



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 25 674 T2** 2009.04.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 366 100 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 18/66** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 25 674.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/02584**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 707 615.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/064656**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.01.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.12.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.04.2009**

(30) Unionspriorität:
781791 12.02.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
**Lubrizol Advanced Materials, Inc., Cleveland,
Ohio, US**

(72) Erfinder:
ONDER, Kemal, Brecksville, OH 44141, US

(74) Vertreter:
**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(54) Bezeichnung: **HOCHMOLEKULARE THERMOPLASTISCHE POLYURETHANE HERGESTELLT AUS POLYOLEN
MIT EINEM HOHEN GEHALT AN SEKUNDÄREN HYDROXYLGRUPPEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf thermoplastische Polyurethane und Folien und zahlreiche Artikel, die daraus hergestellt werden können. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf lineare thermoplastische Polyurethane mit hoher Molmasse, die aus Polyolen mit einem hohen Gehalt an sekundärem Hydroxyl hergestellt werden. Die thermoplastischen Polyurethane der vorliegenden Erfindung haben ausgezeichnete physikalische Eigenschaften und können durch ein kontinuierliches einstufiges Polymerisationsverfahren wie in einem Extruder hergestellt werden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Bisher wurden thermoplastische Polyurethan-Polymere typischerweise mit Polyolen formuliert, die überwiegend primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

[0003] CA-A-2,233,664 an Scholz bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Polyurethane durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) Verbindungen, die gegenüber Isocyanaten reaktionsfähig sind und eine Molmasse von 500 bis 10 000 g/mol haben, in Gegenwart oder Abwesenheit von (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einer Molmasse von weniger als 500 g/mol, (d) Katalysatoren und/oder (e) gebräuchlichen Hilfsstoffen und Additiven, wobei die verwendete Komponente (b) wenigstens einen Polyether-Polyalkohol (bl) umfasst, der Polyoxypropylen- und Polyoxyethylen-Einheiten umfasst und eine Molmasse von 500 bis 10 000 g/mol, eine Nichtsättigung von weniger als 0,07 Milliäquivalenten/g und einen Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 80 bis 100% aufweist.

[0004] WO-A-9721750 offenbart die Herstellung von Polyurethan-Elastomeren, die das Vermischen von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), eines EO/PO-Diols mit 75% statistischen EO-Gruppen und Ethylenglycol umfasst. Der bevorzugte mittlere EO-Gehalt ist 60 bis 85 Gew.-%, und das bevorzugte mittlere Hydroxyl-Äquivalentgewicht ist 1000 bis 5000.

[0005] EP-A-0807651 offenbart die Herstellung von Elastomeren aus MDI, 1,4-Butandiol, Polypropylendiolen, die 0, 5, 10, 20, 30 oder 40 Gew.-% innere statistische Ethylenoxid-Einheiten enthalten, durch ein Prepolymer-Verfahren mit einer Molmasse von 4000. Ein Doppelmetallcyanid-Katalysator wird zur Herstellung des Polyetherpolyols verwendet.

[0006] US-A-4,239,879 offenbart die Herstellung thermoplastischer Polyurethan-Bahnen aus Poly-1,2-propylenetherglycol, Toluylendiisocyanat und einem Kettenverlängerungsmittel (z. B. Ethylenglycol) in einem einstufigen Verfahren. Der Polyether hat eine mittlere Molmasse von 3300 bis 14 000 und wird durch einen Doppelmetallcyanid-Katalysator hergestellt.

[0007] Die Elastomeren H und I des Beispiels 1 von US-A-4,124,572 sind thermoplastische Polyurethane. Sie werden in einem einzigen Schritt aus MDI, 1,4-Butandiol, einem Polycaprolactondiol und einem auf statistische Weise polymerisierten Polyetherpolyol hergestellt.

[0008] US-A-4,202,957 an Bonk et al. bezieht sich auf Elastomere auf Polyurethan-Polyether-Basis, die thermoplastisch und recycelfähig sind und eine erhöhte Hochtemperaturbeständigkeit haben, was die Produktion durch Spritzguss ermöglicht. Die Elastomere sind das Produkt der Reaktion von 4,4'-Methylenbis-(phenylisocyanat), einer bestimmten Gruppe von Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Blockcopolymeren und eines Kettenverlängerungsmittels [geradkettige aliphatische C₂₋₆-Diole oder der Bis(2-hydroxyethylether) von Hydrochinon oder Resorcin]. Die Blockcopolymeren haben wenigstens 50% primäre Hydroxylgruppen, einen pH in einem Bereich von 4,5 bis 9, einen Gehalt an Alkalimetallion von weniger als 25 ppm und eine Molmasse von 1000 bis 3000. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Elastomere hergestellt, indem man bis zu 25 Äquivalent-% des Kettenverlängerungsmittels durch bestimmte Diole (Polyethylenglycole einer Molmasse von bis zu 1500 sind bevorzugt) ersetzt. Die Polyetherdiole sind copolymer Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Blockcopolymer-Glycole, die erhalten werden, indem man zuerst Propylenoxid polymerisiert und dann das sich ergebende Polyoxypropylenglycol mit Ethylenoxid in einem mehrstufigen Verfahren umsetzt (siehe Spalte 3, Zeilen 14–20). Das mehrstufige Verfahren zur Umsetzung der Polyetherdiole wird unter Verwendung eines basischen Katalysators durchgeführt (siehe Spalte 3, Zeilen 21–33).

[0009] Thermoplastische Polyurethane, die mit Polyolen zubereitet werden, die einen hohen Gehalt an primä-

ren Hydroxylgruppen aufweisen, sind kostspieliger als die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, die Polyole verwenden, die eine beträchtlichen Menge an sekundären Hydroxylgruppen aufweisen.

[0010] Obwohl Mischungen von Polyolen, die primäre und sekundäre Hydroxylgruppen enthalten, nicht neu sind, wurden sie bisher primär nur in duroplastischen Polyurethanen, wie in Beschichtungen, Dichtungsmitteln und Schaumstoffen, verwendet, in denen höhere Molmassen und brauchbare Eigenschaften nur durch chemische Vernetzung erreicht werden können.

[0011] Demgegenüber sind die Polyurethane der vorliegenden Erfindung keine Duroplaste, sondern Thermoplaste, die im Wesentlichen linear und frei von Vernetzungen sind.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0012] Die thermoplastischen Polyurethane der vorliegenden Erfindung werden aus Reaktionsteilnehmern hergestellt, die Polyetherpolyole mit einem hohen Gehalt an sekundärem Hydroxyl, wenigstens ein Polyisocyanat, wenigstens ein Kettenverlängerungsmittel und gegebenenfalls wenigstens einen Katalysator umfassen. Die Polyurethan-Zusammensetzungen sind im Wesentlichen linear, im Wesentlichen nicht duroplastisch und somit im Wesentlichen frei von Vernetzungen und haben hohe Molmassen, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften ergeben, welche mit Polytetramethylenetherglycol (PTMEG)-Polyolen mit hohem Gehalt an primärem Hydroxyl vergleichbar sind, die auf relativ kostspieligere Weise herzustellen und anzuwenden sind als die Polyole der vorliegenden Erfindung.

