



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105722915 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201480045153.6

(22)申请日 2014.06.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105722915 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(30)优先权数据
13172116.9 2013.06.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/062096 2014.06.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/198752 DE 2014.12.18

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 Z·托莫维奇 F·普里索克
S·阿伦茨

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 杨月 钟守期

(51)Int.Cl.
C08L 75/04(2006.01)
H01B 1/24(2006.01)
H01B 3/00(2006.01)
H01B 3/14(2006.01)

审查员 段丽斌

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

由导电热塑性聚氨酯制备的可加热的成型制品

(57)摘要

本发明涉及至少包含弹性体(E1)和至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)的组合物(Z1)用于制备汽车领域的电可加热的成型制品的用途,其中组合物(Z1)根据DIN 53505测定具有的邵氏硬度A为30-95,根据ISO 3915测定的比体积电阻率为低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米,根据DIN 53504测定的断裂伸长率为大于300%。本发明还涉及一种制备用于汽车领域的包含组合物(Z1)的电可加热成型制品的方法,且涉及用于汽车领域的包含组合物(Z1)的电可加热成型制品。

1. 一种制造用于汽车领域的可电加热成型制品的方法,所述方法包括:
使用包含弹性体E1和至少90%碳基的赋予导电性添加剂A1的组合物Z1,其中
所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂A1为至少一种选自以下的化合物:碳纳米管、石墨烯和导电级炭黑,并且所述组合物Z1具有以下特性:

- 30-95的邵氏硬度A,根据DIN 53505测定,
- 低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,根据ISO 3915测定,
- 大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定,

其中所述弹性体E1是基于至少一种异氰酸酯、数均分子量为500-12,000g/mol的多元醇组分和数均分子量为50-499g/mol的扩链剂的热塑性聚氨酯,其中多元醇组分与扩链剂的摩尔比为10:0-1:0.35。

2. 根据权利要求1所述的的方法,其中所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂A1在所述组合物Z1中的存在量为0.1-30重量%,基于整个组合物Z1计。

3. 根据权利要求1所述的的方法,其中所述组合物Z1根据DIN 53505测定具有40-85的邵氏硬度A。

4. 根据权利要求1所述的的方法,其中所述组合物Z1根据DIN 53504测定具有大于500%的断裂伸长率。

5. 根据权利要求1所述的的方法,其中所述组合物Z1根据ISO 3915测定具有0.1-5欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率。

6. 根据权利要求1所述的的方法,其中所述组合物Z1用于制造拆卸装置、刮水刷片、密封唇、方向盘、垫圈、或用于汽车座椅或扶手的部件。

7. 一种制备用于汽车领域的可电加热的成型制品的方法,包括以下步骤:

(i) 在用于汽车领域的可电加热成型制品的制造中提供至少包含弹性体E1和至少90%碳基的赋予导电性添加剂A1的组合物Z1,其中所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂A1为至少一种选自以下的化合物:碳纳米管、石墨烯和导电级炭黑,其中所述组合物Z1具有以下特性:

- 30-95的邵氏硬度A,根据DIN 53505测定,
- 低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,根据ISO 3915测定,
- 大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定,

其中所述弹性体E1是基于至少一种异氰酸酯、数均分子量为500-12,000g/mol的多元醇组分和数均分子量为50-499g/mol的扩链剂的热塑性聚氨酯,其中多元醇组分与扩链剂的摩尔比为10:0-1:0.35,

(ii) 将所述组合物Z1成型。

8. 一种用于汽车领域的可电加热的成型制品,包含制造用于汽车领域的电可加热成型制品的组合物Z1,所述组合物Z1至少包含弹性体E1和至少90%碳基的赋予导电性添加剂A1,其中所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂A1为至少一种选自以下的化合物:碳纳米管、石墨烯和导电级炭黑,其中所述组合物Z1具有以下特性:

- 30-95的邵氏硬度A,根据DIN 53505测定,
- 低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,根据ISO 3915测定,
- 大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定,

其中所述弹性体E1是基于至少一种异氰酸酯、数均分子量为500-12,000g/mol的多元醇组分和数均分子量为50-499g/mol的扩链剂的热塑性聚氨酯,其中多元醇组分与扩链剂的摩尔比为10:0-1:0.35。

9.根据权利要求8所述的成型制品,其中所述成型制品为拆卸装置、刮水刷片、密封唇、方向盘、用于汽车座椅或扶手的部件、或垫圈。

10.根据权利要求8或9所述的成型制品,其中通过施加来自汽车车载网络的直流或交流电压而加热所述成型制品。

11.根据权利要求8或9所述的成型制品,其中成型制品的温度控制是通过调节电压或改变输入电阻而实现。

由导电热塑性聚氨酯制备的可加热的成型制品

[0001] 本发明涉及一种在用于汽车领域的可电加热成型制品的制造中使用至少包含弹性体(E1)和基于至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)(conductivity-conferring additive)的组合物(Z1)的方法,其中所述组合物(Z1)根据DIN 53505测定具有30-95的邵氏硬度A(Shore hardness A);根据ISO 3915测定具有低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率(electric specific volume resistivity);根据DIN 53504测定具有大于300%的断裂伸长率。本发明还涉及一种制备用于汽车领域的包含组合物(Z1)的可电加热成型制品的方法,并还涉及用于汽车领域的包含组合物(Z1)的可电加热成型制品。优选的弹性体(E1)是聚氨酯,特别为热塑性聚氨酯。

[0002] 下文中也缩写为TPUs的热塑性聚氨酯,其制备是公知常识。TPUs是部分结晶的结构材料且是热塑性弹性体类别的成员。聚氨酯弹性体的特征在于其大分子的链段结构(segmented construction)。理想情况下,链段内聚能量密度的不同将导致相分离为晶状的“硬”区域和无定形的“软”区域。正是所产生的二相结构决定了TPUs的特性。热塑性聚氨酯是具有广泛且多种领域用途的塑料。例如,在汽车工业(如仪表板表层(instrument panel skin)、自支撑膜/片、电缆护套、休闲产业(作为后跟材料、作为运动鞋的功能和造型元素、作为刚-柔结合的柔性部分)、和多种多样的其他应用中可以发现TPUs。

[0003] 由文献可知,为改进TPUs的性质,向TPU中引入交联剂会导致强度增强、耐热性提高、拉伸和压缩应变降低、且对任意种类介质的耐受性提高、在回弹力和蠕变性能(creep behavior)上提高。

[0004] 利用助剂和添加剂材料建立某些物理性质也是已知的。

[0005] WO 2008/116801 A1涉及一种通过热塑性聚氨酯与具有异氰酸酯基团的化合物的反应而制备邵氏A硬度为55-85的交联聚氨酯的方法,其中所述反应是在预聚物的存在下进行,所述预聚物为异氰酸酯与分子量为500g/mol-10 000g/mol的对异氰酸酯具有反应性的化合物的反应产物。该发明另外涉及可通过所述方法获得的聚异氰酸酯加聚产物,特别为纤维、管材、电缆护套、型材、成型制品和自支撑膜/片。

