



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1793193 B

(45) 授权公告日 2011.07.06

(21) 申请号 200510135832.5

(22) 申请日 2005.12.23

(30) 优先权数据

102004062476.3 2004.12.24 DE

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H·皮尔林斯 W·考夫霍尔德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 郭广迅 李连涛

(51) Int. Cl.

C08G 18/72(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1320650 A, 2001.11.07, 说明书第1页第23行至第6页第9行, 实施例1-5, 权利要求1-3.

US 6559266 B2, 2003.05.06, 说明书第2栏第19行至第6栏第65行, 实施例, 权利要求1-8.

US 6518389 B1, 2003.02.11, 说明书第1栏第47行至第11栏第19行, 实施例, 权利要求1-6.

US 2003/0032754 A, 2003.02.13, 说明书第1页第[0010]段至第3页第[0038]段, 实施例,

权利要求1-9.

CN 1275584 A, 2000.12.06, 说明书第2页第10行至第6页第31行, 实施例1-5.

US 6596820 B2, 2003.07.22, 说明书第2栏第9行至第7栏第37行, 实施例1-11, 权利要求1-8.

审查员 吴浩

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

脂族可烧结热塑性聚氨酯及其用途

(57) 摘要

本发明涉及具有改进的皱褶性、低结雾性、良好的耐热性、舒适手感和良好加工性的脂族耐光、可烧结热塑性聚氨酯。本发明还涉及从这些热塑性聚氨酯制备耐热、耐光模塑制品和蒙皮以及用粉末搪塑法制备蒙皮的方法。

1. 一种耐光、可烧结的脂族热塑性聚氨酯,它包含在下列 d)、e)、f)、g) 和 h) 的存在下,组分 a) 与 b) 和 c) 的反应产物:

a) 组成如下的异氰酸酯组分:

a1) 75mol% ~ 100mol% 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯,和

a2) 0mol% ~ 25mol% 脂族二异氰酸酯或脂族二异氰酸酯的混合物,条件是所述脂族二异氰酸酯不包括 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯,其中 a1) 和 a2) 之和总共为 100mol% 的 a);

b) 组成如下的扩链组分:

b1) 75mol% ~ 100mol% 选自下列一组的扩链剂:1,2- 乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇、二甘醇、二丙二醇、对苯二甲酸二(乙二醇)酯、对苯二甲酸二(1,4- 丁二醇)酯、1,4- 二(β- 羟基乙基)氢醌和 1,4- 二(β- 羟基乙基)双酚 A,和

b2) 0mol% ~ 25mol% 分子量为 60 ~ 400 的扩链剂或其混合物,

条件是扩链剂 b2) 不同于扩链剂 b1), 以及 b1) 与 b2) 之和总共为 100mol% 的 b);

其中, a2) 和 b2) 的百分数之算术和总共是 2mol% ~ 28mol%;

c) 至少一种数均分子量为 450g/mol ~ 10,000g/mol 且平均含有至少 1.8 ~ 至多 3.0 个 Zerewitinoff- 活泼氢原子的组分,其选自聚酯二醇、聚醚二醇、聚碳酸酯二醇或它们的混合物;

其中 a) 的异氰酸酯基与 b)、c) 和任选 h) 中的与异氰酸酯反应的基团之比为 0.9 : 1 ~ 1.1 : 1;

d) 1wt% ~ 30wt% 的一种或多种数均分子量为 200g/mol ~ 10,000g/mol 的增塑剂,以热塑性聚氨酯为 100wt% 计,所述增塑剂选自磷酸酯、羧酸酯、硅氧烷和烷基磺酸酯;

e) 任选的一种或多种催化剂;

f) 0.1wt% ~ 10wt% 的一种或多种光稳定剂,以热塑性聚氨酯为 100wt% 计;

g) 任选的一种或多种添加剂和 / 或助剂;和

h) 任选的一种或多种链终止剂。

2. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯,其中 a1) 包含 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯,且 a2) 包含异佛尔酮二异氰酸酯。

