



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 900 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 75/04

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 08 L / 311 574 3

(22) 29. 12. 87

(45) 03. 09. 92

(72) Krech, Rüdiger, Dipl.-Chem., DE; Lieschke, Werner, Dipl.-Ing., DE; Baum, Eva, HU;  
Weigelt, Gerlinde, DE; Haudel, Gottfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Lemke, Jürgen, DE

(73) BASF Schwarzheide GmbH, O - 7817 Schwarzheide; Institut für Technologie der Polymere,  
O - 8012 Dresden, DE

(54) Weiche thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere mit verbessertem Kälteverhalten

(55) weiche, kaltebeständige, thermoplastische Polyurethane; kostengünstige Herstellung; Härtebereich 55 bis 80 Shore A

(57) Die Erfindung betrifft weiche, thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere mit verbessertem Kälteverhalten und bezieht sich auf weiche Polyurethanthermoplaste mit verbesserter Kälteflexibilität, besonders zur Herstellung weicher Folien, Formteile und Extrusionsprofile geeignet. Erfindungsgemäß bestehen die weichen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere aus einem Polyurethanelastomer als Grundmaterial, wobei die Weichsegmentkomponente ein Polykondensationsprodukt aus Adipinsäure und einem Gemisch aus Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 darstellt, und Phthalsäuredibutylester und/oder Phthalsäurediethylester in einer Menge von 15 bis 100 Ma.-%, bezogen auf das Grundmaterial, enthält. Es wird ein Kälteverhalten bis  $-70^{\circ}\text{C}$  im Härtebereich von 55 bis 80 Shore A erreicht.

## Patentanspruch:

1. Weiche, thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere mit verbessertem Kälteverhalten bis  $-70^{\circ}\text{C}$  in einem Härtebereich von 55 bis 80 Shore A, bestehend aus einem thermoplastischen Polyurethanelastomer als Grundmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxylgruppenhaltige Weichsegmentkomponente ein Polykondensationsprodukt aus Adipinsäure und einem Gemisch aus Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 darstellt, und Phthalsäuredibutylester und/oder Phthalsäurediethylester in einer Menge von 15 bis 100 Ma.-%, bezogen auf das Grundmaterial, enthalten sind.
2. Weiche, thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Hexandiols-1,6, bezogen auf die in das hydroxylgruppenhaltige Polykondensationsprodukt eingehende Gesamtdiolmenge, 30 bis 70 Mol-% beträgt.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft weiche Polyurethanthermoplaste, die aufgrund ihrer Härteeinstellung im Bereich von 55 bis 80 Shore A und ihrer verbesserten Kälteflexibilität besonders geeignet sind für die Herstellung von weichen Formteilen sowie diversen Extrusionsprofilen zum Abdichten, Abstreifen und Transportieren, an die erhöhte Anforderungen bezüglich ihrer elastischen Eigenschaften in der Kälte gestellt werden.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Weiche, thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind bisher nur sehr wenig bekannt. In der DE-OS 3323520 wird ein Verfahren beschrieben, nach dem aus weichen, gummielastischen Polyurethanthermoplasten durch spezielle Zusatzstoffe thermoplastische PUR-Grundpolymere entstehen. Die Zusatzstoffe stellen sowohl Polyesterpolyurethane mit Molmassen von 4000 bis 10000 als auch spezielle weichmachende Substanzen wie Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat und Phthalsäuredi-(methoxyethylester) dar, welche einzeln oder in Verbindung untereinander der Grundkomponente zugesetzt werden. Nachteilig bei den genannten Verfahren ist, daß die Phosphorsäureester hinsichtlich der Toxizität bedenkliche Substanzen darstellen sowie eine unzumutbare Geruchsbelästigung in den Phasen der Einarbeitung und Weiterverarbeitung hervorrufen. Phthalsäuredi-(methoxyethylester) hingegen stellt eine kompliziert herzustellende Verbindung dar und weist dadurch ökonomische Nachteile auf.

