

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 18/08
C08G 18/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98812082.8

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1135246C

[22] 申请日 1998.12.1 [21] 申请号 98812082.8
[30] 优先权
[32] 1997.12.13 [33] DE [31] 19755545.4
[86] 国际申请 PCT/EP98/07753 1998.12.1
[87] 国际公布 WO99/31158 德 1999.6.24
[85] 进入国家阶段日期 2000.6.12
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 W·考夫霍德 F·米勒
W·布罗伊尔 U·里森菲尔德
H·海丁斯菲尔德
审查员 李 娟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 温宏艳

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 制备热塑性聚氨酯弹性体的方法
[57] 摘要

本发明涉及连续制备具有改进的均匀性和熔融性能的热塑性聚氨酯弹性体的方法，其中在反应器中在最多 5 秒的时间内将一种或几种多异氰酸酯(A)和含有 Zerewitinoff 活性氢原子的混合物(B)以及(相对 TPU 总量)0-20wt. %的其它助剂及添加剂(C)均匀地混合，其中混合物(B)由 B1) 和 B2) 组成，B1) 是 1-85 当量%(相对(A)中异氰酸酯基团)的一种或几种化合物，平均含有至少 1.8 个 Zerewitinoff 活性氢原子并且平均分子量^M为 450-10000；B2) 是 15-99 当量%(相对(A)中异氰酸酯基团)的一种或几种增链剂，平均含有至少 1.8 个 Zerewitinoff 活性氢原子并且分子量为 60-400，其中在进入反应器之前组分(A)和(B)之间的温度差<20℃。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 连续制备热塑性聚氨酯弹性体的方法，其中在反应器中在最多 5 秒的时间内将一种或多种多异氰酸酯 (A) 和含有泽列维季诺夫活性氢原子的混合物 (B) 和相对 TPU 总量 0 - 20 wt. % 的其它助剂和添加剂 (C) 均匀地预混合，其中混合物 (B) 包括

B1) 相对 (A) 中异氰酸酯基团 1 - 85 当量 % 的一种或多种化合物，平均含有至少 1.8 个泽列维季诺夫活性氢原子并且平均分子量 $\bar{M}_n$ 为 450 - 10000，

- 10 B2) 相对 (A) 中异氰酸酯基团，15 - 99 当量 % 的一种或多种增链剂，平均含有至少 1.8 个泽列维季诺夫活性氢原子并且分子量为 60 - 400，

其中在进入反应器之前组分 (A) 和 (B) 之间的温度差 $< 20^\circ\text{C}$ 。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在进入反应器之前组分 (A) 和 (B) 的温度为 $60 - 220^\circ\text{C}$ 。

- 15 3. 根据权利要求 1 的方法，其中反应器为静态混合器。

4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于静态混合器的长径比为 8:1 - 16:1。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中反应器为双轴挤出机。

- 20 6. 根据权利要求 1 的方法，其中所得混合物在挤出机或管状反应器中进行反应以得到热塑性聚氨酯弹性体。

7. 由权利要求 1 的方法制备的热塑性聚氨酯弹性体。

8. 由权利要求 1 的方法制备的热塑性聚氨酯弹性体在制备薄膜、层压板、压延产品、热熔粘合剂和粉料搪塑共挤塑产品方面的应用。

制备热塑性聚氨酯弹性体的方法

本发明涉及制备热塑性聚氨酯弹性体的方法、由其得到的产品及其应用。

热塑性聚氨酯(TPU)由于其具有良好的弹性且易于加工而被广泛使用。通过适当选择组成成分可得到范围广阔的机械性能。关于TPUs、其性能及应用的综述见例如 Kunststoffe 68 (1978) 819, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 35 (1982) 569; G.Becker, D. Braun: Kunststoff-Handbuch, vol. 7 “聚氨酯” Munich, Vienna, Carl Hanser Verlag 1983。关于制备方法的综述见 Plastikverarbeiter 40 (1989)。

