优选于 180-270℃ 下、尤其 240-270℃ 下熔融，将二醇(c)例如丁二醇和优选的酯交换催化剂加入下游机筒中，使该聚酯通过二醇(c)于 240-280℃ 下降解，得到含有端羟基且分子量为 1000-5000g/mol 的聚酯低聚物，将异氰酸酯(a)和(b2)对异氰酸酯具有反应性且分子量为 501-8000g/mol 的化合物以及，需要的话，(c)分子量为 62-500 的二醇，(d)催化剂和/或(e)助剂计量加入下游机筒中，然后于 190-250℃ 下进行合成，得到本发明热塑性聚氨酯。

在步骤(ii)中，不供入(c)分子量为 62-500 的二醇，但在(i)的反应产物中含有的分子量为 62-500 的二醇(c)除外。

反应挤出机优选具有在热塑性聚酯熔融的区域中的中间和/或向后输送捏合段和向后输送元件，优选与在热塑性聚酯与二醇反应的区域中的向后输送元件相结合的螺杆混合元件、齿形盘和/或齿形混合元件。

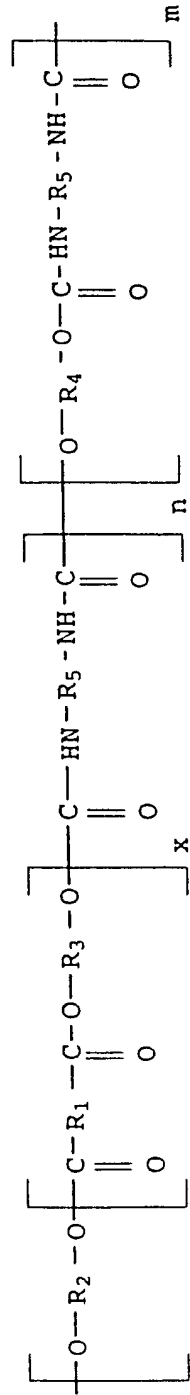
在反应挤出机的下游，通常利用齿轮泵将透明熔体供入水下造粒步骤，并造粒。

本发明热塑性聚氨酯具有光学上透明的单相熔体，该熔体迅速固化，并且由于半结晶的硬聚酯相而形成从稍微不透明至乳白色的模制品。这种迅速固化行为与热塑性聚氨酯的已知配方和制备方法相比是决定性优点。这种迅速固化行为如此显著，使得甚至通过周期不到 35 秒的注塑就可加工得到邵氏硬度为 50A-60A 的产品。另外在挤出中，例如在生产吹塑薄膜中，不会发生诸如薄膜或管的粘连或结块之类的 TPU 典型问题。

在终产物、即热塑性聚氨酯中，热塑性聚酯的量优选为 5-75 重量%。本发明热塑性聚氨酯特别优选是含有 10-70 重量%来自(i)的反应产物、10-80 重量%(b2)和 10-20 重量%(a)的混合物的反应产物，其中所述重量基于含有(a)、(b2)、(d)、(e)和来自(i)的反应产物的混合物的总重量计。

本发明热塑性聚氨酯的硬度优选为邵氏 45A 至邵氏 78D，特别优选为 50A 至 75D。

本发明热塑性聚氨酯优选具有如下结构单元(II):



其中

$R_1$ 是具有 2-15 个碳原子的碳骨架，优选具有 2-15 个碳原子的亚烷基和/或具有 6-15 个碳原子的芳族基团，

$R_2$ 是具有 2-8 个碳原子、优选 2-6 个碳原子、特别优选 2-4 个碳原子的直链或支化亚烷基，尤其是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和/或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，

$R_3$ 是具有 2-8 个碳原子、优选 2-6 个碳原子、特别优选 2-4 个碳原子的直链或支化亚烷基，尤其是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和/或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，

$R_4$ 是由使用各自分子量为 501-8000g/mol 的聚醚二醇和/或聚酯二醇作为 (b2)或由使用具有 2-12 个碳原子的链烷二醇产生的基团，

$R_5$ 是具有 2-15 个碳原子的碳骨架，优选具有 2-15 个碳原子的亚烷基和/或具有 6-18 个碳原子、特别优选具有 6-15 个碳原子的二价芳族基团，

$x$  是 5-30 的整数，以及

$n$  和  $m$  各自为 5-20 的整数。

$R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  由(i)中热塑性聚酯与二醇(c)的反应产物限定， $R_4$  由起始组分(b2)和需要的话(c)限定，以及  $R_5$  由所用异氰酸酯限定。

