



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103582567 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201280027145. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 05. 17

B32B 27/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/493, 015 2011. 06. 03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/038244 2012. 05. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/166373 EN 2012. 12. 06

(71) 申请人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 V·冷 卢启威 J·J·冯特希克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

权利要求书4页 说明书10页

(54) 发明名称

多层复合材料

(57) 摘要

一种柔性多层复合材料,它包括至少一层高硬度TPU阻挡层,高硬度TPU阻挡层的肖氏D硬度为至少80,软链段的含量小于5%,并具有低于约1克/平方米/天的低的汽油蒸气透过速率。该复合材料还包括至少一层柔软的TPU静电耗散性聚合物,该聚合物的表面电阻率小于 1.0×10^{12} 欧姆/平方,具有60A至60D的肖氏硬度,并且暴露一周后的胶状残留物小于约20毫克每100毫升汽油。该复合材料可具有一个任选的耐磨TPU第三层。耐磨TPU层可含有增强材料,如织物。

1. 一种柔性多层复合材料,包括:
 - a) 至少一层高硬度的热塑性聚氨酯,其中所述高硬度的热塑性聚氨酯具有以下性质:
 - i. 至少约 80 的肖氏 D 硬度,根据 ASTM D-2240 测量;
 - ii. 软链段的含量低于约 5 重量%;
 - iii. 小于约 1 克 / 平方米 / 天的低的汽油蒸气透过速率,根据 ASTM D-814 测量;
 - b) 至少一层柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯,其中,所述柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯具有以下性质:
 - i. 小于约 1.0×10^{12} 欧姆 / 平方的表面电阻率,根据 ASTM D-257 测量;
 - ii. 约 60A 至约 60D 的肖氏硬度,根据 ASTM D-2240 测量;
 - iii. 暴露在汽油中一周后胶状残留物小于约 20 毫克每 100 毫升汽油,根据 ASTM D-381 测量;以及
 - c) 任选地,至少一层耐磨热塑性聚氨酯。
2. 如权利要求 1 所述的柔性多层复合材料,其中 (a) 中所述至少一层高硬度的热塑性聚氨酯的肖氏 D 硬度为约 85,软链段的含量为小于约 2 重量%。
3. 如权利要求 2 所述的柔性多层复合材料,其中所述高硬度的热塑性聚氨酯是 (i) 至少一种二异氰酸酯,及 (ii) 至少一种短链二醇的反应产物。
4. 如权利要求 3 所述的柔性多层复合材料,其中所述短链二醇是具有约 2 至约 10 个碳原子的脂肪族二醇。
5. 如权利要求 4 所述的柔性多层复合材料,其中所述短链二醇选自 1,4-丁二醇、1,6-己二醇组成的组,所述二异氰酸酯是 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)。
6. 如权利要求 1 所述的柔性多层复合材料,其中 (b) 中所述柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯的至少一层具有 (i) 约 1.0×10^6 到约 1.0×10^{10} 欧姆 / 平方的表面电阻率,以及 (ii) 约 85 至约 95 的肖氏 A 硬度,及 (iii) 在汽油中低于约 10 毫克的胶状残留物。
7. 如权利要求 6 所述的柔性多层复合材料,其中所述柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯为以下的反应产物:
 - i. 至少一种选自由聚氧乙烯和聚(二亚烷基二醇酯)组成的组的羟基封端的中间体,
 - ii. 至少一种二异氰酸酯,和
 - iii. 至少一种短链二醇。
8. 如权利要求 7 所述的柔性多层复合材料,其中所述羟基封端的聚氧乙烯中间体选自聚乙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物、以及它们的混合物组成的组。
9. 如权利要求 8 所述的柔性多层复合材料,其中所述聚乙二醇的数均分子量为约 650 至约 3000 道尔顿。
10. 如权利要求 9 所述的柔性多层复合材料,其中所述聚乙二醇的数均分子量为约 1000 至约 2000,所述二异氰酸酯是 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI),且所述短链二醇是 1,4-丁二醇。
11. 如权利要求 6 所述的柔性多层复合材料,其中所述柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯包含离子添加剂。
12. 如权利要求 11 所述的柔性多层复合材料,其中所述离子添加剂是含有金属的盐或离子液体,其存在量为所述柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯的约 0.05 至约 5 重量%。

13. 如权利要求 1 所述的柔性多层复合材料,其中所述柔性多层复合材料是用于储存或运输燃料的燃料袋,所述燃料选自:具有 0 到 85 重量%乙醇的汽油,柴油燃料,和燃料油。

14. 如权利要求 13 所述的柔性多层复合材料,其中所述柔性多层复合材料燃料袋包括:

a) 配置为接触所述燃料的内层,所述内层为如权利要求 1 (b) 所述且具有约 0.005 至约 3.0mm 厚度的柔软的静电耗散性聚氨酯;

b) 如权利要求 1 (a) 所述且具有约 0.005 至约 0.3mm 厚度的高硬度的热塑性聚氨酯的中间阻挡层;

c) 厚度为约 0.005 至约 3.0mm 的耐磨热塑性聚氨酯外层。

15. 如权利要求 14 所述的柔性多层复合材料,其中所述复合材料是膜,且所述层 (a) 和 (b) 熔体熔体粘合在一起,且所述层 (b) 和 (c) 熔体熔体粘合在一起。

16. 如权利要求 15 所述的柔性多层复合材料,其中层 (c) 包含增强材料。

17. 一种用于生产多层复合材料的方法,它包括对以下进行熔体熔体加工:

a) 至少一层柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯薄膜,其中所述柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯薄膜具有下列性质:

i. 小于约 1.0×10^{12} 欧姆/平方的表面电阻率,根据 ASTM D-257 测量;

ii. 约 60A 至约 60D 的肖氏硬度,根据 ASTM D-2240 测量;

iii. 暴露在汽油中一周后胶状残留物小于约 20 毫克每 100 毫升汽油,根据 ASTM D-381 测定;

b) 至少一层高硬度热塑性聚氨酯蒸气阻挡膜,其中所述高硬度热塑性聚氨酯具有以下性质:

i. 至少约 80 的肖氏 D 硬度,根据 ASTM D-2240 测量;

ii. 软链段的含量低于约 5 重量%;

iii. 低于约 1 克/平方米/天的低的汽油蒸气透过速率,根据 ASTM D-814 测量;

c) 任选地,至少一层耐磨热塑性聚氨酯;