[0013] Polyurethane, wie sie hierin beschrieben sind, können durch ein einstufiges Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wobei alle Reaktionsteilnehmer gleichzeitig oder im Wesentlichen gleichzeitig in Kontakt gebracht und umgesetzt werden. Das einstufige Verfahren wird vorzugsweise in einem Extruder durchgeführt.

[0014] Die thermoplastischen Polyurethane können zu Rohrleitungen, Kabelummantelungen und atmungsaktiven Folien für solche Anwendungen, wie Dacheindeckungsmembranen und Umhüllungsanwendungen im Haushalt, geformt werden. Es wurde gefunden, dass die gemäß der Erfindung hergestellten Folien eine ausgezeichnete Wasserdampfdurchlässigkeit haben.

[0015] Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein thermoplastisches Polyurethan, umfassend das Reaktionsprodukt einer Polyolkomponente, die ein statistisch polymerisiertes Polyol mit mehr als 75 Gew.-% Propylenoxid-Repetiereinheiten und einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 51 bis 100% einschließt, bezogen auf die Gesamtzahl der in den Polyetherpolyolen mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen vorhandenen Hydroxylgruppen, und wobei das Zahlenmittel der Molmasse der Polyolkomponente 600 bis 1500 beträgt und wobei das Polyetherpolyol mit einem hohen Gehalt an sekundärem Hydroxyl in Gegenwart eines Doppelmetallcyanid-Katalysators hergestellt wird, eines Polyisocyanats, eines Kettenverlängerungsmittels, das aus organischen Diolen und Glycolen mit insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist, und eines Polyurethan-Katalysators, wobei das thermoplastische Polyurethan ein Massenmittel der Molmasse von 75 000 bis 400 000 hat und wobei das Stoffmengenverhältnis der funktionellen Polyisocyanatgruppen zu den funktionellen Hydroxylgruppen der Polyolkomponente und des Kettenverlängerungsmittels von 0,95 bis 1,10 beträgt.

[0016] Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans und von geformten Artikeln, die daraus erhältlich sind.

[0017] Bevorzugte Ausführungsformen sind aus den Unteransprüchen ersichtlich.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0018] Die thermoplastischen Polyurethan-Polymere der vorliegenden Erfindung umfassen das Reaktionsprodukt von Polyolen auf Polyether-Basis, Polyisocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten, Kettenverlängerungsmitteln und gegebenenfalls eines Katalysators.

Polyole

[0019] Die vorliegende Erfindung verwendet vorteilhafterweise eine Polyol-Komponente, die Polyetherpolyole mit einem hohen Gehalt an sekundärer/niedrigem Gehalt an primärer Hydroxylgruppe einschließt, die in einem einstufigen Verfahren hergestellt werden, wobei alle Monomere zum gleichen oder im Wesentlichen zum gleichen Zeitpunkt unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren umgesetzt werden. Polyetherpolyole, die durch dieses Verfahren hergestellt werden, sind auf statistische Weise polymerisiert und besitzen eine geringe Nichtsättigung mit einer Funktionalität, die sich zwei annähert, wodurch sie zur Herstellung von hochmolekularen linearen thermoplastischen Polyurethanen geeignet sind. Da keine Neutralisation mit Base und keine Katalysatorreinigung/entfernung notwendig ist, wie bei den konventionellen basenkatalysierten Urethan-Polyetherpolyolen, ist das Herstellungsverfahren der Polyetherpolyole mit hohem Gehalt an sekundärem/niedrigem Gehalt an primärem Hydroxyl bezüglich der Kosten wettbewerbsfähig. Von Bedeutung ist, dass die Polyetherpolyole mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl im Wesentlichen frei von monofunktionellen Verunreinigungen sind, was eine Voraussetzung für die Herstellung von hochmolekularen linearen thermoplastischen Urethanen ist.

[0020] Mehrere unterschiedliche Klassen von Polyolen können in der Polyol-Komponente der Polyurethane der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Wenigstens ein Teil der gesamten Polyol-Komponente der vorliegenden Erfindung wird aus Polyalkylenoxiden hergestellt, die Polyetherpolyole mit einem hohen Gehalt an sekundärer Hydroxylgruppe (-OH) oder einem niedrigen Gehalt an primärer Hydroxylgruppe ergeben. Ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass das Polyetherpolyol im Allgemeinen 51 bis 95 oder 100%, wünschenswerterweise 51, 53 oder 65 bis 80, 85 oder 90% und vorzugsweise 51 oder 52 bis 55, 60, 65, 80 oder 85% sekundäre Hydroxylgruppen, bezogen auf die Gesamtzahl der Hydroxylgruppen in den Polyetherpolyolen mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl, enthält.

[0021] Die Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl werden aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, hergestellt. Wünschenswerterweise ist das Polyetherpolyol oft ein Polypropylenoxid-Copolymer mit wenigstens einem zusätzlichen Alkylenoxid wie Ethylenoxid, wobei die Menge an Propylenoxid oberhalb von 75 Gew.-% bis 100 Gew.-% des Copolymers liegt. Obwohl Butylenoxid verwendet werden kann, wird dasselbe aufgrund seiner hohen Kosten und seiner schlechten Dampfdurchlässigkeitseigenschaften im Allgemeinen nicht bevorzugt. Die Polyetherpolyole können durch Umsetzung eines Glycols wie Propylenglycol mit Propylenoxid und Ethylenoxid hergestellt werden.

[0022] Die Polyetherpolyole mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl sind im Handel von Olin Corporation, Heshire, Conn. als Poly-L, von Bayer AG, Leverkusen, Deutschland als Arcol R-2835 erhältlich. Die Polyole mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl werden im Allgemeinen in Gegenwart verschiedener Katalysatoren und wünschenswerterweise eines Doppelmetallcyanid-Katalysators hergestellt. Die Verwendung eines Doppelmetallcyanid-Katalysators wie Zinkhexacyanometallat, hergestellt von Arch Chemical, und die Herstellung von Polyolen hoher Molmasse mit demselben ist in der Technik bekannt. Z. B. offenbart US-A-3,829,505, erteilt an General Tire & Rubber Company, die Herstellung hochmolekularer Diole, Triole usw. unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren. Das Zahlenmittel der Molmasse der Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung beträgt im Allgemeinen 600 bis 1500, wünschenswerterweise 700 bis 1500 und vorzugsweise 800 bis 1500.

[0023] Die Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung, die einen hohen Gehalt an sekundärem Hydroxyl enthalten, können mit anderen Klassen von Polyolen vermischt werden, die im Allgemeinen keinen hohen Gehalt an sekundärem Hydroxyl aufweisen, der im Allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, wünschenswerterweise weniger als oder gleich 40, 30 oder 25 Gew.-% und vorzugsweise weniger als oder gleich 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polyol-Komponente (Polyetherpolyole mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl und andere Polyole mit niedrigem Gehalt an sekundärem Hydroxyl), beträgt. Andere derartige Klassen umfassen Polyester mit endständigem Hydroxyl, Polyether mit endständigem Hydroxyl, die einen niedrigen Gehalt an sekundärem Hydroxyl aufweisen, Polycarbonate mit endständigem Hydroxyl und Polycaprolactame mit endständigem Hydroxyl.

