(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118414367 A
(43)申请公布日 2024.07.30

(21)申请号 202280083109.9
(22)申请日 2022.12.12
(30)优先权数据
21215299.5 2021.12.16 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/085400 2022.12.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/110753 EN 2023.06.22
(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港
(72)发明人 W·斯杜杰科夫斯基 S·柏克恩 I·奥特罗马丁内斯 E·波瑟尔特
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
专利代理师 孙美焕 王媛
(51)Int.Cl.
C08G 18/76(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08G 18/32(2006.01)
C08G 18/24(2006.01)
C08G 18/20(2006.01)
C08G 18/16(2006.01)
C08G 18/10(2006.01)
C08G 18/66(2006.01)
C08J 9/12(2006.01)
C08J 11/04(2006.01)
C08J 9/30(2006.01)
C08L 75/04(2006.01)
C08J 11/06(2006.01)

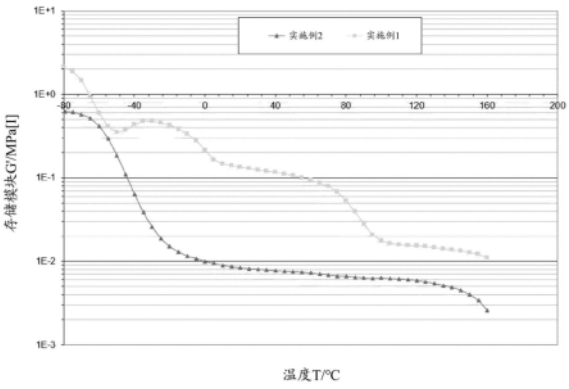
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

热塑性开孔软质聚氨酯泡沫

(57)摘要

本发明涉及生产泡沫密度为15g/dm^{3}至100g/dm^{3}的热塑性模制聚氨酯软质泡沫的方法，该方法包括将a)二异氰酸酯、b)OH值小于280mg KOH/g并且平均官能度为1.9至2.2的多元醇，c)基于组分a)至组分c)的总重量，3重量%至20重量%的一种或多种增链剂，d)任选地催化剂以及e)任选地填料和/或聚氨酯添加剂以80至110的异氰酸酯指数混合以形成反应混合物，其中基于组分a)至组分e)的总重量，添加到该反应混合物中的水的量小于0.1重量%，基于该混合物的总重量，将该反应混合物与气体以反应混合物中大于0.05重量%的异氰酸酯含量混合以形成密度为110g/dm^{3}至800g/dm^{3}的预泡沫，将该预泡沫注入模具中，向该模具施加真空以使该预泡沫进一步膨胀并且固化该膨胀了的预泡沫。本发明还涉及能够从这种方法获得的热塑性软质聚氨酯泡沫、包括这种热塑性软质聚氨酯泡沫的复合材料以及再循环利用这种复合材料的方法。



CN 118414367 A

1.用于生产泡沫密度为15g/dm^{3}至100g/dm^{3}的热塑性模制聚氨酯软质泡沫的方法,所述方法包括将

a)二异氰酸酯,

b)OH值小于280mg KOH/g并且平均官能度为1.9至2.2的多元醇,

c)基于组分a)至组分c)的总重量,3重量%至20重量%的一种或多种增链剂,

d)任选地催化剂以及

e)任选地填料和/或聚氨酯添加剂

以80至110的异氰酸酯指数混合以形成反应混合物,其中基于组分a)至组分e)的总重量,添加到所述反应混合物中的水的量小于0.1重量%,

基于所述混合物的总重量,将所述反应混合物与气体以所述反应混合物中大于0.05重量%的异氰酸酯含量混合以形成密度为110g/L至800g/L的预泡沫,

将所述预泡沫注入模具中,

向所述模具施加真空以使所述预泡沫进一步膨胀并且固化所述膨胀了的预泡沫。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述气体是在标准压力下沸点低于20℃的化合物或化合物的混合物。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所施加的真空的压力小于800毫巴。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,基于所述化合物(a)、所述化合物(b)和所述化合物(c)的总重量,所述填料和/或添加剂(e)包含至少0.5重量%的表面活性物质,所述表面活性物质包含至少一种硅氧烷-氧化烯共聚体。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,多元醇组分(b)包含聚四亚甲基二醇。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,基于异氰酸酯(a)的总重量,所述二异氰酸酯(a)包含至少97重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于,所述增链剂(c)选自由以下项组成的组:乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇。

8.能够根据权利要求1至7中任一项获得的泡沫密度为15g/dm^{3}至100g/dm^{3}的热塑性聚氨酯软质泡沫。

9.根据权利要求8所述的热塑性聚氨酯软质泡沫,其特征在于,

气流高于0.1dm^3/s,

压缩永久变形在70℃下热储存22小时后以及50%压缩下小于20%,并且

压缩载荷挠度(CLD)硬度低于10kPa。

10.根据权利要求8或9所述的热塑性聚氨酯软质泡沫,其特征在于,根据ASTM D 1238B所述泡沫的热塑性聚氨酯在190℃和3.4kg下的熔体流动指数>0、优选地>10。

11.根据权利要求8至10中任一项所述的热塑性聚氨酯软质泡沫,其特征在于,所述泡沫是床垫或座椅装饰的一部分。

12.包含根据权利要求8至11中任一项所述的热塑性聚氨酯软质泡沫和不同于所述热塑性聚氨酯软质泡沫的热塑性聚氨酯的组合物,所述热塑性聚氨酯在组成上与所述泡沫至少90重量%相同。

13.根据权利要求12所述的组合物,其特征在于,所述组合物的所有组分的所述热塑性

聚氨酯是相同的。

14.根据权利要求13所述的组合物的再循环利用,包括熔融所述组合物并形成新的热塑性聚氨酯产品的步骤。

热塑性开孔软质聚氨酯泡沫

[0001] 本发明涉及生产泡沫密度为15g/dm^{3}至100g/dm^{3}的热塑性模制聚氨酯软质泡沫的方法,该方法包括将a)二异氰酸酯,b)OH值小于280mg KOH/g并且平均官能度为1.9至2.2的多元醇,c)基于组分a)至组分c)的总重量,3重量%至20重量%的一种或多种增链剂,d)任选地催化剂以及e)任选地填料和/或聚氨酯添加剂以80至110的异氰酸酯指数混合以形成反应混合物,其中基于组分a)至组分e)的总重量,添加到该反应混合物中的水的量小于0.1重量%,基于该混合物的总重量,将该反应混合物与气体以反应混合物中大于0.05重量%的异氰酸酯含量混合以形成密度为110g/dm^{3}至800g/dm^{3}的预泡沫,将该预泡沫注入模具中,向该模具施加真空以使该预泡沫(pre-foam)进一步膨胀并且固化该膨胀了的预泡沫。本发明还涉及能够从这种方法获得的热塑性软质聚氨酯泡沫、包括这种热塑性软质聚氨酯泡沫的复合材料以及再循环利用这种复合材料的方法。

[0002] 聚氨酯泡沫的再循环利用仍然是行业中未满足的需求。由于可能取代天然级热塑性聚氨酯,因此非常希望通过挤塑成形或注塑成形将软质聚氨酯泡沫再循环利用为致密或发泡的部件,这将在不需要化学处理的情况下降低天然级原材料的总消耗。

[0003] 常规聚氨酯软质泡沫通过多异氰酸酯与平均官能度为2.4至约4的多元醇和作为发泡剂的水的反应来制备的。这产生交联的聚氨酯,其中较高官能度的多元醇形成化学交联,而脲基团形成物理交联。

[0004] 在聚氨酯领域中众所周知的是,由于多元醇相的交联和脲硬相的高熔融温度(其通常高于聚氨酯的降解温度),软质聚氨酯泡沫通常不能通过热塑性加工再循环利用。这两种特性导致以下问题:该材料在传统的挤塑成形或注塑成形条件下是不可熔性的,或者它们具有极低的熔体流动,这使得它们不适合于挤塑成形或注塑成形应用。

[0005] WO 2019/122122公开了一种制备能够通过挤出加工的优选地水发泡软质开孔聚氨酯泡沫的方法。这通过将多元醇相中的交联密度限制到1.9至2.2和相对低的水含量来实现,这导致最终材料中的脲含量相对低。由于含脲聚氨酯泡沫的高熔体粘度,本发明的缺点是需要将这种发泡材料与天然级热塑性聚氨酯组合以使其可加工。

[0006] WO 2021/094239公开了一种制备能够通过挤出加工的物理发泡软质开孔聚氨酯泡沫的方法。这通过使用基于直链多元醇和直链异氰酸酯的聚氨酯配方来实现,该直链多元醇和直链异氰酸酯通过作为必要成分的物理发泡剂膨胀成密度<200g/dm^{3}的开孔泡沫。虽然提到了使用气体如氮气和CO_2作为物理发泡剂,但是所属领域的技术人员知道在WO2021122122中公开的方法中难以实现低密度,例如低于250g/dm^3。在所述示例中,室温下为液体的水和卤代烃用作发泡剂。在该方法中,获得具有大量闭孔的软质泡沫,除了其高密度之外,该泡沫在冷却后显示出不期望的高收缩趋势。另外,由于物理发泡剂的高成本和有机物理发泡剂向环境中的释放,该方法具有低经济效率的缺点。另外,物理发泡剂的残余可以被捕集在材料内,并且在稍后阶段作为不期望的排放物释放。还已知基于物理发泡剂的蒸发的发泡方法对温度变化极其敏感,这可导致密度的强烈变化,例如在导致较低密度的泡沫的热芯和导致较高密度的较冷外层之间。

[0007] 本发明的目的是提供泡沫密度为15g/dm^{3}至100g/dm^{3}的热塑性聚氨酯软质泡沫,其

可通过热塑性加工再循环利用,具有高的开孔含量、良好的机械特性,如低压缩永久变形、低硬度和均匀密度。另外,本发明的目的是提供这样的泡沫,其可通过热塑性加工再循环利用而不添加天然的热塑性聚氨酯,其中热塑性聚氨酯具有高熔体流动指数,也称为熔体流动速率。

[0008] 令人惊奇地发现一种生产泡沫密度为15g/dm^{3}至100g/dm^{3}的热塑性模制聚氨酯软质泡沫的方法,该方法包括将a)二异氰酸酯,b)OH值小于280mg KOH/g并且平均官能度为1.9至2.2的多元醇,c)基于组分a)至组分c)的总重量,3重量%至20重量%的一种或多种增链剂,d)任选地催化剂以及e)任选地填料和/或聚氨酯添加剂以80至110的异氰酸酯指数混合以形成反应混合物,其中基于组分a)至组分e)的总重量,添加到该反应混合物中的水量小于0.1重量%,基于该混合物的总重量,将该反应混合物与气体以反应混合物中大于0.05重量%的异氰酸酯含量混合以形成密度为110g/dm^{3}至800g/dm^{3}的预泡沫,将该预泡沫注入模具中,向该模具施加真空以使该预泡沫进一步膨胀并且固化该膨胀了的预泡沫。

[0009] 热塑性聚氨酯(TPU)的制备需要异氰酸酯和多元醇的混合物。增链剂、催化剂、填料、聚氨酯添加剂的进一步添加是任选的并且可以单独地或以所有可能的变化形式进行。

[0010] 优选的实施方案使用脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族二异氰酸酯作为二异氰酸酯(a)以及它们的混合物。优选的二异氰酸酯的示例是三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、2-乙基-1,4-丁烯二异氰酸酯、1,5-五亚甲基二异氰酸酯、1,4-丁烯二异氰酸酯、1-异氰基-3,3,5-三甲基-5-异氰基甲基环己烷、1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸基甲基)己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,6-环己烷二异异氰酸酯、2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的异构体如2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、1,5-萘二异氰酸酯(1,5-NDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)的异构体如2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4'-TDI)和2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6'-TDI)、3,3'-二甲基联苯二异氰酸酯、对苯基二异氰酸酯-1,2-二苯基乙烷二异氰酸酯以及亚苯基二异氰酸酯。在一个优选的实施方案中,异氰酸酯(a)选自由以下项组成的组:1,5-五亚甲基二异氰酸酯2,4'-MDI、4,4'-MDI、MDI混合物,诸如2,4'-MDI和4,4'-MDI的混合物、2,4-TDI和2,6-TDI和NDI的混合物。基于4,4'-MDI的异氰酸酯(a)的总重量,特别优选的异氰酸酯(a)包含至少97重量%,更优选地97重量%至99重量%的4,4'-MDI。

[0011] 作为OH值小于280mg KOH/g并且平均官能度为1.9至2.2的多元醇(b),可以使用热塑性聚氨酯领域中常用的所有多元醇。异氰酸酯反应性含氢基团优选地为羟基。特别优选的多元醇选自聚醚醇、聚酯醇和聚碳酸酯二醇或它们的混合物。在进一步优选的实施方案中,用于制备热塑性聚氨酯的多元醇具有225mg KOH/g至14mg KOH/g,更优选地190mg KOH/g至20mg KOH/g,并且特别是190mg KOH/g至28mg KOH/g的羟值。在进一步优选的实施方案中,多元醇的平均官能度为1.97至2.05,更优选地1.99至2.01,特别是2.00。

[0012] 热塑性聚氨酯优选地由聚醚醇制备。特别优选使用聚醚二醇,例如聚丙二醇、环氧乙烷封端的聚丙二醇、聚四亚甲基二醇或聚三亚甲基氧化物。聚四亚甲基二醇是特别优选的聚醚二醇。优选使用羟值在190mg KOH/g与45mg KOH/g之间的聚醚醇和聚四亚甲基二醇。

聚醚醇单独使用或作为各种聚醚醇的混合物使用。

[0013] 在一个另选的实施方案中,使用聚酯醇来制备热塑性聚氨酯。在一个优选的实施方案中,为此使用聚酯二醇。优选的聚酯二醇由已二酸和/或琥珀酸和具有2个至8个碳原子的二醇制备,特别优选1,4-丁二醇。聚酯醇的优选的实施方案具有在190mg KOH/g与45mg KOH/g之间的羟值。

[0014] 在特别优选的实施方案中,多元醇包含至少80重量%的多元醇组分(b)聚四亚甲基二醇,特别优选的是聚四亚甲基二醇,其中聚四亚甲基二醇具有190mg KOH/g至55mg KOH/g的羟值。

[0015] 作为增链剂(c),各自基于组分a)至组分c)的总重量,可以使用3重量%至20重量%,优选地3重量%至10重量%,更优选地3重量%至9重量%,并且特别优选的是3重量%至8重量%的在热塑性聚氨酯领域中通常已知的增链剂。例如提及芳族化合物如对苯二酚双(2-羟乙基)醚(HQEE)或3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺,脂族化合物如C_2至C_{10}二醇或脂环族化合物。这些增链剂具有两个对异氰酸酯具有反应性的氢基团,优选地两个羟基,分子量为62g/mol至小于400g/mol,优选地62g/mol至小于300g/mol,并且特别优选的是76g/mol至小于200g/mol。在本发明的一个优选的实施方案中,增链剂(c)选自由以下项组成的组:乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇以及它们的混合物,在特别优选的实施方案中,增链剂(c)是1,4-丁二醇。

[0016] 如果存在催化剂,则可以使用热塑性聚氨酯领域中通常已知的催化剂。此类催化剂尤其催化二异氰酸酯(a)的异氰酸酯基团与多元醇(b)、增链剂(c)和其它具有异氰酸酯反应性氢基团的化合物(例如链转移剂)的异氰酸酯反应性化合物(优选地羟基)之间的反应。在优选的实施方案中,催化剂选自由以下项组成的组: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、二氮杂二环(2,2,2)辛烷和类似物质。在进一步优选的实施方案中,至少一种催化剂选自由以下项组成的组:有机金属化合物,并且以举例的方式是钛酸酯、铁化合物,例如乙酰丙酮铁(III)、锡化合物,例如二醋酸锡、二辛酸锡(tin dioctoate)、二月桂酸锡或脂族羧酸的二烷基锡盐,诸如二醋酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等。

[0017] 一些实施方案单独使用催化剂,而其它实施方案使用催化剂的混合物。在一个优选的实施方案中,基于具有至少两个异氰酸酯反应性含氢基团的化合物,使用的催化剂是0.0001重量%至0.1重量%的催化剂的混合物,优选地多羟基化合物。

[0018] 可用的添加剂(e)包括例如表面活性物质、阻燃剂、氧化稳定剂、滑动助剂和脱模助剂、染料和颜料、任选地附加的另外的稳定剂,例如抗水解、光、热或变色的稳定剂、增强剂和增塑剂。任何填料可以是有机的和/或无机的。

[0019] 合适的催化剂和添加剂可从标准参考著作中获知,例如上述Gerhard W.Becker和Dietrich Braun,Kunststoffhandbuch,volume 7"Polyurethane",Carl Hanser Verlag,Munich,Vienna,1993,并且包括水解控制剂、阻燃剂、链转移剂。

[0020] 水解控制剂,例如聚合物和低分子量碳二亚胺,也可以添加到反应混合物中,任选地直接添加或经由添加到多元醇(b)或异氰酸酯(a)中。

[0021] 当包含填料时,这些填料是例如有机和无机粉末或纤维材料以及它们的混合物。可用的有机填料包括例如木粉、淀粉、亚麻纤维、火麻纤维、苎麻纤维、黄麻纤维、剑麻纤维、

棉纤维、纤维素纤维或芳族聚酰胺纤维。可用的无机填料包括例如硅酸盐、重晶石、玻璃球、沸石、金属或金属氧化物。特别优选的是使用粉状无机物诸如白垩、高岭土、氢氧化铝、氢氧化镁、亚硝酸铝、硅酸铝、硫酸钡、碳酸钙、硫酸钙、二氧化硅、粉状石英、Aerosil、粘土、云母或硅灰石,或球形或纤维无机物如铁粉、玻璃球、玻璃纤维或碳纤维。平均粒径或在纤维填料的情况下纤维的长度应在孔尺寸范围内或更小。优选的是平均粒径或平均纤维长度在0.1μm至100μm的范围,并且优选地在1μm至50μm的范围内。基于化合物(a)至化合物(c)的总重量,可以使用0重量%至40重量%的填料。在一个优选的实施方案中,使用0重量%至10重量%,更优选地0重量%至5重量%,特别优选的是0重量%的填料。

[0022] 用于包含在热塑性模制组合物中的可用的表面活性物质包括例如用于增强起始物质的均化并且还能够调节孔结构的化合物。合适的表面活性物质包括例如乳化剂,例如硫酸蓖麻油(castor oil sulfate)或脂肪酸的钠盐,以及脂肪酸与胺的盐,例如油酸二乙胺、硬脂酸二乙醇胺、蓖麻油酸二乙醇胺、磺酸盐,例如十二烷基苯或二萘甲二磺酸和蓖麻油酸的碱金属盐或铵盐;泡沫稳定剂诸如硅氧烷-氧化烯共聚体和其它有机硅氧烷、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇、石蜡油、蓖麻油酯或蓖麻油酸酯、土耳其红油和花生油,以及孔调节剂,例如石蜡、脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。具有聚氧化烯和氟代烷烃部分作为侧基的低聚聚丙烯酸酯还可用于改善乳化效果、孔结构和/或其稳定性。基于100重量%的具有至少两个异氰酸酯反应性含氢基团的化合物,通常使用0.01重量%至5重量%的表面活性物质。

[0023] 在本发明的一个优选的实施方案中,基于化合物(a)、化合物(b)和化合物(c)的总重量,根据本发明的热塑性模制聚氨酯软质泡沫包含至少0.5重量%,优选地0.8重量%至4重量%,更优选地1重量%至2.5重量%,特别优选的是1.2重量%至2重量%的表面活性物质,优选地至少一种有机硅氧烷,并且特别优选的是至少一种硅氧烷-氧化烯共聚体作为稳定剂。这种硅氧烷-氧化烯共聚体是众所周知的并且可例如以商品名Tegostab® B 8476、Tegostab® BF 2370、Tegostab® B 8110、Tegostab® B8418商购获得。Evonik公司的Tegostab® B 8467、Momentive公司的Niax® L 634或它们的组合。

[0024] 合适的阻燃剂包括例如磷酸三甲苯酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯和二磷酸四(2-氯乙基)亚乙基酯。除了已经提到的卤素取代的磷酸酯之外,无机阻燃剂包括红磷、氧化铝水合物、三氧化二锑、三氧化二砷、多磷酸铵和硫酸钙或氰尿酸衍生物,例如三聚氰胺或至少两种阻燃剂的混合物,例如磷酸铵和三聚氰胺以及任选地淀粉和/或能够膨胀的石墨也可以用于赋予所生产的发泡聚氨酯阻燃性。通常证明有利的是每100重量份的二异氰酸酯(a)、多元醇(b)和增链剂(c)使用0重量%至50重量%,并且优选地5重量%至25重量%的阻燃剂或阻燃剂混合物。

[0025] 在另一个实施方案中,热塑性聚氨酯可包含磷化合物作为抗氧化剂。优选的实施方案使用三价磷的有机磷化合物,例如亚磷酸酯和亚膦酸酯。合适的磷化合物的示例是亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂基酯(trilauryl phos-phite)、亚磷酸三十八烷基酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联

苯基二亚膦酸酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸二异癸基苯酯和亚磷酸二苯基异癸酯或它们的混合物。

[0026] 特别优选的实施方案包括难以水解的磷化合物,因为磷化合物水解成相应的酸会对聚氨酯,特别是聚酯型聚氨酯造成损害。因此,特别难以水解的磷化合物特别适用于聚酯型聚氨酯。难以水解的磷化合物的优选的实施方案是二聚丙二醇苯基亚磷酸酯、二异癸基亚磷酸酯、三苯基单癸基亚磷酸酯、三异壬基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二膦酸酯和二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯或它们的混合物。

[0027] 另外,可以使用链转移剂。当使用链转移剂时,这些链转移剂通常具有30g/mol至500g/mol的分子量。链转移剂是在与异氰酸酯的反应中仅具有一个官能团的化合物。链转移剂的示例是单官能醇、单官能胺,优选地甲胺和/或单官能多元醇。链转移剂可用于专门控制单个组分的混合物的流动特征。在优选的实施方案中,基于100重量份的具有至少两个异氰酸酯反应性含氢基团的化合物,使用0重量份至5重量份,并且更优选地0.1重量份至1重量份的链转移剂。

[0028] 形成热塑性聚氨酯的反应通过混合二异氰酸酯(a)和异氰酸酯反应性组分(b)和异氰酸酯反应性组分(c)以及任选地催化剂(d)和填料和添加剂(e)而开始。类似地,反应混合物的形成在常规指数下进行。该指数定义为反应中使用的芳族、脂族和/或环脂族二异氰酸酯(a)的异氰酸酯基团总数与异氰酸酯反应性基团总数(即多元醇(b)和增链剂(c)以及催化剂(d)和添加剂(e)中具有异氰酸酯反应性氢原子的任何化合物中的活性氢的数目)之比。指数100是指二异氰酸酯(a)的每个异氰酸酯基团有一个活性氢原子,即异氰酸酯反应性官能团。指数高于100是指异氰酸酯基团比异氰酸酯反应性基团(例如羟基)更多。

[0029] 在特别优选的实施方案中,形成热塑性聚氨酯的反应在80与110之间,并且更优选地在90与105之间,甚至更优选的是95至102,并且特别地在99至101的指数下进行。

[0030] 对于本发明至关重要的是,各自基于组分a)至组分e)的总重量,添加到反应混合物中的水的量低于0.1重量%,优选地低于0.05重量%,特别优选的是低于0.01重量%。水可以单独添加,但也可以是一种组分的一部分,例如多元醇(b)或增链剂(c)的一部分。

[0031] 各自基于二异氰酸酯(a)、多元醇(b)和增链剂(c)的总重量,在反应混合物的异氰酸酯基团含量(也称为NCO含量)大于0.05重量%,优选地大于0.1重量%且小于15重量%,更优选的是大于1重量%且小于10重量%,并且特别优选的是大于1.5重量%且小于5重量%时,将反应混合物与气体混合以形成密度为110/dm^3至800g/dm^3,优选地200/dm^3至350g/dm^3的预泡沫。优选地该气体不与反应混合物的组分反应。适合作为本发明意义上的气体的是在大气压(标准压力,1013hPa)下沸点小于20℃,优选地小于0℃的化合物。合适的气体是二氧化碳、氮气、氧化氮或空气。可以通过常规手段进行混合,例如机械混合器。

[0032] 然后将获得的预泡沫注入模具中。计算模具中预泡沫的量,可以获得本发明的热塑性软质泡沫所需的密度。然后对模具施加真空以使预泡沫膨胀。对于本发明至关重要的是,在施加真空时,各自基于二异氰酸酯(a)、多元醇(b)和增链剂(c)的总重量,预泡沫的NCO含量为0.1重量%且小于15重量%,更优选地大于1重量%且小于10重量%,并且特别优选的是大于1.5重量%且小于5重量%。模具可以在常温下回火,例如20℃至120℃,优选地30℃至80℃,并且特别优选的是40至70℃。所施加的真空通常至少与填充模具所需的真空

一样低,并且取决于预泡沫的密度、模具的体积和注射到模具中的预泡沫的量。通常,所施加的真空的绝对压力小于60.000Pa,优选地大于1000Pa且小于60.000Pa,更优选地大于5.000Pa且小于30.000Pa,并且更优选的是大于10.000Pa且小于25.000Pa。

[0033] 当泡沫固化时,将其从模具中去除。例如,各自基于模具的总体积,当泡沫的体积由于去除真空而改变不超过20%,优选地不超过10%,并且更优选不超过5%时,可将泡沫去除。

[0034] 根据本发明的热塑性聚氨酯软质泡沫具有15g/dm^{3}至100g/dm^3,优选地20g/dm^{3}至80g/dm^3,更优选地25g/dm^{3}至60g/dm^{3}并且特别优选的是30g/dm^{3}至50g/dm^{3}的泡沫密度;根据DIN EN ISO 7231(2010年12月)的作为开孔含量参数的大于0.1dm^3/s,优选地大于0.15dm^3/s的气流;根据DIN EN ISO 1856(2020年11月)在22小时/70℃/50%下的优选地小于20%,更优选的是小于15%并且更优选地小于10%的压缩永久变形;根据DIN EN ISO 3386(2015年10月)根据DIN EN ISO 3386在40%下的优选地低于10kPa,更优选地低于7kPa并且最优选地低于5kPa的硬度CLD。

[0035] 根据本发明的泡沫的热塑性聚氨酯根据ASTM D 1238B的熔体流动指数在220℃和21.6kg重量下优选地大于0g/10min,更优选的是大于10g/10min,在220℃和21.6kg重量下大于50g/10min,更优选的是在190℃和21.6kg重量下大于5g/10min,并且更优选的是在190℃和21.6kg重量下大于20g/10min。在本发明的一个特别优选的实施方案中,在190℃和21.6kg重量下的熔体流动指数为5g/10min至150g/10min。

[0036] 在本发明的一个优选的实施方案中,泡沫是床垫的一部分,座椅装饰,汽车座椅或办公椅的一部分,鞋底、垫子或沙发的一部分。根据本发明的热塑性泡沫也可以是组合物的一部分,该组合物包含根据本发明的热塑性聚氨酯软质泡沫和不同于热塑性聚氨酯软质泡沫的热塑性聚氨酯。这可以是纤维材料,作为覆盖泡沫的编织或非编织材料,例如在其作为垫子泡沫或座椅泡沫的应用中,是固体或发泡热塑性弹性体(TPE),作为膨胀了的热塑性弹性体-珠粒(也称为珠粒泡沫或颗粒泡沫)诸如TPU-珠粒(E-TPU),例如在作为鞋底或鞋面材料的鞋应用中。优选地,这种多材料TPU层压体包括其起始物质相差小于10重量%的TPU,并且优选地使用相同的TPU结构单元。

[0037] 在TPE-珠粒或更有利的TPU-珠粒与所述的TPU泡沫组合使用的情况下,它们可以被添加到预泡沫中以获得混合物并且因此获得颗粒泡沫与块状泡沫的组合,或者被用作珠粒泡沫部分(例如通过蒸汽箱模制获得的),被紧邻地放置、附着或直接熔融到在此描述的热塑性模制聚氨酯软质泡沫上。

[0038] 根据本发明的TPU泡沫可以通过向其表面施加热和/或压力而容易地改性。例如,采用这种处理,可以获得固体表面层,或者泡沫可以通过熔融其表面并且使其与其它材料接触而附着到任何其它表面材料上。

[0039] 根据本发明的TPU泡沫可以通过简单地例如在挤出机中熔融TPU而容易地再循环利用。对于这种方法,不需要添加天然的TPU,因为根据本发明的熔融泡沫具有非常高的熔体流动指数。然后熔融的TPU可用于生产新型TPU材料。

[0040] 与传统软质聚氨酯泡沫相比,除了良好的机械特性以及再循环利用和再使用热塑性聚氨酯材料的可能性之外,根据本发明的热塑性聚氨酯软质泡沫的优点还有其挥发性有机材料(特别是物理发泡剂的残余物)的低排放、其均匀密度和其在表面上的低MDA含量。

[0041] 本发明通过以下实施例来说明:

[0042] 使用了以下物质:

[0043] 来自BASF公司的多元醇1polyTHF 1000,OH值为112的直链聚四亚甲基二醇

[0044] 来自BASF公司的多元醇2polyTHF 2000,OH值为56的直链聚四亚甲基二醇

[0045] 来自BASF公司的多元醇3Lupranol 1000/1,由KOH催化并且OH值为55的直链聚丙二醇

[0046] 来自BASF公司的异氰酸酯1Lupranat ME,纯度为至少97%的4,4'-MDI

[0047] 异氰酸酯2是基于纯度为至少97%的4'4-MDI以及OH值为56的直链聚四亚甲基二醇的预聚物,其组成为46.5%聚四亚甲基二醇和53.5%异氰酸酯。

[0048] 化学发泡剂:水

[0049] 物理发泡剂:来自Chemours公司的Opteon® 1100

[0050] 根据现有技术的实验程序(实施例1、实施例3至实施例5)

[0051] 将根据表1的多元醇、增链剂、催化剂和任选地化学和物理发泡剂在25℃下混合,或在使用在室温下为固体的原材料的情况下在50℃下混合。然后将100克该混合物与相应量的异氰酸酯(指数100)混合,并且倒入温度为40℃的打开模具中。

[0052] 根据本发明处理的实施例(实施例2)

[0053] 将根据表1的多元醇、增链剂、催化剂和任选地化学和物理发泡剂在25℃下混合,或在使用在室温下为固体的原材料的情况下在50℃下混合。然后将100克该混合物与相应量的异氰酸酯(指数100)混合,并且在剧烈混合下添加气体,直到混合物的表观密度下降到300g/l以下,得到未完全固化的闭孔可倾倒的预泡沫。在残余NCO含量为预泡沫3.8重量%的情况下,用该预泡沫将打开模具填充至其体积的1/10,并立即放入真空室中,并施加绝对压力为约10.000Pa至20.000Pa的真空。将样品在恒定真空下固化。然后去除真空。在环境条件下至少24小时后进行物理特性的测量。

[0054] 表1

[0055]

配方		实施例 1（现有技术）	实施例 2（本发明）	实施例 3（现有技术）	实施例 4（本发明）	实施例 5（现有技术）
多元醇 1		34.8	34.8		43.5	34.8
多元醇 2		34.8	34.8	65.7	43.5	34.8
多元醇 3		0.57	0.57		0.55	0.55
1,4-丁二醇		9.6	9.6	13.3	12	9.6
异氰酸酯 1				46.33		
异氰酸酯 2		74.95	74.95		91.96	151.5
Niax L-634		0.12	0.12	0.1		
辛酸锡				0.12		
二丙二醇中 33 重量%的三乙二胺		0.12	0.12		0.15	0.15
1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯，苯酚盐		0.03	0.03		0.03	0.03
Tegostab B 8476		1.6	1.6		2	
水		<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	2
Opteon 1100		18.3		18.3		
根据本发明处理的		否	是	否	是	否
平均密度		78g/L	24.8g/L	38g/L	35.8g/L	130g/L
泡沫内的密度变化		>30%	<20%	>30%	<20%	<20%
发泡剂的排	μg C/g	>10	未检出	>10	未检出	未检出

[0056]

放	泡沫					
CLD 25%	kPa				2.9	
CLD 40%	kPa	10.9	2.8	11.81	3.6	>20
CLD 65%	kPa				7.0	
70%时的滞后	%				22.4	
气流	dm^3/s				0.151	
拉伸强度	kPa				150	
伸长率	%				319	
压缩永久变形	%				9.6	
球回弹	%			38	36	
湿压缩永久变形	%				6.9	
在 220℃，8.7kg 下的熔体流动速率	g/10min	>200	>200	>200	>200	<5
在 190℃，3.4kg 下的熔体流动速率	g/10min	>20	>20	>20	>20	0

[0057] 根据DIN EN ISO 3386(2015年10月)测定泡沫的压缩载荷挠度(CLD)硬度和密度。

[0058] 根据DIN EN ISO 7231(2010年12月)测定气流。

[0059] 根据DIN EN ISO 1798(2008年4月)测定拉伸强度和伸长率。

[0060] 根据DIN EN ISO 1856(2020年)在70℃和50％压缩下测定压缩永久变形22小时。

[0061] 根据DIN EN ISO 8307(2018年)测定球回弹。

[0062] 根据DIN EN ISO 1856(2020年)在50℃、95％相对湿度和70％压缩下测定湿压缩永久变形22小时。

[0063] 根据VDA 277(1995年)测量发泡剂的排放。在环境条件下储存样品24小时后,将0.5g样品填充到测试小瓶中并且在120℃下回火一小时。将气相注入气相色谱仪中。

[0064] 为了测定泡沫内的密度变化,根据说明书制备50cm×50cm×50cm样品,模具温度为40℃。在环境条件下24小时后,将泡沫样品水平切割并且丢弃上部20cm和下部10cm。将剩余的样品切成尺寸为10cm×10cm×5cm的测量样品。密度变化通过将具有最高密度的测量样品的密度除以具有最低密度的测量样品的密度而作为百分比值给出。

[0065] 根据DIN EN ISO 14896(2009年)通过滴定测定NCO含量。根据DIN EN ISO 4692-2(2016年)经由滴定测定羟值或OH值。

[0066] 根据DIN EN ISO 6721(2019年)在Rheometric Scientific(ARES)的仪器上进行动态力学分析(DMA)。

[0067] 在图1中,显示出了根据对比例1和本发明实施例2的泡沫的DMA测量。可以观察到,根据本发明的泡沫显示出优于根据现有技术的泡沫的几个优点:

[0068] 与根据现有技术的泡沫相比,本发明的泡沫在0℃至50℃的范围内显示出优异的粘弹性平台,这是如泡沫、装饰和垫子等舒适应用所期望的。

[0069] 据信物理发泡剂可充当溶剂,并且导致结晶MDI/增链剂硬相在软相中溶解,这会干扰相分离,并且导致相同聚氨酯基质组合物在0℃至+50℃的应用范围内的高得多的硬度,这是泡沫的舒适应用所不期望的。本发明的方法导致非常好的相分离,这通过在应用范围内的DMA测量中的优异的粘弹性平台表明。在最终应用中,这导致CLD硬度显著降低,这是舒适应用所期望的。

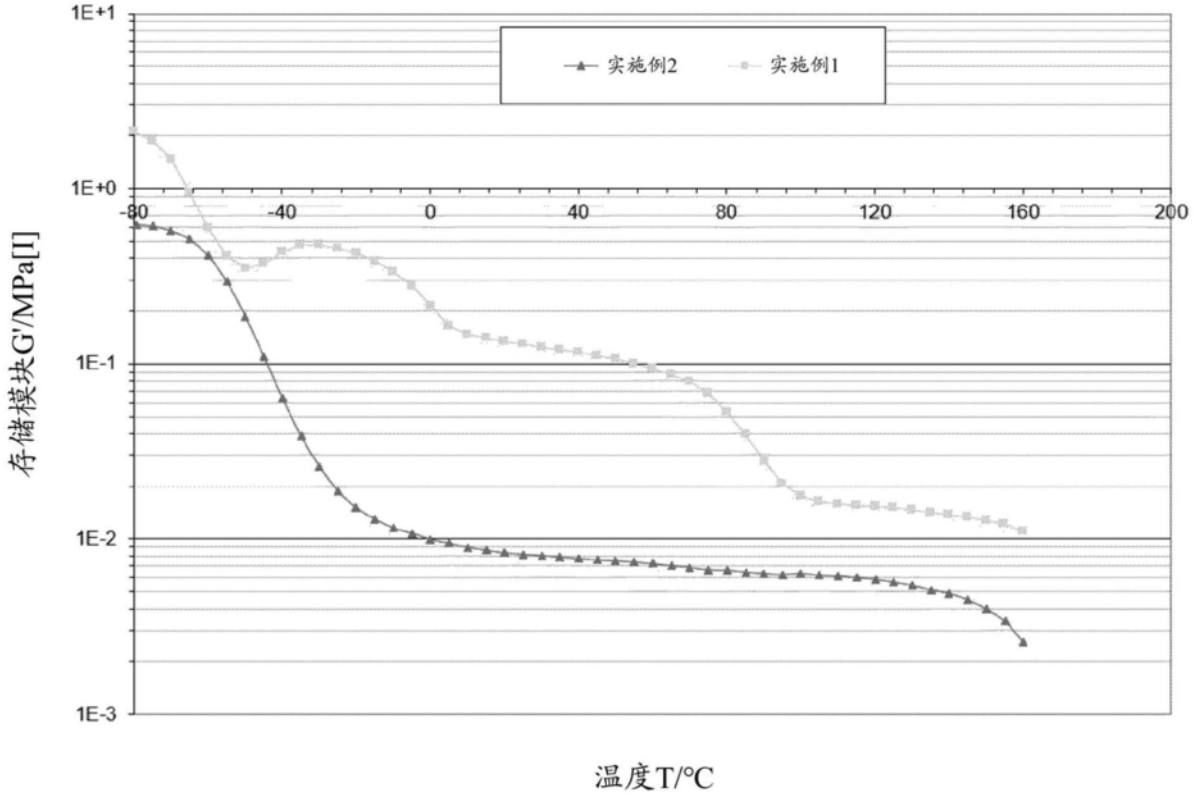

1E+1
1E+0
1E-1
1E-2
1E-3
-80
-40
0
40
80
120
160
200
实施例2
实施例1
存储模块G'/MPa[I]
温度T/℃

图1