



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **235 457 A1**4(51). C 08 G 18/83
C 08 L 75/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 254 817 2	(22)	14.09.83	(44)	07.05.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD
(72)	Baum, Eva, HU; Löschau, Siegbert, Dr. Dipl.-Chem., DD; Trentsch, Günther, Dr. Dipl.-Chem., DD; Weigelt, Gerlinde, DD; Meyer, Albert, Dr. rer. oec. Dipl.-Ges.-Wiss., DD; Pfeifer, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD; Jank, Renate, DD; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Haudel, Gottfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Mikut, Reinhard, Dr.-Ing. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von nicht blockenden Polyurethan-Elastomeren
------	--

(57) Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Elastomere sind für die Herstellung von dünnen Flächengebilden, Folien, Schläuchen, Formteilen sowie für Beschichtungszwecke geeignet. Ziel der Erfindung ist es, thermoplastisch verarbeitbare Polyurethan-Elastomere herzustellen, die während der Weiterverarbeitung z. B. bei der Extrusion von Flächengebilden, bei Walzenbeschichtung, Herstellung von Formteilen u. dgl. nach den üblichen Verarbeitungsverfahren von Polyurethan-Elastomeren keine blockende Oberfläche besitzen. Erfindungsgemäß wird zur Herstellung von nicht blockenden Polyurethan-Elastomeren das Polyurethan mit mikrokristalliner Cellulose compoundiert.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von nicht blockenden Polyurethan-Elastomeren, die zur Herstellung von Folien, dünnen Flächengebilden, Beschichtung und von verschiedenen Formteilen geeignet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß Polyurethan mit mikrokristalliner Cellulose compoundiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyurethan-Compound aus 70 bis 98, vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-%, Polyurethan und 2 bis 30, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, mikrokristalliner Cellulose hergestellt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Polyurethanausgangskomponente langkettige und kurzkettige aliphatische oder aromatische Hydroxylverbindungen, aliphatische oder aromatische Diisocyanate, Stabilisatoren, Gleitmittel und dergleichen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das erfindungsgemäße Polyurethan-Elastomer ist für die Herstellung von dünnen Flächengebilden, Folien, Schläuchen, Formteilen sowie für Beschichtungszwecke geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomerezzeugnissen insbesondere dünner Flächengebilde werden zur Verhinderung des unerwünschten Blockens der Erzeugnisse aneinander bzw. an Metallen und dergleichen Trenn- und Gleitmittel bzw. Trägerfolien verwendet. Diese Verfahren sind maschinell und materiell sehr aufwendig und dadurch unökonomisch.

Die USA-Patentschrift 3970715 beschreibt die Herstellung eines Polyurethan-Copolymeren mit Hilfe von Polyäthylen/Vinylacetat, welches eine geringere Blockneigung als das reine Polyurethan zeigt.

Eine andere USA-Patentschrift 3358052 verweist auf die Einarbeitung von Polyolefinen in das Polyurethan, womit die Trennwirkung bei der Weiterverarbeitung erhöht wird.

Beide Verfahren haben den Nachteil, daß die Herstellung des Copolymeren durch das unterschiedliche Schmelzverhalten des Polyurethans und des Polyäthylen/Vinylacetat-Granulates oder des Polyolefingranulates die Copolymerisierung sehr erschwert ist und nur geringe Mengen Antiblockanteile einarbeitbar sind, wodurch die Trennwirkung nicht ausreichend ist. Zum anderen werden die guten mechanischen Eigenschaften des Polyurethans durch beide Copolymerverfahren negativ beeinflusst.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, thermoplastisch verarbeitbares Polyurethan-Elastomer herzustellen, das während der Weiterverarbeitung z. B. bei der Extrusion von Flächengebilden wie Folien und Schläuchen, bei der Walzenbeschichtung, Herstellung von verschiedenen Formteilen nach den üblichen Verarbeitungsverfahren von Polyurethan-Thermoplasten keine blockende Oberfläche besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan-Elastomeren zu entwickeln, die sich mit geringem technischem Aufwand ohne Blocken verarbeiten lassen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Polyurethan mit mikrokristalliner Cellulose compoundiert wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß thermoplastische Polyurethan-Elastomere mit mikrokristalliner Cellulose compoundiert ausgezeichnet verarbeitbare Flächengebilde wie Folien und Schläuche, Formteile und

Walzenschmelzbeschichtungsmassen ohne Blocken ergeben. Im weiteren wurde gefunden, daß die aus dem Polyurethan-Cellulose-Compound erhaltenen dünnen Flächengebilde sehr gute Mikroporosität aufweisen.

Außerdem war es bei den bisher üblichen Verfahren nicht möglich, bei dünnen Folien oder Beschichtungen eine einheitliche, gleichmäßige Einfärbung durch Farbpigmente zu erreichen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, eine durchgehende, gleichmäßige und eine intensive Einfärbung zu erhalten.

Das erfindungsgemäße Polyurethan-Compound wird aus 70 bis 98, vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-% Polyurethan und 2 bis 30, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, mikrokristalliner Cellulose hergestellt.