TPUs一般是由线性多元醇如聚酯多元醇或聚醚多元醇、有机二异氰酸酯和短链(一般是双官能团的)醇(增链剂)构成的。它们可分批或连续制备。

连续挤塑法已问世有日。在该方法中将起始原料计量加入到螺杆反应器,在其中缩聚并随后转化成均匀的颗粒形式(US-A 3 642 964, DE-C 23 02 564, DE-C 25 49 371, DE-A 32 30 009, EP-A 31 142)。

挤塑法相对而言简单,但其缺点是起始原料只在反应器中且只在广泛发生聚加成的条件下被混合,这意谓着可能产生不均一性并因此发生不希望且不可控的次级反应。

EP-A 554 718和EP-A 554 719提出了通过将起始原料加入到喷嘴中并在进入挤出机之前进行混合的改进的挤塑法。因为虽然聚加成反应只发生在挤出机中,但由该方法得到的产物也具有不均匀性,这在挤塑产品如薄膜中表现得尤为明显。

在现有技术中首先将起始原料在混合区于不发生聚加成反应的温度进行混合并随后在具有所要求温度的反应区彼此反应的制备方法也是已知的。混合区和反应区优选被设计为静态混合机(DE-A 28 23 762, EP-A 747 409, EP-A 747 408)。

现在已经发现当在混合过程进行前用于制备聚氨酯的起始原料间的温度差别尽可能小时可以得到具有改进的均一性和改进的熔融特性的TPUs。

因此本发明提供了连续制备热塑性聚氨酯弹性体的方法，其中在反应器中在最多 5 秒的时间内将一种或多种有机异氰酸酯(A)和含有 Zerewitinoff 活性氢原子的混合物(B)和相对 TPU 总量 0-20 wt. % 的其它助剂和添加剂(C)均匀地预混合，其中混合物(B)包括

5 B1) 相对(A)中异氰酸酯基团 1-85 当量%的一种或多种化合物，其平均含有至少 1.8 个 Zerewitinoff 活性氢原子并且平均分子量 $\bar{M}_n$ 为 450-10000，

B2) (相对(A)中异氰酸酯基团) 15-99 当量%的一种或多种增链剂，其平均含有至少 1.8 个 Zerewitinoff 活性氢原子并且分子量
10 为 60-400，

其中在进入反应器之前组分(A)和(B)之间的温度差 $<20^{\circ}\text{C}$ 。

可使用的有机异氰酸酯(A)包括脂族、环脂族、芳脂族、芳族和杂环多异氰酸酯或这些多异氰酸酯的任意混合物(见 HOUBEN-WEYL 的“有机化学方法” vol. E20, “Makromolekulare Stoffe”, Georg
15 Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, 1587-1593 页或 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 75-136 页)。

下面是可分别例举的化合物：脂族二异氰酸酯如亚乙基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二烷基二异氰酸酯，环脂族二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-
20 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-环己烷二异氰酸酯及相应的异构体混合物、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、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及相应的异构体混合物，以及芳族二异氰酸酯如 2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯和 2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯
25 的混合物、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物、氨基甲酸酯改性的液态 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二苯基乙烷-(1,2)和 1,5-亚萘基二异氰酸酯。1,6-六亚甲基
30 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'-二苯基甲烷二异氰酸酯含量大于 96 wt. % 的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体混合物是优选使用的，特别优选使用

4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 1, 5-亚萘基二异氰酸酯。所提到的二异氰酸酯可分别使用或作为彼此的混合物使用。它们也可与最多 15 mol. % (由总二异氰酸酯含量计算) 的多异氰酸酯共同使用, 但是多异氰酸酯的最大加入量应足以能够产生仍可热塑性加工的产品。多异
5 异氰酸酯的实例为三苯基甲烷-4, 4', 4''-三异氰酸酯和多苯基-多亚甲基-多异氰酸酯。

用于本发明方法的 Zerewitinoff 活性化合物 (B1) 为含有平均至少 1.8-3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子且平均分子量 $\bar{M}_n$ 为 450-10000 者。

10 除了含有氨基、硫醇或羧基基团的化合物外, 此处所包括的化合物还为含有 2-3 个, 优选 2 个羟基的化合物, 特别是平均分子量 $\bar{M}_n$ 为 450-6000 者, 尤其特别是平均分子量 $\bar{M}_n$ 为 600-4500 者, 例如含有羟基的聚酯、聚醚、聚碳酸酯和聚酯酰胺。