可将步骤(ii)中的本发明产物即 TPU 挤出、冷却和造粒。

可通过常规方法，例如注塑、挤出、纺丝法或烧结法（其也公知为粉末减湿（powder slush）法），将根据本发明制备的 TPU 加工得到所需薄膜、纤维、成型制品、汽车中的覆盖层、辊状体、密封件、电缆插头、风箱、管、电缆包皮层、拖曳电缆、带或阻尼元件，尤其是薄膜。

制备 TPU 中通常使用的组分(a)、(b2)、(c)、(d)和/或(e)将通过列举描述在下面：

a) 使用的有机异氰酸酯(a)是常规脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族异氰酸酯，优选二异氰酸酯，例如三-、四-、五-、六-或七-和/或八亚甲基二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基 1,5-二异氰酸酯、2-乙基亚丁基 1,4-二异氰酸酯、五亚甲基 1,5-二异氰酸酯、亚丁基 1,4-二异氰酸酯，1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI)、1,4-和/或 1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷(HXDI)、环己烷 1,4-

二异氰酸酯、1-甲基环己烷 2,4-和/或 2,6-二异氰酸酯、二环己基甲烷 4,4'-、2,4'-和/或 2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,2'-、2,4'-和/或 4,4'-二异氰酸酯(MDI)、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、甲苯-2,4-和/或 2,6-二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯、二甲基联苯基-3,3'-二异氰酸酯、二苯基乙烷-1,2-二异氰酸酯和/或苯二异氰酸酯, 优选二苯基甲烷-2,2'-、2,4'-和/或 4,4'-二异氰酸酯(MDI)和/或六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。

b) 除本发明的聚酯二醇(b1)外, 那些对所用异氰酸酯具有反应性的化合物(b2)例如是多羟基化合物(也称作多元醇), 其分子量为 501-8000、优选 700-6000、尤其是 800-4000 且优选平均官能度为 1.8-2.6、优选为 1.9-2.2、尤其是 2。术语“官能度”应理解为尤其指活性氢原子的数量, 尤其是羟基的数量。聚酯醇和/或聚醚醇和/或聚碳酸酯二醇优选用作(b2), 特别优选聚酯二醇, 例如聚己内酯和/或聚醚多元醇, 优选聚醚二醇, 例如基于氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯的那些, 优选聚丙二醇、尤其是聚醚醇。适于合成 TPU 中的软相的化合物特别优选用作(b2), 例如基于己二酸以及 1,2-乙二醇与 1,4-丁二醇的混合物的共聚酯, 基于己二酸以及 1,4-丁二醇与 1,6-己二醇的混合物的共聚酯, 基于己二酸以及 3-甲基-1,5-戊二醇的聚酯和/或聚丁二醇(聚四氢呋喃, PHTF), 特别优选基于己二酸以及 1,2-乙二醇与 1,4-丁二醇的混合物的共聚酯和/或聚丁二醇(PHTF)。

c) 通常已知为扩链剂的化合物, 例如具有 2-12 个, 优选 2、3、4 或 6 个碳原子的链烷二醇可用作二醇(c), 其中还可使用所述化合物的混合物。实例是下列化合物: 乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、己烷-1,6-二醇和丁烷-1,4-二醇。

d) 尤其能加速二异氰酸酯(a)的 NCO 基团与组分(b2)和(b1)的羟基之间进行反应的合适催化剂是本领域中已知的常规叔胺, 例如三乙胺、二甲基环己基胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂二环[2.2.2]辛烷等, 尤其是有机金属化合物, 例如钛酸酯。除步骤(i)中的反应外, 催化剂的用量通常为 0.0001-5 重量份/100 重量份多

羟基化合物(b)。

能加速优选高分子量、优选半结晶的热塑性聚酯与组分(c)进行降解反应的合适催化剂尤其是有机金属化合物，例如钛酸酯如原钛酸四丁酯，铁化合物如乙酰丙酮铁(III)，锡化合物如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡或脂族羧酸的二烷基锡盐，例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等。

(e) 除催化剂外，还可将常规助剂(e)加入组分(a)和(b2)中。实例是表面活性物质、耐火剂、抗静电剂、成核剂、润滑剂、脱模剂、染料、颜料、抑制剂、水解稳定剂、光稳定剂、热稳定剂、防止变色的抗氧化剂或稳定剂、防止微生物降解的保护剂、无机和/或有机填料、增强材料和增塑剂。

