



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101200530 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200710194230. 6

3 段和第 9 页第 3 段。

(22) 申请日 2007. 12. 10

审查员 孙捷

(30) 优先权数据

11/636, 838 2006. 12. 11 US

(73) 专利权人 拜耳材料科学有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

专利权人 拜耳材料科学股份公司

(72) 发明人 B·D·劳瑞 C·S·格兰西克

W·布老尔 H·皮尔林斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

C08G 18/42(2006. 01)

C08G 18/72(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1439662 A, 2003. 09. 03, 说明书第 2 页第
5 段 - 第 6 页第 4 段, 第 7 页第 2 段。

CN 1443793 A, 2003. 09. 24, 说明书第 2 页第

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

软质热塑性聚氨酯弹性体及其制备和使用的方法

(57) 摘要

容易脱模、肖氏 A 硬度最高为 80 和冷硬化程度低的热塑性聚氨酯, 由用不带有醚基和聚酯型多元醇中的每个酯基平均带有至少 0. 40 个侧链碳原子的至少一种二醇制得的聚酯型多元醇制备。

1. 一种容易脱模的可热塑性加工的聚氨酯弹性体,其特征在于,肖氏A硬度最高为80,拉伸强度大于10MPa,冷硬化程度低,该聚氨酯弹性体是在无增塑剂的条件下使A)、B)和C)以0.9 : 1-1.1 : 1的NCO : OH摩尔比反应而形成的反应产物:

A) 至少一种数均分子量为800-5,000的支化的羟基封端的聚酯型多元醇,它是以下(1)和(2)的反应产物:

(1) 至少一种二羟醇,其

(a) 不带有醚基和

(b) 聚酯型多元醇中的每个酯基平均带有至少0.40个侧链碳原子,

所述二羟醇选自2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二甲基-1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇和丙二醇和

(2) 一种或多种最多有12个碳原子的二羧酸

B) 至少一种二异氰酸酯,和

C) 至少一种分子量为60-400的二醇增链剂;

其中组分A)、B)、C)同时反应。

2. 如权利要求1所述的弹性体,其特征在于,其肖氏A硬度为45-75。

3. 如权利要求1所述的弹性体,其特征在于,NCO : OH摩尔比为1 : 1。

4. 如权利要求1所述的弹性体,其特征在于,其中,所述二羟醇中聚酯型多元醇中的每个酯基平均具有至少0.5个侧链碳原子。

5. 如权利要求1所述的弹性体,其特征在于,其中,所述二羟醇中聚酯型多元醇中的每个酯基平均具有至少1个侧链碳原子。

6. 如权利要求1所述的弹性体,其特征在于,其中,二异氰酸酯选自4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯和它们的混合物。

7. 如权利要求1所述的弹性体,其特征在于,其中,二醇增链剂选自乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β-羟乙基)-对苯二酚、1,4-二(β-羟乙基)-双酚A和它们的混合物。

8. 一种生产如权利要求1所述弹性体的方法,该方法包括在无增塑剂的条件下使A)、B)和C)以0.9 : 1-1.1 : 1的NCO : OH摩尔比反应,

A) 至少一种数均分子量为800-5,000的支化的羟基封端的聚酯型多元醇,它是以下(1)和(2)的反应产物:

(1) 至少一种二羟醇,其

(a) 不带有醚基和

(b) 聚酯型多元醇中的每个酯基平均带有至少0.40个侧链碳原子,和所述二羟醇选自2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二甲基-1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇和丙二醇;

(2) 一种或多种最多有12个碳原子的二羧酸

B) 至少一种二异氰酸酯和

C) 至少一种分子量为60-400的二醇增链剂;

其中组分A)、B)、C)同时反应。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述有机二异氰酸酯选自 4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,5-萘-二异氰酸酯、4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯和它们的混合物。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述二醇增链剂选自乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β-羟乙基)-对苯二酚、1,4-二(β-羟乙基)-双酚 A 和它们的混合物。

11. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述方法以一步进行。

软质热塑性聚氨酯弹性体及其制备和使用的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及容易脱模的软质热塑性聚氨酯弹性体模塑组合物。这些热塑性聚氨酯的特点是冷硬化程度低、机械性能佳和肖氏 A 硬度为 45-80。本发明还涉及生产和使用这些可热塑性加工的聚氨酯弹性体的方法。

背景技术

[0002] 热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 为人所知已有很长一段时间了。由于它们具有高品质机械性能、廉价和热塑性加工性,它们在工业上具有重要性。用各种化学结构组分可以获得各种机械性能。有关 TPU、其性能和应用的综述参见例如 Kunststoffe 68(1978), 819 或 Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 35(1982), 568。

[0003] TPU 通常由直链多元醇(一般为聚酯或聚醚型多元醇)、有机二异氰酸酯和短链二醇(链延长剂或增链剂)合成。还可以添加催化剂来加速合成反应。为了调节性能,结构组分摩尔比可以在相对宽的范围内变化。已经证明多元醇与链延长剂/增链剂的摩尔比为 1 : 1-1 : 12 是合适的。用这些的比率得到产物的特点是硬度范围在肖氏 A80- 肖氏 D75 之间。

[0004] TPU 的硬度主要由硬段(由链延长剂/增链剂与异氰酸酯基团反应形成)与软段(由多元醇与异氰酸酯基团反应形成)的比率决定。如果减少硬段的量到低于生产肖氏 A80 TPU 所需的量,得到的产物发粘、固化差,表现为当注射成型时脱模性差,并表现出剧烈收缩。用这类 TPU 无法保证经济上可接受的注射成型周期时间。

[0005] 此外,在稍低于室温时发生的初期软段结晶常导致硬度显著增加。这种随时间或当置于室温以下的温度时而发生的硬度增加会使已为柔软性和挠性而设计的部件的可用性和价值变差。

[0006] 加拿大专利第 1257946 号讲述使用特定的邻苯二甲酸酯和磷酸酯增塑剂来生产肖氏 A 硬度在 60-80 的 TPU。然而,这些增塑 TPU 具有例如增塑剂渗出以及后硬化和气味问题的缺点。当这些增塑 TPU 与硬质热塑性塑料接触时会发生应力开裂。

[0007] 美国专利第 6, 218, 479 号描述了肖氏 A 硬度范围在 76-84 的低收缩软质聚氨酯模塑组合物。通过将肖氏 A65-85TPU(“TPU A”)和肖氏 A76-90TPU(“TPU B”)混合来制备这些组合物。通过使多元醇和二异氰酸酯以 NCO : OH 比率为 2.0 : 1-5.0 : 1 来反应制备较硬的 TPU B,从而减少混合物的收缩并获得较佳尺寸精度。该方法限于对范围在低于肖氏 A75 的非常低的肖氏 A 值有作用。

[0008] 美国专利第 6, 538, 075 号中,在挤出机的第一部分,使预先制备的肖氏 D 硬度为 30-80 的 TPU 降解,同时添加低分子量二醇形成大的硬段嵌段。然后在挤出机的第二部分通过添加异氰酸酯、多元醇和催化剂形成新的软质 TPU。这些 TPU 具有良好的机械性能值,磨损减少。所述的制备方法很难理解,因而极难以可控方式保持 TPU 性能。此外,在注射成型加工中 TPU 的脱模性不是特别好。

[0009] 美国专利 6, 790, 916 描述了制备容易脱模的肖氏 A 硬度为 45-65 的 TPU 的三步方

法。在所述方法中,酯基 TPU 由基于由至少两种不同多元醇的混合物与一种或多种二羧酸反应获得的聚酯型多元醇的异氰酸酯封端预聚物制备。还描述了由基于至少两种聚酯型多元醇混合物的异氰酸酯封端预聚物制备的 TPU。将混合酯或多元醇混合物用于该三步法由于复杂和成本高而并不是优选方法。而且,这类预聚物的粘度通常相当高,本来就更难控制终产物 TPU 的性能。