3. 权利要求 2 的热塑性聚氨酯,其中 a1) 的存在量为 90 ~ 100mol%, 且 a2) 的存在量为 0 ~ 10mol%。

4. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯,其中 b1) 包含 1,6- 己二醇,且 b2) 包含 1,4- 丁二醇。

5. 权利要求 4 的热塑性聚氨酯,其中 b1) 的存在量为 90 ~ 100mol%, 且 b2) 的存在量为 0 ~ 10mol%。

6. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯,其中 c) 包含聚酯二醇、聚醚二醇或其混合物。

7. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯,其中脂族二异氰酸酯包括环脂族二异氰酸酯。

脂族可烧结热塑性聚氨酯及其用途

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本专利申请要求 2004 年 12 月 24 日提交的德国专利申请 10 2004062 476.3 中条款 35U. S. C. § 119(a) ~ (d) 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有改进的皱褶行为、低结雾性、良好的耐热性、舒适手感和良好加工性的脂族耐光、可烧结热塑性聚氨酯模塑组合物及其用途。

背景技术

[0004] 热塑性聚氨酯 (TPU) 具有重要的技术意义,因为它们具有良好的弹性体性能和热塑加工性。对 TPU 的生产、性能 and 应用的综述可见诸于例如 Kunststoff Handbuch[G. Becker, D. Braun], Volume 7, Polyurethane, Munich, Vienna, Carl Hanser Verlag, 1983。

[0005] TPU 一般从线形多元醇 (大分子二元醇) 如聚酯二醇、聚醚二醇或聚碳酸酯二醇;有机二异氰酸酯和短链醇,一般为二官能度醇 (扩链剂) 合成。它们可以连续法或间歇法生产。最著名的生产方法是带式工艺 (GB-A 1 057 018) 和挤出机工艺 (DE-A 19 64 834)。

[0006] 可热塑加工的聚氨酯弹性体的合成法可以是逐步法 (即预聚体计量法),也可以在一个阶段内使所有组分同时发生反应 (即一次性计量法)。

[0007] 在 DE-A 19 927 967、DE-A 19 825 228 和 EP-A 0 928 812 中,描述了在 TPU 中使用增塑剂以使用粉末搪塑法将可烧结 TPU 粉末涂在汽车内部。

[0008] 在 DE-A 10 050 495、DE-A 10 206 839 和 EP-A 1 028 132 中,描述了适用于粉末搪塑的某些扩链剂的混合物以及基于各种扩链剂的 TPU 的物理混合物。

[0009] 在 DE-A 19 940 014 中,描述了适用于粉末搪塑的基于脂族二异氰酸酯混合物的 TPU。

[0010] 在所谓粉末搪塑法中使用由热塑性聚氨酯组成的可烧结粉末的情况下,当 TPU 是 HDI 基脂族 TPU 时,因高结晶度而在搪塑蒙皮 (skin) 的脱模期间出现皱褶问题。要除去这些皱褶是不可能的,因此这类蒙皮的报废率很高。

[0011] 因此,本发明的目的是要制造只有些微皱褶或无皱褶,同时只有些微发雾或不发雾的、有良好热稳定性、舒适手感和良好加工性的热塑性可烧结聚氨酯 (TPU)。已知且在现有工艺中所述的 TPU 不满足上述要求。

[0012] 本发明的目的已通过采用具有特殊组成的 TPU 而得以实现。

发明内容

[0013] 本发明涉及耐光、可烧结的脂族热塑性聚氨酯。这些聚氨酯包含在下列 d)、e)、f)、g) 和 h) 的存在下,组分 a) 与 b) 和 c) 的反应产物:

[0014] a) 组成如下的异氰酸酯组分:

- [0015] a1) 75mol% ~ 100mol% 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯, 和
- [0016] a2) 0mol% ~ 25mol% (环) 脂族二异氰酸酯或 (环) 脂族二异氰酸酯的混合物, 条件是该脂族二异氰酸酯不包括 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯,
- [0017] 其中 a1) 的 mol% 和 a2) 的 mol% 之和总共为 100mol% 的 a);
- [0018] b) 组成如下的扩链组分:
- [0019] b1) 75mol% ~ 100mol% 选自下列一组的扩链剂: 1,2- 乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇、二甘醇、二丙二醇、对苯二甲酸二 (乙二醇) 酯、对苯二甲酸二 (1,4- 丁二醇) 酯、1,4- 二 (β- 羟基乙基) 氢醌和 1,4- 二 (β- 羟基乙基) 双酚 A, 和
- [0020] b2) 0mol% ~ 25mol% 分子量为 60g/mol ~ 400g/mol 的扩链剂或扩链剂的混合物,
- [0021] 条件是扩链剂 b2) 不同于扩链剂 b1),
- [0022] 其中 b1) 的 mol% 与 b2) 的 mol% 之和总共为 100mol% 的 b);
- [0023] 其中, a2) 和 b2) 的 mol% 之算术和总共为 2mol% ~ 28mol%;
- [0024] c) 至少一种数均分子量为 450g/mol ~ 10,000g/mol 且平均含有至少 1.8 ~ 至多 3.0 个 Zerewitinoff- 活泼氢原子的组分;
- [0025] 其中组分 a) 中的异氰酸酯基与组分 b)、c) 和任选 h) 中的与异氰酸酯基反应的基团之比为 0.9 : 1 ~ 1.1 : 1;
- [0026] d) 1wt% ~ 30wt% 一种或多种数均分子量为 200g/mol ~ 10,000g/mol 的增塑剂, 以热塑性聚氨酯为 100wt% 计;
- [0027] e) 任选的一种或多种催化剂;
- [0028] f) 0.1wt% ~ 10wt% 一种或多种光稳定剂, 以热塑性聚氨酯为 100wt% 计,
- [0029] g) 任选的一种或多种添加剂和 / 或助剂,
- [0030] 和
- [0031] h) 任选的一种或多种链终止剂。
- [0032] 本发明的可烧结耐光 TPU 显示无或仅少许皱褶行为、无或仅些微发雾、良好的热稳定性、舒适的手感和良好的加工性。

具体实施方式

- [0033] 本发明的组分 a1) 是 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯。
- [0034] 按照本发明, 宜用作有机二异氰酸酯 a2) 的化合物包括下列脂族二异氰酸酯: 亚乙基二异氰酸酯、1,4- 丁二异氰酸酯、1,12- 十二烷二异氰酸酯; 环脂族二异氰酸酯, 如异佛尔酮二异氰酸酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、1- 甲基-2,4- 环己烷二异氰酸酯和 1- 甲基-2,6- 环己烷二异氰酸酯以及相应的异构体的混合物、4,4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯和 2,2' - 二环己基甲烷二异氰酸酯以及相应的异构体的混合物。优选组分 a2) 包含 1,4- 环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和 / 或二环己基甲烷二异氰酸酯。上述二异氰酸酯不论单独或以彼此混合物的形式都适用。它们也可以与至多 15mol% (以 a) 异氰酸酯组分为 100mol% 计) 多异氰酸酯一起使用。可加入的多异氰酸酯的最大量是要使生成的产物仍然是可热塑加工的。组分 a2) 不包括 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯。