其它有关上述助剂的信息见于技术文献中。

本发明还涉及含有本发明热塑性聚氨酯和至少一种其它热塑性物质例如聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚甲醛、聚苯乙烯和/或苯乙烯共聚物的混合物。

本发明的优点将参考下面的实施例来描述。

### 实施例

下述实施例 1-21 的制备在 Werner & Pfleiderer 的 ZSK 58 型双螺杆挤出机中进行。该挤出工艺部分的长度为 12 段机筒，机筒本身的长度为螺杆直径的 4 倍。来自挤出机的螺杆排料通过齿轮泵来进行；造粒在常规水下造粒装置中进行。然后，将所得粒料在流化床干燥器中于 60-100℃ 下干燥 5-10 分钟至水含量 < 0.03%，然后于 80℃ 下加热 15 小时。

挤出机机筒 1 的温度为 260℃，机筒 2-4 的温度为 250℃，机筒 5 的温度为 240℃，机筒 6-12(包括熔体排料装置在内)的温度为 230℃。在这些条件下，220-230℃ 的熔体温度得到的生产量为约 200kg/h，速率为 200rpm。

所用的半结晶的高分子量聚酯是市购聚对苯二甲酸丁二醇酯(Ultradur<sup>®</sup> B 4500/BASF 股份公司)，用于降解高分子量 PBT 的低分子量二醇是 1,4-丁二醇，以及所用的芳族二异氰酸酯是 4,4'-二异氰酸基二苯基甲烷(MDI)。所用的聚二醇(PDO)被描述和表征在表 1 中。

表 1

设计	组成	数均分子量 Mn(g/mol)	OH 数 (mgKOH/g)
PDO1	己二酸、乙二醇与 1,4-丁二醇的聚酯(摩尔比为 1:1)	2000	56.1
PDO2	己二酸、1,4-丁二醇与 1,6-乙二醇的聚酯(摩尔比为 2:1)	2000	56.1
PDO3	己二酸与 3-甲基-1,5-戊二醇的聚酯	2000	56.1
PDO4	基于聚丁二醇的聚醚二醇	1000	112.2

在实施例 1 中,描述了 Ultradur<sup>®</sup> B 4500 由 1,4-丁二醇的降解,并表征了降解产物。

将 Ultradur<sup>®</sup> 粒料连续计量加入双螺杆挤出机的机筒 1 中,然后将 1,4-丁二醇与用于加速该降解的作为催化剂的二辛酸锡一起计量加入机筒 3 中,从开启的机筒 5 取出熔体试样。熔体的停留时间(机筒 1-5)为约 44 秒。

表 2

试样序号	Ultradur <sup>®</sup> B 4500 kg/h	1,4-丁二醇 kg/h	二辛酸锡 g/h
1	40	0	0
2	40	1.20	4.0
3	40	1.80	4.0
4	40	2.40	4.0

为了确定未转化的 1,4-丁二醇,在每种情况下将 10g 熔体试样粉末化,然后将其悬浮于 30g 异丙醇中,并于室温下搅拌 48 小时,以完全萃取丁二醇。在异丙醇溶液中,通过气相色谱法测定丁二醇。滤除不溶部分,用异丙醇洗涤,并于 100℃ 下彻底干燥几小时。下列检测是在这些经萃取的试样上进行:

粘数 VN: 在苯酚/氯苯(1:1)中的 0.5% 浓度溶液的溶液粘度(ml/g)于 25℃ 下使用 Ubbelohde 粘度计测定

端基分析: 于 190℃ 下溶解在二氯苯中, 与乙酸酐反应并用 0.1 N 的 NaOH 溶液滴定

GPC 分析: 洗脱剂: 六氟异丙醇 + 0.5% 三氟乙酸钾, 用具有窄分子量分布的 PMMA 标准校准

表 3

试样序号	未转化丁二醇的含量 (重量%)	粘数 VN (ml/g)	端基		Mn 值	
			羟基 mmol/kg	酸 mmol/kg	由端基	由 GPC
1	-	101	60.6	32.1	21600	16800
2	0.29	26.7	485	16.0	4000	3700
3	0.75	19.6	675	17.8	2900	2700
4	0.85	16.0	848	21.4	2300	2200