[0010] 美国专利 5,780,573 涉及基于官能度为每个分子有 2.01-2.08 个羟基,结晶焓小于或等于 70J/g 的聚酯型多元醇的 TPU。这个公开说明书讲述了官能度在 2.01-2.08 范围以外的聚酯型多元醇制备的 TPU 是劣质的、不适合用于聚氨酯纤维和成型制品。

发明内容

[0011] 本发明目的是提供肖氏 A 硬度值约为 45-80 的非常软的 TPU,它 (1) 容易脱模,(2) 表现出极佳的机械性能和 (3) 置于冷的温度后基本不硬化。

[0012] 本发明的另一目的是提供制备肖氏 A 硬度值约为 45-80 的非常软的 TPU 的方法,它 (1) 容易脱模,(2) 表现出极佳的机械性能和 (3) 置于冷的温度后基本不硬化。

[0013] 本领域技术人员容易看出的这些和其它目的是通过用至少一种不具有醚基的二醇制得的聚酯型多元醇来制备 TPU 而实现的,所述聚酯型多元醇中每个酯基平均具有至少 0.40 个侧链碳原子。

具体实施方式

[0014] 本发明提供可热塑性加工的聚氨酯弹性体,其容易脱模,硬度最高为肖氏 A80,优选为肖氏 A45-80,更优选为肖氏 A50-75,最优选为肖氏 A55-75(用 DIN 53505 测定)。本发明 TPU 还具有拉伸强度大于 10MPa,优选大于 15MPa,最优选大于 20MPa(用 ISO 37 测定),和冷硬化程度小的特点。

[0015] 本文所用的“冷硬化程度”指 TPU 在置于低于室温的温度之前处于室温(约 23℃)时的硬度值(HV₁)和 TPU 在置于 4℃的温度 5 天之后处于室温时的硬度值(HV₂)之间的相对差异。该相对差异用下式计算:

[0016]
$$\text{HV}_2 - \text{HV}_1 / \text{HV}_1 \times 100\%。$$

[0017] 相对差异最高为 6%说明冷硬化程度低。相对差异大于 10%说明冷硬化程度高。本发明 TPU 的特点是相对差异最高为 6%,优选不大于 5%,最优选不大于 3%。

[0018] 本发明可热塑性加工的聚氨酯弹性体可以用本领域技术人员已知的任何方法进行生产。不管用何种方法,本发明的一个优点是能够用一步反应生产具有很好性能的 TPU。

[0019] 在所述一步反应中,至少一种数均分子量约为 800-5,000 的支化羟基封端聚酯型二醇与至少一种有机二异氰酸酯和至少一种分子量约为 60-400 的二醇链延长剂或增链剂,任选地在催化剂存在下,在以所用的所有组分为基准计的 NCO : OH 当量比为 0.9 : 1-1.1 : 1,优选为 1.0-1.05 : 1 的条件下反应。

[0020] 本发明所需的聚酯型二醇必须是支化的,每个酯基必须平均含有至少 0.4,优选至少 0.5,最优选至少 1 个侧链碳原子。这些聚酯型二醇数均分子量通常约为 800-5,000,优选约 1000-4000,最优选约 1500-4000。

[0021] 本文所用的“支化聚酯型二醇”指具有至少一条由一个或多个碳原子组成的次级

链,而该次级链与具有至少 2 个,优选至少 3 个碳原子的直链连接的聚酯型二醇。

[0022] 支化聚酯型二醇中每个酯基的侧链碳原子数可根据聚酯型二醇和二羧酸的分子量和侧链上碳原子的理论数和支化聚酯型二醇中酯基的理论数容易计算。

[0023] 虽然不希望受任何理论的限制,但相信侧链碳原子的作用是双重的。首先,它们可用于破坏氨基甲酸酯基之间的相互作用。这可使氨基甲酸酯硬段更快结晶,从而更快速建立硬度。其次,侧链碳原子可用于来于限制软段结晶,该软段结晶被认为是冷硬化或后硬化的主要原因。