其中所述层 (a) 和 (b) 被彼此熔体熔体粘合,并且,如果使用了任选层 (c),它被熔体熔体粘合到层 (b)。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述熔体熔体加工选自由挤出和压延组成的组。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中所述 (a) 层的厚度为约 0.005 至约 3.0mm,和 (b) 层的厚度为约 0.005 至约 0.3mm,和任选层 (c) 以厚度约 0.005 至约 3mm 存在。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述层 (a) 是具有约 85 至约 95 的肖氏 A 硬度、约 1.0×10^6 至 1.0×10^{10} 欧姆/平方的表面电阻率,并且在汽油中的胶状残余物小于约 10 毫克的聚醚热塑性聚氨酯;并且其中,所述聚醚热塑性聚氨酯为以下的反应产物:

I. 数均分子量为约 650 至约 3000 道尔顿的聚乙二醇;

II. 1,4-丁二醇;和

III. 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI);

其中层 (b) 是二异氰酸酯和短链脂肪族二醇的反应产物。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中层 (a) 中的所述聚醚热塑性聚氨酯包含约 0.05 至约 5 重量%的至少一种离子添加剂。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其中所述离子添加剂是含有金属的盐或离子液体。

23. 燃料储存容器或燃料运输容器,包括燃料、外侧结构支撑体、和位于所述燃料和所述结构支撑体之间的燃料袋,该燃料袋包含柔性多层复合材料,所述柔性多层复合材料包括:

a) 至少一层柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯,其被配置与所述燃料接触,其中所述柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯具有下列性质:

i. 约 1.0×10^6 至约 1.0×10^{10} 欧姆 / 平方的表面电阻率,根据 ASTM D-257 测量;

ii. 约 85 至约 95 的肖氏 A 硬度,根据 ASTM D-2240 测量;

iii. 暴露于汽油中一周后胶状残留物小于约 20 毫克每 100 毫升汽油,根据 ASTM D-381 测量;

b) 至少一层粘接到所述层 (a) 的高硬度蒸气阻挡热塑性聚氨酯,其中所述高硬度蒸气阻挡热塑性聚氨酯具有以下性质:

i. 至少约 80 的肖氏 D 硬度,根据 ASTM D-2240 测量;

ii. 软链段的含量低于约 5 重量%;

iii. 低于约 1 克 / 平方米 / 天的低的汽油蒸气透过速率,根据 ASTM D-814 测量;

c) 任选地,至少一层粘接到层 (b) 并配置为与所述结构支撑体的内表面至少部分接触的耐磨热塑性聚氨酯。

24. 如权利要求 23 所述的容器,其中所述柔性多层复合材料包括:

具有约 0.005 至约 3.0mm 厚度的层 (a),具有约 0.005 至约 0.3mm 厚度的层 (b),和以约 0.005 至约 3.0mm 厚度存在的任选层 (c)。

25. 如权利要求 24 所述的容器,其中层 (a) 的肖氏 A 硬度为约 85 至约 95,层 (b) 的肖氏 D 硬度为约 85,并且其中层 (c) 的肖氏 A 硬度为约 80 至约 98。

26. 如权利要求 25 所述的容器,其中层 (b) 为二异氰酸酯和短链脂族二元醇在基本上不存在生成软链段的羟基封端中间体下的反应产物。

27. 如权利要求 23 所述的容器,其中所述燃料袋由多个多层复合片材制成,其中各片材牢固地连接到相邻的片材。

28. 如权利要求 27 所述的容器,其中所述相邻片材通过热焊接、高频焊接、或通过粘接剂被牢固地连接。

29. 包括柔性多层复合材料的燃料储存袋,其中所述柔性多层复合材料包括:

a) 至少一层柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯层,其中所述柔软的静电耗散性热塑性聚氨酯具有下列性质:

i. 约 1.0×10^6 至约 1.0×10^{10} 欧姆 / 平方的表面电阻率,根据 ASTM D-257 测量;

ii. 约 85 至约 95 的肖氏 A 硬度,根据 ASTM D-2240 测量;

iii. 暴露于汽油中一周后胶状残留物小于约 20 毫克每 100 毫升汽油,根据 ASTM D-381 测量;以及

b) 至少一层粘接到所述层 (a) 的高硬度蒸气阻挡热塑性聚氨酯,其中所述高硬度蒸气阻挡热塑性聚氨酯具有以下性质:

i. 至少约 80 的肖氏 D 硬度,根据 ASTM D-2240 测量;

ii. 软链段的含量低于约 5 重量%;

iii. 低于约 1 克 / 平方米 / 天的低的汽油蒸气透过速率, 根据 ASTM D-814 测量 ; 以及
c) 至少一层粘结到层 (b) 的耐磨热塑性聚氨酯层, 并且其中所述耐磨热塑性聚氨酯包
含增强材料。

30. 如权利要求 29 所述的燃料储存袋, 其中在所述耐磨热塑性聚氨酯中的所述增强物
是机织织物。

31. 如权利要求 30 所述的燃料储存袋, 其中所述机织织物由选自聚酰胺和芳族聚酰胺
所组成的组的纤维制成。

32. 如权利要求 31 所述的燃料储存袋, 其中所述机织织物是正方形的机织织物。

多层复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多层复合材料。这种多层复合材料适合于储存或运输燃料,例如汽油或柴油燃料。这种多层复合材料由热塑性聚氨酯制成。