表 3 中的值表明, 在本发明方法中高分子量聚对苯二甲酸丁二醇酯可在短停留时间内降解, 得到端基基本上为羟基且 Mn 值为 2000-4000 的聚酯链。

下面的实施例 2-4 将描述试样 2、3 和 4 是怎样根据本发明通过在双螺杆挤出机的机筒 5 中添加聚酯二醇、MDI 和二辛酸锡来进一步反应的。

表 4

实施 例序 号	Ultradur® B 4500 kg/h	丁二醇 kg/h	二辛酸锡		聚酯二 醇 PDO2 kg/h	MDI kg/h	MDI/(BDO+PDO2) 的摩尔比
			机筒 3 g/h	机筒 5 g/h			
2	40	1.20	4.0	4.0	128.7	20.80	1.07
3	40	1.80	4.0	4.0	128.7	22.58	1.07
4	40	2.40	14.0	4.0	128.7	24.36	1.07
5	40	-	-	4.0	128.7	17.23	1.07

BDO=丁二醇

在不是根据本发明的实施例 5 中, 使 Ultradur B 4500 与 PDO 2 和 MDI 反应, 除了不用丁二醇降解外其它反应条件都相同。与实施例 2-4 中的视觉上透明且单相的熔体对比, 实施例 5 的熔体呈乳白色、不透明且为两相

的。在仅几分钟的运行时间后，极粘的粒状颗粒在水下造粒装置中发生附聚，实验不得不终止。到那时得到的产物不能注塑加工。对于对比测量，通过于约 190-200℃下加压来生产 2mm 厚的试验板。

为了确定机械性能，将实验产物以常规方式通过注塑加工，得到试验试样，然后在试验之前于 100℃下将试样加热 20 小时。

试验在如下条件下进行：

硬度：邵氏 A 或邵氏 D，按照 DIN 53505 测定

TS：拉伸强度(MPa)，按照 DIN 53504 测定

EB：断裂伸长率(%)，按照 DIN 53504 测定

TPS：撕裂传播强度(N/mm)，按照 DIN 53515 测定

磨蚀：磨蚀(mm<sup>3</sup>)，按照 DIN 53516 测定

DSC 值：使用 Perkin-Elmer 的 DSC 7 仪器测定，并按照 ISO 11357-3 来评估；

加热和冷却速率：20° K/min

T<sub>M</sub>：第二加热曲线的熔融峰最高点(°C)

T<sub>Kmax</sub>：冷却曲线中的结晶峰最高点(°C)

这些条件适于实施例 2-5 以及下面所有实施例。

表 5

实施例 序号	硬度	TS	EB	TPS	磨蚀	VN	DSC 值	
							T <sub>M</sub>	T <sub>Kmax</sub>
2	67A	19	850	41	57	329	209	165
3	71A	23	880	50	47	328	196	134
4	73A	25	840	51	47	337	186	119
5	58A	8	800	10	>500	222	212	159

本发明实验产物(实施例 2-4)的值显示出优异的性能水平，尤其是在注塑中的固化行为。

不是根据本发明的实施例 5 的值表明，高分子量 PBT 与高分子量聚氨酯软相的混合仅得到物理混合物，它不仅导致极粘，而且还导致低拉伸强度、低撕裂传播强度和极高的磨蚀。

在下面的实施例 6-9 中，意欲显示可通过本发明方法制备硬度为邵氏 44D 至 75D 的产物。

表 6

实施 例序 号	Ultradur <sup>®</sup> B 4500 kg/h	丁二醇 kg/h	二辛酸锡		聚酯二 醇PDO2 kg/h	MDI kg/h	MDI/(BDO+PDO2) 的摩尔比
			机筒3 g/h	机筒5 g/h			
6	65.7	3.30	4.0	4.0	56.0	17.1	1.06
7	75.0	4.50	4.0	4.0	43.7	19.0	1.06
8	87.0	5.22	4.0	4.0	30.60	19.43	1.06
9	99.0	5.94	4.0	4.0	19.40	20.06	1.06

除了表 6 中所述的物质外，还将由 25% 细碎滑石(Omya 的 IT 滑石)、25% 抗氧化剂(Ciba-Geigy 的 Irganox<sup>®</sup> 1010)和 50% 润滑剂和脱模剂(Uniqema 的 Uniwax 1760)组成的粉末混合物以 1.45kg/h 的速率经由侧面设置的螺杆计量装置加入双螺杆挤出机的机筒 8 中。总生产量于是为 144-146kg/h。

表 7

实施 例 序号	硬度	TS	EB	TPS	磨蚀	VN	DSC 值	
							T <sub>M</sub>	T <sub>Kmax</sub>
6	44D	32	590	112	15	271	190	140
7	54D	38	410	151	18	249	189	142
8	66D	49	440	183	16	241	193	150
9	75D	45	430	251	20	229	195	155

