



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101772549 A

(43) 申请公布日 2010.07.07

(21) 申请号 200880102080.4

代理人 张宜红 周承泽

(22) 申请日 2008.08.08

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/955,159 2007.08.10 US

60/957,376 2007.08.22 US

60/957,922 2007.08.24 US

60/986,505 2007.11.08 US

60/986,495 2007.11.08 US

C08L 75/04 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

B29C 33/38 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/009541 2008.08.08

(87) PCT申请的公布数据

W02009/023138 EN 2009.02.19

(71) 申请人 拜耳材料科学有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 W·M·汉弗莱 P·德拉戈

T·L·安德森 J·R·查伦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

权利要求书 3 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

热塑性聚氨酯共聚物模塑组合物

(57) 摘要

用来形成模塑制品、特别是用于机动车用途的外壳的组合物,该组合物由以下组分的熔融掺混物组成:脂族热塑性氨基甲酸酯高弹体,以及一种或多种基于聚烯烃的改性剂。这些组合物可以进行掺混用来形成粉末、丸粒、微球体或微小珠粒,后者可以浇铸形成能够满足机动车使用和耐候性要求的气囊门和仪表盘覆盖外皮。

1. 一种模塑组合物,其包含以下组分 a)-g) 的相容性掺混物
 - a) 5-95 重量%的脂族热塑性聚氨酯,其包含以下组分 (i)-(vii) 的反应产物:
 - (i) 多元醇组分,其包括至少一种聚醚多元醇,所述聚醚多元醇的分子量为 1000-10,000Da,不饱和度小于或等于 0.04 毫当量 / 克,
 - (ii) 一种异氰酸酯组分,其包括至少一种脂族有机二异氰酸酯,
 - (iii) 增链剂,
 - (iv) 任选的紫外稳定剂,
 - (v) 任选的抗氧化剂,
 - (vi) 任选的颜料,以及
 - (vii) 促进氨基甲酸酯形成的催化剂,
 - b) 5-95 重量%的改性剂,其包括特征是包含重复的 $-\text{CH}_2-$ 结构的基于聚烯烃的改性剂,
 - c) 任选的紫外稳定剂,
 - d) 任选的抗氧化剂,
 - e) 任选的颜料,
 - f) 任选的脱模剂,
 - g) 任选的离聚物,前提是不向所述掺混物中加入外来的增容化试剂。
2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述改性剂 b) 在 250 秒^{-1} 的剪切速率下的剪切粘度约为 900,在 2100 秒^{-1} 的剪切速率下,其剪切粘度降至约 150。
3. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述改性剂 b) 是热塑性硫化橡胶。
4. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述改性剂 b) 是基于苯乙烯以及乙烯和 / 或丁烯的嵌段共聚物。
5. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,在 a) (i) 中的聚醚多元醇的不饱和度小于 0.02 毫当量 / 克。
6. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述脂族二异氰酸酯选自:1,6-己二异氰酸酯,氢化的二苯基甲烷二异氰酸酯,以及异佛尔酮二异氰酸酯。
7. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述增链剂选自:乙二醇,二甘醇,丙二醇,1,4-丁二醇,戊二醇,3-甲基戊烷-1,5-二醇,1,6-己二醇,氢醌双(2-羟基乙基)醚,1,4-环己烷二甲醇,新戊二醇,以及氢化的双酚 A。
8. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所用的离聚物是乙烯-甲基丙烯酸共聚物。
9. 如权利要求 8 所述的组合物,其特征在于,一部分的所述甲基丙烯酸共聚物用金属离子中和。
10. 如权利要求 3 所述的组合物,其特征在于,改性剂 b) 是分散在聚烯烃中的乙烯、丙烯和二烯的硫化的三元共聚物。
11. 如权利要求 8 所述的组合物,其特征在于,改性剂 b) 是分散在聚烯烃中的乙烯、丙烯和二烯的硫化的三元共聚物。
12. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,a) 是由包含 40-70 重量%的所述多元醇组分的混合物制备的,所述百分比是以所述热塑性组合物的总重量为基准计。

13. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于, a) 和 b), 以及任选的 c), d), e), f) 或 g) 被熔融掺混。

14. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含:

a) 45-90 重量%的脂族热塑性聚氨酯;

b) 5-45 重量%的基于聚烯烃的改性剂;

e) 5-10 重量%的浓色母料,

其中 a), b) 和 e) 的总量等于 100 重量%。

15. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含:

a) 45-90 重量%的脂族热塑性聚氨酯;

b) 5-45 重量%的基于聚烯烃的改性剂和最高 10 重量%的离聚物;

e) 5-10 重量%的浓色母料,

其中 a), b) 和 e) 的总量等于 100 重量%。

16. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述组分 a) 与组分 b) 的重量比大于或等于 1 : 1。

17. 如权利要求 4 所述的组合物,其特征在于,所述改性剂 b) 选自:苯乙烯、乙烯和丁烯的线形三嵌段共聚物,氢化的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯,氢化的苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯,中间嵌段共聚有苯乙烯的嵌段共聚物,或者中间嵌段共聚有不饱和苯乙烯的嵌段共聚物。

18. 一种热塑性聚氨酯,由如权利要求 1 所述的组合物制得,其特征在于,其在受到 1993 千焦/平方米的氙弧作用之后,其 DE 小于或等于 3。

19. 一种热塑性聚氨酯,由如权利要求 1 所述的组合物制得,其特征在于,其在 120℃ 进行 500 小时的热老化之后,其致断伸长至少为 100%。

20. 一种热塑性聚氨酯,由如权利要求 1 所述的组合物制得,其特征在于,其在热老化之前的致断伸长为 300-600%。

21. 一种可中空浇铸的粉末、丸粒、微球体或微小珠粒,包含如权利要求 1 所述的组合物。

22. 一种制备可中空浇铸的粉末的方法,该方法包括对包含如权利要求 1 所述的组合物的熔融掺混的挤出物料进行低温研磨。

23. 一种制备可中空浇铸的微球体的方法,该方法包括在挤出机中使得如权利要求 1 所述的组合物熔融掺混,使得熔融掺混的组合物通过模头,对从模头排出的组合物进行切割。

24. 一种制备可中空浇铸的粉末的方法,该方法包括对包含如权利要求 1 所述的熔融掺混的挤出物料进行水下研磨。

25. 一种制造单层浇铸外壳的方法,该方法包括

a) 将如权利要求 1 所述的组合物施加到模具表面上,

b) 对所述模具表面进行加热,使得施加的组合物熔化,

c) 使得熔体在模具表面上流动,

d) 使熔体冷却。

26. 通过如权利要求 25 所述的方法制备的模塑制品。

27. 一种制造双层浇铸外壳的方法,该方法包括

- a) 将如权利要求 1 所述的组合物施加到模具上作为外层,
- b) 将包含另外的组合物的内层施加于外层上,和
- c) 通过一种方式对内层和外层进行模塑,使得内层和外层硬化并粘结在一起。

28. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述内层组合物是由芳族聚异氰酸酯制备的聚氨酯。

29. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述内层组合物的熔体流动性与用作外层的如权利要求 1 所述的组合物相当。

30. 通过如权利要求 29 所述的方法制备的模塑制品。

31. 通过如权利要求 29 所述的方法制造的外皮、覆盖物或外壳形式的模塑制品。

32. 用如权利要求 1 所述的组合物制备的热成形片材。

33. 一种制造制品的方法,包括对如权利要求 1 所述的组合物进行注塑。

34. 通过如权利要求 33 所述的方法制备的注塑制品。

热塑性聚氨酯共聚物模塑组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物,该组合物是以下组分的掺混物(a)热塑性聚氨酯和(b)至少一种共聚物和/或合金化聚合物。该掺混物适合用于模塑,特别适合用于中空模塑形成具有改进的触感的外壳。所述外壳还可以保持良好的耐候性和气囊展开性质。