Für das erfindungsgemäße Polyurethan-Cellulose-Compound bilden die üblichen für thermoplastische Polyurethane einzusetzenden Ausgangskomponenten die Grundlage, wie z. B. langkettige und kurzkettige aliphatische oder aromatische Hydroxylverbindungen, aliphatische oder aromatische Diisocyanate, Stabilisatoren, Gleitmittel und dergleichen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethan-Compounds kann nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen. Einmal wird in die aufgeheizte Polyolkomponente die mikrokristalline Cellulose fein dispergiert und ggf. entgast. Diese Dispersion dient als Ausgangskomponente für die Compoundierung in einem one-shot-Verfahren, wo diese mit den anderen

Polyurethanausgangskomponenten, wie weitere Hydroxylverbindungen und Diisocyanate bei hoher Temperatur (über 100°C) zur Reaktion gebracht wird. Das nach dem exothermen Vorgang ausgehärtete Polyurethan-Elastomer wird zu Granulat umgewandelt oder ohne eine Zwischenstufe direkt zur Verarbeitung von Folien, Formteilen, Beschichtungen und dergleichen, am zweckmäßigsten auf einem Entgasungsextruder oder Verarbeitungsmaschinen mit Entgasungszone, eingesetzt.

Zum anderen kann das Compoundierungsverfahren so erfolgen, daß zuerst das für das erfindungsgemäß herzustellende Produkt benötigte Polyurethan-Elastomer ohne mikrokristalline Cellulose zu einem Granulat verarbeitet wird und dieses danach in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone mit mikrokristalliner Cellulose in der Schmelze compoundiert wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zusammensetzung des Polyurethan-Cellulose-Compounds

47,9 Gew.-Teile	Polyesteralkohol auf Basis Adipinsäure und Ethylenglykol mit einem mittleren MG von 2 000
15,0 Gew.-Teile	mikrokristalline Cellulose
7,6 Gew.-Teile	Butandiol-1,4
0,8 Gew.-Teile	2,2', 6,6'-Tetraisopropyldiphenylcarbodiimid
28,7 Gew.-Teile	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat

Herstellungsverfahren

Polyesteralkohol, Butandiol-1,4 und Carbodiimid als Hydrolyseschutzmittel werden in einem Reaktionsgefäß auf 60°C erwärmt und unter intensivem Rühren mit mikrokristalliner Cellulose vermischt. Diese Mischung wird mit dem Isocyanat, welches ebenfalls auf 60°C erwärmt wurde, umgesetzt. Durch exotherme Reaktion kommt es zu einem Temperaturanstieg. Bei einer Temperatur von 95°C wird das Reaktionsgemisch auf ein beheiztes Blech von 130°C gegossen. Die erstarrte Platte wird 24 h zwischengelagert und anschließend granuliert. Dieses Granulat wird auf einer Blasfolienanlage zu Schlauchfolie verarbeitet. Dabei sind keine Hilfsmittel, wie Trennmittel oder Trägerfolie, erforderlich. Das ohne erfindungsgemäße Lösung auftretende Blocken ist nicht zu verzeichnen. Es entstehen blockfreie Folien, die eine gute Mikroporosität aufweisen. Die guten mechanischen Eigenschaften des Polyurethans werden durch die Einarbeitung von Cellulose nicht beeinträchtigt.

Kennwerte

Foliendicke	200 µm
Reißfestigkeit	48 MPa
Reißdehnung	860 %
nach dem Hydrolysetest	(14 d, 80°C)
Reißfestigkeit	38 MPa
Reißdehnung	605 %
Wasserdampfdurchlässigkeit	120 g/m ² 24 h

Beispiel 2

Zusammensetzung

44,2 Gew.-Teile	Polybutylenglykol mit einem mittleren MG von 1 500
9,4 Gew.-Teile	Butandiol-1,4
1,0 Gew.-Teile	2,2', 6,6'-Tetraisopropyldiphenylcarbodiimid
35,4 Gew.-Teile	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
10,0 Gew.-Teile	mikrokristalline Cellulose

Herstellungsverfahren

Polyetheralkohol, Butandiol und Carbodiimid werden in einem Reaktionsgefäß auf 60°C erwärmt und homogenisiert. Diese Mischung wird mit dem Isocyanat, welches ebenfalls auf 60°C erwärmt wurde, umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Temperatur von 95°C auf ein beheiztes Blech von 130°C gegossen. Die erstarrte Platte wird 24 h zwischengelagert und anschließend granuliert. Dieses Granulat wird mit mikrokristalliner Cellulose vermischt und auf einem Doppelschneckenextruder zu einem regelmäßigen Granulat compoundiert. Dieses Compound wird auf einer Folienanlage weiterverarbeitet. Dabei tritt kein Kleben der Folie auf, so daß auf eine Coextrusion bzw. das Arbeiten mit Trägerfolie verzichtet werden kann.

Bei der Verarbeitung des Polyurethan-Cellulose-Compounds im Spritzgießverfahren tritt kein Kleben der Spritzlinge im Formennest auf, so daß kein Eintrennen mit Trennmittel erforderlich ist. Die mechanischen Kennwerte des Polyurethans werden durch die Cellulose nicht beeinflusst.

Kennwerte

Foliendicke	105 µm
Reißfestigkeit	42 MPa
Reißdehnung	720 %
nach dem Hydrolysetest	(14 d, 80°C)
Reißfestigkeit	37 MPa
Reißdehnung	700 %