在下面的实施例 10-17 中，意欲显示可通过本发明方法制备硬度为邵氏 50A 至 80A 的产物。

表 8

实施 例序 号	Ultradur® B 4500 kg/h	丁二醇 kg/h	二辛酸锡		聚酯二 醇PDO1 kg/h	MDI kg/h	MDI/(BDO+PDO1) 的摩尔比
			机筒3 g/h	机筒5 g/h			
10	20.0	1.20	4.0	4.0	146.9	24.24	1.116
11	27.0	1.62	4.0	4.0	139.3	24.48	1.116
12	33.0	1.98	4.0	4.0	132.7	24.66	1.116
13	40.0	2.40	4.0	4.0	125.0	24.90	1.116

表 9

实施 例序 号	Ultradur® B 4500 kg/h	丁二 醇 kg/h	二辛酸锡		聚酯 二醇 PDO2 kg/h	聚酯 二醇 PDO3 kg/h	MDI kg/h	MDI/ (BDO+PDO2+PD O3) 的摩尔比
			机筒 3 g/h	机筒 5 g/h				
14	22.0	1.10	4.0	4.0	118.2	29.5	23.05	1.07
15	27.5	1.38	4.0	4.0	114.1	28.5	23.20	1.07
16	33.0	1.65	4.0	4.0	109.2	27.3	23.18	1.07
17	36.5	1.86	4.0	4.0	106.4	26.6	23.33	1.07

除了表 8 和 9 中所述的物质外, 还将上面实施例 6-9 中所述的粉末混合物以 2.00kg/h 的速率加入双螺杆挤出机的机筒 8 中。

表 10

实施例 序号	硬度	TS	EB	TPS	磨蚀	VN	DSC 值	
							T <sub>M</sub>	T <sub>Kmax</sub>
10	57A	23	880	41	36	461	200	155
11	65A	25	820	46	35	476	195	140
12	71A	23	850	53	33	472	200	150
13	77A	31	860	62	35	458	197	144
14	52A	19	1240	24	104	387	195	139
15	56 A	18	1330	31	82	354	198	145
16	65A	26	1060	37	68	361	201	153
17	69A	28	1080	41	68	348	197	155

除了良好的机械性能外，实施例 10-17 的产物表现出显著且非常好的固化和结晶行为，该行为对注塑和挤出中的加工行为具有非常积极的影响，如下面所示。

实施例 14-17 说明具有不同化学结构的聚酯二醇的混合物也可用于本发明方法中。这有时对于抑制原始无定形聚氨酯软相的随后结晶以及随后在产物储存期间的硬化是重要的。

除聚酯二醇外，聚醚二醇或聚酯二醇/聚醚二醇混合物也可用于本发明方法中，这将参考实施例 18-20 进行解释。

表 11

实施例序号	Ultradur® B 4500 kg/h	丁二醇 kg/h	二辛酸锡		聚酯二醇 PDO4 kg/h	MDI kg/h	MDI/(BDO+PDO 4)的摩尔比
			机筒 3 g/h	机筒 5 g/h			
18	34.0	2.76	4.0	4.0	118.2	39.48	1.06
19	50.0	4.02	4.0	4.0	101.6	38.79	1.06
20	70.0	5.64	4.0	4.0	80.74	38.02	1.06

除了表 11 中所述的物质外，还将上面实施例 6-9 中所述的粉末混合物以 2.00kg/h 的速率加入双螺杆挤出机的机筒 8 中。

表 12

实施例序号	硬度	TS	EB	TPS	磨蚀	VN	DSC 值	
							T <sub>M</sub>	T <sub>Kmax</sub>
18	70A	40	710	38	30	1603	178	71
19	80A	43	610	64	27	1282	176	75
20	90A	50	470	74	30	640	180	80

在下面的实施例 21 中，意欲显示市购聚对苯二甲酸乙二醇酯(Kosa 的 RT 51 型聚酯)可根据本发明方法反应。

表 13

实施 例序 号	PET RT 51 kg/h	丁二醇 kg/h	二辛酸锡		聚酯 二醇 PDO2 kg/h	聚酯 二醇 PDO3 kg/h	MDI kg/h	MDI/ (BDO+PDO2+PD O3) 的摩尔比
			机筒3 g/h	机筒5 g/h				
21	36.5	2.92	12.0	4.0	105.4	26.3	25.33	1.03

由于聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔程较高，因此双螺杆挤出机的温度分布作出如下改变：