背景技术

[0002] 在储存或运输燃料以供以后使用的实践中,燃料会由于蒸发或溢出而损失。当燃料从其容器中漏出时,不仅是一种经济上的损失,也是一种环境问题。

[0003] 燃料通常在刚性储罐中储存和运输,比如金属或刚性复合材料储罐。金属储罐会腐蚀并泄漏液体燃料或燃料蒸气。复合材料储罐会破裂或分层并泄漏液体燃料或燃料蒸气。此外,刚性储罐在不使用时是不可塌陷和存储的。

[0004] 热塑性聚氨酯 (TPU) 已知是非常耐磨的且容易通过挤出或压延加工成片材或薄膜的形式。典型的 TPU 聚合物通常不适合用于存储大量的燃料,因为它们不能阻挡燃油蒸气的通过。此外,在燃料与热塑性聚合物接触运动时,热塑性聚合物会趋向于积累静电电荷。这种燃料的运动产生于在向储存设备中填充或清空燃料的时候。燃料周围的静电电荷是非常危险的,微小的静电放电可能会导致爆炸和火灾的发生。

[0005] 专利申请 W02010/017744A1 描述了一种膜,它可以被插入在普通刚性燃料储罐中。这种膜具有一层在内侧(靠近燃料)的防静电材料、一层气体阻隔层和一层耐磨损和撕裂的外层。

[0006] 需要这样一种燃料储存膜,其可耗散静电电荷,耐溶解于燃料中,耐燃料蒸气的通过,并且在不使用时容易存储。

[0007] 概述

[0008] 本发明的目的是提供一种柔性多层复合材料,其适合于储存和运输燃料。

[0009] 另一个目的是这种复合材料是耐静电积聚的。进一步的目的是,这种复合材料对燃料蒸气通过复合材料的穿透提供了阻挡。还有一个目的是,该复合材料容易组装并且能够进行热或超声波焊接,或通过粘合剂结合在一起。

[0010] 本发明的另一个目的是提供一种柔性的、可塌陷的燃料储存袋,其是可折叠的,以在不使用时便于储存和运输。

[0011] 这些以及其它的目的通过使用热塑性聚氨酯 (TPU) 作为复合材料中的各个层来完成。

[0012] 在一个实施方案中,该复合材料具有至少一个高硬度 TPU 的阻挡层,高硬度 TPU 的肖氏 D 级硬度至少为 80,优选至少 81,更优选至少 82,还更优选至少 83,还更优选至少 84,最优选约 85,根据 ASTM D-2240 测量。该阻挡层具有小于约 5 重量%的软链段含量,优选 0 重量%的软链段。该阻挡层还具有小于约 1 克/平方米/天,优选小于 0.5 克/平方米/天,更优选小于 0.1 克/平方米/天的低的汽油蒸气透过速率,根据 ASTM D-814 在 0.5mm 厚的膜上测量。在本实施方案中,复合材料还具有至少一层柔软的静电耗散性 TPU。静电耗散性 TPU 层根据 ASTM D-257 测量的表面电阻率小于 1.0×10^{12} 欧姆/平方,优选为约 1.0×10^6

至约 1.0×10^{10} 。静电耗散层还具有根据 ASTM D-2240 测量的从约 60A 至约 60D 的肖氏硬度，优选为约 85A 至约 95A。静电耗散层还耐当暴露于汽油时形成胶状残留物，其以根据 ASTM D-381 测量的暴露于汽油一周后胶状残留物小于约 20 毫克每 100 毫升汽油，优选小于 10 毫克每 100 毫升汽油，更优选小于约 5 毫克每 100 毫升汽油为证据。

[0013] 任选地，该复合材料除了上述的两层外还可以含有至少第三 TPU 层。任选的第三层是耐磨 TPU 层。任选的第三层可以含有增强物，如织物。

[0014] 在另一个实施方案中，TPU 层被熔体加工使得它们熔体粘合在一起。熔体加工可为共挤出或压延 TPU 层。

[0015] 在一个优选的实施方案中，静电耗散层被配置为内层，使得其在使用时与燃料接触。还优选地，所述内层包含离子添加剂，以提高其静电耗散性能。

[0016] 在一个实施方案中，复合材料被形成为膜或袋以用于插入刚性框架或容器中以容纳燃料。该膜可通过使用片材形式的复合材料，通过热焊接、超声波焊接或粘接多个复合片材在一起形成膜。

[0017] 在最优选的实施方案中，TPU 阻挡层具有大约 85 的肖氏 D 硬度，且基本上不含有软链段（多元醇），但是通过芳族二异氰酸酯和短链二醇扩链剂的反应制成。

[0018] 在另一个实施方案中，内层静电耗散层的厚度是约 0.005 ~ 3.0mm，优选为 0.01 ~ 1.5mm，更优选为 0.03 ~ 0.1mm，阻挡层的厚度是约 0.005 ~ 约 0.3mm，优选为 0.01 ~ 0.15mm，更优选为 0.02 ~ 0.1mm，耐磨的 TPU 外层的厚度是约 0.005 ~ 约 3.0mm，优选为 0.1 ~ 2.0mm，更优选为 0.3 ~ 0.5mm。对于其中外层中包含增强物的方案，厚度为约 0.5 ~ 3.0mm，优选为 0.8 ~ 2.0mm。

[0019] 发明详述

[0020] 本发明的多层复合材料由热塑性聚氨酯（缩写为 TPU）制成。TPU 聚合物通常是由三种成分反应制成，也被称为多元醇的羟基封端的中间体。羟基封端的中间体通常是聚醚，聚酯，聚（醚-酯），或聚碳酸酯。该反应中形成 TPU 聚合物的第二种成分是多异氰酸酯，通常是二异氰酸酯。第三种成分是短链二醇，通常被作为扩链剂。

[0021] 一种少为人知的 TPU 是非常刚性的 TPU，它是由多异氰酸酯和短链二醇扩链剂在没有多元醇或非常少量多元醇下反应制成。这种类型的 TPU 具有高含量的硬链段，通常为 100%。TPU 的硬链段含量基于多异氰酸酯加扩链剂的重量%。软链段以 TPU 中多元醇的重量%限定。