适宜的聚醚二醇可通过使一种或多种烯基中含有 2-4 个碳原子的氧化烯烃与含有两个键合的活性氢原子的启动分子反应而制备。下
15 面提到的化合物可作为氧化烯烃: 例如环氧乙烷、1, 2-环氧丙烷、表氯醇及 1, 2-环氧丁烷和 2, 3-环氧丁烷。优选使用环氧乙烷、环氧丙烷及 1, 2-环氧丙烷和环氧乙烷的混合物。氧化烯烃可分别使用、彼此交替使用或作为混合物使用。下列例举的化合物可作为启动分子:
20 水、氨基醇如 N-烷基二乙醇胺, 例如 N-甲基二乙醇胺及二醇如乙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇和 1, 6-己二醇。或者也可使用启动分子的混合物。适宜的聚醚醇还为含羟基的四氢呋喃的聚合产物。三官能团聚醚可以以相对双官能团聚醚 0-30 wt. % 的比例使用, 但其用量最多为所产生的产品仍是可热塑加工的量。基本上为线性的聚醚二
25 醇优选平均分子量 $\bar{M}_n$ 为 450-6000。它们可分别使用或以彼此的混合物形式使用。

适宜的聚酯二醇例如可由含有 2-12 个碳原子, 优选 4-6 个碳原子的二元羧酸和多羟基醇制备。例如下列化合物适于作为二元羧酸: 脂族二元羧酸如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸和癸
30 二酸, 或芳族二元羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二元羧酸可分别使用或作为混合物例如以琥珀酸、戊二酸和己二酸的混合物形式使用。为了制备聚酯二醇, 可任选有利地使用相应的二元羧

酸衍生物如醇基团中含有 1-4 个碳原子的羧酸二酯、羧酸酐或羧酸酰氯来代替二元羧酸。多羟基醇的实例为含有 2-10, 优选 2-6 个碳原子的二醇, 例如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2,2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇或一缩二丙二醇。根据所要求的性能, 多羟基醇可分别使用或以彼此混合物的形式使用。同样适宜的是含有上述二醇、特别是含 4-6 个碳原子醇如 1,4-丁二醇或 1,6-己二醇的碳酸酯; ω -羟基羧酸如 ω -羟基辛酸的缩合产物或者内酯如任选取代的 ω -己内酯的聚合产物。下面为优选用作聚酯二醇的化合物: 乙二醇聚己二酸酯、1,4-丁二醇-聚己二酸酯、乙二醇-1,4-丁二醇-聚己二酸酯、1,6-己二醇-新戊基二醇-聚己二酸酯、1,6-己二醇-1,4-丁二醇-聚己二酸酯和聚己内酯。聚酯二醇的平均分子量 $\bar{M}_n$ 优选为 450-6000 并且可分别使用或以彼此混合物的形式使用。

Zerewitinoff 活性化合物 (B2) 即是所谓的增链剂并且含有平均 1.8-3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子, 分子量为 60-400。应理解为这些化合物除包括带有氨基、硫醇或羧基基团的化合物外还包括带有二至三个, 优选两个羟基基团的化合物。

含有 2-14 个碳原子的二醇优选用作增链剂, 例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇和一缩二丙二醇。但同样适宜的是对苯二甲酸与含有 2-4 个碳原子的二醇的二酯, 例如对苯二甲酸-二-乙二醇或对苯二甲酸-二-1,4-丁二醇; 氢醌的羟基亚烷基醚, 例如 1,4-二-(β -羟基乙基)-氢醌; 乙氧基化的二酚, 例如 1,4-二-(β -羟基乙基)-双酚 A; (环) 脂族二胺如异佛尔酮二胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、N-甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二甲基乙二胺和芳胺如 2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺或 3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺或者一级单、二、三或四烷基取代的 4,4'-二氨基二苯基甲烷。特别优选乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二-(β -羟基乙基)-氢醌或 1,4-二-(β -羟基乙基)-双酚 A 用作增链剂。也可使用上述增链剂的混合物。此外也可使用少量的三醇。