[0035] 按照本发明宜用作扩链剂 b1) 的化合物包括例如选自下列一组的二元醇: 1,2- 乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇、二甘醇、二丙二醇、对苯二甲酸二(乙二醇)酯、对苯二甲酸二(1,4- 丁二醇)酯、1,4- 二(β- 羟基乙基)氢醌和 1,4- 二(β- 羟基乙基)双酚 A。适用于组分 b1) 的优选二醇包括例如 1,2- 乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇, 优选二甘醇和二丙二醇。但是, 对苯二甲酸与含 2 ~ 4 个碳原子的二醇的二酯, 如对苯二甲酸二(乙二醇)酯和对苯二甲酸二(1,4- 丁二醇)酯, 氢醌的羟基亚烷基醚, 如 1,4- 二(β- 羟基乙基)氢醌, 以及乙氧基化双酚, 如 1,4- 二(β- 羟基乙基)双酚 A 也适用于作 b1)。

[0036] 宜用作扩链剂 b2) 的化合物的分子量为 60 ~ 400。优选这类化合物平均含有约 1.8 ~ 约 3.0 个 Zerewitinoff- 活泼氢原子。应该理解, 这些 Zerewitinoff- 活泼氢原子包括含氨基、巯基和 / 或羧基的化合物以及含 2 ~ 3 个, 优选 2 个羟基的化合物。

[0037] 宜用作扩链剂 b2) 的化合物的实例包括一种或多种可能对应于也可能不对应于上述宜用作扩链剂 b1) 的化合物的化合物, 条件是 b2) 不同于 b1)。优选所述的一种或多种扩链剂 b2) 选自下列一组: 含 2 ~ 14 个碳原子的脂族二元醇, 如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 二甲醇环己烷和新戊二醇。但是, 对苯二甲酸与含 2 ~ 4 个碳原子的二醇的二酯, 如对苯二甲酸二(乙二醇)酯和对苯二甲酸二(1,4- 丁二醇)酯, 氢醌的羟基亚烷基醚, 如 1,4- 二(β- 羟基乙基)氢醌, 乙氧基化双酚, 如 1,4- 二(β- 羟基乙基)双酚 A, 环脂二胺, 如异佛尔酮二胺、乙二胺、1,2- 丙二胺、1,3- 丙二胺、N- 甲基-1,3- 丙二胺、N, N'- 二甲基乙二胺, 芳族二胺, 如 2,4- 甲苯二胺、2,6- 甲苯二胺、3,5- 二乙基-2,4- 甲苯二胺和 3,5- 二乙基-2,6- 甲苯二胺以及一级单-、双-、三- 或四烷基- 取代的 4,4'- 二氨基二苯甲烷也宜用作扩链剂 b2)。在特别优选的实施方案中, 扩链剂 b2) 选自下列一组: 乙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、1,4- 二甲醇环己烷、1,4- 二(β- 羟基乙基)氢醌、1,4- 二(β- 羟基乙基)双酚 A 以及它们的混合物。此外, 还可以加入少量三元醇。

[0038] 宜用作本发明组分 c) 的化合物包括平均含至少约 1.8 ~ 至多约 3.0 个 Zerewitinoff- 活泼氢原子以及数均分子量 M_n 为约 450 ~ 约 10,000 的那些化合物。由于生成这些化合物的方式, 它们常含有少量非线性化合物。因此, 常被描述为“基本线形多元醇”。组分 c) 的优选化合物包括聚酯二醇、聚醚二醇、聚碳酸酯二醇或它们的混合物。

[0039] 此外, 宜用作组分 c) 的化合物包括含有氨基、巯基和 / 或羧基的化合物以及含优选 2 ~ 3 个, 更优选 2 个羟基的化合物。优选含羟基的化合物, 尤其是数均分子量 M_n 为 450 ~ 6000 的那些, 更优选数均分子量 M_n 为 600 ~ 4500 的那些。这类化合物包括例如含羟基的聚酯、聚醚和聚碳酸酯, 还特别优选聚酯酰胺。