Die in der DE-OS 3323520 als weitere mögliche Zusatzstoffe beschriebenen Polyesterurethane mit Molmassen von 4000 bis 10000 stellen oligomere Polyurethanpolymere dar, welche nur über einen zusätzlichen Verfahrensschritt herstellbar sind und aufgrund ihrer noch vorhandenen reaktiven Endgruppen – Hydroxyl- beziehungsweise Isocyanatendgruppen – beim Einbringen in den Synthese- oder Verarbeitungsschritt zu unerwünschten chemischen Reaktionen mit der Polyurethangrundkomponente führen. Eine Aussage zu einem verbesserten Kälteverhalten der in der DE-OS 3323520 dargestellten Lösungen wird nicht gegeben. Die Herstellung von hochkälteflexiblen, thermoplastischen Polyurethanen mit Kälteerichtwerten bis  $-60^{\circ}\text{C}$  wird schon in der Literatur beschrieben. Daraus ersichtlich, daß zur Erzielung hervorragender Kälteeigenschaften Rohstoffe auf der Basis spezieller Polyetheralkohole, wie Polytetramethylenglykolethertypen und Hexamethylendiisocyanat, erforderlich sind. Der Einsatz dieser hochwertigen Rohstoffe ist aber von vornherein aus Kostengründen nur auf spezielle, ökonomisch vertretbare Anwendungsfälle beschränkt.

Thermoplastische Polyurethane (TPU) im Härtebereich von 55 bis 80 Shore A lassen sich bekanntlich nicht durch das übliche Rezeptierungsverfahren – entsprechende Variation des Verhältnisses zwischen Weich- und Hartsegmentkonzentration – einstellen, da dies ansonsten zu herstellungs- und verarbeitungstechnisch nicht mehr handhabbaren Produkten führen würde. Eine thermoplastische Verarbeitung mittels Spritzguß- und Extrusionstechnologien ist dann aufgrund des äußers starken Kleb effektes nicht mehr möglich.

Darüber hinaus sind auf der Basis der im Normalfall für die TPU-Herstellung eingesetzten Polyesteralkoholrohstoffe auf der Grundlage Adipinsäure sowie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4 sowie Hexandiol-1,6 Kälteerichtwerte bis höchstens  $-45^{\circ}\text{C}$  erreichbar.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind weiche, thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere mit verbessertem Kälteverhalten im Härtebereich von 55 bis 80 Shore A unter Verwendung von kostengünstigen, einfach herzustellenden und physiologisch unbedenklichen Zusatzstoffen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weiche thermoplastisch verarbeitbare Polyurethane zu erhalten, die sich im Synthese- und Verarbeitungsprozeß gut handhaben lassen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem völlig überraschend gefunden wurde, daß durch die Zugabe ausgewählter physiologisch unbedenklicher und kostengünstiger Zusatzstoffe, die bisher nur in der Zelluloseacetat- und

PVC-Industrie als Weichmacher eingesetzt wurden, zu einem TPU-Grundpolymer in Größenordnung von 15 bis 100 Gewichtsteilen – bezogen auf die TPU-Menge – weiche thermoplastische Polyurethane mit Kälteflexwerten bis  $-70^{\circ}\text{C}$  entstehen, die die angeführten Handhabungsnachteile im Synthese- und Verarbeitungsprozeß nicht aufweisen. Erfindungsgemäß bestehen die weichen thermoplastischen Polyurethanelastomere mit verbesserter Kälteflexibilität aus einer weichmachenden Komponente Phthalsäurediethylester und/oder Phthalsäuredibutylester und aus einem TPU-Grundmaterial mit einer ganz speziellen eingesetzten hydroxylgruppenhaltige Weichsegmentkomponente ein Polykondensationsprodukt, basierend auf Adipinsäure und einem Gemisch aus Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 mit einem Anteil des Hexandiols-1,6 an der Gesamtdiolmenge von minimal 30 Mol-% bis maximal 70 Mol-%, vorzugsweise von 50 Mol-%, darstellt.

Die in ihrer Zusammensetzung obenbeschriebene hydroxylgruppenhaltige Polyesterkomponente weist durchschnittliche Molmassen von 400 bis 6000, insbesondere von 800 bis 3500, auf.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen kostengünstigen und bisher nur für die Weichmachung von PVC und Zelluloseacetaten eingesetzten Weichmacher Diethyl- und Dibutylphthalat für die Herstellung von weichen TPU verbesserter Kälteflexibilität ist an die beschriebene Weichsegmentzusammensetzung gebunden, andernfalls ist eine Unverträglichkeit mit dem TPU gegeben, das heißt, die beanspruchten Weichmacher Diethyl- und Dibutylphthalat wandern aus dem TPU aus, und die Oberfläche des TPU wird feucht und schmierig. Dies wird durch das Vergleichsbeispiel in der DE-OS 3323520 bestätigt, wo Dibutylphthalat als Weichmacherkomponente in TPU eingearbeitet wird, deren Weichsegmentzusammensetzung sowohl durch Polybutylenglykoladipat als auch durch Polytetramethylenetherglykol als hydroxylgruppenhaltige Weichsegmentkomponente bestimmt wird.