[0006] WO 2010/149636 A2公开了基于热塑性聚氨酯和掺合至该热塑性聚氨酯的异氰酸酯,优选通过二者的反应,而得到的聚氨酯。所述异氰酸酯优选为具有大于2的官能度的异氰酸酯浓缩物。在WO 2010/149636 A2中,热塑性聚氨酯的硬相含量为0%-5%、特别地2%-4%,且所掺入的异氰酸酯不少于2重量%-20重量%、更优选3重量%-15重量%、特别地不少于3重量%-10重量%,基于聚氨酯计。

[0007] WO 2006/134138 A1涉及一种热塑性聚氨酯,其包含20重量%-70重量%的溶解在所述热塑性聚氨酯中的异氰酸酯,基于包含异氰酸酯的热塑性聚氨酯的总重量计;还涉及制备包含异氰酸酯的该热塑性聚氨酯的方法。在WO 2006/134138 A1中,优选将热塑性聚氨酯熔融,然后将异氰酸酯,优选均匀地,掺入熔体中。WO 2006/134138 A1还涉及制备聚氨酯的方法。

[0008] DE 10 2012 203 994 A1涉及包含碳纳米管和离子液体的抗静电或导电聚氨酯。DE 10 2012 203 994 A1还涉及该聚氨酯的制备方法及其在生产以下制品中的用途:例如,

辊、自支撑膜/片、地板、涂层、板材、模制品、型材、卷材、轮子、管材、汽车装饰部件、垫圈、带、电缆护套、纤维、电缆插头、波纹管、减震元件、可电加热模制品和鞋底。WO 2005/082988 A1也公开了一种包含碳纳米管的热塑性聚氨酯。

[0009] EP 0 831 117 A1涉及热塑性模制品组合物在制造可电加热模制品中的用途,所述热塑性模制品组合物基于30-94重量%的聚甲醛均聚物或共聚物、和6-10重量%的具有DIN 53 601孔体积(DBP吸附)不少于350ml/100g的炭黑、以及任选地其他组分。EP 0 831 117 A1还涉及可由此得到的可电加热模制品。

[0010] EP 0 571 868 A1涉及至少单层的导电热塑性聚氨酯(TPU)膜/片作为储存易燃液体的容器的柔性管线的用途,所述至少单层的导电热塑性聚氨酯膜/片至少包含作为基础原料的TPU、BET表面积不少于600m²/g的炭黑、和任选地已知用于TPU和膜/片产品的添加剂材料。

[0011] 特别是汽车领域,对那些足够柔软以确保完整功能性的零部件有广泛的需求。它们不仅在冰点以上的外界温度下必须展现出该特性,在明显较低的温度下也必须如此。弹性体,特别地热塑性聚氨酯,其因利用添加剂材料建立了某些物理性质而通常不具有所需要的柔软度(suppleness)。

[0012] 尤其是通常由交联橡胶或由部分交联的热塑性聚氨酯制造的汽车刮水刷片,特别需要足够的软度和柔韧度,以便完全去除挡风玻璃的水膜。

[0013] 刮水刷片在冬天的低的外界温度下变硬会降低其擦拭性能。在低于0℃的温度下,刮水刷片上的冻结水还导致擦拭性能明显恶化和/或致使一些擦拭不可能进行。即使在加热挡风玻璃时,冰也会形成在暴露的雨刷器上。

[0014] 因此,本发明所要解决的与现有技术相关的问题是提供具有足够的柔性兼具良好的强度的成型制品,以便在不同温度范围下应用于汽车领域中。特别地,成型制品还应具有良好的回弹性。本发明另外要解决的问题是提供即便在低的外界温度下也具有所需要的特性的成型制品。

[0015] 根据本发明,所述问题是通过一种使用组合物(Z1)制造用于汽车领域的可电加热成型制品的方法而解决,所述组合物(Z1)至少包含弹性体(E1)和至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1),其中所述组合物(Z1)具有以下特性:

[0016] -30-95的邵氏硬度A,根据DIN 53505测定,

[0017] -低于1×10²欧姆-厘米且高于0.01欧姆-厘米的比体积电阻率,根据

[0018] ISO 3915测定,以及

[0019] -大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定。

[0020] 出人意料地,已发现,以本发明的方式使用组合物(Z1)的方法形成了特别有利的成型制品。该成型制品具有高的断裂伸长率并且对于非常广泛的应用而言是足够柔性的。此外,所得到的成型制品是导电的。由于其特殊的比体积电阻率,所以该成型制品是可电加热的,使得即便在较低的外界温度下也可以调节成型制品自身的温度,从而防止某些特性如柔性或柔软度的任何恶化。根据本发明所获得的成型制品可被加热到优选0℃-100℃的温度,更优选10℃-60℃,还更优选15℃-50℃且还更优选20℃-40℃。此处,对于本发明的目的必要的是,对模制品的任何加热都是相对于特定的外界温度。例如,当模制品处在-20℃的外界温度时,根据本发明,加热至0℃可能是优选的。

[0021] 针对本发明的目的,弹性体(E1)原则上可以采用具有合适的特性分布的任意合适的弹性体。合适的弹性体(E1)包括,例如,交联弹性体,如橡胶;由各种材料形成的聚氨酯或共混物,例如,由聚氨酯和至少一种其他弹性体所形成的共混物,亦或各种聚氨酯的混合物;以及聚醚嵌段共聚物;聚酯嵌段共聚物;和聚醚酰胺。在本发明的上下文中,聚氨酯,更优选热塑性聚氨酯,是特别有用的弹性体(E1)。

[0022] 据此,本发明还提供了上述使用组合物(Z1)的方法,其中所述弹性体(E1)是热塑性聚氨酯。

[0023] 弹性体(E1),特别地热塑性聚氨酯,其制备方法通常是公知常识。制备聚氨酯的优选方法是,任选地在(d)催化剂和/或(e)常规辅助材料的存在下,使(a)异氰酸酯与(b)数均分子量为0.5kg/mol-12kg/mol的对异氰酸酯具有反应性的化合物以及优选地(c)数均分子量为0.05kg/mol-0.499kg/mol的扩链剂进行反应。

[0024] 以下将描述示例性的优选起始组分以及制备优选的聚氨酯的方法。现将对那些优选用于制备该聚氨酯的示例性的组分(a)异氰酸酯、(b)对异氰酸酯具有反应性化合物、(c)扩链剂、以及任选地(d)催化剂和/或(e)常规辅助材料进行描述。异氰酸酯(a)、对异氰酸酯具有反应性的化合物(b)、以及可能使用的扩链剂(c)也称作结构组分。