[0022] 本发明的多层复合材料具有静电耗散性 TPU 的内层。

[0023] 静电耗散层

[0024] 静电耗散层是通过使至少一种低分子量聚氧乙烯或聚（二亚烷基二醇酯）羟基封端的中间体，与多异氰酸酯以及短链乙二醇扩链剂反应而制得。

[0025] 低分子量聚氧乙烯可为聚醚低聚物，包括聚乙二醇（PEG）、聚丙二醇（PPG）的均聚物或共聚物或它们的组合。低分子量的聚氧乙烯羟基封端的中间体是聚醚多元醇，其得自具有总共 2 至 15 个碳原子的二醇、优选与包含具有 2 至 6 个碳原子的环氧烷烃（通常是环氧乙烷或环氧丙烷或它们的混合物）的醚反应的二醇或烷基二醇。例如，羟基官能化的聚醚可以通过先将丙二醇与环氧丙烷反应，随后与环氧乙烷反应而制备。由环氧乙烷产生的伯羟基基团比仲羟基基团更具反应活性，因而是优选的。有用的商业聚醚多元醇包括聚

乙二醇,其包含与乙二醇反应的环氧乙烷,聚丙二醇,其包含与丙二醇反应的环氧丙烷,聚(四亚甲基二醇),其包含与四氢呋喃(PTMEG)反应的水。聚乙二醇(PEG),聚丙二醇PPG,和环氧乙烷-环氧丙烷是优选的聚醚中间体。聚醚多元醇进一步包括环氧烷烃的聚酰胺加合物,并且可以包括,例如,乙二胺加合物,它包括乙二胺与环氧丙烷的反应产物,以及类似的聚酰胺型聚醚多元醇。本发明中也可以利用共聚醚。典型的共聚醚包括四氢呋喃和环氧乙烷或四氢呋喃和环氧丙烷的反应产物。这些都可以由BASF以Poly THF B、一种嵌段共聚物,以及Poly THFR、一种无规共聚物,而提供。各种聚醚中间体通过检测端基官能团的数均分子量而确定的数均分子量(Mn)通常为约500至约5000道尔顿,期望为约650至约3000,优选为约1,000至2,000。特别优选的聚醚羟基封端的中间体是Mn为约1,000道尔顿的聚乙二醇(PEG)。两种或更多种聚醚中间体的混合物可用于本发明的复合材料中的静电耗散层。

[0026] 用于本发明TPU的羟基封端的中间体应该是双官能的,其中链的每个末端上有羟基基团。三官能或更高官能的多元醇倾向于得到热固性聚氨酯,应该避免使用。当然,少量的,如占总TPU重量1.0重量%或更少的三官能团化或更高官能团化的多元醇可以使用,只要该量足够小而不会导致热固性聚氨酯。

[0027] 另一种类型的可以用来制造本发明复合材料的静电耗散层的羟基封端的中间体是聚(二亚烷基二醇酯)。聚(二亚烷基二醇酯)中间体由二羧酸与二亚烷基二醇反应获得。可单独使用或混合使用的合适的二羧酸通常具有4至15个碳原子,包括:丁二酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸,壬二酸,癸二酸,十二烷二酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,环己烷二羧酸等。也可以使用上述二羧酸的酐,如邻苯二甲酸酐,四氢化邻苯二甲酸酐等。己二酸是优选的酸。合适的聚亚烷基二醇包括聚乙二醇,聚丙二醇,聚乙二醇-聚丙二醇共聚物,以及它们的组合。合适的聚(二亚烷基二醇酯)多元醇中间体可以得自至少一种二亚烷基二醇和至少一种二羧酸、或其酯或其酸酐。多元醇中间体也可以是两种或更多种不同类型的多元醇的混合物。在一些实施方案中,该多元醇中间体包括聚酯多元醇和聚醚多元醇。优选的与二羧酸反应的二亚烷基二醇是二甘醇。己二酸与二甘醇的反应导致产生被称为聚(己二酸二亚乙基酯)二醇的聚(二亚烷基二醇酯)多元醇。

[0028] 聚(二亚烷基二醇酯)多元醇的数均分子量与以上对聚醚多元醇所述的类似。两种或更多种多元醇的共混物可用于制造用作复合材料的静电耗散层的TPU。

[0029] 用于制造静电耗散性TPU的第二个必要的反应物是多异氰酸酯。多异氰酸酯通常具有下列化学式: $R(NCO)_n$,其中n一般为2至4,其中2是高度优选的因为这种TPU为热塑性的。因此,官能度为3或4的多异氰酸酯的使用量非常少,例如,根据所有多异氰酸酯的重量计小于5%,优选小于2%(重量),因为它们会导致交联。优选的多异氰酸酯是二异氰酸酯。R可以是芳族、脂环族、脂肪族,或它们的混合物,一般总共含2至20个碳原子。合适的芳族二异氰酸酯的例子包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI),H₁₂MDI,间-苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI),四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI),亚苯基-1,4-二异氰酸酯(PPDI),1,5-萘二异氰酸酯(NDI),二苯基甲烷-3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸酯(TODI)。合适的脂族二异氰酸酯的例子包括异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),1,4-环己基二异氰酸酯(CHDI),六亚甲基二异氰酸酯(HDI),1,6-二异氰酸酯-2,2,4,4-四甲基己烷(TMDI),1,10-癸烷二异氰酸酯和反式-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)。高度优选的二