[0040] 适用的聚醚二醇包括可以由一种或多种亚烷基残基中含 2 ~ 4 个碳原子的烯化氧与含 2 个键合活泼氢原子的适当起动 (starter) 分子反应所制成的那些。作为适用的烯化氧, 可提及下列化合物: 环氧乙烷、1,2- 环氧丙烷、表氯醇和 1,2- 环氧丁烷和 2,3- 环氧丁烷。优选环氧乙烷和环氧丙烷以及 1,2- 环氧丙烷与环氧乙烷的混合物。烯化氧可以单独使用, 也可以相继或以混合物形式使用。适用的起动分子包括例如下列化合物: 水、氨基醇,

如 N-烷基二乙醇胺如 N-甲基二乙醇胺,以及二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。任选地,也可以用适用起动分子的混合物。此外,适用的聚醚多元醇是四氢呋喃的含羟基聚合产物。以二官能度聚醚为 100wt% 计时,也可以用比例为 0wt%~30wt% 的三官能度聚醚。这些三官能度聚醚的最大可用量是要使生成的产物仍然是可热塑加工的。优选基本线形聚醚二醇的数均分子量 M_n 为 450~6000。它们既适合于单独使用也适合于以彼此混合物的形式使用。

[0041] 适用的聚酯二醇包括例如由含 2~12 个,优选 4~6 个碳原子,的二羧酸与多元醇制成的那些。作为适用的二羧酸,可提及的有例如脂族二羧酸,如丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸,或芳香族二羧酸,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸可以单独使用也可以混合物的形式,例如以丁二酸、戊二酸和己二酸混合物的形式使用。为了制备聚酯二醇,最好在适当的环境中不用二羧酸而用相应的二羧酸衍生物,如醇残基中含 1~4 个碳原子的羧酸二酯、羧酸酐或羧酸酰氯。宜用来制备聚酯二醇的多元醇的实例包括含 2~10 个碳原子,优选 2~6 个碳原子的二醇。二醇的一些实例包括乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇或二丙二醇。取决于所要求的性能,多元醇可以单独使用也可以彼此混合物的形式使用。碳酸与上述二醇,特别是含 4~6 个碳原子的二醇,如 1,4-丁二醇、1,6-己二醇等形成的酯; ω -羟基羧酸如 ω -羟基己酸的缩聚物,或内酯如任意取代的 ω -己内酯的聚合物也适用。优选这里所用的聚酯二醇是聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸 1,4-丁二醇酯、聚己二酸乙二醇-1,4-丁二醇酯、聚己二酸 1,6-己二醇新戊二醇酯、聚己二酸 1,6-己二醇-1,4-丁二醇酯以及聚己内酯。聚酯二醇的数均分子量 M_n 为 450~10,000,在此既适合于单独使用也适合以彼此混合物的形式使用。

[0042] 与异氰酸酯反应的单官能度化合物也可以用于本发明的 TPU 中,其比例最多是 2wt%,以 TPU 为 100wt% 计。这类单官能度化合物一般被称做链终止剂,即本发明中的组分 h)。适用的单官能度化合物包括例如一元胺,如丁胺和二丁胺、辛胺、硬脂胺、N-甲基硬脂胺、吡咯烷、哌啶或环己胺。一元醇如丁醇、2-乙基己醇、辛醇、十二烷醇、硬脂醇、各种戊醇、环己醇和乙二醇单乙基醚也适用。

[0043] 宜用作组分 d) 的化合物即增塑剂包括例如 M. Szycher 在 MSzycher's Handbook of Polyurethanes, 1999, CRC Press, 8-28 页~8-30 页所述的那些化合物。这类化合物包括磷酸酯、羧酸酯(如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯)、硅氧烷和烷基磺酸酯。由于低分子量增塑剂会造成发雾这一事实,增塑剂的数均分子量 M_n 应该大于 200g/mol。

[0044] 含 Zerewitinoff-活泼氢原子的化合物的相对用量优选选择到使异氰酸酯基之和与 Zerewitinoff-活泼氢原子之和的比为 0.9:1~1.1:1。