[0024] Bei der Klasse von Polyestern mit endständigem Hydroxyl handelt es sich im Allgemeinen um Polyester, oft lineare Polyester, die ein Zahlenmittel der Molmasse M_n von wenigstens 500 und typischerweise von nicht mehr als 10 000 haben, um das Polyurethan mit einer Verteilung von harten und weichen Segmenten zu versehen. Das Zahlenmittel der Molmasse der Polyester mit endständigem Hydroxyl liegt typischerweise in einem Bereich von 700 bis 5000 und oft in einem Bereich von 700 bis 4000. Das Zahlenmittel der Molmasse

kann z. B. durch Untersuchung der Anzahl der terminalen funktionellen Gruppen für ein gegebenes Gewicht an Polymer bestimmt werden. Geeignete Polyester mit endständigem Hydroxyl haben im Allgemeinen eine Säurezahl von 1,3 oder weniger und typischerweise von 0,8 oder weniger. Die Säurezahl bezieht sich auf die Anzahl von Milligramm Kaliumhydroxid, die zur Neutralisation eines Gramms des Polyesters mit endständigem Hydroxyl notwendig sind. Geeignete Polyester mit endständigem Hydroxyl sind im Handel von Firmen, wie z. B. Witco Corp., Perth Amboy, NJ, Inolex Chemical Co., Philadelphia, PA und Ruco Polymer Corp., Hicksville, NY erhältlich.

[0025] Die Polyester-Polymere mit endständigem Hydroxyl können z. B. wie folgt hergestellt werden: (1) eine Veresterungsreaktion einer oder mehrerer Dicarbonsäuren oder Anhydride unter Verwendung eines oder mehrerer Glycole oder (2) eine Umesterungsreaktion eines oder mehrerer Ester von Dicarbonsäuren unter Verwendung eines oder mehrerer Glycole. Stoffmengenverhältnisse im Allgemeinen von mehr als 1 mol Glycol zu Säure, Anhydrid oder Ester werden bevorzugt, um lineare Ketten mit einem Übergewicht an terminalen Hydroxylgruppen zu erhalten.

[0026] Geeignete Dicarbonsäuren zur Herstellung einer Polyester-Zwischenstufe mit endständigem Hydroxyl umfassen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Dicarbonsäuren. Eine einzige Dicarbonsäure oder eine Kombination von Dicarbonsäuren kann verwendet werden. Typischerweise haben die Dicarbonsäuren insgesamt 4 bis 15 Kohlenstoffatome. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Suberin-, Azelain-, Sebacin-, Dodecandi-, Isophthal-, Terephthal- und Cyclohexandicarbonsäure. Anhydride der obigen Dicarbonsäuren, wie Phthalsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, können auch verwendet werden. Adipinsäure ist eine üblicherweise verwendete Dicarbonsäure.

[0027] Wenn der Umesterungsweg zur Bildung des Polyesters mit endständigem Hydroxyl verwendet wird, können Ester der oben beschriebenen Dicarbonsäuren verwendet werden. Diese Ester schließen typischerweise eine Alkylgruppe, üblicherweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, anstelle des sauren Wasserstoffs der entsprechenden Säurefunktionalitäten ein.

[0028] Die Glycole, die unter Bildung der Polyester-Zwischenstufe mit endständigem Hydroxyl umgesetzt werden, können aliphatisch, aromatisch oder Kombinationen davon sein. Die Glycole haben typischerweise insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatome. Geeignete Glycole sind z. B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Decamethylenglycol und Dodecamethylenglycol. Üblicherweise verwendete Glycole sind 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

[0029] Die Klasse der Polyetherpolyole mit niedrigem Gehalt an sekundärem Hydroxyl leitet sich von einem Diol oder Polyol mit insgesamt 2 bis 15 Kohlenstoffatomen ab. Unter einem niedrigen Gehalt an sekundärem Hydroxyl versteht man, dass die Polyetherpolyole einen Gehalt an sekundärem Hydroxyl haben, der niedriger ist als die oben definierten Bereiche für die Polyetherpolyole mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl. Z. B. kann ein Alkyldiol oder Glycol mit einem Ether, wie einem Alkylenoxid mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, umgesetzt werden. Geeignete Alkylenoxide umfassen z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemische derselben. Geeignete Polyether mit endständigem Hydroxyl sind im Handel von Firmen, wie z. B. E. I. DuPont de Nemours Co., Inc. Wilmington DE, BASF Corp., Parsippany, NJ und Great Lakes Chemical Corp., Lafayette, IN erhältlich.

[0030] Typischerweise reicht das Zahlenmittel der Molmasse der Polyetherpolyole mit niedrigem Gehalt an sekundärem Hydroxyl von 500 bis 5000. Oft reicht das Zahlenmittel der Molmasse des Polyetherpolyols mit niedrigem Gehalt an sekundärem Hydroxyl von 700 bis 3000.

[0031] Die Klasse von Polycarbonaten mit endständigem Hydroxyl ist im Handel von Firmen, wie z. B. C. P. Hall Co., Chicago, IL erhältlich. Geeignete Polycarbonate mit endständigem Hydroxyl können durch Umsetzung eines Glycols mit einem Carbonat hergestellt werden. US-A-4,131,731 beschreibt Polycarbonate mit endständigem Hydroxyl, ihre Herstellung und die Art, wie sie verwendet werden können. Solche Polycarbonate sind typischerweise linear. Das Zahlenmittel der Molmasse der Polycarbonate mit endständigem Hydroxyl beträgt im Allgemeinen wenigstens 500 und typischerweise nicht mehr als 3000.

[0032] Die Klasse der Polycaprolactone mit endständigem Hydroxyl ist im Handel von Firmen, wie z. B. Union Carbide Corp., Danbury, CT erhältlich. Polycaprolactone mit endständigem Hydroxyl können durch die Umsetzung eines Caprolactons mit einem Glycol hergestellt werden. Geeignete Caprolactone schließen ϵ -Caprolacton und Methyl- ϵ -caprolacton ein. Geeignete Glycole umfassen z. B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,4-Cyclo-

hexandimethanol, Decamethylenglycol und Dodecamethylenglycol. Verfahren zur Herstellung von Polycaprolactonen mit endständigem Hydroxyl sind dem Fachmann im Allgemeinen bekannt.