背景技术

[0002] 本领域已知可以将由双金属氰化物催化剂制备的低不饱和度多元醇与增链剂结合起来用于制备热塑性高弹体。使用这些多元醇制备的组合物见述于例如美国专利第 5,096,993 和 5,185,420 号。

[0003] 在使用双金属氰化物催化剂制备高分子量多元醇之前,使用聚氧化烯多元醇制备的热塑性聚氨酯高弹体具有较差的物理性质,例如过硬,这是由于用于进行制备的多元醇具有很高的端部不饱和度。美国专利第 5,096,993 和 5,185,420 号所述的热塑性聚氨酯高弹体是使用端基不饱和度小于 0.04 毫当量/克的多元醇制备的热塑性高弹体。据称这些热塑性高弹体具有改进的柔软度。

[0004] 因为热塑性高弹体很柔软,它们经常用于机动车内部装饰部件。机动车制造商经常规定用来制造内部装置部件的高弹体必须具有足够的长期稳定性以及抗紫外线降解性,因此所述高弹体必须能够满足特殊的制造标准,能够抵抗紫外线辐射,当用于仪表盘的时候尤为关键。

[0005] 为了符合抗紫外辐射性质的生产标准,可以将抗氧化剂、紫外稳定剂和颜料加入高弹体中。

[0006] 另外,由于之前使用的分子量大于 2000 的多元醇中存在端基不饱和度,过去人们无法以干态的可浇铸粉末或颗粒形式得到柔软的(低硬度)脂族热塑性氨基甲酸酯高弹体。

[0007] 美国专利第 5824,738 和 6,187,859 号揭示了一些脂族氨基甲酸酯高弹体组合物,这些组合物包含用一种或多种紫外稳定剂、抗氧化剂和颜料稳定化的低端基不饱和度、低分子量的多元醇。尽管这种高弹体的性能已经很不错了,但是由于其使用脂族异氰酸酯,使得这些高弹体的成本较高,这限制了其商业可用性。

[0008] 一种降低这些脂族氨基甲酸酯高弹体组合物的成本的方法是将所述脂族热塑性聚氨酯与较为廉价的聚合物材料掺混。但是,这些掺混物容易在生产条件下发生分离。这种分离会对最终产品的物理性质造成负面影响。

[0009] 美国专利第 4,883,837 号揭示了一种用来制造聚烯烃与热塑性聚氨酯的相容性掺混物的技术。在美国专利第 4,883,837 号所述的掺混物中,在掺混的组合物中还加入了改性的聚烯烃。美国专利第 4,883,837 号所述的掺混物由以下组分组成:15-60 重量%的聚烯烃,30-70 重量%的热塑性聚氨酯和 10-35 重量%的改性的聚烯烃。所述改性的聚烯烃作为增容化试剂,提高聚烯烃和热塑性聚氨酯的相容性。

[0010] 美国专利第 5,109,050 号揭示了一种组合物,该组合物由以下组分组成:80-99 重

量份的热塑性聚氨酯树脂和 1-20 重量份的改性的聚烯烃树脂。任何已知的热塑性聚氨酯树脂都可以用于美国专利第 5, 109, 050 号的组合物。任何已知的改性的聚烯烃树脂都可以用于美国专利第 5, 109, 050 号的组合物。据称美国专利第 5, 109, 050 号所述的组合物是挠性的, 触感光滑而且可以拉伸。据称这些性质使得这些组合物特别适合用来制造尿布。

[0011] 美国专利第 5, 852, 118 号揭示了化学改性的聚烯烃与热塑性聚氨酯、共聚酯或共聚酰胺和偶联剂的嵌段共聚物。对于封闭的或者未封闭的聚异氰酸酯, 所述偶联剂是二异氰酸酯。所述二异氰酸酯偶联剂可以与选自以下的共偶联剂结合使用: 伯胺、仲胺、二醇、二环氧化物, 氨基 / 羟基和氨基 / 环氧基化合物。这些嵌段共聚物可以用作极性和非极性热塑性高弹体的增容化掺混物, 用来促进热塑性高弹体在各种极性工程用树脂上的粘着性。

[0012] 美国专利第 5, 605, 961 号揭示了一种包含以下组分的均相热塑性组合物: (1) 聚烯烃, 其选自全同立构聚丙烯, 间规立构聚丙烯, 以及全同立构聚丙烯与热塑性聚氨酯的掺混物, 以及 (2) 1-99% 的热塑性聚氨酯与 1-99% 的改性聚烯烃与聚酰胺树脂的反应产物的混合物。

[0013] 美国专利第 5, 623, 019 号揭示了一种由以下组分组成的增容化的热塑性模塑组合物: 30-90% 的热塑性聚氨酯, 10-70% 的数均分子量至少为 10000 的聚烯烃, 以及一种增容化试剂, 所述增容化试剂是一种数均分子量为 25, 000-350, 000 的共聚物, 包含以下组分的嵌段: 单烯基芳烃以及氢化的共轭二烯或者未氢化的共轭二烯。

[0014] 美国专利第 6, 054, 533 号揭示了一种热塑性高弹体与聚烯烃的增容化的掺混物, 其中所述增容化试剂是热塑性聚氨酯。该热塑性聚氨酯增容化试剂是主要为烃类的中间体、二异氰酸酯以及胺或二醇增链剂的反应产物。以所述热塑性高弹体与聚烯烃的重量为 100 重量份计, 所述热塑性聚氨酯增容化试剂的含量为 0.25-15 重量份。

[0015] 美国专利第 6, 174, 959 号揭示了一种以下组分的相容性掺混物: 50-99% 的脂族热塑性聚氨酯, 1-50% 的由衍生自乙烯和丙烯的单元组成的共聚物, 其中 25-35 重量% 的共聚物衍生自丙烯单元。用于制备美国专利第 6, 174, 959 号所述的热塑性聚氨酯的聚醚多元醇的官能度可以不大于 6, 分子量为 400 至最高达 20, 000。该文献并未解释在制备这些掺混物中使用的热塑性聚氨酯的时候使用的聚醚多元醇的不饱和度。

[0016] 美国专利第 6, 235, 830 号揭示了一种用于中空模塑的聚氨酯树脂, 其由热塑性聚氨酯高弹体、增塑剂以及包含可自由基聚合的不饱和基团的化合物组成。以所述聚氨酯高弹体的重量为 100 重量份计, 所述增塑剂的含量为 5-50 重量份。以所述聚氨酯高弹体的重量为 100 重量份计, 所述包含可自由基聚合的不饱和基团的化合物的含量为 0.1-10 重量份。

[0017] 美国专利第 6, 365, 674 号揭示了一种热塑性聚氨酯树脂, 其与聚烯烃形成相容性掺混物。据称该文献所述的相容性是由于使用包含至少一个羟基、胺或羧酸官能团的反应性聚烯烃的反应混合物制备热塑性聚氨酯而产生的。

[0018] 美国专利第 6, 414, 081 号揭示了非极性热塑性高弹体和极性热塑性聚合物 (例如热塑性聚氨酯) 的增容化掺混物, 其中以掺混物的重量为 100 重量份计, 增容剂的含量占 1-40 重量份。合适的增容剂包括: (1) 10-90 重量% 的官能化的聚合物与 10-90 重量% 的聚酰胺的缩合反应产物, 或者 (2) 10-90 重量% 的官能化的聚合物与 10-90 重量% 的聚酰胺的掺混物, 或者 (3) 组分 (1) 和 (2) 的混合物。