[0045] 按照本发明的热塑性聚氨酯可任选地含有助剂和添加剂,即组分 g),优选用量至多为 10wt%,以 TPU 为 100wt% 计,其中这些为传统助剂和添加剂。典型的助剂和添加剂是润滑剂和脱模剂,如脂肪酸酯、其金属皂、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯酰胺和硅氧烷化合物;防粘连剂、阻聚剂、为对抗水解、热和脱色的稳定剂、染料、颜料、无机和/或有机填料、具有防霉和抗菌作用的物质,以及它们的混合物。

[0046] 关于所述助剂和添加剂更详细的规范可以从专论,例如从 J. H. Saunders 和

K. C. Frisch 所著的题为 High Polymers, Volume XVI, Polyurethanes, Part 1 和 Part 2, Verlag Interscience Publishers 1962 and 1964 的单行本和从 R. G. Öchter 和 H. Müller 所著的 Taschenbuch für Kunststoff-Additive (Hanser Verlag Munich 1990) 或从 DE-A 29 01 774 中查到, 在此引入其内容供参考。

[0047] 宜用作光稳定剂即本发明组分 f) 的物质, 包括已知的 UV 稳定剂、抗氧剂和 / 或 HALS 化合物, 它们全都优选在这里使用。更详细的特点可从专论中查到并在 Plastics Additives Handbook, 2001, 5th Edition, Carl Hanser Verlag, Munich 中已有所述。

[0048] 可以混合进 TPU 的其它物质包括热塑性塑料, 例如聚碳酸酯和丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯三元共聚物, 尤其 ABS。包括其它弹性体, 如橡胶、乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物、苯乙烯 / 丁二烯共聚物以及其它 TPU 也是有用的。

[0049] 宜用作本发明组分 e) 的催化剂包括现有工艺中已知的传统叔胺, 例如三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N, N' -二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基) 乙醇、二氮杂双环 [2, 2, 2] 辛烷等, 以及, 特别是有机金属化合物, 如钛酸酯、铁化合物或锡化合物, 如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡或脂族羧酸的二烷基锡盐, 如二乙酸二丁基锡或二月桂酸二丁基锡等。优选的催化剂是有机金属化合物, 尤其是钛酸酯、铁化合物、锡化合物、锆化合物和铋化合物。本发明 TPU 中催化剂的总量通常优选为 0wt% ~ 5wt%, 优选 0wt% ~ 2wt%, 以 TPU 为 100wt% 计。

[0050] 助剂和添加剂的加入方法可以在生产过程中和 / 或在加料混合中混进 TPU。为了在随后获得可烧结模塑组合物, 优选 TPU 在液氮作用下受细碾磨。在这种情况下, 优选可烧结产物的平均颗粒尺寸分布为 50 μm ~ 800 μm 。

[0051] 本发明的 TPU 优选用在粉末搪塑工艺中。

[0052] 本发明的 TPU 优选用来生产仅略有发雾并具有良好皱褶行为的耐热、耐光模制品和蒙皮。

[0053] 下列实施例要进一步说明本发明方法的细节。在以上公开内容中所述的本发明, 不论其精神与范围, 都不受这些实施例的限制。本领域的技术人员很容易理解能用已知的略不同于下述方法的条件。除非另有说明, 所有温度单位都是 $^{\circ}\text{C}$ 以及所有百分数都是 wt%。

[0054] 实施例

[0055] 在实施例中使用下列化合物:

[0056] PE 225B: 分子量 $M_n = 2250\text{g/mol}$ 的聚酯二醇; 购自 Bayer

[0057] MaterialScience AG

[0058] Acclaim 2220N: 分子量 $M_n = 2250\text{g/mol}$ 并含 C_3 和 C_2 亚烷基单

[0059] 元的聚醚二醇; 购自 Bayer MaterialScience

[0060] AG

[0061] HDI: 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯

[0062] IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯

[0063] HDO: 1,6- 己二醇

[0064] BDO: 1,4- 丁二醇

[0065] 增塑剂 A: 磷酸双酚 A 二苯酯; 购自 Great Lakes Corp.,

[0066] 商品名为 Reofos BAPP; 分子量 > 693

- [0067] 增塑剂 B : 邻苯二甲酸二甲酯 ;分子量 :194
- [0068] Irganox 1010 : 抗氧化剂,购自 Speciality Chemicals GmbH
- [0069] Tinuvin 622 : HALS 稳定剂,购自 Ciba Speciality Chemicals GmbH
- [0070] Tinuvin 234 : 基于苯并三唑的光稳定剂,购自 Ciba Speciality Chemicals GmbH
- [0071] EBS : 亚乙基 - 双 - 硬脂酰胺
- [0072] Elftex 435 : 炭黑,购自 Cabot Corp
- [0073] DBTL : 二月桂酸二丁基锡,催化剂
- [0074] TPU 生产总述

[0075] 将 368g PE225B、160g Acclaim 2220N、xg HDI 和 yg BDO 以及 zg 增塑剂与 0.5wt% Irganox 1010 (以 TPU 为 100wt% 计) 和约 60ppm DBTL (以多元醇 c) 为 100wt% 计) 的混合物加热到高达 130°C 并用叶片搅拌器以 500rpm 的速度进行搅拌,然后加入 og HDI 和 pgIPDI。接着,搅拌到粘度尽可能增大,然后倒出所得到的 TPU。最后,将该材料在 80°C 温热后处理 30 分钟,然后造粒。精确配方 (即与参数 x, y, z, o 和 p 有关的数据) 列于表 1 内。

[0076]

表 1 配方

实施例	实施例类型	x HDO [g]	y BDO [g]	z 增塑剂 [g]	o HDI [g]	p IPDI [g]
1	对比例	68	0	0	134	0
2	对比例	68	0	313 增塑剂 A (30 wt%)	134	0
3	对比例	68	0	313 增塑剂 B (30 wt%)	134	0
4	对比例	58 (90 mol%)	8 (10 mol%)	0	135	0
5	对比例	48 (80 mol%)	16 (20 mol%)	0	133	0
6	对比例	68	0	0	121 (90 mol%)	18 (10 mol%)
7	对比例	68	0	0	107 (80 mol%)	35 (20 mol%)
8	对比例	68	0	0	94 (70 mol%)	53 (30 mol%)
9	本发明	58 (90 mol%)	8 (10 mol%)	83 增塑剂 A (10 wt%)	135	0
10	本发明	68	0	82 增塑剂 A (10 wt%)	121 (90 mol%)	18 (10 mol%)
11	本发明	58 (90 mol%)	8 (10 mol%)	23 增塑剂 A (3 wt%)	135	0
12	本发明	58 (90 mol%)	8 (10 mol%)	81 增塑剂 A (10 wt%)	128 (95 mol%)	9 (5 mol%)

[0079] 将下列化合物加入按以上总述生产的 TPU 粒料中: Tinuvin234、Tinuvin 622 和 EBS (用量各为 0.5wt%, 以 TPU 为 100wt% 计) 和 Elftex 435, 即炭黑 (用量为 2wt%, 以

TPU 为 100wt% 计), 并用 DSE 25, 4Z, 360Nm 型挤出机进行挤出。挤出机的结构如下:

[0080] 1. 带输送单元的冷喂料段,

[0081] 2. 带第一捏合区的第一加热段 (165℃),

[0082] 3. 带输送单元和第二捏合区的第二加热段 (175℃),

[0083] 4. 带捏合区、输送单元和真空脱气的第三加热段 (180℃),

[0084] 5. 十字头口模 (185℃) 和喷嘴 (180℃),

[0085] 在速度为 220rpm 时, 其输送能力为 10kg/h。然后用线料切粒机将挤出混合物再加工成颗粒。

[0086] 用 Netzsch-Condux 制造的 CUM100 型碾磨机以 21,000rpm 的速度碾磨所形成的复合颗粒。颗粒在液氮作用下冷却并被均匀地喂入碾磨机。然后在烘箱内烘干 (90℃, 2 小时) 磨好的粉末。平均颗粒尺寸分布为 50 μm ~ 500 μm。