[0033] Die Polyol-Komponente der vorliegenden Erfindung hat einen Gehalt an Nichtsättigung von im Allgemeinen weniger als 0,05 Milliäquivalenten/g, wünschenswerterweise von weniger als 0,02 oder 0,03 Milliäquivalenten/g und vorzugsweise von weniger als 0,015 Milliäquivalenten/g pro Polyol, wie durch dem Fachmann bekannte Verfahren bestimmt werden kann (Milliäquivalenten/g). Das Zahlenmittel der Molmasse der Polyol-Komponente der vorliegenden Erfindung, die unterschiedliche oben definierte Polyole umfassen kann, beträgt im Allgemeinen 600 bis 1500, wünschenswerterweise 700 bis 1500 und vorzugsweise 800 bis 1500. Die mittlere Hydroxyl-Funktionalität der Polyol-Komponente beträgt im Allgemeinen 1,8 bis 2,2, wünschenswerterweise 1,90 bis 2,10 und vorzugsweise 1,95 bis 2,00 oder 2,05.

[0034] Wie oben festgestellt wurde, kann die Polyol-Komponente der vorliegenden Erfindung Mischungen von Polyetherpolyolen mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl und Polyolen mit niedrigem oder sogar keinem Gehalt an sekundärem Hydroxyl enthalten. Solche Mischungen werden oft verwendet, um die Kosten des Produkts zu minimieren, ohne dass die vorteilhaften oder notwendigen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

Polyisocyanate

[0035] Die Polyurethane der vorliegenden Erfindung enthalten auch eine Isocyanat-Komponente. Zur Bildung großer linearer Polyurethan-Ketten werden difunktionelle oder polyfunktionelle Isocyanate verwendet, wobei Diisocyanate bevorzugt sind. Geeignete Polyisocyanate sind im Handel unter anderem von Firmen, wie Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, The BASF Corporation, Parsippany, New Jersey, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan und Huntsman Chemical, Utah erhältlich. Die Polyisocyanate der vorliegenden Erfindung haben im Allgemeinen die Formel $R(NCO)_n$, wobei n üblicherweise eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist und vorzugsweise 2 bevorzugt wird. R kann aromatisch, cycloaliphatisch, aliphatisch oder Kombinationen derselben sein und weist 2 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für Polyisocyanate sind unter anderem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Toluol-2,4-diisocyanat (TDI), Toluol-2,6-diisocyanat (TDI), Methylen-bis-(4-cyclohexylisocyanat (H_{12} -MDI), 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (IPDI), 1,6-Hexandiisocyanat (HDI), Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat (PMDI), m-Xyldiisocyanat (XDI), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI), Isophorondiisocyanat, Isomere und Mischungen oder Kombinationen derselben. Die bevorzugten Isocyanate sind Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), einschließlich des polymeren MDI, und auch H_{12} -MDI, das Polyurethane mit einer geringen gelben Färbung erzeugt.

Kettenverlängerungsmittel

[0036] Kettenverlängerungsmittel werden wünschenswerterweise in den Polyurethan-Zubereitungen der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen verwendet, um die Molmasse derselben zu erhöhen, und sie sind in der Technik wohlbekannt. Kettenverlängerungsmittel sind organische Diole oder Glycole mit insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Alkandiole, aromatische Diole und alkylaromatische Diole. Alkandiole mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen werden oft verwendet, wobei Beispiele für dieselben Ethandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol und vorzugsweise 1,4-Butandiol einschließen. Dialkylenetherglycole können auch verwendet werden, wie Diethylenglycol und Dipropylenglycol. Beispiele für geeignete aromatische Glycole sind 1,4-Benzoldimethylolbenzolglycol und 1,2-Cyclopentandiol. Beispiele für geeignete alkylaromatische Glycole sind Bisethoxyhydrochinon, Benzolglycol und p-Dimethylbenzol. Noch andere geeignete Kettenverlängerungsmittel sind cycloaliphatische Glycole wie 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) und aromatische-aliphatische Glycole wie 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol (HQEE). Mischungen der oben erwähnten Kettenverlängerungsmittel können auch verwendet werden.

[0037] Die bevorzugten Kettenverlängerungsmittel der vorliegenden Erfindung sind 1,4-Butandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM), 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol (HQEE) und 1,4-Benzoldimethylol.

[0038] Die Menge des einen oder der mehreren verwendeten Kettenverlängerungsmittel bezieht sich auf das Gesamtgewicht der Komponenten, die das thermoplastische Polyurethan bilden, d. h. Kettenverlängerungsmittel, Polyol-Komponente und Polyisocyanat. Die verwendete Menge des Kettenverlängerungsmittels beträgt im Allgemeinen 3 bis 50 Gew.-%, wünschenswerterweise 4 bis 25 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyol-Komponente und des Polyisocyanats.

[0039] Das Stoffmengenverhältnis der Polyisocyanat-funktionellen Gruppen zu den gesamten Hydroxyl-funktionellen Gruppen der Polyol-Komponente und des Kettenverlängerungsmittels beträgt im Allgemeinen 0,95 bis 1,10 und vorzugsweise 0,98 bis 1,03.

Katalysatoren

[0040] Katalysatoren werden gegebenenfalls, aber vorzugsweise in den Polyurethan-Reaktionsmischungen der vorliegenden Erfindung verwendet. Jeder der üblicherweise verwendeten oder in der Technik und der Literatur bekannten Katalysatoren zur Katalyse der Reaktion eines Isocyanats mit einer reaktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung kann für diesen Zweck verwendet werden. Solche Katalysatoren umfassen Salze organischer und anorganischer Säuren und metallorganische Derivate von Bismuth, Zinn, Eisen, Antimon, Cobalt, Thorium, Aluminium, Zink, Nickel, Cer, Molybdän, Vanadium, Kupfer, Mangan und Zirkonium sowie Phosphine und tertiäre organische Amine. Repräsentative Organozinn-Katalysatoren schließen Zinn(II)octoat, Dibutylzinndioctoat und Dibutylzinndilaurat ein. Repräsentative Katalysatoren tertiärer organischer Amine umfassen Triethylamin, Triethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethyldiamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylguanidin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethylethanolamin und Diethylethanolamin.

[0041] Die verwendete Katalysatormenge liegt im Allgemeinen innerhalb eines Bereichs von 20 bis 500 Gewichtsteilen pro Millionen Gewichtsteile des Gesamtgewichts des Polyisocyanats (der Polyisocyanate), der Polyol-Komponente und des Kettenverlängerungsmittels (der Kettenverlängerungsmittel).

[0042] Mischungen der oben erwähnten Katalysatoren können ebenfalls verwendet werden. Es ist erwünscht, minimale Mengen des Katalysators zu verwenden, um Nebenreaktionen zu minimieren. Bevorzugte Katalysatoren schließen Zinn(II)octoat, Dibutylzinndioctoat und Dibutylzinndilaurat ein.

[0043] Zusätzlich zu den oben aufgeführten Komponenten können die Polyurethan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung auch verschiedene Additive, Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe enthalten, die in konventionellen Mengen verwendet werden, welche in der Technik und Literatur wohlbekannt sind.