In beiden Fällen ist das TPU, bezogen auf Dibutylphthalat, nicht weichmacherbeständig, das heißt, das Dibutylphthalat wandert aus. Werden andere üblicherweise für die Weichmachung von Polymeren verwendete Zusätze verwendet, wie beispielsweise Triphenylphosphat, Phenylalkylsulfonsäureester – Warenbezeichnung Mesamoll –, Diäthylphthalat, Propylenglykoladipat – Warenbezeichnung Effomol AP 30 –, Dialkylphthalat – Warenbezeichnung Rodamoll PH –, epoxyliertes Sojaöl – Warenbezeichnung Epoxidweichmacher S – und andere mehr, als Weichmacherkomponenten in TPU mit der erfinderisch beanspruchten Weichsegmentzusammensetzung eingearbeitet, so ist spätestens nach wenigen Tagen eine Weichmacherwanderung an die TPU-Oberfläche zu verzeichnen. Die Oberfläche wird ölig-feucht.

Das TPU-Basismaterial, welches eine Härte von 80 bis 95 Shore A, vorzugsweise von 80 bis 85 Shore A, aufweist, besitzt neben der erfindungsgemäß beanspruchten hydroxylgruppenhaltigen Polyesterkomponente als weitere Aufbaukomponenten organische Diisocyanate, vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, sowie kurzkettige, bevorzugt aliphatische bifunktionelle primäre Alkohole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Diethylenglykol, Ethylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 und insbesondere Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6.

Die Einstellung der Härte des zugrundegelegten TPU erfolgt durch entsprechende Festlegung der molaren Mengenverhältnisse zwischen den hydroxylgruppenhaltigen Reaktionskomponenten untereinander, wobei eine Zunahme der Härte durch den ansteigenden Gehalt der kurzkettigen Diole bedingt wird. Die molaren Äquivalenzverhältnisse des NCO-haltigen Reaktionspartners Diisocyanat zur Gesamtsumme der hydroxylgruppenhaltigen Reaktionskomponenten bewegen sich zwischen 1:0,90 und 1:1,02 und insbesondere zwischen 1:1 und 1:0,94. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktanten kann durch übliche, für die Polyurethanreaktion geeignete Katalysatoren und Inhibitoren beeinflusst werden. Weiter können den Reaktionspartnern bekannte Zusatzstoffe und Hilfsmittel, wie zum Beispiel Hydrolyse- und Lichtstabilisatoren, fungizide Wirkstoffe, Gleitmittel und Füllstoffe beigegeben werden.

Die Synthese des Basis-TPU kann einmal nach dem in der DD-PS 195 140 beschriebenen älteren Bandverfahren erfolgen, wonach das über einen Mischkopf auf ein beheiztes endloses Band ausgetragene Reaktionsgemisch nach Zwischenanlagerung granuliert und konfektioniert wird.

Zum anderen kann die Synthese nach der in der DD-PS 232 642 beschriebenen modernen Reaktionsextrudertechnologie beschritten werden, wonach die Reaktanten in einem mehrstufig beheizbaren Doppelschneckenextruder mit zunächst ansteigendem und dann abfallendem Temperaturprofil zur Reaktion gebracht werden und anschließend das Reaktionsprodukt am Extruderende über eine Unterwassergranulierung als regelmäßiges Granulat abgenommen wird.

Die in Verbindung mit der hydroxylgruppenhaltigen Weichsegmentkomponente definierter Zusammensetzung erfindungsgemäß beanspruchten weichmachenden Zusatzstoffe Diethylphthalat und Dibutylphthalat können der TPU-Grundkomponente einmal während seiner Synthese zugegeben werden, indem sie einfach den Reaktionskomponenten beigegeben werden, zum anderen können sie in einem auf 40 bis 60°C beheizten Schnellmischer der ausreagierten, granulierten TPU-Grundkomponente zugegeben werden, wo sie bei intensiver Durchmischung nach ca. 1 bis 6 Stunden vollständig vom TPU-Grundgranulat aufgenommen werden.

Eine weitere vorzugsweise benutzte Einarbeitungsvariante ist die Einbringung der Weichmacher über eine Flüssigdosierstelle während der Plastifizierungsphase der TPU-Grundkomponente in einem Schneckenextruder bei Temperaturen von 130 bis 200°C.