[0024] 合适的聚酯型二醇可以根据本领域技术人员已知的任何技术例如由具有 2-12 个碳原子,优选 4-6 个碳原子的二羧酸和不存在醚基的多元醇来制备。合适的二羧酸包括: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,或芳族二羧酸,例如邻苯二甲酸、间邻苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸可单独或以混合物例如以丁二酸、戊二酸和己二酸混合物的形式使用。

[0025] 适用于生产用于本发明的支化聚酯型多元醇的多元醇是二官能的并且包括主链上带有至少 1 个侧接碳原子的具有 2-10, 优选 2-6 个碳原子的二醇。二醇中不应该有醚键。二甘醇和双丙甘醇不适合用于生产用于本发明实施的聚酯型多元醇。合适的二醇包括:2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3'-二甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇(2,2'-二甲基-1,3-丙二醇)、丙二醇、和 2,2'-二乙基-1,3-丙二醇。根据所需性能,多元醇可以单独或与以彼此间混合物的形式使用。倘若每分子中总的侧链碳原子的平均数至少为 0.4,则二醇也可以与直链脂族二醇例如丁二醇和己二醇结合使用。

[0026] 优选聚酯型二醇包括:己二酸新戊二醇酯、聚己二酸 1,6-己二醇-新戊二醇酯和 2,2'-二乙基-1,3-丙二醇己二酸酯。聚酯型二醇的数均分子量 M_n 约为 800-5,000, 优选为 1000-4000, 可以单独或以彼此间混合物的形式使用。

[0027] 适合用于本发明实施的有机二异氰酸酯包括:脂族、脂环族、芳脂族、杂环和芳族二异氰酸酯,例如如 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第 75-136 页所述的那些。

[0028] 合适的二异氰酸酯的例子包括:脂族二异氰酸酯,例如 1,6-己二异氰酸酯;脂环族二异氰酸酯,例如异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯和 1-甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯和对应异构体混合物、4,4'-二环己基用烷二异氰酸酯、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯和对应异构体混合物;芳族二异氰酸酯,例如 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯的混合物、氨基甲酸酯改性的液体 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合-1,2-二苯基乙烷和 1,5-萘二异氰酸酯。优选采用 1,6-己二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯含量大于 96% (重量) 的二苯甲烷二异氰酸酯异构体混合物、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和 1,5-萘二异氰酸酯。这些二异氰酸酯可以单独或以彼此间混合物的形式使用。它们还可以与高达 15 摩尔% (以全部二异氰酸酯计) 的多异氰酸酯的一起使用,然而多异氰酸酯的最大加入量应使得仍然可以进行热塑性加工的产物可形成。这类合适的多异氰酸酯的例子是三苯甲烷-4,4'-4''-三异氰酸酯和多苯基-多亚甲基多异氰酸酯。

[0029] 适用于本发明实施的链延长剂或增链剂包括任选与少量二元胺混合的分子量约为 60-400 的二醇。具有 2-14 个碳原子的脂族二醇,例如 1,6-己二醇、二甘醇、双丙二醇,尤其是乙二醇和 1,4-丁二醇是特别合适的。对苯二甲酸与具有 2-4 个碳原子的二醇的二酯,例如对苯二甲酸二甘醇酯或对苯二甲酸二-1,4-丁二醇酯;对苯二酚的羧亚烷基醚,例如 1,4-二(β-羟乙基)-对苯二酚;乙氧基化的双酚,例如 1,4-二(β-羟乙基)-双酚 A;脂(环)族二胺,例如异佛尔酮二胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、N-甲基-1,3-丙二胺和 N,N'-二甲基乙二胺;和芳族二胺,例如 2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺和 3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺和伯的单、二、三或四烷基取代的 4,4'-二氨基二苯甲烷同样适合。乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β-羟乙基)-对苯二酚和 1,4-二(β-羟乙基)-双酚 A 最优选用作链延长剂/增链剂。还可以采用上述链延长剂/增链剂的混合物。此外,可以添加相对少量(即,小于所有链延长剂/增链剂分子的约 0.5 当量%)的三醇。