[0044] Im Allgemeinen werden Additive verwendet, die den thermoplastischen Polyurethanen erwünschte Eigenschaften verleihen, wie verschiedene Antioxidationsmittel, verschiedene Inhibitoren des Ultraviolettlichtes, Wachse, wie Amidwachse und Esterwachse und Verdickungsmittel. Die Füllstoffe – falls sie verwendet werden – sind im Allgemeinen mineralische Füllstoffe, d. h. sie sind anorganisch und umfassen gemahlene Glimmer, Talk, Kaolinton, Calciumcarbonat, Calciumsulfid, kolloidale Kieselsäure, Quarzstaub, Wollastonit, hohle Glaskügelchen, Glas-, Kohlenstoff- und Graphitfasern, verschiedene Oxide von Metallen, wie Zink, Titan und Zirkonium, gemahlene Quarz, verschiedene Metallsilicate, Pulver von Metallen wie Blei, Aluminium und Bronze.

[0045] Wenn es erwünscht ist, dass die Polyurethan-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine Farbe oder einen Farbton aufweist, kann jedes konventionelle Pigment oder jeder konventionelle Farbstoff in herkömmlichen Mengen verwendet werden. Somit kann jedes in der Technik und Literatur bekannte Pigment verwendet werden, wie z. B. Titandioxid, Eisenoxid und Ruß, sowie verschiedene Farbstoffe, mit der Maßgabe, dass sie die unterschiedlichen Urethan-Reaktionen nicht stören.

[0046] Die thermoplastischen Polyurethan-Elastomere der Erfindung können durch Verfahren hergestellt werden, die in der Technik für die Synthese von Polyurethan-Elastomeren gebräuchlich sind, wie unter anderem ein zweistufiges Prepolymer-Verfahren oder vorzugsweise eine einstufige (Masterbatch) Technik. In dem zweistufigen Verfahren wird das Prepolymer hergestellt, indem man die Polyol-Komponente mit der Polyisocyanat-Komponente unter Bildung eines Prepolymers mit endständigem Isocyanat umsetzt, das anschließend einer Kettenverlängerung unterzogen wird. In der bevorzugten einstufigen Arbeitsweise werden alle Reaktionspartner zusammengebracht und gleichzeitig oder im Wesentlichen gleichzeitig umgesetzt. Die einstufige Arbeitsweise wird vorzugsweise in einem Extruder, z. B. einem Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder (gewünscht), durchgeführt, wobei die formenden Komponenten, d. h. das Polyol (die Polyole), das Polyisocyanat (die Polyisocyanate) und das Kettenverlängerungsmittel (die Kettenverlängerungsmittel), der Katalysator (die Katalysatoren) und beliebige andere Additive usw. erwünschtenfalls einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt werden und bei einer Temperatur umgesetzt werden, die im Allgemeinen 100°C bis 300°C, wünschenswerterweise 150°C bis 250°C und vorzugsweise 150°C bis 240°C beträgt.

[0047] Die sich ergebenden Polyurethane der vorliegenden Erfindung haben ein Massenmittel der Molmasse von 75 000 bis 400 000, wünschenswerterweise von 125 000 bis 300 000 und vorzugsweise von 150 000 bis

250 000, das durch Gelpermeationschromatographie gegen Polystyrolstandards gemessen wird. Die Polyurethane haben im Allgemeinen eine Härte, die von 65 Shore A bis 70 Shore D reicht. Die Polyurethane sind im Wesentlichen linear bei einem Zahlenmittel der Molmasse pro Verzweigungspunkt von größer als oder gleich 5000 bis 10 000. Der Gewichtsprozentanteil des Polyisocyanats in dem Polymer reicht im Allgemeinen von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% und vorzugsweise von 15 Gew.-% oder 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyurethan-Zusammensetzung.

[0048] Das sich ergebende thermoplastische Polyurethan kann zu jedem erwünschten Endprodukt oder jeder Form extrudiert werden oder kann für die Lagerung oder den Massenv Versand gekühlt und granuliert werden. Das Extrudat kann auch sofort weiterverarbeitet werden, um ein erwünschtes Endanwendungsprodukt zu ergeben.

[0049] Die thermoplastischen Polyurethane der vorliegenden Erfindung sind vorteilhafterweise für viele Anwendungen geeignet, die unter anderem Membranen, atmungsaktive Folien oder Bahnen, die als Hausverkleidung, Dachmaterialien oder Membranen verwendet werden können, Rohrleitungen, Draht- und Kabelummantelung, Formteile, Schläuche, Folien zur Laminierung, Gürtel und elastische Strukturen einschließen.

[0050] Die Bahnen oder monolithischen Folien, die aus Polyurethan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung gebildet werden, sind vorteilhafterweise zur Verwendung als "Hausverkleidung" geeignet, da sie einen Durchgangsweg für Feuchtigkeitsdampf von einer Seite der Folie zur anderen ermöglichen. Es wird bevorzugt, dass die Polyurethan-Bahnen der vorliegenden Erfindung keine Öffnungen, kleine Löcher oder Porosität aufweisen. Die Polyurethan-Bahnen und -Folien sind atmungsaktiv und haben eine hohe Affinität für Wasser (H_2O)-dampfmoleküle, und zwar wahrscheinlich aufgrund der eingebauten Ethylenoxid-Einheiten aus der Polyol-Komponente in ihren Gerüsten. Diese hohe Affinität zieht Wasserdampfmoleküle an, die aufgrund des Unterschieds des potentiellen Energieniveaus sich selbst an die Folie binden oder daran gebunden werden. Anschließend diffundiert der Wasserdampf durch die Folie, im Allgemeinen durch Wasserstoffbindung, zur Folienseite, wo der Dampfdruck niedriger ist. Die Bahnen oder Folien ermöglichen somit auf selektive Weise, dass Wasserdampf durch sie hindurchgeht, sie erlauben aber nicht den Massendurchgang von Wasser.

[0051] Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate der Polyurethanfolien und -bahnen der vorliegenden Erfindung ist im Allgemeinen größer als 2000 g/m^2 pro Tag, wünschenswerterweise größer als 2500 g/m^2 pro Tag und vorzugsweise größer als 3000 oder 4000 g/m^2 pro Tag.

[0052] Zuvor schlossen Folien, die für Hausverkleidungsanwendungen verwendet wurden, atmungsaktive Textilerzeugnisse oder Polyolefinfolien ein, die perforiert und porös waren, um sie atmungsaktiv zu machen. Vorteilhafterweise sind Bahnen und Folien der vorliegenden Erfindung – wie oben festgestellt wurde – atmungsaktiv, selbst wenn sie nicht perforiert sind. Bahnen und Folien der vorliegenden Erfindung können zu jeder erwünschten Dicke geformt werden, und wenn sie für eine Hausverkleidung verwendet werden, haben sie im Allgemeinen eine Dicke von $12,7 \mu\text{m}$ bis $254 \mu\text{m}$ ($0,5 \text{ mil}$ bis 10 mil) und vorzugsweise von $25,4 \mu\text{m}$ bis $101,6 \mu\text{m}$ (1 mil bis 4 mil). Die Bahnen und Folien der vorliegenden Erfindung können eine daran angebrachte Trägerschicht haben. Die Trägerschicht kann jedes gewebte oder nicht gewebte Substrat, wie Papier- oder Cellulose-Produkt, und Polymer-Trägerschichten wie Polyethylen oder Polyester sein.