[0019] 美国专利第 6,469,099 号和欧洲专利第 1,235,879B1 号各自揭示了增容化的树脂掺混物,其包含:热塑性聚氨酯,包含侧接的异氰酸酯反应性基团或者与特定结构对应的聚氧化烯基团的基于琥珀酰亚胺的增容化试剂。根据所述产物树脂所用的具体用途,所述增容化试剂的用量为 0.5-20 重量%。

发明内容

[0020] 本发明的目的是提供一种热塑性聚氨酯组合物,该组合物的抗张强度小于 2800psi,比市售的脂族氨基甲酸酯高弹体更为经济,但是仍然可以通过模塑(优选中空模塑)制成性质与现有脂族氨基甲酸酯高弹体相当的高弹体。

[0021] 本发明的另一个目的是在无需添加增容化试剂的情况下,提供热塑性聚氨酯与至少一种共聚物和/或合金化聚合物的相容性掺混物。

[0022] 使用以下组分的相容性掺混物完成了对于本领域技术人员而言显而易见的这些和其它目的:(1)一种基于聚烯烃的改性剂,其特征是包含重复的 $-\text{CH}_2-$ 结构,以及(2)一种脂族热塑性聚氨酯组合物,其由不饱和度小于或等于 0.04 毫当量/克的高分子量聚醚多元醇(分子量为 1000-10000Da)制得。该相容性掺混物的一个关键特征在于,不向该掺混物添加外来的增容化试剂。

具体实施方式

[0023] 本发明提供了一种可模塑组合物,优选可中空模塑的组合物,该组合物由以下组分的相容性掺混物组成:以可模塑组合物的总重量为基准计,5-95 重量%,优选 45-90 重量%的光稳定的基于聚醚多元醇的脂族热塑性氨基甲酸酯(TPU, thermoplastic urethane)高弹体,以及 5-95 重量%,优选 5-45 重量%的改性剂,所述改性剂是嵌段共聚物和/或高弹体合金化聚合物,特征是包含重复的 $-\text{CH}_2-$ 结构。优选的改性剂是基于苯乙烯与乙烯和/或丁烯的热塑性硫化橡胶和嵌段共聚物。特别优选的组合物还包含最高 10 重量%,优选最高 5 重量%,最优选最高 2 重量%的离聚物。

[0024] 所述热塑性聚氨酯高弹体可以是以下组分的反应产物:(a)较低不饱和度、低分子量的多元醇,(b)一种或多种增链剂,(c)脂族二异氰酸酯,以及(d)氨基甲酸酯催化剂,和任选的(e)紫外稳定剂,(f)抗氧化剂和/或(g)颜料。

[0025] 用所述含烯烃的嵌段共聚物和/或热塑性合金化聚合物制备的本发明的所述热塑性聚氨酯掺混物的特征是,能够保持耐低温性(直至大约 -30°C 都具有延性)而且具有耐候性(在 1993 千焦/平方米的处理后的 $\text{DE} < 3.0$)。 T_g 值约等于 -90°C 的含烯烃的嵌段共聚物和/或合金化聚合物特别适合用于实施本发明。在本发明中用作改性剂的含烯烃的嵌段共聚物和/或合金化聚合物包括以下共聚物:其包含具有取代的亚烷基官能团的 $-\text{CH}_2-$ 类重复单元结构,以及这些共聚物的掺混物。用于本发明的聚亚烷基嵌段共聚物和/或合金化聚合物改性剂的数均分子量通常约小于或等于 100,000,包括该范围内的所有数值和增量。特别优选的含烯烃的嵌段共聚物还可具有流变性质方面的特征。例如,这些优选的聚烯烃改性剂可以满足以下性质:剪切粘度会从剪切速率为 250 秒时的大约 900 (MPa) 降低到剪切速率为大约 2100 秒时的大约 150 (MPa)。

[0026] 在本发明的另一个实施方式中,所述含烯烃的高弹体合金化聚合物可以是热塑性

硫化橡胶 (TPV), 例如分散在热塑性材料连续基质中的乙烯 / 丙烯 / 二烯的硫化三元共聚物。在本发明中, “硫化橡胶” 或 “硫化的” 表示所述分散的三元共聚物具有一定程度的交联, 但是所述合金化聚合物仍然能够熔融掺混以及 / 或者熔融加工。

[0027] 适合在本发明的组合物中用作改性剂的其它共聚物包括基于苯乙烯和乙烯 / 丁烯的嵌段共聚物, 包括线形三嵌段共聚物。其可以是氢化的苯乙烯 - 乙烯 - 丁烯 - 苯乙烯 (S-EB-S) 或苯乙烯 - 乙烯 - 丙烯 - 苯乙烯 (S-EP-S), 或者可以在中间嵌段中包含共聚的苯乙烯 (S-(EB/S)-S), 或者可以通过在中间嵌段中共聚不饱和的苯乙烯, 如非氢化的苯乙烯 - 异戊二烯 / 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (S-I/B-S) 中的情况。

[0028] 可以在本发明中用作改性剂的高弹体合金化聚合物包括具有以下性质的高弹体: 该高弹体包含 $-\text{CH}_2-$ 类重复单元结构, 该重复单元结构具有取代的亚烷基官能团和一定程度的交联。也可以使用这些合金化聚合物的掺混物。用于本发明的高弹体合金化聚合物改性剂的数均分子量通常约小于或等于 100,000, 包括该范围内的所有数值和增量。特别优选的高弹体合金化聚合物还可以进一步通过其流变性质表征。例如, 这些优选的高弹体合金化聚合物改性剂可以满足以下性质: 剪切粘度会从剪切速率为 250 秒时的大约 900 (MPa) 降低到剪切速率为大约 2100 秒时的大约 150 (MPa)。

[0029] 所述含烯烃的嵌段共聚物和 / 或高弹体合金化聚合物中的一部分可以用离聚物代替, 所述离聚物是例如乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物, 其中一部分甲基丙烯酸用锌或钠之类的金属离子中和, 该离聚物可以从杜邦公司 (DuPont) 购得, 商品名为 **Surllyn®**。当使用较高的所述聚烯烃含量的时候, 所述离聚物可以减小表面孔隙率, 提高耐候性。所述组合物可以熔融配混, 成形为丸粒、粉末、微球体或微小珠粒的形式, 用来中空浇铸机动车内部面板 (特别是仪表盘) 的表皮或者外壳。

[0030] 如上所述, 本发明的热塑性聚氨酯合金化聚合物组合物能够满足机动车耐候性要求, 例如在施加 1993 千焦 / 平方米的氙弧人工风化之后, 其 ΔE (变色) 小于或等于 3。预期用这些热塑性聚氨酯合金化聚合物组合物模塑的仪表盘外皮能够成功地耐受 -30°C 和 107°C 下的气囊展开以及之后的在 107°C 的 400 小时的热老化。

[0031] 用来预测气囊在展开过程中的表皮破碎的手段是在 120°C 进行 500 小时的热老化之后的伸长保持率。从本申请的实施例可以看到, 本发明的这些热塑性聚氨酯合金化聚合物组合物在这些条件下进行热老化之后, 确实能够保持足够的伸长率 (优选等于或大于 100%, 最优选等于或大于 150%), 说明这些组合物能够成功地耐受气囊展开。

[0032] 本发明还提供了一种由基于聚醚多元醇的脂族氨基甲酸酯热塑性高弹体 (其与含烯烃的嵌段共聚物熔融掺混) 制备光稳定的机动车部件的方法, 还涉及将所述组合物制成可以进行中空浇铸的粉末、丸粒、微球或微小珠粒的方法。所述组合物还可以用作双重浇铸外皮的外层。

[0033] 另外, 本发明提供了外皮、覆盖物或者外壳, 其特别适合用于机动车装饰面板, 更优选用于气囊门和仪表盘用途, 其由光稳定的基于聚醚多元醇的脂族热塑性氨基甲酸酯高弹体与含烯烃的嵌段共聚物的熔融掺混的组合物制备。