[0025] 有机异氰酸酯(a)可利用公知的/众所周知的异氰酸酯,优选芳族、脂族、脂环族和/或芳脂族的异氰酸酯;更优选二异氰酸酯:优选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/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),1,5-亚萘基二异氰酸酯(NDI),2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),3,3'-二甲基亚联苯基二异氰酸酯,1,2-二苯基乙烷二异氰酸酯和/或亚苯基二异氰酸酯,三-、四-、五-、六-、七-和/或八亚甲基二异氰酸酯,2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯,2-乙基亚丁基-1,4-二异氰酸酯,五亚甲基-1,5-二异氰酸酯,亚丁基-1,4-二异氰酸酯;1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI),1,4-和/或1,3-双(异氰酸基甲酯基)环己烷(HXDI),1,4-环己烷二异氰酸酯;1-甲基-2,4-和/或-2,6-环己烷二异氰酸酯和/或4,4'-、2,4'-和2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)。进一步优选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/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),1,5-亚萘基二异氰酸酯(NDI),2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),六亚甲基二异氰酸酯(HDI),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(H12MDI),和/或1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基-环己烷IPDI;还更优选4,4'-MDI。一个优选实施方案仅使用一种异氰酸酯来制备聚氨酯,另一优选实施方案使用至少2种不同的异氰酸酯来制备聚氨酯。

[0026] 对异氰酸酯具有反应性的化合物(b)可利用公知的/众所周知的对异氰酸酯具有反应性的化合物,优选那些也归于术语“多元醇”下的聚酯醇、聚醚醇和/或聚碳酸酯二醇,其数均分子量应为0.5kg/mol-12kg/mol、优选0.6kg/mol-6kg/mol、更优选0.8kg/mol-4kg/mol,且优选地平均官能度应为1.8-2.3、优选1.9-2.2、特别地2。平均官能度指示混合物中平均每分子上存在的与异氰酸酯基团反应的基团的数目。这些多元醇形成软相部分。

[0027] 扩链剂(c)可利用公知的/众所周知的数均分子量优选为0.05kg/mol-0.499kg/mol、优选2-官能化合物(即具有两个对异氰酸酯具有反应性的基团的那些分子)的脂族、芳脂族、芳族和/或脂环族化合物。优选在亚烷基部分中具有2-10个碳原子的二胺和/或链烷

二醇,特别地1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,3-丙二醇,1,2-乙二醇和/或二亚烷基二醇、三亚烷基二醇、四亚烷基二醇、五亚烷基二醇、六亚烷基二醇、七亚烷基二醇、八亚烷基二醇、九亚烷基二醇和/或具有最高达8个碳原子的十亚烷基二醇,优选相应的寡聚-和/或多聚丙二醇,而优选的实施方案也可利用扩链剂的混合物。扩链剂(c)与异氰酸酯(a)一起形成硬相部分。

[0028] 特别用于加速异氰酸酯(a)(优选二异氰酸酯)的NCO基团与结构组分(b)和(c)的羟基之间的反应的合适的催化剂(d),其包括现有技术中已知的常规的叔胺,优选三乙胺、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,且更优选有机金属化合物,如钛酸酯、铁化合物(优选乙酰丙酮铁(III))、锡化合物(优选二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡)、或脂族羧酸的二烷基锡盐(优选二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等)。催化剂的常用量为0.00001-0.1重量份每100重量的多羟基化合物(b)。

[0029] 除催化剂(d)之外,在优选实施方案中还向结构组分(a)-(c)中加入常规助剂(e)。有用的助剂(e)包括例如表面活性剂,阻燃剂,成核剂,氧化稳定剂,润滑剂和脱模助剂,染料和颜料,对抗如水解、光、热或变色的稳定剂,有机和无机填料,增强剂,和增塑剂。

[0030] 所用的水解控制剂优选为低聚和/或聚合脂族或聚合芳族碳二亚胺。为稳定聚氨酯以防老化,优选向聚氨酯中加入稳定剂。针对本发明的目的稳定剂是保护塑料或塑料混合物免于有害的环境作用的添加剂。实例为初级和次级抗氧化剂、位阻胺光稳定剂、UV吸收剂、水解控制剂、淬灭剂和阻燃剂。例如Plastics Additive Handbook,第5版,H.Zweifel编辑,Hanser出版社,Munich,2001([1]),第98-136页中给出了商业水解控制剂和稳定剂的实例。

[0031] 当本发明的TPU在使用期间暴露于热氧化性破坏时,可以加入抗氧化剂。优选使用酚类抗氧化剂。Plastics Additive Handbook,第5版,H.Zweifel编辑,Hanser出版社,Munich,2001,第98-107页和第116-121页中给出了酚类抗氧化剂的实例。优选那些分子量大于700g/mol的酚类抗氧化剂。优选使用的酚类抗氧化剂的一个实例是季戊四醇-四-(3-(3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)丙酸酯))(**Irganox[®] 1010**)。酚类抗氧化剂的使用浓度通常为0.1-5重量%、优选0.1-2重量%、特别地0.5-1.5重量%,均基于TPU的总重量计。此外,还优选使用UV吸收剂来稳定TPUs。UV吸收剂是吸收高能紫外光并将能量耗散的分子。工业中广泛使用的UV吸收剂选自例如肉桂酯类、二苯基氰基丙烯酸酯类、甲脒类、亚苄基丙二酸酯类、二芳基丁二烯类、三嗪和苯并三唑类。商业UV吸收剂的实例见于Plastics Additive Handbook,第5版,H.Zweifel编辑,Hanser出版社,Munich,2001,第116-122页中。在一个优选实施方案中,UV吸收剂的数均分子量大于300g/mol、特别地大于390g/mol。优选使用的UV吸收剂的分子量还应不大于5000g/mol、更优选不大于2000g/mol。作为UV吸收剂,苯并三唑类是特别有用的。特别有用的苯并三唑的实例是

Tinuvin[®] 213、Tinuvin[®] 328、Tinuvin[®] 571、和Tinuvin[®] 384以及

Eversorb[®] 82。UV吸收剂的加入量优选为0.01-5重量%、基于TPU的总质量计,更优选0.1-2.0重量%、特别地0.2-0.5重量%,均基于TPU的总重量计。基于抗氧化剂和UV吸收剂的上述UV稳定剂通常仍不足以确保本发明的TPU非常稳定地对抗UV射线的有害影响。在这