异氰酸酯为 MDI。

[0030] 用于制造静电耗散性 TPU 的第三个必要的反应物是扩链剂。合适的扩链剂是低级脂族或短链二醇,其具有 2 至约 10 个碳原子。其包括,例如,乙二醇,二甘醇,丙二醇,二丙二醇,三丙二醇,四亚乙基乙二醇,二羟甲基环己基的顺式-反式异构体,新戊二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,3-丁二醇和 1,5-戊二醇。芳族二醇也可以用作扩链剂,但不是优选的扩链剂。芳族扩链剂的实例包括苯二醇(HQEE)和二甲苯二醇。二甲苯二醇是 1,4-二(羟甲基)苯和 1,2-二(羟甲基)苯的混合物。苯二醇具体包括:对苯二酚,例如,双(β-羟乙基)醚,也被称为 1,4-二(2-羟基乙氧基)苯;间苯二酚,即双(β-羟乙基)醚也被称为 1,3-二(2-羟基乙基)苯;邻苯二酚,即双(β-羟乙基)醚,也被称为 1,2-二(2-羟基乙氧基)苯,以及它们的组合。用于制造静电耗散层的优选的扩链剂是 1,4-丁二醇。

[0031] 在静电耗散层中使用的 TPU 聚合物也可以含有离子添加剂以提高其静电耗散性能。合适的离子添加剂的实例包括含有金属的盐,离子液体,或它们的组合。含有金属的盐优选为碱金属盐,更优选为含有锂或钠的盐。合适的离子液体包括不含有金属的氮盐和叔胺化合物。任何不会迁移出 TPU 从而增加其导电性的盐或离子液体都可作为离子添加剂。优选使用的离子添加剂是锂盐。合适的锂盐的例子包括:LiClO₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiPF₆、LiAsF₆、LiI、LiBr、LiSCN、LiSO₃CF₃、LiNO₃、LiC(SO₂CF₃)₃、Li₂S、LiBO,以及 LiMR₄,其中 M 是铝或硼,R 是卤素、烷基或芳基。优选的盐是 LiSO₃CF₃,也就是通常所说的三氟甲磺酸锂。离子添加剂的用量约为 TPU 的 0.05 至约 5 重量%,优选为 0.1~2.5 重量%,更优选为 1.0~2.0 重量%。常规的依靠添加剂迁移到表面以达到抗静电性能的用于热塑性塑料的抗静电添加剂是不能接受的。这些类型的添加剂将从 TPU 中迁移出并进入燃料,不会有永久的抗静电性能。上面列出的优选离子添加剂是永久性的。

[0032] 上述三种必要成分(羟基封端的中间体,多异氰酸酯和扩链剂)优选在催化剂存在下进行反应。

[0033] 通常,可以使用任何常规的催化剂使二异氰酸酯与聚醚中间体或扩链剂进行反应,这在本技术领域和文献中是公知的。合适的催化剂的例子包括铋或锡的各种烷基醚或烷基硫醇醚,其中烷基部分具有 1 至 20 个碳原子,具体实例包括辛酸铋,月桂酸铋等。优选的催化剂包括各种锡的催化剂,例如辛酸亚锡,辛酸二丁基锡,二月桂酸二丁基锡等。

[0034] 这样的催化剂的量通常是小的,例如占形成聚氨酯的单体的总重量的约 20 至约 200 份/每百万份。

[0035] 用于静电耗散层的 TPU 聚合物可通过任何本领域和文献中已知的常规的聚合方法制备。

[0036] 该 TPU 聚合物优选通过“一步”法生产,其中,所有的成分,包括反应物被同时或大致同时加入加热的挤出机中,并反应形成 TPU 聚合物。利用氨基甲酸酯催化剂的反应温度一般是从约 175℃至约 245℃,优选为约 180℃到约 220℃。二异氰酸酯与羟基封端的中间体和二醇扩链剂的总当量的当量比通常是约 0.95 至约 1.05,优选为约 0.97 至约 1.03,优选为约 0.98 至约 1.01。

[0037] TPU 静电耗散层的肖氏硬度为大约 60A 至大约 60D,优选为大约 80A 至 98A,更优选为约 88A 至约 95A。TPU 的重均分子量(Mw)是约 50,000 至约 300,000 道尔顿,优选为约 70,000 至约 200,000,更优选为约 90000 至约 150000。

[0038] 用于静电耗散层的 TPU 聚合物也可以利用预聚物法来制备。在预聚物法中,羟基封端的中间体首先与过量当量的一种或多种多异氰酸酯反应以形成具有游离的或未反应的多异氰酸酯的预聚物。随后,添加扩链剂与预聚物反应以形成 TPU。通常情况下,预聚物法可以在任何常规的设备中进行,优选使用挤出机。因此,羟基封端的中间体与过量的二异氰酸酯在挤出机的第一部分进行反应以形成预聚物,将扩链剂加入挤出机的下游部分并与预聚物反应以形成 TPU。

[0039] 对 TPU 有用的添加剂可以适当的量使用,典型地小于 5.0 重量%的 TPU 聚合物重量。合适的添加剂包括遮光剂,着色剂,矿物填料,抗氧化剂,稳定剂,润滑剂,紫外线吸收剂,加工助剂以及其它根据需要的添加剂。

[0040] 用于静电耗散层的 TPU 根据 ASTM D-257 测定具有小于约 1.0×10^{12} 欧姆/平方的表面电阻率,优选为约 1.0×10^6 至约 1.0×10^{10} 欧姆/平方。

[0041] 用于内层的静电耗散性 TPU 必须具有另一个重要特性是耐燃料,如汽油。这是由根据 ASTM D-381 的胶状残留物确定的。胶状残留物的检测通过如下方法进行:使被测试的 TPU 样品在除湿机中在 80°C 下预干燥 3 小时,然后将干燥后的样品注塑成 2mm 厚的块板,然后把模制块放入空调中在 23°C 和 50% 的相对湿度下保持 24 小时,然后切成 20mm 长、3mm 宽和 2mm 厚的小片。