[0034] 适合用于本发明的合金化聚合物组合物的脂族热塑性氨基甲酸酯 (TPU) 高弹体是本领域技术人员已知的。合适的 TPU 高弹体的例子参见美国专利第 5,824,738 和 6,187,859 号。合适的脂族氨基甲酸酯高弹体组合物可以由低端基不饱和度、低分子量的多

元醇制得,所述多元醇与脂族二异氰酸酯反应,并用一种或多种紫外稳定剂、抗氧化剂和颜料稳定化。

[0035] 已经发现本发明的组合物可以通过将以下组分熔融掺混来制备:按照一定的重量比将一种或多种含烯烃的嵌段共聚物与一种或多种脂族热塑性高弹体熔融掺混,其中所述含烯烃的嵌段共聚物的量等于或小于脂族 TPU 的量。我们发现,在这些比例制备的合金化聚合物组合物能够满足机动车气囊覆盖物的耐候性和展开要求。

[0036] 在本发明的另一个实施方式中,我们发现,通过用离聚物代替大约 5-10% 的所述含烯烃的嵌段共聚物能够改进耐候性和减小表面孔隙率,当使用较高的改性剂用量的时候,这一效果特别明显。

[0037] 本发明的合金化聚合物组合物可以通过使用双螺杆挤出机对脂族 TPU 高弹体和含烯烃的嵌段共聚物(其包含离聚物或不包含离聚物)进行熔融掺混来制备。然后可以形成丸粒,通过低温研磨形成可以进行中空浇铸的粉末。根据以下专利的指导,挤出机输出的物料也可以为微小珠粒或微球体形式:美国专利第 5,525,274;5,525,284;5,564,102;5,998,030;6,410,141 和 6,632,525 号。

[0038] 本发明的 TPU 可以是以下组分的反应产物:一种或多种低不饱和度(即不饱和度小于 0.04 毫当量/克,优选小于 0.02 毫当量/克)聚醚多元醇,一种或多种增链剂和脂族有机二异氰酸酯。

[0039] 在本发明中,脂族二异氰酸酯是仅含烃类官能团的二异氰酸酯,例如 1,6-己二异氰酸酯,即 HMDI。因此,二异氰酸酯的总脂族官能团含量可以大于 75 重量%,为 75-100 重量%。

[0040] 完全的(100 重量%)脂族聚氨酯是由以下组分制得的聚氨酯:一种或多种脂族二异氰酸酯,一种或多种脂族多元醇(例如脂族聚醚或聚酯),以及一种或多种脂族增链剂。这样制备的脂族聚氨酯也可以在存在氨基甲酸酯催化剂的情况下制备。

[0041] 在本发明的 TPU 合金化聚合物组合物中,以所述 TPU 和聚烯烃改性剂的总重量为基准计,所述 TPU 的重量百分比可以为 5-95 重量%,所述聚烯烃改性剂的重量百分比可以为 5-95 重量%,所述范围内的所有数值和增量都包括在内。在本发明的一个优选的实施方式中,以所述 TPU 和烯烃改性剂的总重量为基准计,所述 TPU 的含量可以为 50 重量%,所述聚烯烃改性剂的含量也可以约为 50 重量%。在本发明一个特别优选的实施方式中,包含 45-90 重量%的 TPU 和 5-45 重量%的烯烃改性剂。

[0042] 在本发明中,三元共聚物是包含三种不同的重复单元的聚合物,所述重复单元可以是嵌段、无规或者甚至交替形式。这些重复单元可以是聚亚烷基类重复单元(例如 $-\text{CH}_2-$),其可以被另外的烃官能团取代。

[0043] 在本发明的另一实施方式中,所述含烯烃的嵌段共聚物可以是分散在聚丙烯或聚乙烯内的乙烯/丙烯/二烯的硫化的三元共聚物,例如能够以商品名 Santoprene™ 8211-55B 100 购自高等高弹体系统公司(Advanced Elastomer Systems)的那些。这些硫化的三元共聚物的比重通常约为 1.04,致断拉张强度(ASTM D412)约为 590psi,致断伸长(ASTM D412)约为 600%,压缩变定(257°F, 70.0 小时)约为 55%(ASTM D395)。

[0044] 合适的热塑性硫化橡胶是具有以下性质的那些:其具有较低的交联程度,以及/或者致断伸长为 100-1000%,包括该范围内所有的数值和增量。

[0045] 在本发明的另一个实施方式中,所述用来与光稳定的 TPU 掺混的嵌段共聚物可以是具有氢化的中间嵌段苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯 (SEBS) 或者苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯 (SEPS) 的任意苯乙烯类嵌段共聚物。这些苯乙烯类嵌段共聚物包括以商品名 Kraton G 购自卡朗唐聚合物集团公司 (Kraton Polymers Group) 的那些。由基于苯乙烯和乙烯/丁烯的线形三嵌段共聚物组成的含烯烃的嵌段共聚物,例如以商品名 MD 6945M 和 G1643M 购自卡朗唐聚合物集团公司的那些,也适合用作本发明组合物的改性剂。

[0046] 也可以使用嵌段共聚物 SBS (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯) 和 SIS (苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯) 制备本发明的合金化聚合物组合物。

[0047] 用来实施本发明的含烯烃的嵌段共聚物还可以是一种或多种热塑性高弹体 (TPE), 例如以商品名 **Tekron®** 购自泰克诺埃配克斯公司 (Teknor Apex) 的那些。

[0048] 热塑性硫化橡胶 (TPV), 例如以商品名 **Uniprene®**; **Telecar®** (热塑性橡胶 (TPR)), **Monprene®** (TPO/ 饱和苯乙烯嵌段共聚物) 和 **Elexar®** SEBS 购自泰克诺埃配克斯公司的那些,也适用于本发明。

[0049] 包含烯烃的嵌段共聚物,例如由购自泰克诺埃配克斯公司的商品名为 TK-1448A 和 TK-1468D 的嵌段共聚物热塑性高弹体组成的那些,也适用于本发明。

[0050] 以商品名 Engage™8400 聚烯烃高弹体从陶氏塑料公司 (Dow Plastics) 购得的作为乙烯-辛烯共聚物的包含烯烃的嵌段共聚物也适用于本发明。

[0051] 本发明的 TPU/ 含烯烃的共聚物组合物还可以包含填料、颜料或者其它能够用来改进加工性能和 / 或产品性能的添加剂。这些添加剂的总含量可以最高约为 15 重量%。

[0052] 当某些共聚物的比例较高的时候,例如当烯烃改性剂的用量约大于 30% 的时候,发现在一些情况下,通过加入离聚物,例如 **Surlyn®** 9970 或 **Surlyn®** 9975, 可以改进 TPU 合金化聚合物的耐候性并减小表面孔隙率。**Surlyn®** 9970 是一种购自杜邦公司的高级的乙烯/ 甲基丙烯酸共聚物,其中甲基丙烯酸基团用锌离子部分中和。

[0053] 所述 TPU/ 含烯烃的嵌段共聚物 (其包含离聚物或不含离聚物) 的熔融掺混物还可以包含浓色母料,作为产生颜色的来源。合适的浓色母料是本领域技术人员已知的。合适的浓色母料的一个例子是购自克莱伦特公司 (Clariant Corporation) 的商品名为 Clariant 374A Pebble 的那些。所述产物可以包含约 30 重量%的颜料,约 5-10% 的抗氧化剂 (例如购自汽巴葛杰公司 (Ciba-Geigy) 的 Tinuvin 213) 以及大约 60-65% 的适合用于本发明组合物的脂族 TPU。以所述 TPU 合金化聚合物的重量为基准计,所述浓色母料的含量可约为 5-10 重量%。

[0054] 可以进行熔融掺混以形成本发明的可中空浇铸的高弹体的常规组合物包含:

[0055] a) 以熔融掺混物的总重量为基准计,45-90 重量%的脂族 TPU (用不饱和度小于 0.04 毫当量/ 克的多元醇制备);

[0056] b) 以熔融掺混物的总重量为基准计,5-45 重量%的包含烯烃的嵌段共聚物改性剂;

[0057] c) 以熔融掺混物的总重量为基准计,最高 30 重量%的离聚物 (优选 **Surlyn®** 9970 或 9975 离聚物);

[0058] d) 以熔融掺混物的总重量为基准计,0-10 重量%的浓色母料 (优选 Clariant 374A 浓色母料),其代替一部分的所述包含烯烃的嵌段共聚物改性剂。

[0059] 由以上组分的熔融掺混形成的可中空浇铸的高弹体的熔体流动指数 (MFI) 通常为 38 (克 /10 分钟, 160°C /10 千克)。本发明的相容性掺混物的 MFI 通常为 20-150, 包括其中所有的数值和增量。

[0060] 用来制备本发明的相容性掺混物的热塑性聚氨酯可以通过“一次加料”反应工艺制备。所述“一次加料”技术包括在合适的容器中将以下组分混合, 然后对混合物搅拌约 20-30 秒: 多元醇, 增链剂, 有机二异氰酸酯, 任何紫外稳定剂, 任何抗氧化剂, 任何颜料或浓色母料, 以及氨基甲酸酯催化剂。这些热塑性聚氨酯也可以通过以下方式制备: 将一部分的多元醇、任意抗氧化剂、催化剂和任何紫外 / 热稳定剂预先掺混。可以向氨基甲酸酯浇铸器的搅拌加热的容器加入所述多元醇掺混物; 在独立的搅拌加热的容器中加入异氰酸酯; 将增链剂 / 交联剂加入第三个容器中; 将颜料母料与另外的多元醇在混合头处加入。使用合适的流量控制装置, 使用齿轮泵或具有所需计量精度的其它的泵, 将所述组分独立地计量加入低压混合头中, 进行掺混。将该混合物浇铸在温度和速度都受到控制的带上, 以完成反应。在室的不同区域可以保持各种温度。

[0061] 来自所述氨基甲酸酯浇铸器的混合头的混合物也可以用作双螺杆挤出机的进料。可以设定各种螺杆区段以传送液体, 进行连续的聚合、熔融和高弹体掺混, 最终未着色的高弹体可以加入线料模头进行制丸。也可以使用挤出机的输出物制备具有干态浇铸所需尺寸的珠粒。

[0062] 所述挤出操作还可以用来对干颜料进行熔融掺混, 使得高弹体着色 / 上色。可以使用侧面进料器将干态掺混的颜料加入所述挤出机中, 所述侧面进料器可以将合适的量计量加入无色的熔融混合物。所述侧面进料器的输出可以与挤出机的输出相同步。

[0063] 所述组分还可以直接加入双螺杆挤出机的喉部, 进行掺混、聚合、熔融和着色操作。

[0064] 在制备所述用来制备本发明的组合物的改进的光稳定的基于聚醚 / 多元醇的脂族氨基甲酸酯热塑性高弹体的时候, 所述聚醚 / 多元醇、二异氰酸酯、增链剂和其它的组分通常在升高温度的条件下反应。一种优选的形成所需热塑性高弹体的方法是使用挤出机进行连续的加工。另一种方法包括在一次加料分批工艺中, 在容器中将以下组分混合起来, 制备本发明的高弹体: 多元醇, 增链剂, 有机二异氰酸酯, 紫外稳定剂, 抗氧化剂, 颜料和氨基甲酸酯催化剂。

[0065] 然后可以使用本领域技术人员已知的任意技术, 以合适的量将所述脂族热塑性聚氨酯高弹体与基于聚烯烃的改性剂配混起来。

[0066] 然后将所述脂族热塑性聚氨酯和基于聚烯烃的改性剂的混合物加入合适的容器中, 对其进行加热, 然后使用非低温或低温的方法 (例如使用液氮) 将其切碎或研磨成粉末, 以促进和加快所述中空模塑组合物的成粒或制丸。

[0067] 美国专利第 5, 525, 274 号描述了一种用来制备粉末或颗粒的方法。在此方法中, 通过以下方式形成直径为 0.007-0.040 英寸的球形颗粒: 对热塑性聚氨酯和任意其它的添加剂 (特别是颜料) 的混合物进行熔融挤出, 然后引导熔融材料通过具有所需尺寸开口的孔, 进入液体浴中。流动进入液体浴的熔融材料被切碎, 使得熔融材料形成微球体。该方法通常适于用来形成本发明的中空模塑组合物的脂族热塑性聚氨酯和基于聚烯烃的改性剂的混合物。制得的粉末或珠粒适合用作可浇铸的粉末。也即是说, 所述粉末可以加入模塑装

置中,通过加热成形制成制造的制品。通过改变脂族热塑性聚氨酯高弹体的指数,使得可以采用非低温研磨操作。所述指数是含 NCO 的组分的反应性当量与含 OH 和 NH 的组分的反应性当量之比。该变化减小了高弹体的分子量,降低了高弹体本身的韧性,使得聚合物能够在环境温度下进行研磨。所述聚合物可以以 NCO/OH 的当量比为 0.90-0.99、优选 0.94-0.98 的比例制备。

[0068] 所述形成聚氨酯的反应物的混合可以在环境温度下（约 25℃）进行，然后将所得的混合物加热至大约 40-130℃，优选大约 90-120℃。

[0069] 尽管任何已知的脂族二异氰酸酯均可以用来制备本发明的热塑性聚氨酯,但是特别优选的二异氰酸酯包括:异佛尔酮二异氰酸酯,1,6-己二异氰酸酯,亚甲基二(环己基异氰酸酯),其异构体及其混合物,亚环己基二异氰酸酯的异构体和异构混合物,1-甲基-2,5-亚环己基二异氰酸酯,1-甲基-2,4-亚环己基二异氰酸酯,1-甲基-2,6-亚环己基二异氰酸酯,4,4'-异亚丙基双(环己基异氰酸酯)以及它们的混合物和衍生物。所述有机二异氰酸酯的含量可以为20-50%,但是优选约为25-40%。

[0070] 优选的用来制备本发明的脂族热塑性聚氨酯的多元醇反应物是聚醚多元醇及其组合。合适的多元醇包括至少一个醚结构单元,数均分子量为 1000-10,000Da,优选至少 1250,最优选至少 2,000,但是小于 10,000Da,优选小于 8,000Da。所述多元醇的官能度优选为 2-4。合适的聚醚多元醇包括聚氧乙烯二醇,聚氧丙烯二醇,环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物,聚 1,4-丁二醇,以及四氢呋喃与环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的共聚物。当然,可以将这些聚醚多元醇与其它的已知的多元醇(例如聚酯多元醇)结合使用,但是这些其它种类的多元醇的用量不应大于 50%。优选的是,所述聚醚多元醇是一类使用有机金属催化剂制备的聚醚多元醇,使得制得的多元醇的端部不饱和度小于 0.04 毫当量 / 克,优选小于 0.02 毫当量 / 克。这种多元醇的代表性例子是 Acclaim 4220N(购自拜耳材料科学公司(Bayer MaterialScienceLLC))。Acclaim 4220N 多元醇是一种环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)多元醇,其分子量约为 4000,羟值为 28。所述多元醇组分的含量可以约为 40-70%。优选反应中多元醇的浓度为 40-60%,通过在此范围内调节来改变制得的高弹体的硬度。