[0030] 常规的单官能化合物例如链终止子或脱模助剂也可以少量添加。合适的单官能化合物的例子包括醇例如辛醇和十八醇,和胺例如丁胺和十八胺。

[0031] 为了制备 TPU,任选地在催化剂,辅助物质和/或添加剂的存在下,结构组分可以如下量反应,即该量能够使 NCO 基团与 NCO 活性基团,具体是低分子量的二醇/三醇和多元醇的 OH 基团之和的当量比为 0.9 : 1.0-1.1 : 1.0,优选 0.95 : 1.0-1.10 : 1.0。

[0032] 用于本发明实施的合适催化剂包括任何已知的叔胺催化剂例如三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂二环[2,2,2]-辛烷和,具体是有机金属化合物,例如钛酸酯、铁化合物或锡化合物,例如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡和脂族羧酸的锡-二烷基盐,例如二乙酸二丁基锡和二月桂酸二丁基锡。优选催化剂是有机金属化合物,具体是钛酸酯和铁化合物和锡化合物。以 100 重量% TPU 为基准计,TPU 中的催化剂总量通常约为 0-5 重量%,优选 0-1 重量%。

[0033] 除了 TPU 组分和催化剂以外,还可以添加辅助物质和/或添加剂。可以提到的一些例子包括润滑剂,例如脂肪酸酯、其金属皂、脂肪酰胺、脂肪酸酯-酰胺和硅氧烷化合物、防结块剂、抑制剂、水解稳定剂、光稳定剂、热稳定剂和防脱色稳定剂、耐火剂、染料、颜料、无机和/或有机填料和增强剂。增强剂具体是纤维增强物质,例如根据现有技术制备的也可以带有上胶剂的无机纤维。所述辅助物质和添加剂的进一步细节要参见技术文献,例如 J. H. Saunders 和 K. C. Frisch 的《高聚物》专著,16 卷,聚氨酯,第 1 和第 2 部分,Verlag Interscience 出版商于 1962 和 1964 年出版的 R. G. Öchter 和 H. Müller 的 Taschenbuch für Kunststoff-Additive(Hanser Verlag Munich 1990)或 DE-A 29 01 774。

[0034] 可任选加入 TPU 中的其它添加剂包括热塑性塑料例如聚碳酸酯和丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三元共聚物。还可以采用其它弹性体,例如橡胶、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物和其它 TPU。原则上可以采用市售的增塑剂,例如磷酸酯、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯和烷基磺酸酯,但通常并不认为是需要的。

[0035] 通过调节多元醇与链延长剂/增链剂的摩尔比来将本发明 TPU 的肖氏 A 硬度调节到小于或等于 80,优选为 45-80,更优选为 50-75。

[0036] 本发明 TPU 可以用本领域技术人员已知的任何方法制备。例如,TPU 可以通过预聚物方法制备,其中首先在反应开始时使聚酯型多元醇和二异氰酸酯反应,接着往反应混合

物中加入增链剂来形成热塑性聚氨酯。更优选方法是一步反应方法（也被称为“一步法”，其中同时加入聚酯型多元醇、二异氰酸酯和增链剂进行反应。

[0037] 本发明 TPU 可以间歇地或连续地制备。最佳的已知的制备 TPU 的工业方法是带式法（如 GB-A 1 057 018 所述）和挤出机法（如 DE-A 1 964 834、DE-A 2 059 570 和美国专利 5,795,948 所述）。

[0038] 任何已知混合单元，优选在高剪切能量下操作的混合单元适合于制备本发明 TPU。适用于连续制备 TPU 的混合单元的例子是共捏合机 (cokneader)，优选挤出机，例如双螺杆挤出机和 Buss 挤出机。

[0039] 本发明 TPU 可以在双螺杆挤出机上通过往挤出机的同一个计量开口内并联添加二异氰酸酯、多元醇和链延长剂 / 增链剂来制备。也可以预先混合聚酯型多元醇和链延长剂 / 增链剂以形成单股物流，再将其与二异氰酸酯流并联通过相同开口加入挤出机。任选地，可将聚酯型多元醇和二异氰酸酯加入到挤出机的第一部分，接着将链延长剂 / 增链剂加入到挤出机的第二部分。也可以使二异氰酸酯和聚酯型多元醇在加入挤出机前预先反应形成预聚物（例如在静态混合器管线内），然后在挤出机中对预聚物进行增链。