[0042] 通过混合 30 重量% 甲苯和 70 重量% 异辛烷准备燃料 B。将一个空的玻璃杯称重。将 TPU 切片加入杯中并将 250 毫升的燃料添加到杯中。杯中的内容物(燃料+TPU)在 38°C 的条件保持 7 天。将未溶解的 TPU 片从杯中除去,并使杯内的燃料蒸发,然后称重杯和杯中的胶状残留物。从含有胶状残留物的杯的重量中减去所述空杯的第一重量,以确定胶状残留物的重量。胶状残留物含量计算为 mg/100ml 燃料。

[0043] 静电耗散性 TPU 应该具有小于约 20mg/100ml 汽油的胶质含量,优选小于约 10mg/100ml 汽油,更优选小于约 5mg/100ml 汽油。

[0044] 静电耗散层的厚度约为 0.005 至 3.0mm,优选为 0.01 至 1.5mm,更优选为 0.03 至 0.1mm。

[0045] 阻挡层

[0046] 至少一个耐燃料蒸气透过的阻挡层(第二层)用于复合材料中。如果使用耐磨的 TPU 第三层,则阻挡层被放置在静电耗散层和耐磨层之间。阻挡层的厚度为约 0.005 至约 0.3mm,优选为 0.01 至 0.15mm,更优选为 0.02 到 0.1mm。如果阻挡层太厚,复合材料将是非柔性的。

[0047] 阻挡层是高硬度 TPU,根据 ASTM D-2240 测量肖氏 D 硬度为约 80、81、82、83 或更大,优选为约 83.5,更优选为约 85。作为优选的高硬度 TPU 材料以下将更完整地描述阻挡层。

[0048] 高硬度 TPU 聚合物是通过使多异氰酸酯与短链二醇(即,扩链剂),和任选低于约 5、4、3、2 或 1 重量%的多元醇(羟基封端的中间体)反应而获得的。优选地,高硬度 TPU 阻挡层基本上不含任何多元醇。因此,阻挡层 TPU 具有至少 95%、96%、97%、98% 或 99% 重量的硬链段,优选为 100% 的硬链段。

[0049] 用于制备高硬度 TPU 聚合物阻挡层的合适的扩链剂,优选是低级脂族或具有 2 至约 12 个碳原子的短链二醇,包括,例如,乙二醇,二甘醇,丙二醇,二丙二醇,1,4-丁二醇,

1,6-己二醇,1,3-丁二醇,1,5-戊二醇,新戊二醇等,以及它们的混合物。优选的扩链剂是1,4-丁二醇和1,6-己二醇。其他的二醇,如芳族二醇,可以使用,但不是优选的。

[0050] 用于刚性的非常硬的 TPU 聚合物阻挡层的合适的多异氰酸酯包括芳族二异氰酸酯,如 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI),间二甲苯二异氰酸酯(XDI),苯基-1,4-二异氰酸酯,萘基-1,5-二异氰酸酯,甲苯二异氰酸酯(TDI),以及脂肪族二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),1,4-环己基二异氰酸酯(CHDI),癸烷-1,10-二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯等,两种或更多种的多异氰酸酯的混合物也可使用。最优选的多异氰酸酯是 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯),即 MDI。

[0051] 优选地,用作阻挡层的高硬度 TPU 聚合物是由上述的多异氰酸酯与扩链剂在没有任何多元醇的存在下反应获得的。如果使用多元醇,它们应该以小于总 TPU 重量 5 重量%的很小的量被使用。如果被使用,该多元醇,也称为羟基封端的中间体,应该如上所述以非常小的量使用,以提高加工性和冲击强度。可以使用的多元醇是任何在 TPU 聚合物制造中常用的多元醇。这包括羟基封端聚酯,羟基封端聚醚,羟基封端的聚(酯-醚),和羟基封端的聚碳酸酯。

[0052] 多异氰酸酯,优选二异氰酸酯的使用水平,为二异氰酸酯的当量重量相对于含羟基组分(例如,羟基封端的中间体,如果使用的话,以及增链剂二醇)的当量重量。多异氰酸酯与含羟基组分的当量比率为约 0.95 至约 1.10,优选为约 0.96 至约 1.02,更优选为约 0.97 至约 1.005。

[0053] 用于制备高硬度 TPU 聚合物的反应物优选通过如上所述用于静电耗散层的“一步法”聚合方法一起反应。可在 TPU 中添加本领域中公知的各种添加剂,如稳定剂和加工助剂。

[0054] 合适的用于阻挡层的高硬度 TPU 聚合物包括市售的 **ISOPLAST[®]** 和 HS85,两者都来自于美国俄亥俄州克利夫兰的 Lubrizol Advanced Materials, Inc.。

[0055] 该阻挡层,根据 ASTM D-814 测得在 0.5mm 厚的膜上具有小于约 1 克/平方米/天,优选小于 0.5,更优选小于 0.1 的低汽油蒸气透过速率。

[0056] 任选的耐磨层

[0057] 本发明的复合材料可至少含有耐磨 TPU 聚合物第三层。耐磨层使用的 TPU 聚合物可以是任何类型的耐磨的 TPU 聚合物。这些包括常用聚醚,聚酯,聚(酯-醚),聚碳酸酯 TPU。耐磨 TPU 层通过使多元醇、二异氰酸酯和扩链剂共同反应制得。优选地,所述耐磨 TPU 是由聚四氢呋喃多元醇、1-4 丁二醇扩链剂和 MDI 反应获得的聚醚 TPU。优选的耐磨 TPU 的肖氏 A 硬度为约 80 至约 98,更优选为约 85 至约 95,根据 ASTM D-2240 测量。本领域中已知的各种添加剂可以添加到 TPU 聚合物中,如稳定剂和加工助剂。

[0058] 耐磨 TPU 层的厚度为约 0.005 至约 3.0mm,优选为 0.1 至 2.0mm,更优选为 0.3 至 0.5mm。除耐磨损性以外,使用任选的耐磨 TPU 第三层还具有几个优点。