Die eingearbeitete Weichmachermenge beträgt 15 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 25 bis 70 Gewichtsteile, bezogen auf die Einsatzmenge des TPU-Grundmaterials. Die Härte der TPU-Grundkomponente beträgt 80 bis 95 Shore A, bevorzugt 80 bis 85 Shore A.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Ein thermoplastisches Polyurethan (TPU) mit einer Härte von 80 Shore A, welches nach dem Verfahrensprinzip der Bandtechnologie hergestellt wurde, das heißt, die entsprechend erhitzten und dosierten Synthesereaktanten werden in einem Mischkopf homogenisiert, auf ein beheiztes Band ausgetragen, wo sie ausreagieren, das erstarrte Produkt danach gebrochen und nach dem Abkühlen granuliert wird, ist aus dem hydroxylgruppenhaltigen Polykondensationsprodukt von Adipinsäure und einem äquimolaren Gemisch aus Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 mit dem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000,

4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Butandiol-1,4 als Kettenverlängerer aufgebaut. Das eingestellte NCO/OH-Verhältnis beträgt 1,035. Zusatzstoff ist N,N'-Diphenyl-(2,2',6,6'-tetrakisopropyl)-carbodiimid als Hydrolyseschutzmittel. Prüfkörper, die mittels Spritzgußverarbeitung aus dem so erhaltenen Granulat hergestellt wurden, wiesen folgende mechanischen Kennwerte auf:

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| Zugfestigkeit      | - 33,4 MPa                         |
| Abrieb             | - 32,0 mm <sup>3</sup> sowie einen |
| Kälterichtwert von | -43°C.                             |

#### Beispiel 2

Zu einem nach Beispiel 1 hergestellten TPU-Basismaterial werden während der Plastifizierungsphase in einem Doppelschneckenextruder 55% Dibutylphthalat zugegeben. Das nach dem Granulierungsprozeß erhaltene trockene Granulat wurde in einer Spritzgußmaschine problemlos zu Prüfkörperformteilen verarbeitet. An dem Prüfkörper wurden die Härte mit 63 Shore A, die Zugfestigkeit mit 20,6 MPa, der Abrieb mit 23 mm<sup>3</sup> und der Kälterichtwert nach der Torsionsschwingungsmethode nach TGL 25247 mit -65°C bestimmt. Eine sechsmonatige Überprüfung der Prüfkörper zeigte weder einen Härtezuwachs noch eine Weichmachermigration auf, das heißt, das Formteil wies Gewichtskonstanz auf und behielt seine trockene Oberfläche. Auch der zur Charakterisierung des Ausschwitzverhaltens von Hochpolymeren bezüglich eingearbeiteter Weichmacher verwendete Blooming-out-Test, Lagerung des Formteiles 24 h bei 100°C zwischen zwei Glasplatten und anschließende optische Beurteilung der Glasfläche zeigte kein Ausschwitzen. Es traten keine Beläge auf den Glasplatten auf.

#### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Zu einem entsprechend Beispiel 1 aufgebauten TPU-Basismaterial werden in einem Doppelschneckenextruder 43% Dioctylphthalat zugegeben. Das nach dem Granulierprozeß erhaltene, anfangs noch trockene Granulat erhielt nach ca. 24 h eine ölig-feuchte Oberfläche und war für eine Weiterverarbeitung nicht mehr zu verwenden. Analoges Verhalten zeigten die aus dem noch trockenen Granulat erhaltenen Prüfkörper. Auch sie waren für eine weitere Verwendung unbrauchbar.

#### Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Zu einem nach Beispiel 1 aufgebauten TPU-Basismaterial werden in einem Doppelschneckenextruder 40% Triphenylphosphat zugefügt. Aus dem nach dem Granulierprozeß erhaltenen trockenen Granulat wurden Prüfkörper mittels Spritzgießer gefertigt. Die Prüfkörper, die anfangs eine trockene Oberfläche aufwiesen, zeigten nach ca. 72 Stunden ein zunehmendes Auftreten eines kristallinen Stoffes an ihrer Oberfläche. Dieser war abwischbar und wurde als Triphenylphosphat identifiziert. Die Prüfkörper mußten verworfen werden.