种情况下,除抗氧化剂和UV吸收剂以外,优选可以向本发明的TPU中所添加的组分(e)中加入位阻胺光稳定剂(HALS)。HALS化合物的活性依赖于其形成自由硝酰基自由基的能力,该能力干预聚合物的氧化机理。HALS被认为是用于大多数聚合物的高效UV稳定剂。HALS化合物是公知常识并且商业可得。商业可得的HALS稳定剂的实例见于Plastics Additive Handbook,第5版,H.Zweifel编辑,Hanser出版社,Munich,2001,第123-136页中。作为位阻胺光稳定剂,优选使用的是数均分子量大于500g/mol的位阻胺光稳定剂。优选的HALS化合物的分子量还应优选不大于10 000g/mol、更优选不大于5000g/mol。特别优选的位阻胺光稳定剂是二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)癸二酸酯(**Tinuvin® 765**, Ciba **Spezialitätenchemie** AG)、以及1-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸(**Tinuvin® 622**)的缩合产物。当产品的钛含量<150ppm、优选<50ppm、更优选<10ppm时,特别优选的是1-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸(**Tinuvin® 622**)所形成的缩合产物。HALS化合物的优选使用浓度是0.01-5重量%、更优选0.1-1重量%、还更优选0.15-0.3重量%,均基于TPU的总重量计。特别优选的UV稳定剂包括含有上述优选量的酚类稳定剂、苯并三唑和HALS化合物的混合物。

[0032] 任意已知用于TPUs中的增塑剂都可以使用。其包括,例如,含有至少一个酚基的化合物。该类型的化合物记载在EP 1 529 814 A2中。此外,还可以使用例如分子量约为500-1500g/mol且基于二羧酸、苯甲酸和至少一种二醇或三醇的聚酯。所使用的二酸组分优选为琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和/或对苯二甲酸,而所使用的二醇优选是1,2-乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇。并且二羧酸与苯甲酸的比例优选为1:10-10:1。该类型的增塑剂更特别地记载在例如EP 1 556 433 A1中。

[0033] 上述助剂和添加剂材料的其他细目见于技术文献如Plastics Additive Handbook,第5版,H.Zweifel编辑,Hanser出版社,Munich,2001中。此处所引的分子量均为数均分子量且,除非另有说明,以[kg/mol]为单位。

[0034] 为建立聚氨酯的设定硬度,结构组分(b)和(c)的摩尔比可以在较宽泛的范围内变化。已发现,组分(b)与全部扩链剂(c)的摩尔比采用10:0-1:0.35是有利的,聚氨酯的硬度随(c)含量的增加而增加。

[0035] TPUs可以以已知方式通过间歇操作或连续操作获得,优选使用反应挤出机或带式方法通过一锅法或者预聚物方法进行。通过预聚物方法进行制备同样是优选的。在这些方法中,反应物组分(a)、(b)和任选地(c)、(d)和/或(e)可以依序混合或同时混合,且反应即刻发生。

[0036] 在挤出机方法中,结构组分(a)、(b)以及任选地(c)以及组分(d)和/或(e)被单独地或作为混合物而引入挤出机中并且优选地在100°C-280°C、更优选140°C-250°C的温度下进行反应。所获得的TPU被挤出、冷却并粒化。

[0037] 在特别优选的实施方案中,热塑性聚氨酯是基于作为聚异氰酸酯的MDI以及聚酯醇和/或聚醚醇,特别地己二酸与丁二醇和/或乙二醇和/或甲基丙二醇的聚酯或基于聚四氢呋喃的聚醚。

[0038] 在另一实施方案中,本发明还提供使用上述的组合物(Z1)的方法,其中所述弹性

体(E1)是基于至少一种异氰酸酯、至少一种分子量大于500g/mol的聚醇组分、和至少一种分子量小于499g/mol的第二聚醇组分的热塑性聚氨酯。

[0039] 原则上,该类型的聚氨酯是已知的并且具有特别好的柔度和断裂伸长率。在本发明中优选使用的聚氨酯公开在例如WO 2010/149636 A2中。

[0040] 在特别优选的实施方案中,热塑性聚氨酯的指数为980-1200。指数是由反应中使用的所有组分(a)的异氰酸酯基团与组分(b)的对异氰酸酯具有反应性的基团(即活性氢)和任选地扩链剂(c)的摩尔比来定义。任选地,此处应理解为意指如果已加入了扩链剂则将其考虑在内。指数1000意指,对于组分(a)的每个异氰酸酯基团,组分(b)和(c)上存在一个活性氢原子(即一个对异氰酸酯具有反应性的官能团)。当指数为大于1000时,所存在的异氰酸酯基团比具有活性氢原子的基团(即OH基团)更多。

[0041] 本发明所使用的组合物(Z1)包含至少一种至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)。原则上,对于本领域普通技术人员已知的任何至少90%碳基的赋予导电性添加剂都可以用作至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)。针对本发明的目的,至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)优选选自碳纳米管、石墨烯和导电级炭黑、或其混合物。优选使用碳纳米管或石墨烯,且特别优选使用碳纳米管。

[0042] 在另一实施方案中,本发明还提供使用上述的其中至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)是选自碳纳米管、石墨烯和导电级炭黑、及其混合物的组合物(Z1)的方法。

[0043] 在优选实施方案中,本发明还提供使用上述的其中至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)是选自碳纳米管、石墨烯、及其混合物的组合物(Z1)的方法。在本发明的上下文中,特别优选的是,除碳纳米管和石墨烯以外,所述组合物(Z1)不包含任何其他碳-基赋予导电性添加剂。

[0044] 根据本发明,赋予导电性添加剂(A1)以非常精细细分的形式存在于组合物中。用于组合物中的赋予导电性添加剂的量可以根据本发明变化。优选地,添加剂的用量为0.1-30重量%,基于混合物的总重量计。赋予导电性添加剂(A1)的优选用量可根据赋予导电性添加剂(A1)的类型而变化。

[0045] 在另一实施方案中,本发明还提供使用上述的其中采用碳纳米管作为所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)的组合物(Z1)的方法。

[0046] 当使用碳纳米管作为赋予导电性添加剂时,其优选为非常精细的细分状态。根据现有技术,碳纳米管或CNTs主要是直径为3-100nm且长度是直径的多倍的圆柱形碳管。碳纳米管由一层或多层的有序碳原子组成并且具有形态学上不同的核心。碳纳米管也例如称作“碳纤维”或“空心碳纤维”。

[0047] 碳纳米管在技术文献中是众所周知的。这些碳纳米管的常见结构是那些柱形类型。在柱形结构中,区分出单壁碳纳米管和柱状多壁碳纳米管。制备其的常规方法的实例是电弧放电法、激光烧蚀法、化学气相沉积(CVD)法和催化化学气相沉积(CCVD)法。

[0048] 以电弧放电法形成碳纳米管本身也是已知的,所得到的碳纳米管由两层或更多层石墨组成,该石墨层卷起以形成无缝封闭的圆柱体且彼此内部嵌套。依据卷起矢量,碳原子的手性和非手性排列可能与碳纤维的纵向轴线相关。石墨相干各层(所谓的“螺旋型”)或石墨间断层(所谓的“洋葱型”)形成用于构建纳米管的基础,这种结构是可能的。