[0040] 本发明 TPU 非常软（小于肖氏 A 80）并具有良好的机械性能。在注射成型加工过程中，各组分快速固化，因而容易脱模。本发明 TPU 即使在低温下也具有极佳的弹性（即无软段结晶），表现为经历过数天低至 4℃ 的室温以下的温度后冷硬度增加很小。

[0041] 本发明 TPU 可用于制备软质、柔性注射成型组分例如鞋底、把套 (grip cap)、密封组分和防尘帽。与其它热塑性塑料结合，可获得具有舒适手感（硬 - 软结合）的产品。

[0042] 挤出制品，例如异型胶件 (profile) 和软管，也可以用本发明 TPU 来生产。以下实施例是进一步说明本发明而并非限制本发明，除非另有说明，实施中所有份和百分比均以重量计。

[0043] 实施例

[0044] 制备 TPU 所采用的组分、这些组分的相对摩尔量和得到的 TPU 的性能如下表所示。

[0045] 实施例 1-14

[0046] 制备 TPU：

[0047] 将用表 1 所示醇和酸制备的聚酯型多元醇（在 190℃）、加热到 60℃ 的二异氰酸酯和 1,4- 丁二醇充分混合，约 15 秒后，将反应混合物倒到经涂覆的金属板上，120℃ 下后调节 (after-condition) 30 分钟。4,4'- 二苯甲烷 - 二异氰酸酯 (MDI) 是实施例 1-12 和 14 中所用的异氰酸酯。1,6- 己二异氰酸酯 (HDI) 用于实施例 13 中。二异氰酸酯、聚酯型多元醇和丁二醇同时加入实施例 1-13 的样品中。实施例 14 中，首先使二异氰酸酯和聚酯型多元醇反应形成预聚物，接着再加入丁二醇。

[0048] 表 1

[0049]

	聚酯型多元醇						
实施例	二元醇组分	二羧酸组分	# 侧链碳原子 / # 酯基	数均分子量	增链剂	摩尔增链剂 / 摩尔多元醇	MDI 摩尔数 / 多元醇摩尔
1	NPG	Ad	1.11	2000	HQEE	0.63	1.63

2	NPG	Ad	1.11	2000	EG	1.00	2.0
3	NPG	Ad	1.11	2000	BDO	1.01	2.01
4	2MPD	Ad	0.55	2000	BDO	1.2	2.2
5*	DEG	Ad	0.00	2000	BDO	1.2	2.2
6*	DPG	Ad	1.13	2000	BDO	1.2	2.2
7	PG	Ad	0.55	2000	BDO	1.2	2.2
8	3MPD	Ad	0.56	2000	BDO	1.2	2.2
9	HDO/NPG (60/40)	Ad	0.44	2000	BDO	1.2	2.2
10	NPG	Ad	1.11	2000	BDO	1.2	2.2
11	NPG	Ad	1.11	2000	EG	1.2	2.2
12	3MPD	Ad	0.53	4000	BDO	3.6	4.6
13**	NPG	Ad	1.11	2000	HQEE	0.7	1.7
14***	NPG	Ad	1.11	2000	EG	0.66	1.66

[0050] * 不根据本发明的比较例

[0051] NPG = 新戊二醇

[0052] 2MPD = 2- 甲基 -1,3- 丙二醇

[0053] DEG = 二甘醇

[0054] DPG = 1,2- 双丙二醇

[0055] PG = 丙二醇

[0056] 3MPD = 3- 甲基 -1,5- 戊二醇

[0057] HDO/NPG = 己二醇 / 新戊二醇

[0058] Ad = 己二酸

[0059] HQEE = 1,4- 二 (β - 羟乙基) - 对苯二酚

[0060] BDO = 1,4- 丁二醇

[0061] 切割浇注片形成颗粒。在 Mannesmann 的注射成型机 D60 (32 螺杆) 中将颗粒熔融并形成条块状 (模具温度 :40℃ ;条块大小 :80×10×4mm)。除实施例 3 外,注射时间均是 25 秒,冷却时间也是 25 秒。实施例 3 中,注射时间是 50 秒,冷却时间是 50 秒。