相对异氰酸酯为单官能团的化合物可以以最多 2 wt. % (相对 TPU) 的量使用, 它被称作链终止剂。适宜的化合物为例如单胺如丁

基和二丁基胺、辛基胺、硬脂基胺、N-甲基硬脂基胺、吡咯烷、哌啶或环己基胺；单醇如丁醇、2-乙基己醇、辛醇、十二醇、十八醇、各种戊基醇、环己醇和乙二醇单甲醚。

如果要制备可热塑加工的聚氨酯弹性体则必须挑选与异氰酸酯反应的物质以使其平均官能度不超过 2。如果使用更高官能度的化合物，则必须通过单官能团化合物来降低整体官能度。

优选选择 (B) 中化合物 (B1) 和 (B2) 的相对量以使 (A) 中异氰酸酯化合物的和与 (B) 中 Zerewitinoff 活性氢原子的和之比为 0.9:1 - 1.2:1，优选 0.95:1 - 1.1:1。

10 本发明的热塑性聚氨酯弹性体可包括最多 20 wt. % (相对 TPU 总量) 的常规助剂和添加剂作为助剂和添加剂 (C)。典型的助剂和添加剂为催化剂、颜料、着色剂、阻燃剂、防止老化和气候影响的稳定剂、增塑剂、润滑剂和脱模剂、抵御真菌和细菌的物质和填料及其混合物。

15 根据本发明适宜的催化剂为现有技术中已知的常规叔胺如三乙胺、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、二氮杂双环[2.2.2]辛烷等，特别是还有有机金属化合物如钛酸盐、铁化合物或锡化合物如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡或脂肪酸的锡二烷基盐如二丁基二乙酸锡或二丁基二月桂酸锡等。20 优选的催化剂为有机金属化合物，特别是钛酸盐、铁和锡化合物。根据本发明在 TPUs 中催化剂总量一般占 TPU 总量的约 0 - 5 wt. %，优选 0 - 2 wt. %。

其它添加剂的实例为润滑剂，如脂肪酸酯、脂肪酸金属皂、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯酰胺和硅化合物，抗结块剂，抑制剂，防止水解、25 光、热和褪色的稳定剂，阻燃剂，着色剂，颜料，无机和/或有机填料及增强剂。增强剂特别为纤维增强剂如根据现有技术制备且还可在其上涂胶的无机纤维。关于所提到的助剂和添加剂的更详细资料可由专业文献获得，例如 J. H. Saunders 和 K. C. Frisch 的专著“高级聚合物” XVI 卷，聚氨酯，第 1 和 2 部分，Verlag Interscience Publishers 1962 和 1964; R. Gächter 和 H. Müller 的“Taschenbuch 30 für Kunststoff--添加剂” (Hanser Verlag Munich 1990) 或 DE-A 29 01 774。

将组分(A)和(B)在反应器中于最多5秒内混合均匀。彻底混合优选只有少量回混发生。在本发明的上下文中均匀的彻底混合意味着在混合物中组分(A)和(B)及反应产物的浓度分布的相对标准偏差小于5%。在本发明的上下文中少量回混意味着在反应器中的保留时间符合在 ≥10 个理想搅拌釜系列(阶式搅拌釜)中的保留时间。

在将组分(A)和(B)连续引入到反应器中之前,必须将其分别加热,优选在热交换器中加热到最高 60-220℃,优选 90-190℃。根据本发明,在将组分(A)和(B)引入反应器之前其温度差别小于 20℃是必要的。组分流(A)和(B)的温度差别优选<10℃,特别<5℃。

然后在任意类型的反应器中,优选在挤出机或反应管中将以这种方式获得的混合物转化为 TPU。

根据本发明聚加成优选在绝缘且优选是可加热的静态混合器中进行。这样的优点是没有可移动部分,基本无回混的均匀彻底的混合可在尽可能短的时间内进行。根据本发明可使用的静态混合器描述于 Chem.-Ing. Techn. 52, No. 4 285-291 页和“Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten”, VDI-Verlag, Düsseldorf 1993 中。