[0049] 针对本发明的目的,碳纳米管是圆柱型、螺旋型或洋葱型结构的任意单壁或多壁

碳纳米管。优选使用圆柱型、螺旋型或其混合的多壁碳纳米管。

[0050] 特别优选使用长径与外径之比大于5、优选大于10的碳纳米管。

[0051] 待使用的碳纳米管可以是团聚体的形式,优选以非团聚的形式具有的平均外径为1-50nm、优选2-30nm、更优选3-20nm且特别地4-15nm。

[0052] 除仅具有一个连续或间断的石墨层的螺旋型碳纳米管以外,也有由层叠在一起并卷起来的两层或更多层石墨构成的碳纳米管结构(多螺旋型(multiscroll type)。该碳纳米管结构与简单的螺旋型碳纳米管相关,正如圆柱状MWNT结构与圆柱状SWNT结构相关一样。

[0053] 原则上,制备碳纳米管的合适的方法在现有技术中是已知的。制备碳纳米管的特别优选的方法得知于W0 2006/050903 A2、EP 1401763、EP 1594802、EP 1827680和W0 2007/0033438。

[0054] 特别优选使用多壁碳纳米管。来自Nanocyl SA,Belgium的**Nanocyl® 7000**是该多壁碳纳米管的优选实例。

[0055] 本发明所使用的组合物(Z1)的碳纳米管含量为0.1-20重量%、更优选0.5-15重量%、还更优选1-10重量%、仍更优选1-7重量%且特别地2-7重量%,基于组合物(Z1)的总重量计。

[0056] 在另一实施方案中,本发明上下文中的组合物(Z1)除碳纳米管以外不包含其他的碳-基赋予导电性添加剂。

[0057] 类似地,本发明所使用的组合物(Z1)可包含导电级炭黑作为至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)。

[0058] 炭黑是具有大的表面积/体积比的无定形形式的碳。炭黑是通过重油产品的不完全燃烧而得到,如FCC焦油、煤焦油、乙烯裂化焦油和少量的植物油。在本发明的上下文中可以使用任意常规形式的炭黑。在本发明的上下文中,商业可得的产品如来自AkzoNobel的**Ketjenblack®**EC-600JD或来自Orion Engineered Carbons的**Printex®**XE2-B是合适的。

[0059] 无定形碳中的石墨层赋予炭黑足够的导电性。电流在被给予足够低的分离的单个炭黑颗粒的内部及其之间进行传导。为了实现少量炭黑的足够导电性,优选使用包含各向异性结构的炭黑。在该类型的炭黑中,即便最终材料中具有低比例的炭黑,也能获得所需的导电性。合适的材料记载在D.Pantea等,Applied Surface Science 2003,217,181-193中。

[0060] 随着炭黑含量增加,导电性增加,但是电阻相应地降低。适合本发明目的的炭黑的用量应使得组合物(Z1)含有5-30wt%、优选7-25重量%的炭黑,更优选10-20重量%的炭黑,基于组合物(Z1)的总重量计。

[0061] 针对本发明的目的,组合物(Z1)还可包含石墨烯来作为赋予导电性添加剂。石墨烯是以蜂窝形状结构排列的单层碳原子。但是,针对本发明的目的,石墨烯不理解为IUPAC定义的含义中的石墨烯,而是理解成包含单层材料、双层材料和具有3-10个层且特殊地最高达20个层的多层材料的组合物。不同组分—即单层材料、双层材料和多层材料,它们之间的比例取决于制备方法。针对本发明的目的,术语石墨烯应理解为意在XRD测量中不存在石墨信号为特征的材料。

[0062] 在 $2\theta=25-30^\circ$ (精确信号在 26.3° ,使用Cu K α 辐射,波长=0.154nm)处出现信号是

由层状结构导致并且与石墨的比例相关。优选地,对本发明上下文中的石墨烯的相应测量无任何石墨信号。因此,本说明书中的材料优选不含有任何落叶植物材料。

[0063] 针对本发明的目的的“石墨烯”的特点还在于密度低,其优选不多于 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$,如 $0.001\text{--}0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.003\text{--}0.2\text{g}/\text{cm}^3$;更优选不多于 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$,如 $0.001\text{--}0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.003\text{--}0.15\text{g}/\text{cm}^3$;更优选不多于 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$,如 $0.001\text{--}0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.003\text{--}0.1\text{g}/\text{cm}^3$;特别地不多于 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$,如 $0.001\text{--}0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.003\text{--}0.05\text{g}/\text{cm}^3$;且最优选不多于 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$,如 $0.001\text{--}0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.003\text{--}0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0064] 针对本发明目的的“石墨烯”的特点还在于高BET (Brunauer-Emmett-Teller) 表面积。BET表面积优选大于 $200\text{m}^2/\text{g}$,如 $200\text{--}2600$ 或 $200\text{--}2000$ 或 $200\text{--}1500\text{m}^2/\text{g}$ 或 $200\text{--}700\text{m}^2/\text{g}$;更优选BET表面积大于 $300\text{m}^2/\text{g}$,如 $300\text{--}2600$ 或 $300\text{--}2000$ 或 $300\text{--}1500$ 或 $300\text{--}700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0065] 在本发明上下文中,合适的“石墨烯”优选具有高的C/O比,即碳原子与氧原子之比。元素组成通过碳原子与氧原子之比(C/O比)来反应并且与石墨烯材料的还原度相关。碳原子与氧原子之比优选不少于3:1、更优选不少于5:1、还更优选不少于50:1、仍更优选不少于100:1且最优选不少于500:1,其通过按照X-射线光电子能谱(XPS)的元素原子比例(以%为单位)来确定。

[0066] 合适的材料和生产方法记载在例如Macromolecules 2010, 43, 第6515-6530页;WO 2009/126592;J.Phys.Chem.B 2006, 110, 8535-8539;Chem.Mater. 2007, 19, 4396-4404;及其所引用的现有技术中。

[0067] 本发明所使用的组合物(Z1)中的石墨烯含量优选为0.1-20重量%、更优选0.5-15重量%、还更优选1-10重量%、仍更优选1-7重量%或2-7重量%,均基于组合物(Z1)的总重量计。

[0068] 在本发明的上下文中,特别优选的是除石墨烯以外组合物(Z1)不含有任意其他的碳基赋予导电性添加剂。

[0069] 本发明所使用的组合物(Z1)可以以常规方法获得,并且优选使用捏合机或挤出机(如双螺杆挤出机)获得。

[0070] 添加剂(A1)的掺混可以利用由Paul Anderson在“Plastics Research Online”, Soc.of Plastic Engineers (2011), 10.1002/spepro.003681或在US 20080248152和在US 20100202243中记载的已知为“进料增强技术”(FET) (Feed Enhancement Technology) 实现。FET技术装备的挤出机可商业购自Coperion GmbH, Stuttgart。

