



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105693992 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201610160230. 3

C08G 18/32(2006. 01)

(22) 申请日 2016. 03. 21

C08G 18/12(2006. 01)

(71) 申请人 美瑞新材料股份有限公司

地址 265602 山东省烟台市开发区长沙大街  
35 号

(72) 发明人 由可锦 宋红玮 刘德富 张生  
郭焱德

(74) 专利代理机构 北京振安创业专利代理有限  
责任公司 11025

代理人 祁纯阳

(51) Int. Cl.

C08G 18/76(2006. 01)

C08G 18/66(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂及其  
制备方法

(57) 摘要

本发明是有关于一种生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂及其制备方法，该聚氨酯树脂包括二元醇、扩链剂和异氰酸酯，所述的二元醇的分子量为 600–4000g/mol，所述的二元醇包括 20%–100% 的生物基二元醇，其中所述的二元醇为 40%–70%，扩链剂 2–15%，异氰酸酯 20–55%。该制备方法为采用两步法或一步法挤出工艺合成热塑性聚氨酯产品，或者将二元醇与一定比例的异氰酸酯先预混，反应得到聚氨酯预聚体，然后与扩链剂和剩余的异氰酸酯加入到双螺杆挤出机中，反应得到热塑性聚氨酯产品。本发明的生物基热塑性聚氨酯具有防水透湿的特殊性能，透气性能好，而且能够防水，在服装户外装备等领域得到广泛的应用。

1. 一种生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂，其特征在于，包括二元醇、扩链剂和异氰酸酯，所述的二元醇的分子量为600-4000g/mol，所述的二元醇包括20%-100%的生物基二元醇，其中所述的二元醇为40%-70%，扩链剂2-15%，异氰酸酯20-55%；所得到的防水透湿热塑性聚氨酯树脂0.015mm薄膜的透湿率范围为500-12000g/(m<sup>2</sup> • 24h)，其中的组分含量均为质量分数。

2. 根据权利要求1所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂，其特征在于，所述的生物基二元醇为生物基聚醚二元醇、生物基聚酯二元醇或者其组合物。

3. 根据权利要求2所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂，其特征在于，所述的生物基聚醚二元醇为基于生物基1,3-丙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇通过一定的化学转化所得到的生物基均聚物二醇或共聚物二醇，或是几种均聚物二醇的共混物。

4. 根据权利要求3所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂，其特征在于，所述的生物基聚醚二元醇为生物基聚1,3-丙二醇醚二醇、生物基聚乙二醇醚二醇。

5. 根据权利要求2所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂，其特征在于，生物基聚酯二元醇是由含生物基二元酸与含生物基二元醇体系，采用本行业内所公知的聚酯二元醇生产工艺所制备的，其中生物基二元酸包括丁二酸、癸二酸、二聚酸，生物基二元醇包括生物基1,3-丙二醇、生物基1,4-丁二醇。

6. 根据权利要求1所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂，其特征在于，所述的二元醇包括0%-80%的非生物基二元醇，非生物基二元醇包括非生物基组分的聚醚二元醇、聚酯二元醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸脂二元醇、端羟值聚丁二烯、聚酯醚共聚二元醇中的一种或几种。

7. 根据权利要求6所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂，其特征在于，所述的非生物基聚醚二元醇包括由环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃所形成的均聚物、共聚物，或均聚物的共混物；所述的非生物基组分的聚酯二元醇可采用部分非生物基的小分子二元酸和小分子二元醇制成，其中非生物基二元酸包括己二酸，非生物基小分子二元醇包括但不限于乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂，其特征在于，所述的异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，二环己基甲烷二异氰酸酯或者甲苯二异氰酸酯中的一种或者几种，异氰酸酯指数为0.93-1.07；所述的扩链剂包括乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，HQEE，CHDM，一缩二乙二醇、一缩二丙二醇中的一种或者几种。

9. 一种权利要求1所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂的制备方法，其特征在于，将二元醇，扩链剂，异氰酸酯，抗氧剂、抗紫外助剂、润滑剂混合均匀，通过本行业内所公知的两步法或一步法合成热塑性聚氨酯产品，挤出机温度120℃-230℃。

10. 一种权利要求1所述的生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂的制备方法，其特征在于，将二元醇与部分异氰酸酯先预混，反应得到聚氨酯预聚体，然后与扩链剂和剩余的异氰酸酯加入到双螺杆挤出机中，反应得到热塑性聚氨酯产品，其中，先与二元醇预混的异氰酸酯的量为异氰酸酯总重量的30%-70%。

## 一种生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯的加工制备领域,特别是涉及一种生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 生物基材料是指利用可再生生物质,包括农作物、树木、其他植物及其残体和内含物为原料,通过生物、化学以及物理等方法制造的一类新材料。其不依赖于石油资源,并且加工技术多为绿色低碳,是近几年新兴的绿色化学工业。生物基材料不仅能满足工业和消费者的需求,在部分领域能完全替代石油化学工业产品,不仅绿色环保,也是人类的可持续发展的必经之路。