[0053] Wie oben festgestellt wurde, sind die Folien der vorliegenden Erfindung flexibel und haben ausgezeichnete physikalische Eigenschaften, insbesondere gegenüber Wasserleckagen, die üblicherweise in derzeitigen mikroporösen Folien vorgefunden werden.

[0054] Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele besser verstanden, die der Erläuterung der Erfindung dienen, dieselbe aber nicht einschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von hochmolekularem TPU aus 74,8% Polyolen mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl

[0055] Das Polyetherpolyol Arcol-2835 hat eine Molmasse von 1360 bei einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 25,2% und wird in einen erhitzten (90°C) und gerührten Behälter gegeben. Ein zweiter vorher erwärmter (50°C) Behälter wurde mit dem Kettenverlängerungsmittel 1,4-Butandiol beschickt. Ein dritter vorher erwärmter (55°C) gerührter Behälter wurde mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) beschickt. Die Inhaltsstoffe der drei Behälter wurden in den Hals eines von Werner & Pfleiderer, Ramsay, NJ hergestellten Gleich-

drall-Doppelschneckenextruders von 40 mm dosiert. Der Extruder hatte 11-Zylinder-Abschnitte, die zwischen 190°C und 205°C erhitzt wurden. Das Ende des Extruders war nach einer Düse, die mit Siebpackungen versehen ist, an einen Unterwasser-Granulator gekoppelt. Eine thermoplastische Polyurethan (TPU)-Zubereitung wurde kontinuierlich laufen gelassen, indem man 33,368 Teile MDI, 8,169 Teile 1,4-Butandiol und 57,958 Teile Arcol-2835 Polyetherpolyol mit 50 ppm Zinnoctoat-Katalysator bei einer Gesamtdurchsatzrate von 67,95 kg/h (150 lbs/h) zudosierte, das Produkt unter Wasser granuliert und in einem erhitzten (105°C) Silo sammelte, um das Produkt 3 Stunden lang fertigzustellen und zu trocknen. Das oben hergestellte Polymer wurde auf einem Einschneckenextruder eines Durchmessers von 2,54 cm (1 inch), hergestellt von Killion, Verona, NJ, zu einer Folie einer Dicke von 50,8 µm (2 mil) und einer Bahn einer Dicke von 762 µm (30 mil) extrudiert. Die extrudierte Folie und die extrudierte Bahn wurden dann zu Teststücken geschnitten und auf Eigenschaften gemäß ASTM getestet, wobei die folgenden in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse gebildet wurden. Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeit (MVT) wurde mit 50,8 µm (2 mil) dicken Folien unter Verwendung der Trockenmittel-Methode gemäß ASTM Methode Nr. E96-95 gemessen. Ein Wert oberhalb von 2500 g/m² pro Tag wird von der Bauindustrie als angemessen angesehen, die diese Folien als Membranen für Sperrschicht-Strukturen verwendet. Die oben aufgeführte Zubereitung ist wenigstens für Membranen, wie Hausverkleidung, Dacheindeckungs-membranen und atmungsaktive laminierte Textilerzeugnisse, geeignet.

Tabelle I

GPC Mw	220 885	
Härte, Shore A	84	
Probendicke	762 µm (30 mil)	50,8 µm (2 mil)
Zugfestigkeit der Folien		
Spannung bei 50% Dehnung, MPa (psi)	4,27 (620)	5,79 (840)
Spannung bei 100% Dehnung, MPa (psi)	5,31 (770)	6,76 (980)
Spannung bei 200% Dehnung, MPa (psi)	6,69 (970)	8,76 (1270)
Spannung bei 300% Dehnung, MPa (psi)	9,31 (1350)	10,96 (1590)
Spannung bei 400% Dehnung, MPa (psi)	13,65 (1980)	15,03 (2180)
Spannung bei 500% Dehnung, MPa (psi)	20,41 (2960)	22,27 (3230)
Reißspannung, MPa (psi)	35,37 (5130)	28,82 (4180)
Reißdehnung, %	620	560
MVT bei 38°C/90% RH, gm/m ² /Tag	-	4520
Längenzunahme, mm/100 mm	-	0,25
Nach dem Eintauchen in Wasser		-
Zugverformungsrest bei 200% Dehnung, %	13	
Graves-Reißfestigkeit, kN/m (lbf/in)	73,6 (420)	
relative Dichte	1,1480	
Trouser-Reißfestigkeit, kN/m (lbf/in)	17,52 (100)	
Taber-Abrieb ² , Massenverlust, mg		
CS-17 Rad	0	
H-22 Rad	44	
Kofler-Smp., °C	-	-
Vicat ³ , °C	70	

Beispiel 2: Herstellung von hochmolekularem TPU aus 74,8% Polyolen mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl

[0056] Das Polyetherpolyol Arcol-2835 hat eine Molmasse von 1360 bei einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 25,2% und wird in einen erhitzten (90°C) und gerührten Behälter gegeben. Ein zweiter vorher erwärmter (50°C) Behälter wurde mit dem Kettenverlängerungsmittel 1,4-Butandiol beschickt. Ein dritter vorher erwärmter (55°C) gerührter Behälter wurde mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) beschickt. Die Inhaltsstoffe der drei Behälter wurden in den Hals eines von Werner & Pfleiderer, Ramsay, NJ hergestellten Gleich-

drall-Doppelschneckenextruders von 40 mm dosiert. Der Extruder hatte 11-Zylinder-Abschnitte, die zwischen 190°C und 205°C (375°F bis 400°F) erhitzt wurden. Das Ende des Extruders war nach einer Düse, die mit Siebpackungen versehen ist, an einen Unterwasser-Granulator gekoppelt. Eine thermoplastische Polyurethan (TPU)-Zubereitung wurde kontinuierlich laufen gelassen, indem man 37,461 Teile MDI, 10,037 Teile 1,4-Butandiol und 51,997 Teile Arcol-2835 Polyetherpolyol mit 50 ppm Zinnoctoat-Katalysator bei einer Durchsatzrate von 67,95 kg/h (150 lbs/h) zudosierte, das Produkt unter Wasser granuliert und in einem erhitzten (105°C) Silo sammelte, um das Produkt fertigzustellen und zu trocknen. Das oben hergestellte Polymer wurde auf einem Einschneckenextruder eines Durchmessers von 2,54 cm (1 inch), hergestellt von Killion, Verona, NJ, zu einer Bahn einer Dicke von 762 µm (30 mil) extrudiert. Die extrudierte Bahn wurde dann zu Teststücken geschnitten und auf Eigenschaften gemäß ASTM-Methode Nr. E96-95 getestet, wobei die folgenden in Tabelle II aufgeführten Ergebnisse gebildet wurden.