[0059] 通过更容易地将多张复合材料片热焊接或射频焊接在一起,耐磨 TPU 层有助于装配大型燃料包。因此,优选使用任选的第三层。

[0060] 任选的耐磨 TPU 层可以含有增强材料。合适的增强材料包括任何类型的织物。该织物可以含有合成纤维,如聚酰胺(尼龙),聚酯,人造丝,芳族聚酰胺(芳纶),或它们的混合物。此外,该织物可以含有天然纤维,如棉。碳纤维和玻璃纤维也可使用在增强织物中。

优选的在增强织物中使用的纤维是聚酰胺和芳族聚酰胺纤维。织物可以是机织织物或无纺布，机织织物是优选的，因为在给定的厚度下它比无纺布更强。特别优选的织物是从聚酰胺或芳族聚酰胺制成的正方形无纺布。在耐磨层中使用增强织物时，耐磨 TPU 层的厚度为约 0.5 至约 3.0mm，优选为 0.8 至 2.0mm。

[0061] 制造复合材料的方法

[0062] 优选的制造本发明复合材料的方法为熔体法，如共挤出或压延。通过使用熔体法，这些层熔体粘合在一起，形成宽的复合材料片材。复合材料的片材通常为约 3 至约 9 米宽。根据特定应用的需要，片材可以更窄或更宽。

[0063] 共挤出法为生产本发明的复合材料的优选方法。

[0064] 在复合材料层中使用的 TPU 聚合物通常以颗粒形式提供。该粒料被加入共挤出机，被熔融并强制通过共挤出模形成多层片材。各层通过熔融过程熔体粘结在一起。为了简洁起见，共挤出或压延工艺的具体情况将不会在本说明书中加以讨论，因为它们在热塑性聚合物领域中是众所周知的。

[0065] 复合材料片通常具有约 0.03 至约 6.3mm、优选厚度为约 0.04 至约 4.0mm 的总厚度（所有的层）。

[0066] 为了由复合片材形成燃料收容袋，可以将存储燃料所需的内部开口圆周的周围形成柔性片。片材的端部可被对接拼接或重叠，并通过高频焊接、热焊接、或用粘接剂牢固地连接在一起。相邻第一片材可以添加额外的片材，并重叠或对接接合到第一片材，并通过高频焊接、热焊接或粘接剂牢固地连接。可以以同样的方式添加额外的片材，来形成所需的燃料容器的大小。如果片材重叠，重叠宽度通常是约 1 至 10 厘米。如果使用粘接剂来连接相邻的片材，可以通过在重叠区域施加溶剂来形成粘接剂。溶剂会溶解 TPU 的表面，并形成粘接剂。袋一般被放置在刚性的结构支撑体、例如金属或硬质复合材料里。袋具有用于向袋中填充和取出燃料的入口和出口。此外，可连接接地线以消除任何电荷。随着燃料从袋中取出，袋可以塌陷到剩余的燃料，从而降低了蒸气空间。

[0067] 当制造在耐磨 TPU 第三层（外层）中具有增强织物的复合材料片的时候，耐磨 TPU 可以通过挤出或压延熔体涂覆在织物的两面上。然后在它们从共挤模具中出来的时候，涂覆的织物可以与其他两层 TPU（静电耗散层和阻挡层）结合。通过在它们热的时候组合所有三个层，它们将熔体粘结在一起以形成复合材料片。当在耐磨 TPU 层中使用增强织物时，耐磨层的厚度为约 0.5 至约 3.0mm，优选 0.8 到 2.0mm。在不具有任意的第三层耐磨 TPU 的实施方案中增强材料也可以被添加到阻挡层上。

[0068] 在由其中耐磨 TPU 外层包含增强织物的复合材料片形成燃料容纳袋时，采用与上述处理不包含增强物的复合材料片的方法相同的方法。

[0069] 这些容纳袋，包含或不包含增强物，是可塌陷的以使它们易于在不使用时运输和储存。

[0070] 具有增强织物的容纳袋可在内部不放置刚性的结构支撑体的情况下使用。具有增强织物的容纳袋可用于如采矿作业，军事行动或建设项目，其中对燃料有临时需要或者是在无燃料供应基础设施的偏远地区。无增强物的容纳袋被设计在更固定位置与刚性结构支撑体一起使用，如一般的燃料分配服务站。

[0071] 容纳袋可用于容纳或运输燃料，如汽油、乙醇汽油（汽油与高达 85 重量%的乙醇

混合)、柴油和燃料油。

[0072] 下面的实施例将更完整地解释本发明。

[0073] 实施例 1

[0074] 本实施例用于展示 TPU 静电耗散层和其性质。

[0075] 静电耗散性 TPU 聚合物通过下列反应物反应制得：

[0076] 41.0 重量%的 MDI；

[0077] 10.5 重量%的 1,4-丁二醇；

[0078] 47.41 重量%的聚乙二醇 E-1000, 一种数均分子量 $1000M_n$ 的聚乙二醇多元醇；

[0079] 0.58 重量%的稳定剂；

[0080] 0.51 重量%的加工助剂；

[0081] 1.50 重量%的锂盐, 基于无盐的 TPU 总重量计。

[0082] 反应在双螺杆反应挤出机中发生, 将所有成分供给到挤出机中, 并在造粒生产线的尾端以颗粒形式收集聚合物。该 TPU 具有 1×10^8 欧姆/平方的表面电阻率, 根据 ASTM D-257 测定。该 TPU 的肖氏 A 硬度为 90, 根据 ASTM D-2240 测定。该 TPU 的燃料 B (30% 甲苯, 70% 异辛烷) 的胶状残余物为 1.82mg/100ml, 根据上述的胶状残余物试验测得。该 TPU 聚合物具有超过 30 兆帕的拉伸强度, 在 97 号汽油中浸泡 6 周后具有 80% 以上的拉伸保持。