#### Beispiel 5

Ein TPU mit einer Härte von 85 Shore A, welches nach dem Herstellungsprinzip der schon beschriebenen Reaktionsextrudertechnologie hergestellt wurde, ist analog Beispiel 1 aus dem hydroxylgruppenhaltigen Polykondensationsprodukt von Adipinsäure und einem äquimolaren Gemisch aus Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 mit dem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Butandiol-1,4 als Kettenverlängerer aufgebaut. Das eingestellte NCO/OH-Verhältnis betrug 1,037. Zusatzstoff ist Paraffinöl als Gleitmittel. Dieser TPU-Grundkomponente werden während der Plastifizierungsphase in einem Doppelschneckenextruder 55% Diethylphthalat zugegeben. Nach dem Granulierungsprozeß wurde ein trockenes Granulat erhalten, welches anschließend mittels Spritzgusses zu Prüfkörpern verarbeitet wurde. Die Härte der Prüfkörper wurde mit 64 Shore A vermessen, die Zugfestigkeit mit 27,8 MPa und der Abrieb mit 32 mm<sup>3</sup> bestimmt. Der Kälterichtwert, ermittelt nach der Torsionsschwingungsmethode, wurde mit -55°C gemessen. Nach einer sechsmonatigen Überprüfung wies das Formteil Gewichtskonstanz auf und behielt seine trockene Oberfläche. Der durchgeführte Blooming-out-Test war ebenfalls negativ.

#### Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Ein TPU mit einer Härte von 80 Shore A, welches mittels eines Bandverfahrens hergestellt wurde, ist aus dem hydroxylgruppenhaltigen Polykondensationsprodukt von Adipinsäure und einem Gemisch von Butandiol-1,4 und Ethylenglykol in einem molaren Verhältnis von 2:1 mit dem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Butandiol-1,4 als Kettenverlängerer aufgebaut. Das eingestellte NCO/OH-Verhältnis beträgt 1,045. Zusatzstoff ist N,N'-Diphenyl-(2,2',6,6'-tetrakisopropyl)-carbodiimid als Hydrolyseschutzmittel. Diesem TPU-Basismaterial werden während der Plastifizierungsphase in einem Doppelschneckenextruder mit Gegenlaufprinzip 45% Dibutylphthalat eingearbeitet. Das granuliert Endprodukt, welches anfangs noch eine trockene Oberfläche besaß, wurde nach ca. 12 Stunden an der Oberfläche ölig-feucht und mußte verworfen werden. Mittels Spritzgusses hergestellte Prüfkörper zeigten ähnliches Verhalten und wurden ebenfalls verworfen.

#### Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Ein TPU mit einer Härte von 80 Shore A, welches mittels der Bandtechnologie hergestellt wurde und das aus einem äquimolaren Gemisch von Polyhexamethylenglykoladipat und Polybutylenglykoladipat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht 2000 jedes der einzelnen Polykondensate, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Butandiol-1,4 als Kettenverlängerer aufgebaut ist. Das eingestellte NCO/OH-Verhältnis der Reaktanten betrug 1,045. Diesem TPU-Grundmaterial wurden während der Plastifizierungsphase in einem Zweischneckenextruder 45% Dibutylphthalat eingearbeitet. Das granuliert Endprodukt wurde anschließend zu Spritzgußprüfkörpern verarbeitet. Nach 48stündiger Ablagerung der Prüfkörper zeigten sich an den Formteiloberflächen anfänglich geringe ölige Ablagerungen, die mit zunehmender Lagerzeit immer stärker sichtbar wurden. Die Prüfkörper wurden ausgesondert und kamen für eine Prüfung der mechanischen Kennwerte nicht mehr in Frage.

#### **Beispiel 8**

Zu einem nach Beispiel 1 hergestellten TPU-Basismaterial werden während der Plastifizierungsphase in einem Doppelschneckenextruder 60% eines aus gleichen Anteilen Diethylphthalat und Dibutylphthalat bestehenden Gemisches zugegeben und eingearbeitet. Nach dem Granulierungsprozeß wurde ein trockenes Granulat erhalten, aus welchem mittels Spritzgießens Prüfkorperformteile hergestellt wurden. An den Prüfkörpern wurden die Härte mit 59 Shore A, die Zugfestigkeit mit 15,8 MPa, der Abrieb mit 28 mm<sup>3</sup> und der Kälterichtwert nach TGL 25247 mit -71°C bestimmt. Nach sechsmonatiger Ablagerung der Prüfkörper wurden weder ein Härtezuwachs noch eine Weichmachermigration festgestellt, d. h., die Prüfkörper zeigten Gewichtskonstanz und behielten eine trockene Oberfläche. Eine Überprüfung mittels des Blooming-out-Testes ergab gleichfalls einen negativen Befund.