[0071] 可以用于本发明所用的氨基甲酸酯热塑性高弹体的制备的增链剂包括本领域技术人员众所周知的二醇和芳族仲二胺或者脂族伯二胺或脂族仲二胺。

[0072] 优选的二醇增链剂包括乙二醇,二甘醇,丙二醇,戊二醇,3-甲基戊烷-1,5-二醇,1,6-己二醇,HQEE[氢醌双(2-羟基乙基)醚],CHDM(1,4-环己烷二甲醇),HBPA(氢化的双酚A),1,4-丁二醇,新戊二醇和二丙二醇。

[0073] 在一个特别优选的实施方式中,所述增链剂是1,4-丁二醇。所述增链剂例如1,4-丁二醇的浓度可以在6-15%的范围内变化,优选约为7-13%。

[0074] 所述紫外稳定剂包括以下物质的组合：位阻胺光稳定剂（HALS），例如双（1，2，6，6-五甲基-1-哌啶基）癸二酸酯（化学文摘编号 41556-26-7，已知是购自美国纽约州霍索恩市的汽巴葛杰公司（Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY）的 Tinuvin 292 或 765），以及羟基苯基苯并三唑，例如以下苯并三唑的混合物：聚（氧基-1,2-乙烷二基）， α -[3-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙基]- ω -羟基-和聚（氧基-1,2-乙烷二基）， α -[3-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲

基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙氧基)-, 化学文摘编号 104810-47-1, 以及分子量为 300、化学文摘编号 25322-68-3 的聚乙二醇(已知是购自美国纽约州霍索恩市的汽巴葛杰公司的 Tinuvin 1130 或 213) 以及任何其它合适的紫外稳定剂。紫外稳定剂的组合的混合比例优选约为 1 : 1 至 2 : 1, 优选 2 : 1, 优选紫外稳定剂的总体浓度约为 0.5-2.0%, 优选 2.0%。

[0075] 可以将任意合适的抗氧化剂, 或者抗氧化剂的混合物用于本发明的形成高弹体的工艺。代表性的例子包括购自汽巴葛杰公司的 Irganox 1010[四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯))甲烷; 购自汽巴葛杰公司的 Irganox 1076[3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯]; 购自汽巴葛杰公司的 Irganox 245[亚乙基双(氧乙烯)双-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-氢化肉桂酸酯)]; 以及 Vanox 830(购自 R. T. 范德比尔特公司(R. T. Vanderbilt)的酚类化合物、烷基化二苯基胺与亚磷酸三烷基酯的专利混合物)。所述抗氧化剂的总浓度可以约为 0.10-1.0%, 但是优选约为 0.25-0.75%。

[0076] 可以使用任何合适的着色剂或着色剂的混合物制备本发明的组合物。所述一种或多种试剂必须具有长期耐紫外光照性, 以耐受亚利桑那州的光照; 具有最高达 260°C (500°F) 的耐热性, 以耐受干浇铸工艺, 以及挤出配混工艺; 而且绝不能促进氨基甲酸酯高弹体的任何降解。代表性的颜料包括炭黑(哥伦比亚化学公司(Columbian Chemicals Corporation)); 二氧化钛(杜邦公司, 化学部(DuPont Company, Chemicals Department)); ChomophthalRed BPP(汽巴葛杰公司, 颜料分公司(Ciba-Geigy, Pigments Division)); 酞菁蓝红渐变(Phthalocyanine Blue Red Shade)(汽巴葛杰公司, 颜料分公司); 氧化铁黄(Yellow Iron Oxide)(迈尔斯有限公司, 有机产品分公司(Miles Incorporated, Organic Products Division)); 以及喹吖酮紫(霍切斯特赛棱斯公司特殊产品集团, 颜料(Hoechst Celanese Corporation, Specialty Products Group-Pigments))。所述着色剂的总浓度约为 0.90-2.0%, 优选其总浓度约为 1.0-1.94%。

[0077] 可以用于本发明的氨基甲酸酯催化剂可以是任何适合用于本发明的高弹体形成工艺的氨基甲酸酯催化剂, 或者氨基甲酸酯催化剂的混合物。代表性的例子包括(a)叔胺, 例如购自航特斯曼化学公司的 ZF-20[双 2-(N,N-二甲基氨基)醚]; 购自航特斯曼化学公司的 N-甲基吗啉; 购自航特斯曼化学公司的 N-乙基吗啉; 购自联合碳化物公司(Union Carbide)的 DMEA N,N-二甲基乙醇胺; 购自空气产品公司(Air Products)的 Dabco 1, 4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷等;(b)有机酸与各种金属的盐, 所述金属包括例如碱金属、碱土金属、Al, Sn, Pb, Mn, Co, Ni 和 Cu, 所述盐包括例如乙酸钠, 月桂酸钾, 己酸钙, 乙酸亚锡和辛酸亚锡等;(c)四价锡、三价和五价的 As, Sb 和 Bi 的有机金属衍生物, 以及铁和钴的金属羰基化物。有用的有机锡化合物包括二烷基锡的羧酸盐, 例如二乙酸二丁基锡, 二月桂酸二丁基锡, 马来酸二丁基锡, 二乙酸二月桂基锡, 二乙酸二辛基锡等。优选的催化剂是 BiCat 8, BiCat12, BiCat V 和 Coscat 83。所述 BiCat 材料是谢菲尔德化学公司(Shepherd Chemical)的产品。Coscat 83 是卡斯凯姆公司(CasChem Corporation)的产品。BiCats 8 和 12 是羧酸铋和羧酸锌的混合物。BiCat V 和 Coscat 83 是新癸酸铋。这些催化剂的总浓度约为 0.1-0.3 重量%, 优选约为 0.15-0.25 重量%。

[0078] 然后可以使用本领域技术人员已知的任意技术, 以合适的量将所述脂族热塑性聚

氨酯高弹体与基于聚烯烃的改性剂配混起来。

[0079] 然后将所述脂族热塑性聚氨酯和基于聚烯烃的改性剂加入合适的容器中,使用非低温或低温的方法(例如使用液氮)将其切碎或研磨成粉末,以促进和加快所述中空模塑组合物的成粒或制丸。

[0080] 美国专利第 5,525,274 号描述了一种用来制备粉末或颗粒的方法。在此方法中,通过以下方式形成直径为 0.007-0.040 英寸的球形颗粒:对热塑性聚氨酯和任意其它的添加剂(特别是颜料)的混合物进行熔融挤出,然后引导熔融材料通过具有所需尺寸开口的孔,进入液体浴中。流动进入液体浴的熔融材料被切碎,使得熔融材料形成微球体。该方法通常适于用来形成本发明的中空模塑组合物的脂族热塑性聚氨酯和基于聚烯烃的改性剂的混合物。制得的粉末或珠粒适合用作可浇铸的粉末。所述粉末可以加入模塑装置中,通过加热成形制成制造的制品。

[0081] 可以使用挤出机,通过连续加工法,制得具有提高的紫外光稳定性和对人造风化的耐受性的机动车内部装饰部件,采用本领域众所周知的方法,通过挤出和模塑,将初始的高弹体制成机动车内部装饰部件。或者,可以将上述可浇铸的粉末高弹体加入模具中,进行加热,制得机动车装饰部件。

[0082] 根据本发明的另一个方面,可以使用旋转浇铸法(ROTO-CASTING)用粉末或微球体形式的本发明的中空模塑组合物制造制品。在这样的工艺中,将预定量的材料加入空心的模具中,所述模具支承在离心机的一个臂上。所述离心机具有可以驱动所述臂的马达,使得材料的进料均匀地流遍模具的内表面。然后对模具进行加热,使得中空模塑组合物在模具的内表面上均匀流动的时候发生熔化,从而在模具上累积均一厚度的外壳。对所述模具和外壳进行冷却,然后打开模具,将外壳取出,成为完成的部件,或者形状接近完成的部件,进行最后的精整。