[0057] Das Polymer von Beispiel 2 wurde unter Verwendung eines Einschneckenextruders eines Durchmessers von 6,35 cm (2,5") von Killion, der mit einer Ringdüse versehen ist, zu flexiblen pneumatischen Schläuchen eines Außendurchmessers von 8 mm und einer Wanddicke von 1 mm extrudiert. Der Extruder hatte 5 unabhängige erhitzte Zonen, die bei Temperaturen von 195°C bis 210°C gehalten wurden. Die Temperaturen des Übergangsadapters und die Ringdüse wurden auf 226°C eingestellt. Die Extrusionsrate betrug 38 kg/h (84 lb/h) bei einer Schneckengeschwindigkeit von 25 U/min. Die oben beschriebene Zusammensetzung ist eine geeignete Zubereitung wenigstens für Kabel, Schläuche, Rohrleitungen und Allzweckverkleidungen.

Tabelle II

Eigenschaft	konventionelles TPU auf PTMEG-Basis (Polyol mit einem Gehalt von 100% primärem OH/0% sekundärem OH) ^A	TPU von Beispiel 2	TPU von Beispiel 2
GPC Mw		373 264	179 564
Härte, Shore A	89	89	89
Zugfestigkeit der Folien	762 µm (30 mil)	762 µm (30 mil)	762 µm (30 mil)
Spannung bei 50% Dehnung, MPa (psi)	-	6,07 (880)	5,86 (850)
Spannung bei 100% Dehnung, MPa (psi)	8,28 (1201)	7,45 (1080)	7,17 (1040)
Spannung bei 200% Dehnung, MPa (psi)	10,54 (1530)	9,65 (1400)	9,30 (1350)
Spannung bei 300% Dehnung, MPa (psi)	13,64 (1978)	14,00 (2030)	13,37 (1940)
Spannung bei 400% Dehnung, MPa (psi)	17,85 (2589)	22,00 (3190)	20,33 (2950)
Spannung bei 500% Dehnung, MPa (psi)	22,75 (3300)	36,61 (5310)	32,26 (4680)
Reißspannung, MPa (psi)	28,13 (4080)	42,95 (6230)	36,40 (5280)
Reißdehnung, %	600	530	530
Zugverformungsrest bei 200% Dehnung, %	27	-	17
Graves-Reißfestigkeit, kN/m (lbf/in)	94,78 (541)	72,2 (412)	85,3 (487)
relative Dichte		-	1,1626
Trouser-Reißfestigkeit, kN/m (lbf/in)		35,0 (200)	19,09 (109)
Taber-Abrieb			
CS-17 Rad	5	-	2
H-22 Rad	-	-	6
Vicat ³ , °C	96	-	98

^A Estane 58887, erhältlich von The B. F. Goodrich Company

Beispiel 3: Herstellung von hochmolekularem TPU aus 74,8% Polyolen mit hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl

[0058] Das Polyetherpolyol Arcol-2835 hat eine Molmasse von 1360 bei einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 25,2% und wird in einen erhitzten (90°C) und gerührten Behälter gegeben. Ein zweiter vorher erwärmter (50°C) Behälter wurde mit dem Kettenverlängerungsmittel 1,4-Butandiol beschickt. Ein dritter vorher erwärmter (55°C) gerührter Behälter wurde mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) beschickt. Die Inhaltsstoffe der drei Behälter wurden in den Hals eines von Werner & Pfleiderer, Ramsay, NJ hergestellten Gleichdrall-Doppelschneckenextruders von 40 mm dosiert. Der Extruder hatte 11-Zylinder-Abschnitte, die zwischen 190°C und 205°C erhitzt wurden. Das Ende des Extruders war nach einer Düse, die mit Siebpackungen versehen ist, an einen Unterwasser-Granulator gekoppelt. Eine thermoplastische Polyurethan (TPU)-Zubereitung wurde kontinuierlich laufen gelassen, indem man 41,7 Teile MDI, 12,06 Teile 1,4-Butandiol und 45 Teile Arcol-2835 Polyetherpolyol mit 50 ppm Zinnoctoat-Katalysator bei einer Durchsatzrate von 67,95 kg/h (150 lbs/h) zudosierte. Das thermoplastische Polyurethan wurde unter Wasser granuliert und in erhitzten (105°C) Silos gesammelt, um das Produkt bei 210°C/3800 g fertigzustellen und zu trocknen, das einen Schmelzflussindex von 41 g/10 min bei 210°C/3800 g hatte. Das oben hergestellte Polymer wurde auf einem Einschneckenextruder eines Durchmessers von 2,54 cm (1 inch), hergestellt von Killion, Verona, NJ, zu einer Bahn einer Dicke von 762 µm (30 mil) extrudiert. Die extrudierte Bahn wurde dann zu Teststücken geschnitten und auf Eigenschaften gemäß ASTM-Methode Nr. E96-95 getestet, wobei die folgenden in Tabelle III aufgeführten Ergebnisse gebildet wurden. Die oben beschriebenen Zusammensetzungen sind wenigstens für Kabel, Schläuche, Rohrleitungen und Allzweckverkleidungen geeignet.

Tabelle III

Eigenschaft	konventionelles TPU auf PTMEG-Basis (Polyol mit einem Gehalt von 100% primärem OH/0% sekundärem OH) ^A	TPU von Beispiel 3	TPU von Beispiel 3
GPC Mw		285 650	263 126
Härte, Shore A	92	89	90
Zugfestigkeit der Folien	762 µm (30 mil)	762 µm (30 mil)	
Spannung bei 50% Dehnung, MPa (psi)	-	8,62 (1250)	8,75 (1270)
Spannung bei 100% Dehnung, MPa (psi)	10,34 (1500)	10,20 (1480)	10,41 (1510)
Spannung bei 200% Dehnung, MPa (psi)	-	12,82 (1860)	13,03 (1890)
Spannung bei 300% Dehnung, MPa (psi)	20,68 (3000)	17,10 (2480)	17,44 (2530)
Spannung bei 400% Dehnung, MPa (psi)	-		
Spannung bei 500% Dehnung, MPa (psi)	-	34,20 (4960)	36,33 (5270)
Reißspannung, MPa (psi)	42,75 (6200)	36,06 (5230)	37,64 (5460)
Reißdehnung, %	500	510	510
relative Dichte	1,14	1,16	
Trouser-Reißfestigkeit, kN/m (lbf/in)		24,35 (139)	26,45 (151)
Taber-Abrieb		2	
CS-17 Rad	5		
H-22 Rad	-	116	
Vicat ³ , °C	96	98	

^A Estane 58212, erhältlich von The B. F. Goodrich Company

[0059] Das Polymer des Beispiels 3 wird auch zu flexiblen pneumatischen Schläuchen eines Außendurchmessers von 8 mm und einer Wanddicke von 1 mm unter Verwendung des Einschneckenextruders eines

Durchmessers von 6,35 cm (2,5") von Killion, der mit einer Ringdüse versehen ist, extrudiert. Der Extruder hatte 5 unabhängige erhitzte Zonen, die bei Temperaturen von 193°C bis 205°C gehalten wurden. Die Temperaturen des Übergangsadapters und der Ringdüse wurden auf 205°C eingestellt. Die Extrusionsrate betrug 49,83 kg/h (110 lb/h) bei einer Schneckengeschwindigkeit von 30 U/min.