[0003] 热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是一类可重复加工利用的热塑性弹性体,其具有优良的机械性能,还具有弹性好,耐油,耐老化、耐磨等性能优异。其具有橡胶的弹性和塑料的加工性能,近几年来发展迅速,在诸多领域都得到了广泛的应用,如航天、军工、民品、工业零部件、矿产开采、建筑、医疗等各个领域。凭借性能和环保优势,热塑性聚氨酯弹性体在薄膜领域逐步实现对PVC等材料的替代,市场份额正不断扩大。同时由于热塑性聚氨酯结构设计的千变万化,可以赋予其各种不同的性能来满足不同客户的使用需求。

[0004] 随着人们生活水平的提高,以及各种形式的户外活动的开展,在服装和户外用品等行业对于材料的防水性和透气性都有一定要求。防水透湿的机理为微孔型和无孔型。微孔透气技术是通过控制薄膜的微孔直径介于水滴和湿气之间来达到防水透湿的作用的,目前主要是以微孔聚四氟乙烯为典型代表。但聚四氟乙烯产品加工非常困难,且原材料成本很高,目前仅限于应用在一些高端品牌装备上;无孔型产品目前主要是采用聚氨酯浆料和PVC浆料,但这两种浆料所制备的透湿层的强度低,且透湿性能较差,穿着时间长后,未透过的湿气量不断增大,穿着舒适度会不断变差,同时聚氨酯浆料和PVC浆料均采用溶剂法生产,生产过程中会排放大量的有机溶剂,一则污染环境,二则对工人身体健康造成损害,且大量增塑剂和加工助剂的使用,对环境和人体的危害会更大。

[0005] “可呼吸”TPU薄膜是近些年新兴起的概念,主要是利用具有特殊化学结构的防水透湿型热塑性聚氨酯弹性体,通过流延、压延或吹塑等方式加工成薄膜后,再与织物基层热复合,制备成既能防水、又高透湿的无孔型“可呼吸”面料。由于热塑性聚氨酯弹性体由硬链段和软链段组成,沿着大分子链交替排列。硬段为结晶相,具有疏水性,能阻止水滴的通过,起到防水的作用;特殊结构的软段为亲水性,允许水蒸气大分子通过,通过薄膜两侧的水蒸气压差达到透湿的作用。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是要提供一种生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂及其制备方法,使其不仅具有防水透湿的效果,而且更加绿色环保,对人体和环境均无污染。

[0007] 为解决上述问题,本发明提供一种生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂,包括二元

醇、扩链剂和异氰酸酯，所述的二元醇的分子量为600-4000g/mol，所述的二元醇包括20%-100%的生物基二元醇，其中所述的二元醇为40%-70%，扩链剂2-15%，异氰酸酯20-55%，所得到的防水透湿热塑性聚氨酯树脂0.015mm薄膜的透湿率范围为500-12000g/(m<sup>2</sup>·24h)，其中的组分含量均为质量分数。

[0008] 进一步的，所述的二元醇为40%-60%，扩链剂为3-13%，异氰酸酯为30-55%。

[0009] 所述的生物基二元醇为生物基聚醚二元醇、生物基聚酯二元醇或者其组合物。

[0010] 进一步的，所述的生物基聚醚二元醇为基于生物基1,3-丙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇通过一定的化学转化所得到的生物基均聚物二醇或共聚物二醇，或是几种均聚物二醇的共混物。

[0011] 进一步的，所述的生物基聚醚二元醇为生物基聚1,3-丙二醇醚二醇、生物基聚乙二醇醚二醇。

[0012] 进一步的，生物基聚酯二元醇是由含生物基二元酸与含生物基二元醇体系，利用本行业内所公知的聚酯二元醇生产工艺所制备的，其中生物基二元酸主要包括丁二酸、癸二酸、二聚酸，生物基二元醇包括生物基1,3-丙二醇、生物基1,4-丁二醇。

[0013] 进一步的，所述的二元醇包括0%-80%的非生物基二元醇，非生物基二元醇包括非生物基组分的聚醚二元醇、聚酯二元醇、聚己内酯二元醇、聚碳酸脂二元醇、端羟值聚丁二烯、聚酯醚共聚二元醇中的一种或几种。

[0014] 进一步的，所述的非生物基聚醚二元醇包括但不限于由环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃所形成的均聚物、共聚物，或均聚物的共混物。优选由环氧乙烷均聚物聚乙二醇、四氢呋喃均聚物聚四氢呋喃醚二醇，最优选聚乙二醇。

[0015] 所述的非生物基组分的聚酯二元醇可采用部分非生物基的小分子二元酸和小分子二元醇制成，其中非生物基二元酸包括己二酸，非生物基小分子二元醇包括但不限于乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇中的一种或几种。

[0016] 进一步的，所述的异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，二环己基甲烷二异氰酸酯或者甲苯二异氰酸酯中的一种或者几种，异氰酸酯指数为0.93-1.07；