机筒 1-4: 270℃

机筒 5: 260℃

机筒 6-12: 250℃

熔体排料装置: 230℃

除了表 13 中所述的物质外，还将上面实施例 6-9 中所述的粉末混合物以 2.00kg/h 的速率加入双螺杆挤出机的机筒 8 中。

表 14

实施 例序 号	硬度	TS	EB	TPS	磨蚀	VN	DSC 值	
							T <sub>M</sub>	T <sub>Kmax</sub>
21	68A	15	960	24	120	230	238	196

在下面的实施例 22-24 中，意欲显示脂族二异氰酸酯/六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)可根据本发明方法反应。

表 15

实施 例序 号	Ultradur® B 4500 kg/h	丁二醇 kg/h	二辛酸锡		聚酯二醇 PDO2 kg/h	HDI kg/h	HDI/(BDO+PDO2) 的摩尔比
			机筒3 g/h	机筒5 g/h			
22	37.5	2.25	4.0	12.0	95.8	12.38	1.01
23	45.0	2.70	4.0	12.0	87.7	12.53	1.01
24	52.5	3.15	4.0	12.0	79.5	12.69	1.01

表 16

实施例 序号	硬度	TS	EB	TPS	磨蚀	VN	DSC 值	
							T <sub>M</sub>	T <sub>Kmax</sub>
22	79A	13	950	41	100	150	179	71
23	84A	15	880	50	52	163	179	68
24	89A	19	820	60	41	148	182	63

本发明实施例 2-24 表明, 与市购热塑性聚氨酯不同之处在于将由丁二醇/MDI 单元构成的常规硬相链段变成半结晶的、迅速结晶的硬聚酯链段的嵌段共聚物可通过本发明方法来制备。

可以制备硬度范围为邵氏 50A 至邵氏 75D 且具有弹性体行为、尤其是具有市购热塑性聚氨酯的有利性能如高强度与高断裂伸长率、高撕裂传播强度和高耐磨蚀性相结合的产物。

然而, 优于市购热塑性聚氨酯的优点是基于窄的熔程和半结晶聚酯硬相结晶的趋势, 使得甚至在硬度为邵氏 50A 至邵氏 75A 的非常柔软的产物的情况下也可通过注塑和挤出来毫无问题且迅速地加工。

这些有利的加工性能将解释在下面的实施例 25 和 26 中。

DE-A 199 39 112 描述了硬度为邵氏 50A 至 75A 的热塑性聚氨酯。DE-A 199 39 112 的实施例 9、10 和 11 的实验产物基于聚酯二醇 PDO1, 象根据本发明实施例 10、11 和 12 的产物那样。

表 17

DE-A 199 39 112	硬度
实施例 9	73A
实施例 10	66A
实施例 11	58A
<u>根据本发明</u>	
实施例 10	57A
实施例 11	65A
实施例 12	71A

### 实施例 25: 注塑加工性能

将表 15 中所提及的产物在注塑机(Engel 的 ES 330/125 型)上在优化的条件下加工, 得到直径为 120mm 且厚度为 2mm 的圆盘体。优化条件指的是对于各产物, 改变注射条件、注射单元和热流道的温度分布以及工具表面温度并优化, 直到得到具有良好脱模性和尺寸稳定性的均匀平整圆盘。在该过程之后确定的周期代表用于评估加工性能的良好比较标准, 其中周期越短就越有利。

表 18

	DE-A 199 39 112			根据本发明		
	实施例 11	实施例 10	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
硬度(邵氏)	58A	66A	73A	57A	65A	71A
周期(秒)	100	90	75	45	40	35

### 实施例 26: 挤出加工性能(生产吹塑薄膜)

将表 15 中所述的产物在包括熔融挤出机、薄膜吹塑头和牵引装置的 Brabender 实验室单元上加工, 得到吹塑薄膜。在适当优化挤出机温度分布、薄膜吹塑头的环隙宽度、吹气流速和牵引速率之后, 可在所有情况下生产满意的吹塑薄膜并卷绕。然而, 对于根据 DE-A 199 39 112 的产物, 透明的吹塑薄膜在卷绕过程中粘连在一起, 其粘连程度使得后来若不破坏薄膜, 绕丝轴就不再退卷。由于强粘连, 也不能使管形薄膜充气。

本发明产物一方面得到稍微不透明的管形薄膜而没有任何粘连的趋势。绕丝轴后来总是容易退卷, 并且管形薄膜本身可毫无问题地充气。在各硬度等级之间就粘连趋势而言检测不到差异。