[0083] 根据本发明的另一个方面,粉末或微球体形式的(具体来说,尺寸为 0.007"-0.040" 的微球体)本发明的中空模塑组合物适合用于中空模塑。在此工艺中,向加料箱或粉末箱中过量加入所述中空模塑组合物。所述箱子与模具连接,所述模具具有空腔,通过对使用合适的加热器或空气冷却系统进行加热或冷却的表面进行浇铸,成形制得部件。一旦所述箱子与模具相连,则将箱子和模具颠倒,将过量的材料倒入模具的空腔内。常规的中空模塑设备参见美国专利第 4,722,678 ;4,878,827 和 4,056,941 号。这些专利文献中所述的设备在模具空腔的浇铸表面上倾倒的材料层上保持材料的静压。加热系统提供加热空气(其它适合用于本发明的加热器是例如美国专利第 4,389,177 号所述的热油加热器或者美国专利第 4,979,888 号所述的电加热器)。对浇铸表面进行加热,使得热塑性熔融挤出的微球体在浇铸表面上均匀流动的时候发生熔化,使用上覆材料的静压从上方将其压紧。已经发现由此可以使用较宽范围的微球体尺寸在浇铸表面上累积均匀厚度的外壳,其具有低于外皮上的孔的可见阈值的低孔隙率。

[0084] 如美国专利第 4,621,994 ;4,623,503 和 5,106,285 号所述,使用合适的空气冷却系统或液体冷却系统对模具的空腔进行冷却。同时对所述外壳进行冷却,然后将粉末箱和模具空腔分离,打开模具,将外壳取出,成为完成的部件,或者形状接近完成的部件,进行最后的精整。

[0085] 本发明的中空模塑组合物可以用来浇铸外壳。我们通过对脂族热塑性聚氨酯、基

于聚烯烃的改性剂和任意其它的添加剂的混合物进行挤出,然后使用水下制丸系统对该混合物进行制丸制得微型珠粒和球形颗粒,并采用对粉末进行操作所用的同一设备将所述微型珠粒和球形颗粒成功地浇铸成外壳。本发明组合物的低熔体粘度很大程度上帮助了使用该材料浇铸外壳成功进行。观察到的优点是,提高了流入较小半径和曲折边缘区域的能力,更容易清洁和加料,颗粒的整体密度提高。

[0086] 可以使用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机,由脂族热塑性氨基甲酸酯高弹体(TPU)和基于聚烯烃的改性剂制备所述着色的中空模塑组合物。还可以使用双螺杆挤出机制备未着色的热塑性氨基甲酸酯高弹体。然后对于注塑,在第二操作中使用浓色母料对这些材料进行着色,或者对于其它的应用,在第二挤出机或其它高强度混合器中,用干/湿颜料对其进行着色。在高弹体熔融之后,可以将干的(热的且紫外稳定的机动车用等级)颜料和其它添加剂(抗氧化剂,脱模剂等)计量加入所述反应器的熔体流,以得到所需的颜色,然后将熔体加入所述制丸装置,制得丸粒,所述丸粒可以进一步干燥进行使用。该工艺减少了目前用于着色高弹体的操作。所述材料经历的加热历程降低了成本,为浇铸工艺提供了更均匀的产品丸粒。

[0087] 在实际中,可以通过以下方式提供厚度约为0.5-1.5毫米的薄壳:首先提供一个模具,所述模具的模具表面形状与将要模塑的外壳形状互补。然后可以对模具表面进行加热(使用合适的加热器,例如热油加热器,电加热器,或者热空气或红外加热)。加热的浇铸表面使得本发明组合物的熔融挤出的微球体(颗粒、丸粒等)在浇铸表面上均匀流动的时候发生熔化,用上覆材料的静压从上方将其压紧。已经发现由此可以使用较宽范围的颗粒尺寸在浇铸表面上累积均匀厚度的外壳,其具有低于外皮上的孔的可见阈值的低孔隙率。

[0088] 本发明的组合物还可以包括双层浇铸外壳的外层,其中本发明的组合物作为外层施涂,第二层可以包含不同的材料,例如基于芳族的聚氨酯组合物。所述层可以具有近似相等的厚度。也即是说,所述双层浇铸外壳的外皮或外壳的内层可以主要是基于芳族化合物。在本发明中,芳族聚氨酯类内层表示使用芳族二异氰酸酯制备的聚氨酯,以及/或者使用芳族二异氰酸酯和芳族增量剂一起制备的聚氨酯。但是,在任意的情况下,这种芳族聚氨酯都可以使用多元醇,包括脂族多元醇(例如脂族聚醚或者脂族聚酯)。因此,应当理解可以通过使用芳族二异氰酸酯或者甚至芳族增量剂来提高物理性质,例如耐热性。因此所述基于芳族物质的内层在1993千焦/平方米的氩弧处理之后的 $DE > 3.0$ 。这样制备的芳族聚氨酯也可以在存在氨基甲酸酯催化剂的情况下制备。

[0089] 所述芳族氨基甲酸酯组合物(也优选为干微粒形式,例如粉末或微球体形式)也可以浇铸在由所述第一脂族氨基甲酸酯材料形成的外层的内表面上。可以使得所述芳族氨基甲酸酯材料熔融并形成内层,其至少部分(优选完全)覆盖所述外层的内表面。可以使得足够的热量从加热的模具表面传递通过所述外层,使得内层熔化。然后对所述模具表面进行冷却,或者允许其冷却,使得外层和内层硬化,粘结在一起。最后将外壳从模具中取出。

[0090] 还预期所述双层浇铸外壳的内层可以包含再研磨或再循环的塑料。在一个示例性的实施方式中,所述内层可以包含聚合物材料,在其作用于内层的聚合物材料之前,其一部分包括成形的制品。在本发明中,成形的制品表示包含聚合物材料,其已经例如经历了之前的塑料制造操作(例如中空模塑或注塑),所述塑料材料已经通过加热、加热和加压,转化为所需的形状,但是无法通过质量控制检测,会被制造商鉴别为不合格,无法用于商业用

途。其可包括在生产中回收的材料,例如裁下的碎屑和报废的部件(再研磨或再循环),以及从废弃的使用过的消费产品回收的材料(回收品)。

[0091] 这样描述了本发明后,给出以下实施例,这些实施例用来说明本发明。

[0092] 实施例

[0093] 实施例中使用以下原料:

[0094] TPU A:以下组分 1) 和 2) 的反应产物:

[0095] 1) 100 重量份的多元醇组分,该多元醇组分由以下组分 a)-g) 组成:

[0096] a) 81.6 重量份的聚醚多元醇,其官能度为 2,分子量为 4000,不饱和度小于 0.04 毫当量/克,从拜尔材料科学公司 (Bayer MaterialScience) 购得,商品名为 Acclaim 4220N,

[0097] b) 12.8 重量份的丁二醇,

[0098] c) 2.02 重量份的位阻胺光稳定剂 (Hastavin 3055),

[0099] d) 0.99 重量份的取代的苯并三唑混合物,购自汽巴葛杰公司,商品名 Tinuvin 213,

[0100] e) 1.5 重量份的专利脱模剂,其购自泰克尼克公司 (Technick),商品名为 Techlube 721-SP-1,

[0101] f) 0.75 重量份的硅酮表面活性剂,其购自 OSI 公司,商品名为 SilwetL-2622,

[0102] g) 0.58 重量份的新癸酸铋,

[0103] 和

[0104] 2) 41.62 重量份的 NCO 含量最小为 31.8% 的液体脂环族二异氰酸酯,购自拜尔材料科学公司,商品名 Desmodur W。

[0105] TPU B:以下组分 1) 和 2) 的反应产物:

[0106] 1) 100 重量份的多元醇组分,该多元醇组分由以下组分 a)-e) 组成:

[0107] a) 51.18 重量份的聚醚多元醇,其官能度为 2,分子量为 4000,不饱和度小于 0.04 毫当量/克,从拜尔材料科学公司 (Bayer MaterialScience) 购得,商品名为 Acclaim 4220N,

[0108] b) 9.15 重量份的丁二醇,

[0109] c) 1.63 重量份的位阻胺光稳定剂 (Hastovin 3055),

[0110] d) 0.71 重量份的取代的苯并三唑混合物,购自汽巴葛杰公司,商品名 Tinuvin 213,

[0111] e) 0.2 重量份的催化剂 Coscat 83,其购自威特勒斯特别有限公司 (Vertellus Specialties Inc.)。

[0112] 和

[0113] 2) 30.30 重量份的 NCO 含量最小为 31.8% 的液体脂环族二异氰酸酯,购自拜尔材料科学公司,商品名 Desmodur W。

[0114] 改性剂 A:交联的 EPDM 橡胶在聚丙烯中的混合物,其购自埃克森美孚化学公司 (ExxonMobil Chemical),商品名为 Santoprene 8211-55B100。

[0115] 改性剂 B:聚苯乙烯与聚丁二烯的嵌段共聚物,其购自卡朗唐聚合物公司,商品名为 Kraton MD6945M。

[0116] 改性剂 C:聚苯乙烯与聚丁二烯的嵌段共聚物,其购自卡朗唐聚合物公司,商品名

为 Kraton G1643M。

[0117] 改性剂 D:聚苯乙烯与聚丁二烯的嵌段共聚物,其购自卡朗唐聚合物公司,商品名为 Kraton FG 1901X-1000。

[0118] 改性剂 E:一种包含重复的 $-\text{CH}_2-$ 结构的嵌段共聚物,其购自泰克诺埃佩克斯公司 (Teknor Apex),商品名为 Tekron TK-1468A。

[0119] 改性剂 F:一种包含重复的 $-\text{CH}_2-$ 结构的嵌段共聚物,其购自泰克诺埃佩克斯公司 (Teknor Apex),商品名为 Tekron TK-1468D。

[0120] 改性剂 G:一种热塑性硫化橡胶,其购自埃克森美孚公司,商品名为 Santoprene 291-75B150。

[0121] 着色剂 A:Clariant 374A Pebble。

[0122] 着色剂 B:Clariant 2N4A 中等深色燧石 (Medium Dark Flint)

[0123] 离聚物 A:一种乙烯-甲基丙烯酸共聚物,其中部分的甲基丙烯酸用金属离子中和,该离聚物购自 E. I. 杜邦内穆尔公司 (E. I. DuPont de Nemours),商品名为 Surlyn 9770。

[0124] 实施例 1-11

[0125] 在双螺杆挤出机,例如 27 毫米 Leistritz 挤出机中,按照下表所示的用量,将 TPU A 或 TPU B,至少一种上述改性剂以及任选的离聚物 A 或着色剂 A 或着色剂 B 熔融掺混。该挤出机设定条件如下:区段温度范围为 155-165℃,螺杆转速 300rpm,对三孔的制丸模头进料。依照美国专利第 5,525,274 和 5,525,284 号所述的方式,由上述挤出机形成了尺寸约为 0.007" 至 0.040" 的微球体。这些微球体适合用于中空模塑。本发明组合物的这些微球体可以浇铸形成外皮或外壳。

[0126] 在这些实施例中,对所述 TPU/含烯烃的嵌段共聚物的熔融掺混的挤出物料进行低温研磨,形成粉末,用于中空浇铸。

[0127] 下表 1-3 显示了本发明的一些示例性的配方,这些配方适合用于中空浇铸外皮,所述外皮能够满足机动车耐候性和展开的要求,另外还能满足机动车材料测试标准,例如 Ford WSS-M15P45-A 标准。

[0128] 表 1:

[0129] 实施例	1	2
[0130] TPU A (pbw)	66.5	76.5
[0131] 改性剂 A (pbw)	30	20
[0132] 着色剂 A (pbw)	3.5	3.5
[0133] 抗张强度	560	745
[0134] 起始伸长率 (%)	200	304
[0135] 热老化之后的伸长率 (%)	102	120
[0136] 在 1993 千焦 / 平方米的条件下进行处	1.967	1.626
[0137] 理之后的 ΔE		
[0138] PbW = 重量份数		

[0139] 因为对于美国的机动车气囊门和仪表盘来说,根据 SAE J1885 (用 1993 千焦 / 平方米的氙弧进行处理) 测得的耐候性等于或小于 3.0 通常是可以接受的,因此我们认为实施例 1 和 2 的配方适合用于机动车气囊和仪表盘。

[0140] 表 2

[0141] 实施例	3	4	5	6	7
[0142] TPU A (pbw)	75.5	74.5	62.5	76.5	76.5
[0143] 改性剂 B (pbw)	20	20	0	20	0
[0144] 改性剂 C (pbw)	0	0	30	0	20
[0145] 改性剂 D (pbw)	1	4	4	0	0
[0146] 着色剂 A (pbw)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
[0147] 抗张强度	--	731	--	731	--
[0148] 初始伸长率 (%)	250	255	---	255	---
[0149] 热老化之后的伸长率 (%)	189	157	---	160	---

[0150] Pb_w = 重量份数

[0151] 表 3.

[0152] 实施例	8	9	10	11
[0153] TPU A (pbw)	73	63	73	63
[0154] 改性剂 E (pbw)	20	30	0	0
[0155] 改性剂 F (pbw)	0	0	20	30
[0156] 着色剂 A (pbw)	7	7	7	7
[0157] 抗张强度	--	--	--	--

[0158] Pb_w = 重量份数

[0159] 实施例 12:

[0160] 在双螺杆挤出机中将以下组分熔融掺混:76.5 重量份的 TPU B, 20.0 重量份的改性剂 G, 以及 3.5 重量份的着色剂 B。该挤出机设定条件如下:区段温度范围为 155-165℃, 螺杆转速 300rpm, 对三孔的制丸模头进料。依照美国专利第 5,525,274 和 5,525,284 号所述的方式,由上述挤出机形成了尺寸约为 0.007" 至 0.040" 的微球体。这些微球体适合用于中空模塑。本发明组合物的这些微球体可以浇铸形成外皮或外壳。

[0161] 尽管不希望受限于任何特定理论,但是我们认为本发明揭示了组分之间出人意料的相容性,而在过去,这些组分通常认为是不相容的,这一定程度上是由于在所述的特定热塑性氨基甲酸酯组合物中形成有一定可混溶性区域造成的。我们认为这种出乎意料的相容性是由于以下原因造成的;将脂族二异氰酸酯与增链剂(例如 1,4-丁二醇)结合使用,然后其可以与具有低不饱和度的多元醇(即不饱和度低于 0.04 毫当量/克)偶联。由此当与热塑性氨基甲酸酯熔融掺混的时候,所述低不饱和类多元醇可以提供能够与本发明所述的含烯烃的嵌段共聚物相容性掺混的区域。

[0162] 可以使用任何已知用来制造所述制品的方法将本发明所述的组合物成形制成本发明的外皮或外壳,这些方法包括浇铸模塑,中空模塑,注塑,吹塑,传递模塑,旋转模塑以及注入-压缩模塑。

[0163] 以上以举例说明的方式描述了本发明,但是应当理解本发明所用的术语是为了用于说明,而不是用于限制。很明显,通过阅读以上内容,可以对本发明进行许多的改良和变化。因此应当理解,本发明可以通过不同于其具体描述的其他方式进行。

[0164] 虽然在前文中为了说明起见,对本发明进行了详细的描述,但应理解,这些详细描

写仅仅是为了说明,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,本领域技术人员可对其作出改变,本发明仅由权利要求书限定。