

PU MAGAZIN

magazin

05/2010

September/Oktober

FORUM FÜR DIE POLYURETHANINDUSTRIE

D. Kilian, M. Maeda, M. Ikuji, Y. Tanaka

TPUs mit konstanter Schmelzviskosität

und niedrigem Gelgehalt

kuraray



Postfach 104125
D-40852 Ratingen
G59020 Postvertriebsstück

TPUs mit konstanter Schmelzviskosität und niedrigem Gelgehalt

Für die Produktion von thermoplastischen Polyurethanen (TPUs) setzt Kuraray eine neue Steuerungstechnologie ein. Die kontrollierte Produktion erbringt eine konstante Qualität bei geringer Variation der Schmelzviskosität von Charge zu Charge und niedrigem Gelanteil (fish-eye). Die TPUs zeigen hinsichtlich Abriebfestigkeit, Wärmebeständigkeit und Druckverformungsrest ausgezeichnete Werte und können für eine Vielfalt von Anwendungen in Extrusion und Spritzguss herangezogen werden. Die Technologie wurde eingesetzt, um die bekannten TPUs, die unter dem Namen Kuramiron vermarktet werden, zu optimieren und mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil auszustatten. Darüber hinaus werden neue Filme auf Kuramiron-Basis vorgestellt, bei denen ebenfalls die neue Produktionstechnologie eingesetzt wurde. Diese Filme zeigen überragende Dimensionsstabilität unter hohen Temperaturen, bei hohem E-Modul und geringem Gelanteil. Zusätzlich werden neue Kuramiron-Typen mit exzellenten Abriebeigenschaften beschrieben, die bis zu 40 % aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen.

Kuraray has established an innovative TPU production control technology. The result of the controlled production is constant and high quality with low variation in melt viscosity and low fisheye content from lot to lot. The TPU series marketed under the brand name Kuramiron shows excellent abrasion and heat resistance and a good compression set. It can be used for a wide variety of applications in extrusion and injection moulding. In this paper we will introduce Kuramiron as a moulding material and as a film. The films have superior dimensional stability, high modulus and low fisheye. Furthermore, a series of "green" TPU was developed based on renewable raw material content up to 40 %. These materials have an excellent abrasion resistance.

1. Einleitung

Thermoplastische Polyurethanelastomere werden von Kuraray bereits seit 1987 produziert und unter dem Handelsnamen Kuramiron vermarktet. Die Produktionskapazität beträgt gegenwärtig ca. 2000 jato. Mithilfe einer besonderen Steuerungstechnologie im Fertigungsprozess kann Kuraray heute eine Vielzahl von TPUs mit ausgezeichneten Eigenschaften produzieren. Das Produktport-

folio enthält sowohl Ester- als auch Ethertypen in verschiedenen Härten (**Tab. 1**). Die neue Steuerungstechnologie wurde am Standort Kashima in Japan durch umfassende Verbesserungen in der Produktionsanlage für TPUs aufgebaut.

1.1 Konstante Schmelzviskosität

Wichtig – vor allem für die Filmherstellung – ist die Tatsache, dass Kuramiron sich durch eine

extrem geringe Änderung in der Schmelzviskosität von Charge zu Charge auszeichnet.

In **Abbildung 1** wird für das Material ein üblicher Produktionsablauf ausgewertet, bei dem die relative Abweichung vom Mittelwert nur $\pm 25\%$ entsprechend der $[2 \times 3 \sigma]$ Varianz über alle Chargen beträgt; im Allgemeinen ist bei TPU eine relative Abweichung von $\pm 50\%$ oder mehr vom Mittelwert durchaus üblich. Diese Konstanz in der Schmelzviskosität ermöglicht eine problemlose und stabile Verarbeitung im Spritzguss und der Extrusion.

1.2 Niedriger Gelgehalt

Eine zweite besondere Eigenschaft von Kuramiron ist sein niedriger Fisheye- oder Gelgehalt („Stippen“).

In **Abbildung 2** wird der Gelgehalt von Kuramiron dem einiger anderer handelsüblicher TPUs gegenübergestellt. Der niedrige Gelgehalt erweist sich als hilfreich, um mit dem Material glatte Oberflächen und gutes Aussehen bei Filmanwendungen zu erzielen; insbesondere sehr dünne Filme profitieren hiervon.

Darüber hinaus zeigt es gute Eigenschaften beim Verspinnen aus der Schmelze und ähnlichen Verarbeitungsarten.

Neben den Basistypen, die mit den Grundeigenschaften Ester/Ether Hart/Weich beschrieben werden können, wurde mit Hilfe der neuen Steuerungstechnologie eine Reihe spezieller Typen mit überlegenem Eigenschaftsprofil entwickelt. Diese werden im zweiten Abschnitt beschrieben.

* Dr. Dirk Kilian

Development Manager

Kuraray Europe GmbH, Frankfurt a. M.

dirk.kilian@kuraray.eu

Mizuho Maeda, Sales Manager, Tokio, Japan

Masaki Ikuji, Development Manager, Tokio, Japan

Yuusuke Tanaka, Chief Engineer, Kashima, Japan

Kuraray Co., Ltd,

Tab. 1: Übersicht über die verschiedenen Kuramiron-Typen

Typ	Serie	Härte (Shore A)				
		60	70	80	90	100
Basistypen						
1) Estertyp	#1000					
	#2000					
2) Ethertyp	#9000					
Spezialtypen						
1) Estertyp weich	#3000					
	#8000					
2) Ethertyp weich	#A					

2. TPU Harze

2.1 Weiche High Performance-Typen

Kuramiron 8165 ist ein weichmacherfreies weiches TPU (Shore 65A). Wegen seines niedrigen Hard-Block-Anteils im Molekül hat dieses weiche TPU gegenüber dem Pendant, den harten High Performance-Typen, eine niedrigere VST (Vicat Softening Temperature). Auch der Druckverformungsrest

bei erhöhter Temperatur ist höher (Tab. 2). Die Type 8165 wurde insbesondere hinsichtlich ihrer Abriebeigenschaften verbessert. Das optimierte 8165 weist einen hervorragenden Taber-Abriebswert auf (Tab. 2) und ist nun auch wesentlich hitzebeständiger. Der Hard-Block-Anteil selbst blieb unverändert.

Abbildung 3 und 4 zeigen die Eigenschaften im Abnutzungsbild der beiden Typen unter

Verwendung des hölzernen Rotators mit hoher Geschwindigkeit (1800 min⁻¹).

In Abbildung 4 erkennt man rechts den verbesserten Abriebwert der neuen Type mit dem kleineren Punkt. Die konstante Produktion eines derartigen Hochleistungsmaterials ist deshalb so schwierig, weil simple Änderungen in trivialen Polymerisierungszuständen eine drastische Änderung der Eigenschaften des Endmaterials nach sich ziehen können.

Abb. 1: Vergleich der Produktionskonstanz von Kuramiron mit einem herkömmlichen TPU

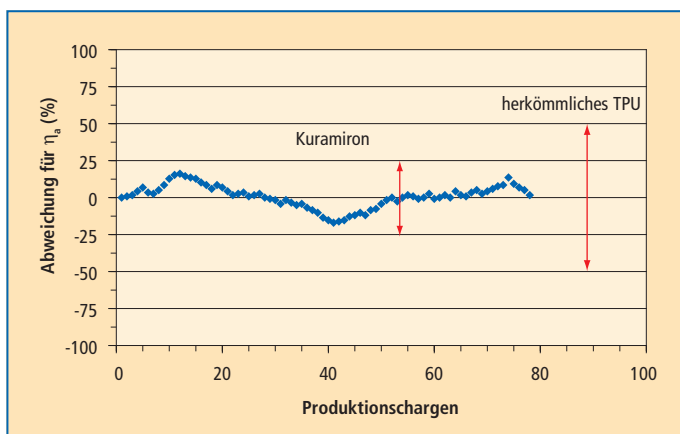
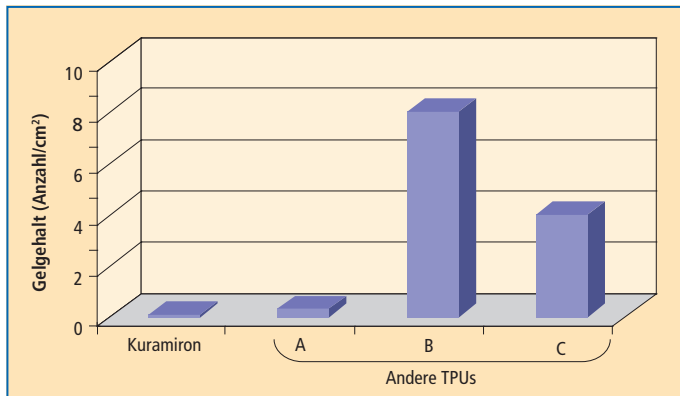


Abb. 2: Vergleich des Gelgehalts bei Kuramiron und herkömmlichen TPUs



Tab. 2: Physikalische Eigenschaften von bisheriger und optimierter 8165 Type

Eigenschaften	Typ	8165 optimiert	8165
Schmelzviskosität (Pa·s) ¹		850	850
Härte (Shore A)		65	65
Zugfestigkeit (MPa)		27	23
Bruchdehnung (%)		700	1050
Druckverformungsrest (%) ²		16	48
Vicat-Erweichungspunkt (°C)		115	71
Taber-Abrieb (mg) ³		1	14

¹ 200 °C, 50 kgf, Düse 1 ø × 10 mm · ² 70 °C 22 h · ³ Abriebrad: H-22

Abb. 3: Ergebnis des Abriebtests mit hoher Geschwindigkeit

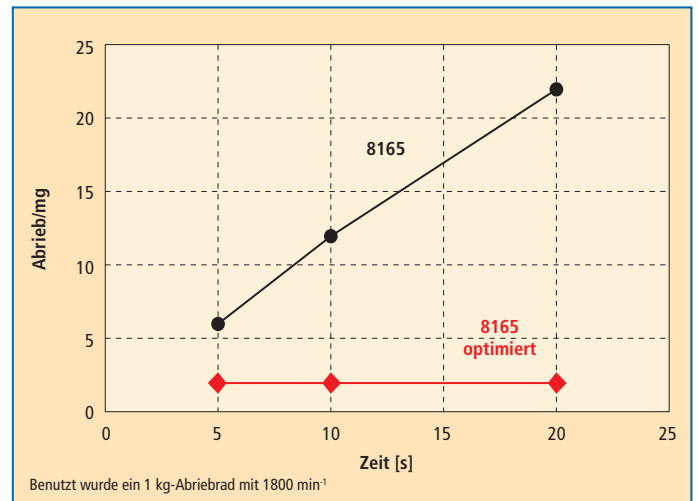
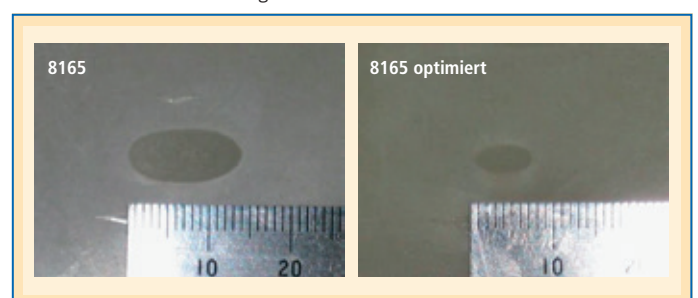


Abb. 4: Erscheinungsbild der Testkörper im Abriebtest mit hoher Geschwindigkeit nach 20 s



Tab. 3: Physikalische Eigenschaften von bisheriger und optimierter 5D54 Type

Eigenschaften	Typ	5D54 optimiert	5D54
Schmelzviskosität (Pa·s) ¹		300	100
Härte (Shore A)		54	54
Zugfestigkeit (MPa)		40	37
Bruchdehnung (%)		340	370
Rückprallelastizität (%)		57	51
Taber-Abrieb (mg) ²		10	20
T _g (°C)		-55	-55

¹ 220 °C, 50 kgf, Düse 1 ø × 10 mm · ² Abriebrad: 22-H

Kuraray löste diese Schwierigkeit durch den Einsatz der bereits erwähnten präzisen Steuerungstechnologie, bei der die Gleichförmigkeit der Schmelzviskosität gewährleistet wird. Man erwartet, dass die optimierte 8165 Type insbesondere für die Herstellung von spritzgegossenen Formteilen wie Schuhen oder Schuhtteilen eingesetzt werden wird.

2.2 Harte High Performance-Typen

Die Type 5D54 ist ein etherbasiertes TPU mit hoher Härte (Shore 54D). Es weist ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich Quellbeständigkeit und Tieftemperaturelas-

▼ **Abb. 5:** Neue Anwendung Kuramiron KU980 Film



▼ **Tab. 4:** Vergleich KU980 mit handelsüblichem TPU

	KU980	Handelsübliches TPU
Härte (Shore A)	98	96
100 % Modulus (MPa)	18	10
Zugfestigkeit (MPa)	70	60
Bruchdehnung (%)	370	505
Reißfestigkeit (kN/m)	160	164

Tab. 5: Physikalische Eigenschaften der „grünen“ EF Typen

Eigenschaften	EFM 190	EFL 190
Anteil erneuerbare Rohstoffe	40	28
Schmelzviskosität (Pa·s) ¹	2,3	1,7
Härte (Shore A)	92	92
Spez. Gewicht (g/cm ³)	1,16	1,15
100 % Modulus (MPa)	10	10
Zugfestigkeit (MPa)	63	70
Bruchdehnung (%)	450	450
Taber-Abrieb (mg) ²	11	10

¹ 210 °C, 50 kgf, Düse 1 ø × 10 mm; ² Abriebrad: H-22

tizität sowie gute Rückpralleigenschaften auf (**Tab. 3**). Auch hier liegt nun eine optimierte neue Type vor, bei der die Abriebeigenschaften verbessert wurden. Das optimierte 5D54 wird ebenso wie das opti-

mierte 8165 unter Einbeziehung der neuen Steuerungstechnologie produziert. Es kann u. a. für Spritzgussanwendungen bei der Herstellung von Golfballhäuten eingesetzt werden.

Abb. 6: Dimensionsstabilität von Kuramiron KU980 unter Wärmeeinwirkung

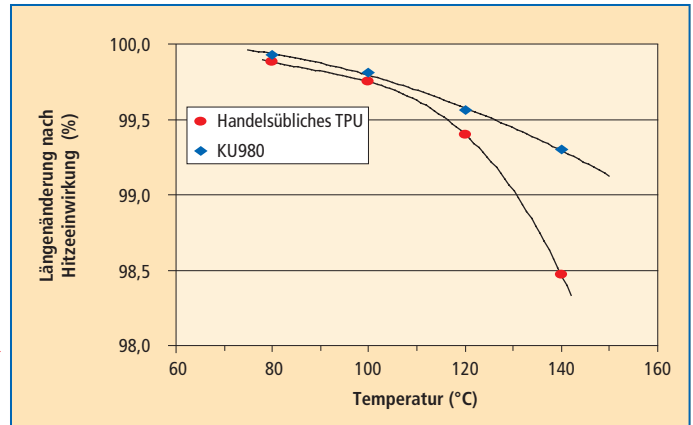


Abb. 7: Tintenbeschichtungstest

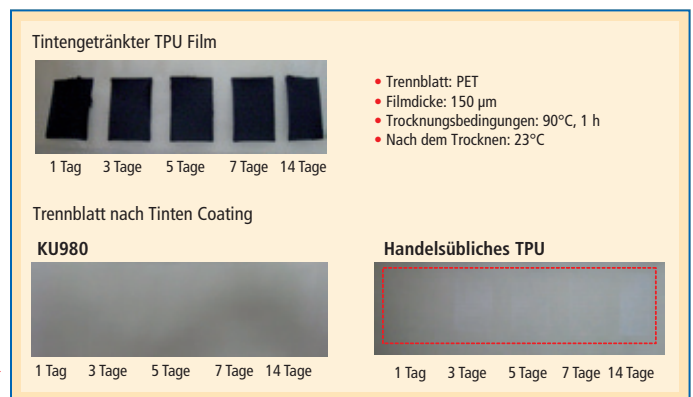


Abb. 8: Schema eines Tintenbeschichtungstests

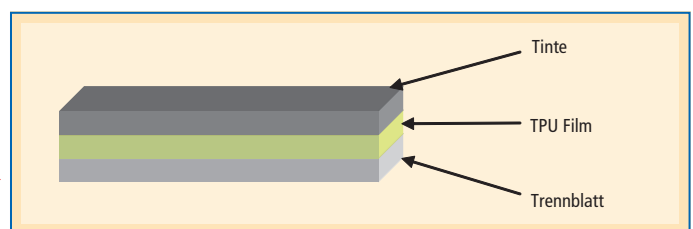
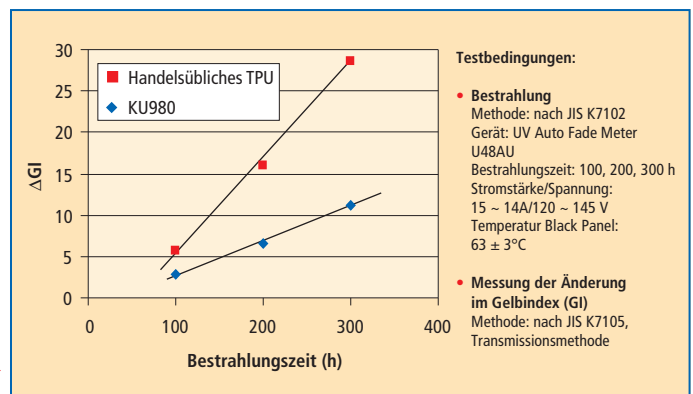


Abb. 9: UV-Stabilität von KU980



3. TPU Filme

Mit Kuramiron KU980 hat Kuraray einen neuen Film bis zum Endprodukt entwickelt. KU980 hat einen im Vergleich zu anderen TPU-Filmen sehr niedrigen Gelgehalt. Dies und insbesondere die Gleichförmigkeit der Schmelzviskosität im Harz ermöglichen die Produktion von nahezu makellosen Filmen mit konstanter Dicke (**Abb. 5**).

KU980 weist eine hohe Haltbarkeit auf und ist mechanisch außerordentlich belastbar (**Tab. 4**). Zudem hat es eine ausgezeichnete Hitzebeständigkeit. **Abbildung 6** zeigt die Dimensionsstabilität des Films nach der Wärmebehandlung zwischen 80 und 140 °C für je 1 h. KU980 weist eine höhere Formbeständigkeit in der Länge auf als ein vergleichbarer TPU Film.

KU980 besitzt zudem eine gute Lösemittelbeständigkeit. **Abbildung 7** zeigt die Ergebnisse eines Tintenbeschichtungstests (23 °C, 1–14 Tage). Der schematische Aufbau des Tests ist in **Abbildung 8** zu sehen. KU980 zeigt keinen Durchtritt der Tinte auf das Trennblatt, im Gegensatz zu einem anderem TPU Film (**Abb. 7b**).

Zusätzlich besitzt KU980 eine gute UV-Stabilität (**Abb. 9**). Die nahezu unvermeidliche Gelbverfärbung in aromatischem TPU kann in KU980 kontrolliert minimiert werden. Bei TPUs hoher Härte gibt es meist Schwächen wie zu hohen Gelanteil, starke Gelbfärbung und instabile Schmelzviskosität. Diese Schwachpunkte wurden in KU980 unter Einsatz der bereits erwähnten Steuerungstechnologie in der Produktion ausgemerzt. Das Material findet seinen Einsatz bspw. in Tastaturen von Mobiltelefonen oder anderen Geräten.

4. „Grüne“ TPUs

Seit kurzem wird die neue Technologie auch für TPUs angewendet, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Die Entwicklungstypen der Kuramiron EF Serie bestehen bis zu 40 Gew.-% aus erneuerbaren Rohstoffen. **Tabelle 5** zeigt typische Eigenschaften der EF-Reihe. Auch diese „grünen“ TPUs zeigen sehr gute Abriebeigenschaften. Die Kombination aus nachhaltigen Rohstoffen im Verbund mit mechanischer Stabilität macht die EF-Reihe gerade für Anwendungen des täglichen Gebrauchs sinnvoll, bspw. für spritzgegossene Produkte wie Griffe, Uhren-

armbänder, Dichtungen, Schuhanwendungen, aber auch extrudierte Artikel wie Filme, Platten, Gurte, Schläuche, Kabel, etc.

5. Ergebnis

Durch den Einsatz einer neuen Steuerungstechnologie in der Fertigung wurde es möglich spezielle TPUs herzustellen, die durch zwei wesentliche Eigenschaften gekennzeichnet sind, nämlich konstante Schmelzviskosität und niedriger Gelgehalt. Weiterhin gelang durch die Technologie eine Optimierung der bereits bekannten 8165 und 5D54 Typen.

Mit Kuramiron KU980 schließlich liegt ist ein ganz neuer Film vor, der ausgezeichnete Optik mit hoher Haltbarkeit und Festigkeit kombiniert.

Die Anwendung der neuen Steuerungstechnologie wurde auch mit TPUs auf Basis nachwachsender Rohstoffen erfolgreich angewendet. Resultat ist die Kuramiron EF Serie mit einem hohen Anteil an nachwachsenden Rohstoffen bei gleichzeitig sehr guten Abriebeigenschaften. ■