优选使用根据 DE-C 23 28 795 的静态混合器。静态混合器的长径比优选为 8:1-16:1,特别为 10:1-14:1。在静态混合器中的保留时间<5 秒,优选<2.5 秒。静态混合器优选是用不锈钢,特别是由 V4A 制成的。

在另一个优选的实施方案中,本发明的方法是在双轴挤出机中进行的,挤出机的两个轴优选以相同的方向旋转。在这种情况下,挤出机的第一部分也可用来加热异氰酸酯组分(A)。

根据本发明方法制备的 TPUs 可任选被进一步加工,例如以板材或块材的形式退火,在撕碎机或研磨机中压碎或造粒,熔融脱气和造粒。优选将聚合物送入连续脱气并挤塑生产的体系。该单元可以是例如多螺杆机器,如果可能则不装配捏合元件,或者只有很少的捏合元件。

本发明还提供了使用本发明方法获得的热塑性聚氨酯弹性体。必须承认令人惊讶的是根据本发明制备的模塑组合物具有高度的均匀性和改进的熔融特性。

根据本发明获得的热塑性聚氨酯弹性体优选用于制备薄膜和易熔共挤塑产品,例如层压板、压延产品、热熔粘合剂及用于粉料搪塑共挤塑的产品。

实施例

5 实施例 1

将 1630 g/h MDI 和 2685 g/h 重量比为 6.9:1 的聚丁二醇己二酸酯 (平均 $\overline{M}_n = 800$) 和丁二醇的混合物彼此分离地计量加入到静态混合器中,混合物中包含 200 ppm 的二辛酸锡。MDI 和多元醇/丁二醇混合物各自的温度均为 $140 \pm 10^\circ\text{C}$ 。对组分的预混合在带有全能加热系
10 统(SMX 型, Sulzer AG)并且直径为 6 mm、长度为 6 cm 且剪切速率为 500 s^{-1} 的静态混合器中进行;反应在末端带有混合元件的反应管中进行。

利用该方法,可在超过 90 min 的时间制备出 TPU 而在静态混合器中未观察到压力升高。

15 实施例 2

试验以与实施例 1 相同的方式进行,差别在于反应物流的温度为 $160 \pm 5^\circ\text{C}$ 。即使是在这样的条件下,也可在超过 90 min 的时间制备出 TPU 而在静态混合器中未观察到压力升高。

实施例 3 (对比例)

20 在 ZSK 83 型反应挤出机设备中预设下列温度分布: 1-4 室: 120°C , 5-9 室: 无温度标准, 10-13 室: 120°C , 头部: 200°C 。使用与实施例 1 相同的配方,旋转速率为 300 rpm,产量为 600 kg/h。将 MDI 计量加入到室 1 中。MDI 在室 5 入口处的温度为约 90°C 。将温度为 140°C 的多元醇/丁二醇混合物计量加入到室 5 中。

25 实施例 1 和 2 及对比例 3 的结果在表 1 中给出。使用 Perkin Elmer DSC 7 型量热仪通过 DSC 测定重结晶温度。在 DSC 测定中由对比例获得的产物在较高的温度出现最大峰。

虽然根据本发明实施例制备的 TPUs 的熔体流动指数 MFI 随温度由 190°C 升高到 200°C 只增加了 2 倍,但在对比例中该值则增加了 5
30 倍。根据本发明制备的 TPUs 的熔体流动指数 MFI 对温度的低依赖性 (200°C 时的 MFI 对 190°C 时的 MFI 的比值)以及较高的 MFI 值表明改进了熔融特性。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3 (对比例)
重结晶温度 T_c [°C]	85	87	102
熔体流动指数 MFI** (190°C) [g/10 min]	27	25	4.7
熔体流动指数 MFI** (200°C) [g/10 min]	55	52	20.3

** 根据 ASTM D 1238 测定。

实施例 4 (对比例)

5 试验以与实施例 1 相同的方式进行,但在入口处 MDI 的温度为 60 °C 而多元醇/丁二醇混合物的温度为 140°C。约 10-15 分钟后,静态混合器中的压力已升高到 >50 巴,此时必须终止实验。