[0071] 为改进所使用的添加剂的分散情况,另外还可以使用加工助剂,例如表面活性物质,如阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂。

[0072] 根据本发明,所使用的组合物(Z1)的断裂伸长率大于300%,其根据DIN 53504测定。断裂伸长率优选大于500%且更优选大于600%。

[0073] 据此,本发明还提供使用上述的其中所述组合物(Z1)根据DIN 53504测定具有大于500%的断裂伸长率的组合物(Z1)的方法。

[0074] 在优选实施方案中,本发明所使用的组合物(Z1)的特点还在于要满足以下特性的至少一个:

[0075] -抗张强度大于5MPa、优选大于10MPa且更优选大于20MPa。

[0076] -抗舌形撕裂性为大于10kN/m、优选大于15kN/m且更优选不小于25kN/m。

[0077] -磨耗损失小于 100mm^3 、优选小于 70mm^3 且更优选小于 55mm^3 。

[0078] -在 23°C 下,压缩形变小于40%、优选小于30%且更优选小于24%。

[0079] -在 70°C 下,压缩形变小于50%、优选小于35%且更优选小于25%。

[0080] -在 23°C 下,挠曲角小于50%、优选小于30%且更优选小于20%。

[0081] 在特别优选的实施方案中,组合物(Z1)具有上述特性的至少两个、更优选至少3个、更优选至少4个、更优选至少5个、还更优选至少6个且最优选具有全部7个上述特性。无论相同亦或不同的优选水平特性的各种可能的组合,例如不论“优选的”和“更优选的”还是“更优选的”和“更优选的”,也应形成本公开的一部分,尽管这些组合并未都为了清晰起见而明确地列举。非常特别优选地,本发明的聚氨酯的抗张强度多于 20MPa 、断裂伸长率多于500%、抗舌形撕裂性不小于 25kN/m 、磨耗损失少于 55mm^3 、并且在 23°C 下的压缩形变少于24%且在 70°C 下少于25%。

[0082] 本发明所使用的组合物(Z1)中的聚氨酯优选具有980-1200的指数KZ,更优选980-1100且还更优选990-1050。

[0083] 此处,本发明所使用的组合物(Z1)的邵氏硬度A为30-95,优选40-85、更优选45-80,均根据DIN 53505测定。

[0084] 在另一实施方案中,本发明由此还提供使用上述的其中所述组合物(Z1)根据DIN 53505测定具有40-85的邵氏硬度A的组合物(Z1)的方法。

[0085] 本发明所使用的组合物(Z1)根据ISO 3915测定另外具有低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率。根据ISO 3915测定的比体积电阻率优选为0.01-100欧姆 $\times$ 厘米、优选0.05-50欧姆 $\times$ 厘米、更优选0.05-10欧姆 $\times$ 厘米、最优选0.1-5欧姆 $\times$ 厘米。

[0086] 根据本发明,组合物(Z1)是用于制造汽车领域的成型制品,如通过注射成型、压延、热压、粉末烧结或挤压而获得的辊、汽车装饰部件、管材、涂层、型材、层压材料、波纹管、拖拽电缆(drag cables)、拆卸装置、密封唇、电缆护套、垫圈、带、车架、外壳、集装箱、喷嘴护套或减震元件。

[0087] 在另一实施方案中,本发明还提供使用上述的其中所述组合物(Z1)是用于制造拆卸装置、刮水刷片、密封唇、方向盘、垫圈或用于汽车座椅或扶手的零部件的组合物(Z1)的方法。

[0088] 本发明还提供一种制备用于汽车领域的可电加热成型制品的方法,其包括以下步骤:

[0089] (i) 在用于汽车领域的可电加热成型制品的制造中提供至少包含弹性体(E1)和至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)的组合物(Z1),其中所述组合物(Z1)具有以下特性:

[0090] -30-95的邵氏硬度A,根据DIN 53505测定,

[0091] -低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,根据ISO 3915测定,

[0092] -大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定,

[0093] (ii) 将所述组合物(Z1)成型。

[0094] 关于优选实施方案,参考上述说明。

[0095] 根据本发明,组合物(Z1)是由弹性体(E1)——优选热塑性聚氨酯——和所述赋予

导电性添加剂(A1)借助捏合机或双螺杆挤出机制备。

[0096] 在本发明的另一实施方案中,也可以在成型以前将赋予导电性添加剂(A1)以浓缩的形式加入弹性体(E1)中。

[0097] 步骤(ii)是成型步骤。本发明的成型步骤优选包括例如将所述组合物(Z1)熔化并且在挤出机中或者注射成型或压缩成型处理中加工该熔体。

[0098] 针对本发明的目的,也可能是所获得的成型制品仅为零部件的一部分并且所述组合物(Z1)是,例如,施用于已有的框架。

[0099] 本发明还提供用于汽车领域的可电加热成型制品,在用于汽车领域的可电加热成型制品的制造中包括至少包含弹性体(E1)和至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)的组合物(Z1),其中所述组合物(Z1)具有以下特性:

[0100] -30-95的邵氏硬度A,根据DIN 53505测定,

[0101] -低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,根据ISO 3915测定,以及

[0102] -大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定。

[0103] 在本发明的上下文中,成型制品优选为拆卸装置(stripper)、刮水刷片、密封唇、方向盘、用于汽车座椅或扶手的部件、或垫圈。因此,本发明还提供上述成型制品,其中所述成型制品为拆卸装置、刮水刷片、密封唇、方向盘、用于汽车座椅或扶手的部件、或垫圈。

[0104] 本发明所使用的组合物和/或根据本发明所得到的成型制品优选可加热至0℃-100℃的温度、更优选10℃-60℃的温度、还更优选至15℃-50℃的温度且仍更优选20-40℃的温度。在优选实施方案中,在5分钟之内在10cm的电流路径上施加12V的电压使得横截面为10mm²的成型制品具有了30℃的表面温度。

[0105] 本发明至少提供两个触点以通过施加电压而加热模制品。也可以使电流仅流过成型制品的一部分,或者有多于两个的触点,如3、4、5或6个触点。例如,可以由组合物(Z1)形成挤出的刮水刷片并在任一端上配备电接头。通过施加来自客车车载电网的低电压,该类型的刮水刷片可被加热至最高达60℃,通过输入电阻和/或电压控制系统的方式可以获得所需的设定温度。在由此加热的刮水刷片上,在低于冰点的温度下不再形成冰,并且材料内部加热同样可以防止热塑性弹性体在明显低于0℃下进行类似的硬化。

[0106] 在另一实施方案中,本发明相应地还提供一种上述的其中所述成型制品通过施加汽车车载电网的直流或交流电压而加热的成型制品。在另一实施方案中,本发明另外还提供一种上述的其中成型制品的温度控制通过调节电压或改变输入电阻而实现的成型制品。

[0107] 本发明还提供一种通过施加汽车车载电网的直流或交联电压而对汽车领域的成型制品进行电加热的方法。本发明另外还提供一种对汽车领域的成型制品进行温度控制的方法,其中成型制品的温度控制通过调节电压或改变输入电阻而实现。

[0108] 本发明的其他实施方案可来源于权利要求和实施例。应理解的是,上文和下文所阐明的本发明的制品/方法/用途的特征,在不背离本发明的范围的情况下,不仅可以以所列举的特定组合使用,还可以以其他组合使用。例如,优选特征与特别优选特征的组合或者非进一步特性化特征与特别优选特征的组合等,即便该组合并未被明确提及,但也暗含在内。

[0109] 1.一种使用组合物(Z1)制造用于汽车领域的可电加热成型制品的方法,所述组合

物 (Z1) 至少包含弹性体 (E1) 和至少90%碳基的赋予导电性添加剂 (A1), 其中所述组合物 (Z1) 具有以下特性:

[0110] -30-95的邵氏硬度A, 根据DIN 53505测定,

[0111] -低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率, 根据ISO 3915测定, 以及

[0112] -大于300%的断裂伸长率, 根据DIN 53504测定。

[0113] 2. 根据实施方案1所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中所述弹性体 (E1) 是热塑性聚氨酯。

[0114] 3. 根据实施方案1或2所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中所述弹性体 (E1) 是基于至少一种异氰酸酯、至少一种分子量大于500g/mol的多元醇组分和至少一种分子量小于499g/mol的第二多元醇组分的热塑性聚氨酯。

[0115] 4. 根据实施方案1-3任一项所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂 (A1) 选自碳纳米管、石墨烯、和导电级炭黑、及其混合物。

[0116] 5. 根据实施方案1-4任一项所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中利用碳纳米管作为所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂 (A1) 使用。

[0117] 6. 根据实施方案1-5任一项所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂 (A1) 在所述组合物 (Z1) 中的存在量为0.1-30重量%, 基于整个组合物 (Z1) 计。

[0118] 7. 根据实施方案1-6任一项所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中所述组合物 (Z1) 根据DIN 53505测定具有40-85的邵氏硬度A。

[0119] 8. 根据实施方案1-7任一项所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中所述组合物 (Z1) 根据DIN 53504测定具有大于500%的断裂伸长率。

[0120] 9. 根据实施方案1-8任一项所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中所述组合物 (Z1) 根据ISO 3915测定具有0.1-5欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率。

[0121] 10. 根据实施方案1-9任一项所述的使用组合物 (Z1) 的方法, 其中所述组合物 (Z1) 是用于制备拆卸装置、刮水刷片、密封唇、方向盘、垫圈、或用于汽车座椅或扶手的部件。

[0122] 11. 一种制备用于汽车领域的可电加热的成型制品的方法, 包括以下步骤:

[0123] (i) 在用于汽车领域的可电加热成型制品的制造中提供至少包含弹性体 (E1) 和至少90%碳基的赋予导电性添加剂 (A1) 的组合物 (Z1), 其中所述组合物 (Z1) 具有以下特性:

[0124] -30-95的邵氏硬度A, 根据DIN 53505测定,

[0125] -低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,

[0126] 根据ISO 3915测定, 以及

[0127] -大于300%的断裂伸长率, 根据DIN 53504测定,

[0128] (ii) 将所述组合物 (Z1) 成型。

[0129] 12. 一种用于汽车领域的可电加热的成型制品, 包含制造用于汽车领域的可电加热成型制品的组合物 (Z1), 所述组合物 (Z1) 包括至少包含弹性体 (E1) 和至少90%碳基的赋予导电性添加剂 (A1), 其中所述组合物 (Z1) 具有以下特性:

[0130] -30-95的邵氏硬度A, 根据DIN 53505测定,

[0131] -低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,

- [0132] 根据ISO 3915测定,以及
- [0133] -大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定。
- [0134] 13.根据实施方案12所述的成型制品,其中所述成型制品为拆卸装置、刮水刷片、密封唇、方向盘、用于汽车座椅或扶手的部件、或垫圈。
- [0135] 14.根据实施方案12或13所述的成型制品,其中通过施加来自汽车车载电网的直流或交流电压而加热所述成型制品。
- [0136] 15.根据实施方案12-14任一项所述的成型制品,其中成型制品的温度控制是通过调节电压或改变输入电阻而实现。
- [0137] 16.一种使用组合物(Z1)制造用于汽车领域的可电加热成型制品的方法,所述组合物(Z1)至少包含弹性体(E1)和至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1),其中所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)选自碳纳米管、石墨烯及其混合物,且其中所述组合物(Z1)具有以下特性:
- [0138] -30-95的邵氏硬度A,根据DIN 53505测定,
- [0139] -低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,根据ISO 3915测定,以及
- [0140] -大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定。
- [0141] 17.根据实施方案16的使用组合物(Z1)的方法,其中利用碳纳米管作为所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)。
- [0142] 18.根据实施方案16或17的使用组合物(Z1)的方法,其中所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)在所述组合物(Z1)中的存在量为2-7重量%,基于整个组合物(Z1)计。
- [0143] 19.一种用于汽车领域的可电加热的成型制品,在用于汽车领域的可电加热成型制品的制造中包括至少包含弹性体(E1)和至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)的组合物(Z1),其中所述至少90%碳基的赋予导电性添加剂(A1)是选自碳纳米管、石墨烯及其混合物,且其中所述组合物(Z1)具有以下特性:
- [0144] -30-95的邵氏硬度A,根据DIN 53505测定,
- [0145] -低于 1×10^2 欧姆 $\times$ 厘米且高于0.01欧姆 $\times$ 厘米的比体积电阻率,根ISO 3915测定,以及
- [0146] -大于300%的断裂伸长率,根据DIN 53504测定。
- [0147] 20.根据实施方案19所述的成型制品,其中所述成型制品为拆卸装置、刮水刷片、密封唇、方向盘、用于汽车座椅或扶手的部件、或垫圈。
- [0148] 21.根据实施方案19或20所述的成型制品,其中通过施加来自汽车车载电网的直流或交流电压而加热所述成型制品。
- [0149] 22.根据实施方案19-21任一项所述的成型制品,其中成型制品的温度控制通过调节电压或改变输入电阻而实现。
- [0150] 现将以实施例的方式更加详细地阐明本发明。

实施例

- [0151] 1.所使用的材料
- [0152] 使用各种TPU制剂进行测试。所使用的材料列于以下。

[0153] 1.1 TPU1

[0154] 在反应挤出机中由344份的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、72.2份的1,4-丁二醇扩链剂、和573份的数均分子量为1kg/mol的聚四氢呋喃合成邵氏硬度约为85A的热塑性聚氨酯(TPU),其中区段温度为140℃-210℃。另外,加入10份的酚树脂抗氧化剂、和作为反应催化剂的25ppm的25%的二辛酸锡的己二酸二辛酯溶液。通过水下造粒将所形成的TPU成型为透镜状小球并进行干燥。