[0017] 所述的扩链剂包括乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，HQEE，CHDM，一缩二乙二醇、一缩二丙二醇中的一种或者几种，优选为1,3-丙二醇和1,4-丁二醇，最优选1,3-丙二醇。

[0018] 本发明还提供上述生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂的制备方法，将二元醇，扩链剂，异氰酸酯，抗氧剂、抗紫外助剂、润滑剂混合均匀，异氰酸酯指数为0.95-1.05，通过本行业内所公知的两步法或一步法合成热塑性聚氨酯产品，挤出机温度120℃-230℃。

[0019] 本发明还提供上述生物基防水透湿热塑性聚氨酯树脂的制备方法，将二元醇与部分异氰酸酯先预混，反应得到聚氨酯预聚体，然后与扩链剂和剩余的异氰酸酯加入到双螺杆挤出机中，反应得到热塑性聚氨酯产品，其中，先与二元醇预混的异氰酸酯的量为异氰酸酯总重量的30%-70%。

[0020] 所述的生物基热塑性聚氨酯具有防水透湿的特性，根据设计，0.015mm薄膜的透湿率范围为500-12000g/(m<sup>2</sup>·24h)；所述的二元醇至少一种或全部为生物基多醇；所得到的生物基TPU的生物质含量为10%-80%；所得到的生物基TPU的硬度范围为Shore A 60到Shore A 98。

[0021] 本发明采用一步法双螺杆挤出合成生物基透湿热塑性聚氨酯，其区别与传统热塑性聚氨酯材料使用了生物基原料，为可再生资源减少对石油的依赖，并且产品性能可满足消费需求，同时本发明的生物基热塑性聚氨酯还具有防水透湿的特殊性能，透气性能好，而且能够防水，在服装户外装备等领域得到广泛的应用，生物基热塑性聚氨酯是世界可持续发展的必经之路。

### 具体实施方式

[0022] 实施例1

[0023] 生物基透湿热塑性聚氨酯的制备：

[0024] 将58wt%的分子量为1000的杜邦H-1000(生物基聚1,3-丙二醇),7.2wt%的1,4丁二醇和34.8%二苯基甲烷二异氰酸酯混合均匀，然后采用一步法挤出工艺挤出，反应制得热塑性聚氨酯TPU1。

[0025] 实施例2

[0026] 将29wt%的分子量为1000的杜邦H-1000和29wt%的分子量为1000的聚乙二醇，7.2wt%的1,4丁二醇和34.8wt%二苯基甲烷二异氰酸酯混合均匀，然后采用一步法挤出工艺挤出，反应制得热塑性聚氨酯TPU2。

[0027] 实施例3

[0028] 将29wt%分子量为1000的杜邦H-1000和29wt%分子量为1000的聚四氢呋喃，7.2wt%的1,4丁二醇和34.8wt%二苯基甲烷二异氰酸酯混合均匀，然后采用两步法挤出工艺挤出，反应制得热塑性聚氨酯TPU3。

[0029] 实施例4

[0030] 将58wt%的分子量为1000的杜邦H-1000(生物基聚1,3-丙二醇),6.3wt%的生物基1,4丙二醇和35.7%二苯基甲烷二异氰酸酯混合均匀，然后采用一步法挤出工艺挤出，反应制得热塑性聚氨酯TPU4。

[0031] 实施例5

[0032] 将50wt%的分子量为1000的杜邦H-1000(生物基聚1,3-丙二醇),9.9wt%的1,4丁二醇和40.1%的二苯基甲烷二异氰酸酯混合均匀，然后采用一步法挤出工艺挤出，反应制得热塑性聚氨酯TPU5。

[0033] 对比例1

[0034] 将58wt%分子量为1000的聚四氢呋喃7.2wt%1,4丁二醇混和34.8wt%的二苯基甲烷二异氰酸酯混合均匀，然后采用一步法挤出工艺挤出，反应制得热塑性聚氨酯TPU5。

[0035] 将上述TPU1-TPU5制备成厚度为0.01-0.02mm的薄膜，按照ASTME96正杯法测试材料的透湿率。

[0036] 将上述TPU1-TPU8制备成标准测试件，测试材料的硬度、强度等性能。

[0037]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1
MVT ( g/m <sup>2</sup> 天 )	7300	11000	4500	8600	500

[0038]

硬度 ( 邵 A )	81	78	84	83	86
拉伸强度 ( MPa )	22	18	24	23	26
断裂伸长 率( 100% )	650	650	600	600	600
撕裂强度	60	64	63	65	70

[0039] 表1

[0040] 从表1中可以看出,采用本申请的方法制备的聚氨酯树脂的透气性能明显优于普通的聚氨酯树脂,而且能保证一定的硬度、抗拉伸强度、断裂伸长率和抗撕裂强度,可满足服装、户外用品等产品的使用需求,而且具有良好的透气性,使用效果更好,人体舒适度更佳。

[0041] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,本领域技术人员利用上述揭示的技术内容做出些许简单修改、等同变化或修饰,均落在本发明的保护范围内。