[0060] Die Atmungsfähigkeit von Folien wird durch den Ethylenoxid-Gehalt des Polyols mit einem hohem Gehalt an sekundärem Hydroxyl/niedrigen Gehalt an primärem Hydroxyl und die Härte (Polyol-Gehalt des TPU-Polymers) stark beeinflusst. Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeit (MVT) des Polymers des Beispiels 1 ist für typische Konstruktionsmembran-Anwendungen eingestellt, sie kann aber durch Einstellung des Ethylenoxid-Gehalts des Polyols und des Polyol-Gehalts des TPU-Polymers entsprechend erhöht und reduziert werden.

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polyurethan, umfassend das Produkt der Reaktion:
einer Polyolkomponente, die ein statistisch polymerisiertes Polyol mit etwa 75 Gew.-% Propylenoxid-Repetiereinheiten und einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 51 bis 100% einschließt, bezogen auf die Gesamtzahl der in den Polyetherpolyolen mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen vorhandenen Hydroxylgruppen, und wobei das Zahlenmittel der Molmasse der Polyolkomponente von 600 bis 1500 beträgt und wobei das Polyetherpolyol mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen in Gegenwart eines Doppelmetallcyanid-Katalysators hergestellt worden ist,
eines Polyisocyanats,
eines Kettenverlängerungsmittels, ausgewählt aus organischen Diolen und Glycolen mit insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, und
eines Polyurethan-Katalysators,
wobei das thermoplastische Polyurethan eine Massenmittel der Molmasse von 75 000 bis 400 000 hat und
wobei das Stoffmengenverhältnis der funktionellen Polyisocyanatgruppen zu den funktionellen Hydroxylgruppen der Polyolkomponente und des Kettenverlängerungsmittels von 0,95 bis 1,10 beträgt.
2. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 1, wobei die Polyolkomponente ein Zahlenmittel der Molmasse von 800 bis 1500 hat und wobei die Polyolkomponente eine Hydroxylfunktionalität von 1,8 bis 2,2 hat.
3. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 2, wobei die Polyolkomponente in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% ein Polyol mit einem niedrigen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen einschließt.
4. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 1, wobei das Polyisocyanat Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) oder Methylenbis(4-cyclohexylisocyanat) oder Kombinationen davon einschließt und wobei das Kettenverlängerungsmittel 1,4-Butandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol (HQEE), 1,4-Benzoldimethylol oder Kombinationen davon ist.
5. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Polyurethan ein Massenmittel der Molmasse von 125 000 bis 300 000 hat, wobei das Polyetherpolyol mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 65 bis 90% hat und wobei das Stoffmengenverhältnis der funktionellen Polyisocyanatgruppen zu den funktionellen Hydroxylgruppen der Polyolkomponente und dem Kettenverlängerungsmittel von 0,98 bis 1,03 beträgt.
6. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 1, wobei die Polyolkomponente eine Hydroxylfunktionalität von 1,95 bis 2,05 hat.
7. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 1, wobei die Polyolkomponente weniger als oder gleich 15 Gew.-% des Polyols mit einem niedrigen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen einschließt und wobei der Polyurethan-Katalysator in einer Menge von 20 bis 500 Gew.-Teilen auf eine Million Gew.-Teile des Gesamtgewichts des Polyisocyanats, der Polyolkomponente und des Kettenverlängerungsmittels vorhanden ist.
8. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Polyurethan eine Molmasse von 150 000 bis 250 000 hat.
9. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 1, wobei das Polyurethan in Form einer Folie mit einer Dicke von 12,7 µm bis 254 µm (0,5 mil bis 10 mil) vorliegt.

10. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 9, wobei die Polyurethanfolie eine Wasserdampf-Durchlässigkeitsrate von mehr als 2000 g/m²/Tag hat.
11. Polyurethan-Zusammensetzung, umfassend das thermoplastische Polyurethan gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung, umfassend: die Umsetzung im Wesentlichen in einem einzigen Schritt einer Zusammensetzung, die Folgendes umfasst: eine Polyolkomponente, die ein statistisch polymerisiertes Polyetherpolyol mit etwa 75 Gew.-% Propylenoxid-Repetiereinheiten und einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 51 bis 100% einschließt, bezogen auf die Gesamtzahl der im Polyetherpolyol vorhandenen Hydroxylgruppen, wobei das Zahlenmittel der Molmasse der Polyolkomponente von 600 bis 1500 beträgt und wobei das Polyetherpolyol mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen in Gegenwart eines Doppelmetallcyanid-Katalysators hergestellt worden ist, ein Polyisocyanat, ein Polyisocyanat, ein Kettenverlängerungsmittel, ausgewählt aus organischen Diolen und Glycolen mit insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, und ein Polyurethan-Katalysator, wobei das thermoplastische Polyurethan im Wesentlichen linear ist, wobei das thermoplastische Polyurethan eine Massenmittel der Molmasse von 75 000 bis 400 000 hat und wobei das Stoffmengenverhältnis der funktionellen Polyisocyanatgruppen zu den gesamten funktionellen Hydroxylgruppen der Polyolkomponente und des Kettenverlängerungsmittels von 0,95 bis 1,10 beträgt.
13. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei die Polyolkomponente eine Hydroxylfunktionalität von 1,8 bis 2,2 hat.
14. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 13, wobei die Polyolkomponente bis zu 50 Gew.-% eines Polyols mit einem niedrigen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen einschließt.
15. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das Polyisocyanat Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) oder Methylenbis(4-cyclohexylisocyanat) oder Kombinationen davon einschließt und wobei das Kettenverlängerungsmittel 1,4-Butandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol (HQEE), 1,4-Benzoldimethylol oder Kombinationen davon ist.
16. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 15, wobei das thermoplastische Polyurethan eine Molmasse von 125 000 bis 300 000 hat, wobei das Polyetherpolyol mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 65 bis 90% hat und wobei das Stoffmengenverhältnis der funktionellen Polyisocyanatgruppen zu den gesamten funktionellen Hydroxylgruppen der Polyolkomponente und des Kettenverlängerungsmittels von 0,98 bis 1,03 beträgt.
17. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei die Polyolkomponente eine Hydroxylfunktionalität von 1,95 bis 2,05 hat.
18. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 17, wobei die Polyolkomponente weniger als oder gleich 15 Gew.-% des Polyols mit einem niedrigen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen einschließt und wobei der Polyurethan-Katalysator in einer Menge von 20 bis 500 Gew.-Teilen auf eine Million Gew.-Teile des Gesamtgewichts des Polyisocyanats, der Polyolkomponente und des Kettenverlängerungsmittels vorhanden ist.
19. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 18, wobei das thermoplastische Polyurethan eine Molmasse von 150 000 bis 250 000 hat.
20. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 19, wobei das Polyurethan zu einer Folie mit einer Dicke von 12,7 µm bis 254 µm (0,5 mil bis 10 mil) geformt ist.
21. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 20,

wobei die Polyurethanfolie eine Wasserdampf-Durchlässigkeitsrate von mehr als 2000 hat.

22. Formteil, erhältlich aus dem thermoplastischen Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen