



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101115780 B

(45) 授权公告日 2010.07.28

(21) 申请号 200680004022.9

代理人 刘金辉 林柏楠

(22) 申请日 2006.01.31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

102005004967.2 2005.02.03 DE

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.08.03

B29C 47/40 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/050550 2006.01.31

(56) 对比文件

US 5621024 A, 1997.04.15, 说明书实施例
3, 4, 7, 9-11.

(87) PCT申请的公布数据

W02006/082183 DE 2006.08.10

CN 1275584 A, 2000.12.06, 说明书实施例
1, 第8页第14-21行.

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

W0 9100304 A1, 1991.01.10, 说明书实施例
1-4.

(72) 发明人 G·肖尔茨 M·穆斯 S·劳伦兹

H·帕彭富斯 C·巴尔 R·克雷希

审查员 冯刚

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

6000s⁻¹以及停留时间为 1-20s。

连续生产可热塑加工的聚氨酯弹性体的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种连续生产可热塑加工的具有改进均匀性的聚氨酯弹性体的方法,该方法包括向在高剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机中加入:多异氰酸酯(A),基于多异氰酸酯(A)的异氰酸酯基团的含量,比例为 1-80 当量%的平均具有至少 1.8 个且至多 3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子的化合物(B),其平均摩尔质量为 450-5000g/mol;基于多异氰酸酯(A)的异氰酸酯基团的含量,比例为 12-99 当量%的平均每分子具有至少 1.8 个且至多 3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子的增链剂(C),其平均摩尔质量为 60-400g/mol;基于聚氨酯弹性体的总量为 0-30 重量%的催化剂和其它助剂和添加剂(D),其中多异氰酸酯(A)与由化合物(B)、增链剂(C)和其它助剂和添加剂(D)组成的整体的 NCO:OH 摩尔比为 0.9:1-1.2:1,然后将混合物由自清洁双螺杆挤出机引入另一装置以完成反应,该方法特征在于在自清洁双螺杆挤出机中设定剪切速率高于

1. 一种连续生产可热塑加工的具有改进均匀性的聚氨酯弹性体的方法,该方法包括向在高剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机中计量加入:

- 多异氰酸酯 (A),
- 基于多异氰酸酯 (A) 的异氰酸酯基团的含量,比例为 1-80 当量%的化合物 (B),其平均具有至少 1.8 个且至多 3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子,且平均摩尔质量为 450-5000g/mol,
- 基于多异氰酸酯 (A) 的异氰酸酯基团的含量,比例为 12-99 当量%的增链剂 (C),其每分子平均具有至少 1.8 个且至多 3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子,且平均摩尔质量为 60-400g/mol,
- 基于聚氨酯弹性体的总量为 0-30 重量%的催化剂和其它助剂和添加剂 (D),其中多异氰酸酯 (A) 与由化合物 (B)、增链剂 (C) 和其它助剂和添加剂 (D) 组成的整体的 NCO : OH 摩尔比为 0.9 : 1-1.2 : 1,

然后将混合物由自清洁双螺杆挤出机引入另一装置以完成反应,其中在自清洁双螺杆挤出机中设定剪切速率高于 6000s^{-1} 以及停留时间为 1-20s。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述另一装置为具有剪切速率为 $800-3200\text{s}^{-1}$ 的双螺杆挤出机。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述另一装置为连续旋转的可加热输送带。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中多异氰酸酯 (A) 为选自下列的物质或其混合物:具有至少 97% 4,4'-异构体含量的二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中包含 Zerewitinoff 活性氢原子的化合物 (B) 为选自下列的物质或其混合物:聚酯醇、聚醚醇和聚碳酸酯二醇。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中增链剂 (C) 为选自下列的物质或其混合物:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和 1,4-二(β -羟乙基)氢醌。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中将多异氰酸酯 (A)、化合物 (B)、增链剂 (C) 以及合适的话催化剂和其他助剂和添加剂 (D) 一起计量加入在高于 6000s^{-1} 的剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机的第一进料区段。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在计量加入在高于 6000s^{-1} 的剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机的进料区段之前,将化合物 (B) 和增链剂 (C) 预混。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中将多异氰酸酯 (A) 和化合物 (B) 计量加入在高于 6000s^{-1} 的剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机的第一进料区段,并且将增链剂 (C) 计量加入位于自清洁双螺杆挤出机中的下游的另一进料区段。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在高于 6000s^{-1} 的剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机的直径为 32-62mm。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在高于 6000s^{-1} 的剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机的 L/D 比至少为 8。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中混合区段占在高于 6000s^{-1} 的剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机中的挤出机螺杆的整个长度的 5/100-25/100。

13. 一种使用通过根据权利要求 1 或 2 的方法得到的热塑性聚氨酯弹性体生产注塑部

件或挤出制品的方法。

连续生产可热塑加工的聚氨酯弹性体的方法

[0001] 本发明涉及一种连续生产可热塑加工的具有改进均匀性的聚氨酯弹性体的方法。

[0002] 可热塑加工的聚氨酯弹性体 (TPU) 已经已知较长时间。近年来,它们优异的物理-机械性能和良好的化学性能加强了它们在高规格的可热塑加工的弹性体塑料中的地位,其中上述性能可通过适当选择原料组分和它们的化学计量比以及制备条件而在宽范围内调节。

[0003] TPU 通过加聚机理由如下物质而生产,并考虑到最终产物所需的微调性能而加入助剂和稳定剂:具有对异氰酸酯呈反应性的端基,尤其是 OH 基团的基本线性组分,即二元聚醚醇或聚酯醇,双官能异氰酸酯,以及短链双官能增链剂,尤其是醇。最熟知的制备方法是一步法和预聚物方法。在一步法中,使所有组分在单个步骤中一起反应,而预聚物方法通常首先由异氰酸酯和大二元醇起始组分形成包含异氰酸酯基团的前体(预聚物),然后立即或随后在该方法的第二步骤中使前体与增链剂反应得到最终产物。

[0004] 主要用于工业生产目的的连续生产方法为带式方法或反应式挤出机方法。然后,通常将所得 TPU 通过两种熟知的热塑加工方法进一步加工:注塑或挤出,此处通过挤出以得到管式制品和薄片的成型操作对于 TPU 材料的质量具有最高的需求。这是因为,首先,与注塑相比引入的剪切力较低,分散性能较差,结果产生未充分分散的不均匀区域,这些区域的熔点比产物基质的熔点高并且因为它们折光指数与产物基质不同而非常醒目。第二,挤出加工的连续方法对 TPU 在加工温度范围内的熔体粘度的恒定性有极高要求。

[0005] 因此,使用内标评价 TPU 的产物均匀性的材料测试不仅基于目测在空间上具有明显分界通过颜色明显分界的不均匀区域(这已知为斑点或糊斑),而且基于与基质没有任何可见界限的不均匀区域,这些区域可在透明 TPU 挤出物中作为条纹看出并且归因于具有明显不同材料粘度的不均匀分散的产物。

[0006] DE-C19924089 提出了生产具有改进的软化性能的均匀 TPU 的一步计量加入方法,其包括:首先在静态混合器中在 $500-50000\text{s}^{-1}$ 的高剪切速率和规定温度下,在至多 1s 的非常短的混合时间内,将包含多异氰酸酯、多元醇和增链剂的整个 TPU 反应混合物均匀混合,并且将所得反应混合物计量加入挤出机中,合适的话经由第二静态混合器。

[0007] DE-A19924090 具有相同的方法目的,即生产具有改进的软化性能的 TPU,并且在具有规定的搅拌速率和物料通过量之比的搅拌管式反应器中形成反应混合物,然后在挤出机中完成 TPU 的形成。

[0008] 两种方法均特别用于生产具有低软化点的均匀 TPU 品级。

[0009] 与紧齿合的双螺杆挤出机相反,这两种方法的显著缺点为混合装置(分别为静态混合器和搅拌管式反应器)缺乏自清洁。该方法因而在死区域产生产物沉积,这导致静态混合器或管式反应器的自由流动横截面变窄并最终闭合,并限制了生产方法的稳定性以及连续性。此外,尤其是在借助静态混合器的反应预混中,非常短的混合和停留时间有助于挤出机中的随后的终产物中出现混合物,这对材料的均匀性具有尤其不利的后果。

[0010] DE-A2203564 提出了使用自清洁双螺杆挤出机与下游紧邻的单螺杆挤出机的组合,以将混合工艺与在非剧烈条件下形成聚合物分开,从而消除对最终产物的过度加热。

为了得到不含不均匀小区域的均匀的最终产物,使其中反应混合物具有高粘性且粘度为 200-700 泊的关键反应相通过如下螺杆区,该螺杆区由捏合频率为至多 15Hz 的捏合元件组成,并且在螺纹棱面和机筒壁之间的径向间隙中的速率梯度超过 2000s^{-1} 。例如,将径向间隙中的 4170s^{-1} 值描述为剪切产物中的最大速率梯度。

[0011] 然而,发现在实践中这些操作条件,即约 4170s^{-1} 的最大速率梯度对生产不含不均匀小区域的均匀产物不具有长期稳定性。

[0012] 因此,本发明的目的是提供一种一致性的且维护要求低的并且对所用原料的反应性变化基本不敏感且可生产不含不均匀小区域的均匀产物的连续方法。

[0013] 该目的通过一种连续生产可热塑加工的具有改进均匀性的聚氨酯弹性体的方法实现,该方法包括向在高剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机中计量加入:

[0014] - 多异氰酸酯 (A),

[0015] - 基于多异氰酸酯 (A) 的异氰酸酯基团的含量,比例为 1-80 当量%的化合物 (B),其平均具有至少 1.8 个且至多 3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子,且平均摩尔质量为 450-5000g/mol,

[0016] - 基于多异氰酸酯 (A) 的异氰酸酯基团的含量,比例为 12-99 当量%的增链剂 (C),其每分子平均具有至少 1.8 个且至多 3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子,且平均摩尔质量为 60-400g/mol,

[0017] - 基于聚氨酯弹性体的总量为 0-30 重量%的催化剂和其它助剂以及添加剂 (D),其中多异氰酸酯 (A) 与由化合物 (B)、增链剂 (C) 和其它助剂和添加剂 (D) 组成的整体的 NCO:OH 摩尔比为 0.9:1-1.2:1,

[0018] 然后将混合物由自清洁双螺杆挤出机引入另一装置以完成反应,其中在自清洁双螺杆挤出机中设定剪切速率高于 6000s^{-1} 以及停留时间为 1-20s。

[0019] 已发现通过在 TPU 的生产中将混合程序与分子量增加分开,并对这些工艺各自使用不同的挤出机并且以非常高的剪切速率和短的停留时间来进行混合程序可显著改进产物均匀性。

[0020] 在本发明中,对可使用的多异氰酸酯没有特别限制。可用于此的多异氰酸酯可以是单个物质或多种物质的混合物,其优选选自下列:具有至少 97% 4,4'-异构体含量的二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。

[0021] 平均具有至少 1.8 个且至多 3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子的化合物同样为常用于聚氨酯化学且对异氰酸酯呈反应性的基本线性的物质或其混合物。对异氰酸酯呈反应性的特别常规的基团为羟基以及氨基、巯基或羧酸基。此处特别优选化合物为聚酯醇、聚醚醇或聚碳酸酯二醇。

[0022] 具有 Zerewitinoff 活性氢原子的长链化合物的平均摩尔质量为 450-5000g/mol,且这些化合物的使用比例基于多异氰酸酯的异氰酸酯基团含量为 1-80 当量%。

[0023] TPU 的第三原料是基于多异氰酸酯的异氰酸酯基团含量,比例为 12-99 当量%的增链剂 (C),其每分子平均具有至少 1.8 个且至多 3.0 个 Zerewitinoff 活性氢原子,且平均摩尔质量为 60-400g/mol。增链剂优选为选自下列的物质或其混合物:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和 1,4-二(β -羟乙基)氢醌。

[0024] 还可使用合适的催化剂和常规助剂和添加剂等。合适的催化剂为有机金属化合物,如钛酯,铁化合物,锡化合物如二乙酸亚锡、二辛酸亚锡、二月桂酸亚锡、二乙酸二丁锡和二月桂酸二丁锡。常规助剂和添加剂的实例为增塑剂、润滑剂、分子量调节剂、阻燃剂、无机/有机填料、染料、颜料以及水解、光和热降解方面的稳定剂。

[0025] 多异氰酸酯、具有 Zerewitinoff 活性氢原子的长链化合物和增链剂的用量相互平衡,以使源自多异氰酸酯与具有 Zerewitinoff 活性氢原子的长链化合物、增链剂以及合适的话助剂和添加剂的整体的 NCO:OH 摩尔比为 0.9:1-1.2:1。

[0026] 将原料计量加入在高剪切速率下操作的自清洁双螺杆挤出机中,然后将混合物由自清洁双螺杆挤出机引入另一装置以完成反应。

[0027] 可使用的双螺杆挤出机原则上为可提供至少 6000s^{-1} 的所需速率梯度的任何机器。这些机器通常为其两个螺杆同步旋转的机器。具体而言,螺杆间隙,即螺杆螺纹棱面和挤出机机筒内壁之间的距离尤其必须在约 0.2 至 0.5mm 的范围内。由于窄的螺杆间隙,相应的机器是小容量机器,即限制了材料通过机器的物料通过量。

[0028] 优选选择直径为 32-62mm 的自清洁双螺杆挤出机。进一步优选其 L/D 比,即螺杆长度与螺杆直径之比为至少 8 的自清洁双螺杆挤出机。

[0029] 有利的是,自清洁双螺杆挤出机中挤出机螺杆的混合区段占的挤出机螺杆的整个长度的 5/100-25/100。

[0030] 例如,特别合适的是购自 Werner&Pfleiderer, Stuttgart 的 ZSK43

[0031] Mv 双螺杆挤出机。

[0032] 挤出机中的速率梯度(同义词:剪切速率)由如下公式定义:

[0033] 速率梯度 ($1/\text{s}$) = $2 \cdot \pi \cdot \text{旋转速率} (1/\text{s}) \cdot \text{螺杆限定的半径} (\text{mm}) / \text{径向间隙} (\text{mm})$

[0034] 此处由螺杆限定的半径为螺杆的外径的一半。例如对于购自 Werner&Pfleiderer, Stuttgart 的 ZSK43Mv 挤出机的螺杆外径为 42mm。

[0035] 径向间隙或缝隙宽度是螺杆螺纹棱面和挤出机机筒内壁之间的距离。对于上述 ZSK43Mv 挤出机,径向间隙为 0.25mm。

[0036] 将反应混合物由自清洁双螺杆挤出机引入另一装置以完成反应。该装置可优选为具有低剪切速率的双螺杆挤出机、连续旋转的可加热输送带或者单螺杆挤出机。

[0037] 此处,低剪切速率主要是指剪切速率显著低于第一自清洁双螺杆挤出机中的剪切速率,尤其为 $800-3200\text{s}^{-1}$,优选 $1200-2400\text{s}^{-1}$ 。

[0038] 尤其可用于此的挤出机的径向间隙为 0.5-1.4mm,优选 0.6-1.1mm。这些挤出机为高容量的挤出机,这意味着与用于本方法的第一段的所述双螺杆挤出机相比,材料的物料通过量明显更大。

[0039] 例如可使用购自 Werner&Pfleiderer, Stuttgart 的 ZSK92Mc 双螺杆挤出机,其螺杆外径为 91.8mm,径向间隙为 0.6mm。

[0040] 在本方法的一个实施方案中,将多异氰酸酯、具有 Zerewitinoff 活性氢原子的长链化合物、增链剂以及合适的话催化剂和其他助剂和添加剂(D)一起计量加入在高剪切速率下操作的双螺杆挤出机的第一进料区段。

[0041] 或者,还可以在计量加入自清洁双螺杆挤出机的进料区段之前,将具有 Zerewitinoff 活性氢原子的长链化合物和增链剂预混,尤其借助静态混合器或借助通过动

态混合原理操作的混料头进行预混。

[0042] 或者,还可以将多异氰酸酯和具有 Zerewitinoff 活性氢原子的长链化合物计量加入在高剪切速率下操作的双螺杆挤出机的第一进料区段,并且将增链剂计量加入位于该挤出机中的下游的另一进料区段。

[0043] 通过本发明方法得到的 TPU 尤其可用于生产注塑部件或挤出制品。

[0044] 本发明方法提供了具有优异均匀性的 TPU,即不含条纹和不均匀的小区域的 TPU。

[0045] 本发明方法是一致性的方法且具有低的维护要求,尤其是在高剪切速率下操作的双螺杆挤出机中没有沉积物形成。此外,在高剪切梯度下的剧烈预混加速了反应进程,因此实现了物料通过量的提高。本发明对所用原料中的反应性变化基本不敏感。

[0046] 在下文中,使用本发明实施例更详细描述本发明。

[0047] 实施例 1-4

[0048] 实施例 1-4 使用如下混合规格,其中各组分以重量份表述:

[0049] 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯(多异氰酸酯 A) 26.00

[0050] 聚丁二醇 1,4-己二酸酯,摩尔质量约 2450g/mol(化合物 B) 66.66

[0051] 1,4-丁二醇(增链剂 C) 6.80

[0052] 购自 Elastogran 的 Elastostab H01(水解稳定剂 D) 0.53

[0053] 二辛酸亚锡(催化剂) 10ppm

[0054] 基于 TPU 粒料的总重量,将作为防结块助剂的 0.05 重量%的亚乙基二硬脂基酰胺与 TPU 粒料混合。

[0055] 实施例 1(非本发明)

[0056] 将由化合物 B、增链剂 C、水解稳定剂 D 和催化剂组成的混合物供入购自 Werner&Pfleiderer, Stuttgart 的 ZSK92 双螺杆挤出机(其螺杆长度为 48D,径向螺杆间隙为 0.6mm)的第一机筒区段中,并预热至 150℃,于此分开地,将多异氰酸酯 A 供入同一挤出机的第一机筒区段中并预热至 65℃。双螺杆系统的旋转速率为 280rpm。机筒区段在流动方向上的温度设定为:在螺杆的第一个三分之一部分为 200℃,在螺杆的第二个三分之一部分为 170℃,在螺杆的最后一个三分之一部分为 190℃。产量为 850kg/h。

[0057] 在将熔体水下造粒并结合离心干燥之后,将粒料最终在约 80 至 90℃下干燥,然后经由注塑进一步加工得到试样。还由粒料挤出得到圆管以评价均匀性。

[0058] 实施例 2(本发明)

[0059] 与实施例 1 不同,该方法以相同的混合规格在包括第一小容量的高旋转速率的购自 Werner&Pfleiderer, Stuttgart 的 ZSK43Mv 双螺杆挤出机的装置中进行,其第一机筒区段的左手侧连接于描述于实施例 1 的购自 Werner&Pfleiderer, Stuttgart 的 ZSK92 螺杆挤出机的下游。

[0060] ZSK43 双螺杆挤出机的旋转速率为 1000rpm,混合区段约占其双螺杆系统长度的 7%。ZSK43 双螺杆挤出机的机筒区段 1-12 的温度均设为 210℃。ZSK92 双螺杆挤出机的螺杆旋转速率和机筒区段温度的设定与实施例 1 中所述的值相同。物料通过量、造粒和粒料处理同样与实施例 1 相同。

[0061] 实施例 3(本发明)

[0062] 程序与实施例 2 相同,但不同之处在于本实施例的 ZSK43Mv 双螺杆挤出机使用提

高的旋转速率 1500rpm 和提高的物料通过量 1000kg/h。

[0063] 实施例 4(本发明)

[0064] 程序与实施例 2 类似, 但不同之处在于本实施例的 ZSK43Mv 双螺杆挤出机使用 700rpm 的螺杆旋转速率。

[0065] 实施例 5 和 6

[0066] 实施例 5 和 6 使用如下的混合规格, 其中原料混合物的各组分以重量份表述 :

[0067] 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (多异氰酸酯 A) 36.17

[0068] 聚四亚甲基二醇, 摩尔质量约 1000g/mol (化合物 B) 55.81

[0069] 1,4-丁二醇 (增链剂 C) 8.02

[0070] 原钛酸四丁酯 (催化剂) 7.5ppm

[0071] 实施例 5(非本发明)

[0072] 使用与实施例 2-4 相同的装置, 即小容量的 ZSK43Mv 双螺杆挤出机并将其与大容量的 ZSK92 螺杆挤出机连接。在 140℃ 下, 将由化合物 B、增链剂和催化剂组成的混合物和与之分开多异氰酸酯 A 计量加入 ZSK43Mv 双螺杆挤出机的第一机筒区段中。ZSK43Mv 双螺杆挤出机的双螺杆系统的旋转速率为 600rpm。双螺杆挤出机的机筒区段 1-12 的温度均设为 20℃。大容量的 ZSK92 双螺杆挤出机的螺杆旋转速率设为 250rpm, 且机筒区段的温度设定为: 在螺杆的第一个三分之一部分为 190℃, 在螺杆的第二个三分之一部分为 160℃, 在螺杆的最后一个三分之一部分为 180℃。物料通过量为 700kg/h。粒料的造粒和处理如实施例 1 进行。

[0073] 实施例 6(本发明)

[0074] 本方法类似于实施例 5 进行, 不同之处在于小容量的双螺杆挤出机的螺杆旋转速率提高至 900rpm。

[0075] 实施例 7(本发明)

[0076] 使用如下的混合规格, 其中原料混合物的各组分以重量份表述 :

[0077] 聚(1,4-丁二醇 /1,6-己二醇) 己二酸酯 70.75

[0078] 摩尔质量约 2200g/mol (化合物 B)

[0079] 六亚甲基二异氰酸酯 (多异氰酸酯 A) 18.80

[0080] 1,6-己二醇 (增链剂 C) 9.36

[0081] 正辛醇 (链调节剂 D1) 0.46

[0082] 购自 Elastogran 的 **Elastostab**[®] H01 (水解稳定剂 D2) 0.58

[0083] 二辛酸亚锡 (催化剂) 0.05

[0084] 将加热至 160℃ 且由化合物 B、正辛醇、催化剂和水解稳定剂组成的混合物和与之分开多异氰酸酯 A 输入小容量的 ZSK43Mv 双螺杆挤出机的第一机筒区段中, 如实施例 2 所述, 其已与大容量的 ZSK92 双螺杆挤出机连接。相反, 将增链剂 1,6-己二醇供入位于 ZSK43Mv 中的下游的机筒区段 8 中。螺杆旋转速率对于 ZSK43 设为 750rpm 以及对于 ZSK92 设为 160rpm。粒料的造粒和进一步处理类似于实施例 1 进行。

[0085] 评价在实施例 1-7 中得到的 TPU 中的均匀性和斑点 (不均匀的小区域) 含量。

[0086] 为了评价, 将材料在购自 Brabender 的 PLE331 Extrusiograph 中由相应的 TPU 粒料挤出, 其中使用齿根直径逐渐增加 (1:2) 的螺杆并使用带槽的进料端, 螺杆旋转速率为

30rpm, 并经由外径为 9.5mm, 内径为 6.3mm 的管模头产生管状外形。

[0087] 在 Extrusiograph 中的温度设定为：

[0088] 区域 1 :180℃, 区域 2 :190℃, 区域 3 :200℃, 测量环 :190℃, 以及成形头 (profile head) :200℃。

[0089] 目测评价均匀性和斑点含量。为此, 将圆管与参考试样对比。此处定义为不含斑点的管质量 (允许挤出加工) 为在 1m 的管长度上具有至多两个最大直径为 0.5mm 的斑点 (不均匀的小区域)。

[0090] 下表中比较了实施例 1-7 的试验结果：

[0091]

实施 例	混合组件 (唯一的或第一 挤出机)	在混合组件 中的螺杆旋 转速率 (rpm)	经计算的在 混合组件中 的剪切梯度 (1/s)	在混合组 件中的停 留时间	均匀性	允许挤 出
对比	ZSK92	280	2247	26	许多条纹 和斑点	未通过
2	ZSK43MV	100	8792	5.7	无条纹 或斑点	通过
3	ZSK43MV	1500	13188	3.8	无条纹 或斑点	通过
4	ZSK43MV	700	6154	8.1	少量条纹, 无斑点	刚好通 过
对比	ZSK43MV	600	5275	9.4	少量条纹 和斑点	未通过
6	ZSK43MV	900	7912	6.3	无条纹 或斑点	通过
7	ZSK43MV	750	6593	7.5	少量条纹, 无斑点	通过

[0092] 试验结果表明, 在使用串联排列的两个挤出机的系统中实现了允许挤出加工的管质量, 其中第一挤出机, 即混合组件具有至少 6000s^{-1} 的高剪切梯度。