[0083] 本实施例用于展示 TPU 阻挡层和其性质。

[0084] 阻挡层 TPU 通过下列反应物反应获得：

[0085] 66.9 重量%的 MDI；

[0086] 31.6 重量%的 1,6-己二醇；

[0087] 0.75 重量%的稳定剂；

[0088] 0.75 重量%的抗氧化剂。

[0089] 反应在挤出机中进行, 并以颗粒形式收集 TPU 产物。TPU 的肖氏 D 硬度为 85。

[0090] 该 TPU 被制成厚度为 0.16mm 的片材, 按照 ASTM D-814 进行汽油蒸气透过速率测试, 汽油蒸气透过速率为 $0.33\text{g}/\text{M}^2/\text{天}$ 。

[0091] 实施例 3

[0092] 此实施例用于展示实施例 2 的高硬度 TPU 在较低厚度的 TPU 片材下对汽油蒸气透过的耐受性。

[0093] 通过扁平模头薄膜挤出, 将实施例 2 的 TPU 聚合物形成为 0.05mm 的薄膜。通过热封用 0.05mm 的薄膜制成四个小型燃料袋。将 4 个燃料袋填充 93 号汽油。该小型燃料袋具有 0.011635M^2 的对汽油的平均暴露面积。然后将该汽油填充袋放置在调理室 2 小时, 然后称重以确定原始重量 (袋加汽油)。然后将该汽油填充袋保持在 23°C 和 50% 相对湿度下的调理室中 116 小时。在 116 小时的测试之后, 将该汽油填充袋称重以测定汽油通过蒸气传输的损失量。计算汽油蒸气透过速率, 4 个袋的平均值为 $0.073\text{g}/\text{M}^2/\text{天}$ 。结果表明, 即使是 0.05mm 厚的 TPU 阻挡层也产生远小于 $1\text{g}/\text{M}^2/\text{天}$ 的蒸气透过速率。

[0094] 实施例 4

[0095] 此实施例展示了将 3 层复合材料片材制成燃料袋, 以及其耐汽油、乙醇汽油 (10% 乙醇, 90% 的汽油) 和水的蒸气透过速率。

[0096] 本复合材料片通过共挤出制成, 并有 3 层, 如下所示：

[0097] 内层 - 厚度为 0.1mm 的实施例 1 所示静电耗散性 TPU ;

[0098] 阻挡层 (中间层) - 厚度为 0.05mm 的实施例 2 所示阻挡 TPU ;

[0099] 外层 - 由 PTMEG 聚醚多元醇、MDI 和 1,4-丁二醇制成的耐磨 TPU,肖氏 A 硬度为 88 ;该外层的厚度为 0.1mm。

[0100] 这些粒料形式的 TPU 都分别干燥至水分含量少于 200 份 (重量) 水每百万份 (重量) 的 TPU。三种 TPU 被加入共挤出过程中并形成 3 层复合材料。熔体这些层通过共挤出过程熔体粘结在一起。

[0101] 该复合材料片通过热密封形成为 3 个燃料袋。一个袋里填充 93 号汽油,第二袋里填充乙醇汽油 (10%乙醇,90%的 93 号汽油),第三个袋里填充水。

[0102] 与实施例 3 中一样进行试验,连续 5 天每一天后计算蒸气透过速率。

[0103] 5 天之后,结果显示,填充 93 号汽油的袋具有 0.06g/M²/天的蒸气透过速率,填充乙醇汽油的袋具有 2.87g/M²/天的蒸气透过速率。填充水的袋具有 7.69g/M²/天的蒸气透过速率。

[0104] 这表明,水蒸气比汽油蒸气或乙醇汽油蒸气透过快。认为这是因为 TPU 是亲水性的,而且往往更容易地透过水蒸气。乙醇汽油蒸气的透过快于汽油蒸气。认为这是由于乙醇汽油中的乙醇具有强烈的吸收任何存在的水的倾向。因此,乙醇倾向于通过 TPU 复合材料更快地蒸发。

[0105] 实施例 5

[0106] 本实施例用于展示肖氏 D 硬度对阻挡层 TPU 的关键性。评价肖氏 D 硬度为 45、70 和 85 的三种不同的 TPU 聚合物被。

[0107] 通过使每种 TPU 形成 3 个袋进行试验。第一批 3 个袋通过首先由 45 肖氏 D 的 TPU 挤出厚度为 0.102mm 的薄膜而制造。这些袋通过将 TPU 热粘合成袋而形成。这些袋里填充汽油。袋的内部暴露面积为 0.008662 ~ 0.01122M²。暴露 0.5 小时后,称重袋以确定通过湿气传递引起的燃料的损失,并计算 3 个袋的平均水蒸气透过速率。用 70 肖氏 D 的 TPU 和 85 肖氏 D 的 TPU 重复相同的实验。结果作为每个 TPU 硬度的三个试验的平均值如下所示。

[0108] 表 1

[0109] 膜厚 (mm) 肖氏 D 硬度蒸气透过速率 (g/M²/天)

[0110] 0.102 45 24.8

[0111] 0.100 70 9.3

[0112] 0.050 85 0.073

[0113] 表 1 所示结果的曲线图,其中燃料蒸气透过速率 (g/M²/天) 是 Y 轴,肖氏 D 硬度为 X 轴,展示出了与 R²=1.0000 相关的直线。该图显示出,如果阻挡层是唯一的障碍物,如果希望不大于 1g/M²/天的蒸气透过速率,则 TPU 应该为至少 83.5 肖氏 D 硬度。当然,在多层复合材料中,其他的 2 个层 (静电耗散层和耐磨层对于阻隔性能的贡献是少量的,因为它们的肖氏硬度都比阻挡层低得多)。

[0114] 在前面的描述中,为简洁、清楚和理解而使用某些术语。但是,没有由此暗示不必要的限制,因为这些术语用于描述目的,而没被规定为广义地解释。此外,本发明通过实施例的方式进行描述,但并不限于所展示和描述的细节。

[0115] 已经描述了本发明的特点、发现和原则,其由何种方式制造,其优点和达到的有益

效果,这种新的和有用的发明在所附的权利要求书中被提出。