在起始组分间使用工业上常见的 80°C 大温度差,由于不充分搅拌而观察到了严重的不均匀形象。这会在静态混合器中由于交联反应而导致粘连或晶体的过早沉积。

10 实施例 5

将 1194 g/h HDI 及 3800 g/h 重量比为 11.5:1 的聚四氢呋喃(平均 $\bar{M}_n = 1000$) 和丁二醇的混合物彼此分离地计量加入到静态混合器中。HDI 和多元醇/丁二醇混合物的温度各为 $90 \pm 10^\circ\text{C}$ 。用带有全能加热系统(SMX 型, Sulzer AG)并且直径为 6 mm、长度为 6 cm 且剪切速率 500 s^{-1} 的静态混合器进行混合; 反应在末端挤出机中进行。

实施例 6 (对比例)

试验以与实施例 5 相同的方式进行,但 HDI 是在 23°C 被引入反应器的而多元醇混合物是在 80°C 被引入反应器的。

20 实施例 5 和对比例 6 的结果在表 2 中给出。该结果显示根据本发明方法制备的 TPU 具有改进的熔融特性。在对根据本发明制备的产物进行的测量中各熔体流动指数 MFI 值的低分散性表明了高度的均匀性。

表 2

	实施例 5	实施例 6 (对比例)
重结晶温度 T _c [℃]	68	78
熔点 (℃)	180	190
熔体流动指数 MFI*(190℃) [g/10 min]	49.6±2	55(分散在 32-60 间)

* 根据 ASTM D 1238 测定。

实施例 7 - 10

5 TPU 配方:

- 1.0 mol 聚己二酸丁二酯, $\overline{M}_n = 840 \text{ g/mol}$
- 1.3 mol 1,4-丁二醇
- 2.3 mol MDI
- 200 ppm 二辛酸锡 (相对聚己二酸丁二酯)

10 0.2 wt. % Loxamide (相对 TPU 总量)

将各组分计量加入到 ZSK 83 型挤出机中, 挤出机以 300 rpm 的速率运行并且产量为 600 kg/h. 表 3 给出了挤出机各室的温度分布。在实施例 7 - 9 中, MDI 被计量加入到挤出机的第 1 室中而由聚己二酸丁二酯和 1,4-丁二醇组成的多元醇混合物被计量加入到第 5 室中。在
15 实施例 7 中 MDI 的温度为约 60℃, 在实施例 8 中为约 120℃, 在实施例 9 中为约 130℃。在实施例 10 中, 将 MDI 加热到 130℃, 将多元醇混合物加热到 140℃, 然后将两种反应物流都加入到第 1 室中。每次都
都将催化剂加入到多元醇混合物中, 将 loxamide 与异氰酸酯混合。

表 3: 预置的各螺杆室温度

实施例	7	8	9	10
第 1 室	80℃	140℃	140℃	无
2	80℃	140℃	140℃	无
3	80℃	140℃	140℃	无
4	无	140℃	140℃	无
5	无	无	无	无
6	无	无	无	无
7	无	无	无	无
8	无	无	无	无
9	无	无	无	无
10	无	100℃	100℃	100℃
11	无	100℃	100℃	100℃
12	150℃	120℃	120℃	100℃
13	100℃	120℃	120℃	100℃
机头	200℃	200℃	200℃	200℃

薄膜是使用挤出机吹塑设备由所得产物制备的。将 TPU 粒料在 30/25D Plasticorder PL 2000-6 (Brabender Co.) 型单轴挤出机 (加料速度 3 kg/h, 温度 185-205℃) 中熔融并由薄膜吹塑头挤出得到管状薄膜。根据 DIN 53504/NSI 测定产物的 100% 模量。结果在表 4 中给出。

表 4

实施例	多元醇混合物温度	MDI 温度	薄膜性能: 斑点/结构	100% 模量
7*	150℃	50℃	许多/非常明显	12
8*	140℃	120℃	一些/明显	11
9	140℃	130℃	非常少/很少	11
10	140℃	130℃	没有/没有	11

* 对比例, 非根据本发明