[0087] 然后, 将已干燥的粉末装进倾翻粉末箱。将已经预热到 240℃ 的镍制糙面金属板夹持到粉末箱上并倾翻数次, 使粉末均匀地熔结到热板上。然后, 将带熔结 TPU 的糙面板在烘箱内于 240℃ 退火 1 分钟。然后冷却该板, 糙面 TPU 蒙皮便能脱模了。

[0088] 热稳定性的测定:

[0089] 通过储存搪塑蒙皮测定热稳定性, 该蒙皮被悬挂在 120℃ (公差 ±2℃) 的循环空气烘箱内, 经过 500 小时。储存后进行检查, 以确定材料的糙面是否出现熔化 / 发光。

[0090] 可加工性的测定:

[0091] 在挤出和碾磨过程中要注意加工性。在该意义上, 要非常仔细地观察再挤出期间 TPU 喂入挤出机的行为或碾磨行为。在碾磨过程中产生的所有问题主要表现在例如碾磨机堵塞、粉末中有过粗部分或材料在碾磨中发生初熔。

[0092] 皱褶行为的测定:

[0093] 测定所得 TPU 蒙皮皱褶行为的方法是对搪塑蒙皮作定性评估。

[0094] 评估皱褶行为的方法是折叠蒙皮然后定性评估蒙皮上的折痕。

[0095] 发雾行为的测定:

[0096] 为测定发雾行为, 要按 DIN 75201 (120℃, 16 小时) 测定凝聚物的量。

[0097] 评估结果列于表 2 内。

[0098] 表 2. 结果

实施例	实施例类型	高温储存	加工性	发雾 (凝聚物量, mg)	皱褶行为
1	对比例	未熔	好	3.0	差
2	对比例	未熔	差	4.4	好
3	对比例	未熔	差	32	好
4	对比例	未熔	好	3.7	差
5	对比例	未熔	好	3.4	差

6	对比例	未熔	好	2.9	差
7	对比例	未熔	好	2.6	差
8	对比例	熔化	差	3.6	好
9	本发明	未熔	好	4.0	好
10	本发明	未熔	好	2.3	好
11	本发明	未熔	好	2.0	好
12	本发明	未熔	好	2.7	好

[0099] 在对比例 1 中,生产并检验了现有工艺中的 TPU 配方。皱褶行为不合格。

[0100] 在对比例 2 和 3 中,使用了现有工艺中的增塑剂。虽然皱褶行为是合格的,但在对比例 3 中发雾值太高。在对比例 2 和 3 的冷碾磨过程中,因碾磨机堵塞和粉末团聚以及在碾磨机内熔化而存在不少技术问题。

[0101] 在对比例 4 和 5 中,皱褶行为差。

[0102] 在对比例 6 至 8 中,只有在对比例 8 中达到了良好的皱褶行为。但是,来自对比例 8 的 TPU 在高温储存期间开始熔化,而且其可加工性不合格。对比例 6 和 7 的皱褶行为都不合格。

[0103] 代表本发明的实施例 9 至 12 说明,通过按本发明要求组合增塑剂、扩链剂和 / 或二异氰酸酯,就能产生在熔化行为、加工性、发雾和最重要的皱褶行为方面全都满足要求的 TPU。

[0104] 虽然为说明起见已在上面详述了本发明,但应理解,这些细节仅为了说明,本领域的技术人员可以对之作改变而不会偏离本发明的精神与范围,但本发明受权利要求的限制。