[0062] 测量 :

[0063] TPU 硬度的测量根据 DIN 53505 进行,其拉伸试验的测量根据 ISO 37 进行。

[0064] 为了表征因软段结晶所致的冷硬化的程度,将条块置于 4℃ 的冰箱 5 天。从冰箱中取出并在室温达到平衡后,再测量其硬度值。相比在室温时增加的硬度值就是材料抗冷硬化的测量值。

[0065] 注射成型方法中的固化性能通过测量刚脱模 (0 秒后) 和脱模 60 秒后 (周期时间是 25/25 秒) 的标准试样 (4mm 厚) 的硬度来表征。这两个初始值越高,TPU 固化越快,生胶强度越好,脱模越快速。

[0066] 可以通过本发明的一步法以简单的方式直接获得很软的 TPU,甚至不需要添加增塑剂。这些 TPU 的机械性能极佳,容易加工,并且因为能够快速固化而容易脱模。不会发生冷硬化。

[0067]

表 2

[0068]

实施例	硬度 (常温 / 冰箱)	100%模量, MPa	拉伸强度, MPa	%断裂伸长	0 秒后硬度 (肖氏 A)	60 秒后硬度 (肖氏 A)
1	57/57		28.9	885	26	32
2	47/47	1.1	11.5	963	19	25
3	46/46	1.44	15.4	906	41**	42**
4	63/64	2.3	18.3	1154	17	20
5*	60/61	2.	10.5	1368	10	14
6*	57/56	1.8	8.6	1327	14	15
7	57/58	2	13.7	1194	14	20
8	63/62	2.2	19.4	1097	13	18
9	54/54		26.5	1073	22	24
10	55/54		29.4	953	31	36
11	55/55	1.8	19.8	798	29	36
12	74/75	3.5	31.5	926	61	66
13**	65/66	2.6	24.1	911	12	36
14***	64/65	4.3	21	573	18	31

[0069] * 不根据本发明的比较例

[0070] ** 采用 50 秒注射时间和 50 秒冷却时间生产 TPU

[0071] 从表 2 的数据中可以看到, 含有醚基的基于二元醇的聚酯型多元醇无法生产具有根据本发明生产的 TPU 的有利加工和机械性能的 TPU。这可从比较实施例 5 和 6 中看出, 其中基于 DEG 和 DPG 的己二酸酯均产生硬化动力学差的 TPU。

[0072] 比较实施例 A、B、C

[0073] 采用与实施例 1-12 中用来制备 TPU 相同的方法使分子量 2250 的聚己二酸丁二酯聚酯型多元醇与 MDI 和乙二醇反应。得到的 TPU 相比表 3 所示的硬度值显示冷硬化程度明显高。尽管硬段含量低, 使用这些每个酯基具有小于约 0.4 个侧链碳原子的聚酯型多元醇而不用增塑剂使制造硬度低于约肖氏 A 75-80 的 TPU 变得相当困难。

[0074]

表 3

多元醇	2250MW 聚己二酸丁二酯		
增链剂	乙二醇		
NCO:OH	1.00		
比较实施例	A	B	C
CX 摩尔数 /多元醇摩尔数	2.23	1.6	1.29
#侧链碳原子/#酯基	0	0	0
硬度, 肖氏 A	76	67	69
44°F (6.7°C) 48 小时 后的硬度, 肖氏 A	80	82	89
100%伸长的应力, MPa	4.07	2.96	2.34
拉伸强度, MPa	20.0	26.2	26.9
断裂伸长, %	580	622	653

[0075] CX = 增链剂

[0076] 尽管在前文中为了说明起见已对本发明进行了详细描述, 但应该理解该详细说明仅是为了说明, 在不偏离本发明精神和范围的情况下, 本领域技术人员可以对得进行修改, 本发明仅由权利要求书限定。