[0155] 1.2 TPU2

[0156] 在反应挤出机中由256份的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、45.3份的1,4-丁二醇扩链剂、和688份的数均分子量为1.5kg/mol的聚四氢呋喃合成邵氏硬度约为70A的热塑性聚氨酯(TPU),其中区段温度为140℃-210℃。另外,加入10份的酚树脂抗氧化剂、5份的酯蜡、和作为反应催化剂的25ppm的25%的二辛酸锡的己二酸二辛酯溶液。通过水下造粒将所形成的TPU成型为透镜状小球并进行干燥。

[0157] 1.3 TPU3

[0158] 在反应挤出机中由199份的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,25份的单乙二醇扩链剂,和764份的由己二酸、1,2-乙二醇、1,4-丁二醇(后者为1:1的质量比)形成的数均分子量为2000g/mol的聚二醇合成邵氏硬度约为60A的热塑性聚氨酯(TPU),其中区段温度为140℃-210℃。另外,反应期间加入7.6份的水解稳定剂(由TMDXI形成的低聚碳二亚胺(TMDXI=四甲基二甲苯基二异氰酸酯))、2份的酚树脂抗氧化剂、和3份的润滑剂(部分皂化的褐煤酸酯)。通过水下造粒将所形成的TPU成型为透镜状小球并进行干燥。

[0159] 1.4 CNT:Nanocyl NC7000,来自Nanocyl SA,Belgium的碳纳米管

[0160] 1.5 CB:炭黑,来自Orion Engineered Carbons,Germany的Printex XE 2B

[0161] 2.制备实施例

[0162] 2.1实施例1

[0163] 将97重量份的TPU1和3重量份的CNT的混合物在Leistritz ZSE Maxx同向旋转27mm双螺杆挤出机上进行配混,将其绞股挤出并且粒化。

[0164] 在Arenz 30mm挤出机(来自Arenz Germany)上通过压型模具(profiling mold)将所得到的颜色均匀的粒料材料连续地加工成横截面约为10mm²的刮水刷片型材。每隔10cm长切一段,两端用导电银连接,施加表2中记载的相应电压,用红外摄像机测量所产生的温度随时间的函数。

[0165] 在配备有平片模头(flat sheet die)的相应的机器上,以连续的方式将材料加工成10cm宽且1.5mm厚的片材。随后对片进行冲切以形成测试样品并根据ISO 3915来测量样品的比体积电阻率。

[0166] 2.2实施例2

[0167] 将85重量份的TPU1和15重量份的CB的混合物在Berstorff ZE 40同向旋转双螺杆挤出机上进行配混,随后进行水下造粒。

[0168] 在Arenz 30mm挤出机(来自Arenz Germany)上通过压型模具将所得到的颜色均匀的粒料材料连续地加工成横截面约为10mm²的刮水刷片型材。每隔10cm长切一段,两端用导电银连接,施加表2中记载的相应电压,用红外摄像机测量所产生的温度随时间的函数。

[0169] 在配备有平片模头的相应的机器上,以连续的方式将材料加工成10cm宽且1.5mm

厚的片材。

[0170] 随后对片材进行冲切以形成测试样品并根据ISO 3915来测量样品的比体积电阻率。

[0171] 2.3实施例3

[0172] 将97重量份的TPU2和3重量份的CNT的混合物在Leistritz ZSE Maxx27同向旋转27mm双螺杆挤出机上进行配混,将其绞股挤出并且粒化。

[0173] 在Arenz 30mm挤出机(来自Arenz Germany)上通过平片模头将所得到的颜色均匀的粒料材料连续地加工成10cm宽且1.5mm厚的片材。

[0174] 随后对片材进行冲切以形成测试样品并根据ISO 3915来测量样品的比体积电阻率。

[0175] 2.4实施例4

[0176] 将97重量份的TPU2和3重量份的CNT的混合物在Leistritz ZSE Maxx27同向旋转27mm双螺杆挤出机上进行配混,将其绞股挤出并且粒化。

[0177] 在Arenz 30mm挤出机(来自Arenz Germany)上通过压型模具将所得到的颜色均匀的粒料材料连续地加工成横截面约为10mm²的刮水刷片型材。每隔10cm长切一段,两端用导电银连接,施加表2中记载的相应电压,用红外摄像机进行测量所产生的温度随时间的函数。

[0178] 在配备有平片模头的相应的机器上,以连续的方式将材料加工成10cm宽且1.5mm厚的片材。

[0179] 随后对片材进行冲切以形成测试样品并根据ISO 3915来测量样品的比体积电阻率。

[0180] 2.5实施例5

[0181] 将97重量份的TPU3和3重量份的CNT的混合物在Leistritz ZSE Maxx27同向旋转27mm双螺杆挤出机上进行配混,将其绞股挤出并且粒化。

[0182] 在Arenz 30mm挤出机(来自Arenz Germany)上通过平片模头将所得到的颜色均匀的粒料材料连续地加工成10cm宽且1.5mm厚的片。

[0183] 随后对片材进行冲切以形成测试样品并根据ISO 3915来测量样品的比体积电阻率。

[0184] 2.6实施例6

[0185] 将95重量份的TPU3和5重量份的CNT的混合物在Leistritz ZSE Maxx27同向旋转27mm双螺杆挤出机上进行配混,将其绞股挤出并且粒化。

[0186] 在Arenz 30mm挤出机(来自Arenz Germany)上通过压型模具将所得到的颜色均匀的粒料材料连续地加工成横截面约为10mm²的刮水刷片型材。每隔10cm长切一段,两端用导电银连接,施加表2中记载的相应电压,用红外摄像机进行测量所产生的温度随时间的函数。

[0187] 在配备有平片模头的相应的机器上,以连续的方式将材料加工成10cm宽且1.5mm厚的片材。

[0188] 随后对片材进行冲切以形成测试样品并根据ISO 3915来测量样品的比体积电阻率。

[0189] 3.结果值/测量值

[0190] 表1示出了根据ISO 3915测量体积电阻率的结果。

[0191]

实施例1	VR[欧姆×厘米]
1	6
2	4
3	12
4	4
5	15
6	4

[0192] 表2概括了所施加的电压和用红外摄像机测量的作为时间函数的所得温度。

[0193]

电压	12 V		24 V	
温度	1 min 以后	5 min 以后	1 min 以后	5 min 以后
实施例 1	27℃	31℃	37℃	57℃
实施例 2	33℃	43℃	55℃	> 80℃
实施例 4	31℃	41℃	54℃	> 80℃
实施例 6	32℃	42℃	57℃	> 80℃