



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1802408 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200480015783.5

(22) 申请日 2004.06.04

(30) 优先权数据

10326138.9 2003.06.06 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.12.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/006034 2004.06.04

(87) PCT申请的公布数据

W02004/108811 DE 2004.12.16

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·拉贝尔芬格 C·京特 B·埃林

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 隗永良

(51) Int. Cl.

C08J 9/32 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1337978 A, 2002.02.27, 说明书第5页第22行-第6页第8行, 第6页第27-30行, 第7页第3-6行, 第7页第16-19行实施例4.

审查员 唐少华

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

可发泡热塑性弹性体的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及可以通过混合热塑性聚氨酯和可膨胀微球而制备的可发泡热塑性聚氨酯, 其特征在于该可膨胀微球具有小于 10kg/m^3 的 TMA 密度。

1. 一种可发泡热塑性聚氨酯,其含有 TMA 密度小于 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 的可膨胀微球,其中所述可膨胀微球是充气的中空微珠。
2. 根据权利要求 1 的可发泡热塑性聚氨酯,其能够由混合热塑性聚氨酯和可膨胀微球而制造,其中可膨胀微球具有 $2\text{--}10\text{kg}/\text{m}^3$ 的 TMA 密度。
3. 根据权利要求 1 的可发泡热塑性聚氨酯,其能够由混合热塑性聚氨酯和可膨胀微球而制造,其中可膨胀微球具有 $2\text{--}7\text{kg}/\text{m}^3$ 的 TMA 密度。
4. 根据权利要求 1 的可发泡热塑性聚氨酯,其基于混合物含有 0-50 重量%的增塑剂。
5. 根据权利要求 1 的可发泡热塑性聚氨酯,其中所用热塑性聚氨酯含有由热塑性聚氨酯和基于共混物的重量为 0-70 重量%的其他塑料组成的共混物,该其他塑料选自热塑性塑料或橡胶。
 6. 根据权利要求 5 的可发泡热塑性聚氨酯,其中所述其他塑料选自热塑性弹性体。
 7. 根据权利要求 1 的可发泡热塑性聚氨酯,其含有下列组分:
 - 90-99.5 重量%的 TPU 或含有 TPU 的共混物,
 - 0.5-10 重量%的含有可膨胀微球的母料,
 - 0-10 重量%的染料。
 8. 一种生产热塑性聚氨酯的方法,该方法包括如下步骤:
 - a) 混合发泡剂和热塑性聚氨酯,并且进行或不进行干燥,
 - b) 对该混合物进行热塑加工,并且发生发泡剂的发泡,包括使用 TMA 密度小于 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 的可膨胀微球作为发泡剂,其中所述可膨胀微球是充气的中空微珠。
 9. 根据权利要求 8 的方法生产的发泡热塑性聚氨酯,其密度 $< 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。
 10. 根据权利要求 9 的发泡热塑性聚氨酯,其密度为 $0.2\text{--}1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

可发泡热塑性弹性体的生产方法

[0001] 热塑性聚氨酯 (TPU) 是热塑性弹性体类材料中的半结晶材料。它们的特征尤其在于良好的强度、磨耗性能、抗撕裂传播性能和耐化学品性能,且可以由原料的适当混合而几乎以任何所需硬度生产。

[0002] 它们在已知工艺中通过一步法或预聚物法在皮带系统上或在反应挤出机中制备。将这里的各反应组分(二异氰酸酯、长链二醇和短链二醇(扩链剂))组合在一起或以一定顺序组合并反应。在混合反应组分时, NCO 基团与所有与 NCO 基团反应的氢原子的总量之比为 1 : 0.9-1.2, 优选 1 : 0.95-1.05, 尤其是 1 : 1。

[0003] 众所周知,热塑性材料(TPE)可以使用发泡剂发泡。特别是,广泛实施了聚苯乙烯和聚烯烃的发泡。

[0004] 这里所用的发泡剂是化学发泡剂,如柠檬酸、碳酸氢盐或偶氮二酰胺,如 Celegoene ;Tracel ;Hydrocerole 产 品 等 (“Hydrocerole :chemischeTreib-und Nukleierungsmittel für Kunststoffe ;Verarbeitungshinweise ;Spritzguss ; Hart-PVC-Schaum ;Schaumextrusion ;Produktprogramm ;Clariant **März** 2000” ;“Neue Treibmittelentwicklungen im BereichSpritzguss ;Lübke, G. ;Holzberg, T. ;Seminare zur Kunststoffverar-beitung IKV ;2月4日,2003”),或物理发泡剂,它是在发泡条件下蒸发的惰性液体,或是可膨胀微球(例如 Akzo 的 **Expancel**[®] 或 Lehmann&Voss 的微球)。还可以使用化学发泡剂与可膨胀微球的组合 (Foaming Plasticswith Expancel Microspheres ;Elfving, K. ;Blowing Agent Systems :Formulations and Processing ;Paper 9,第 1-5 页 ;Mikrohohlkugeln ausKunststoffen ;N.N. ;Kunststoffe 82(1992)4(36366)。

[0005] 还有使用发泡剂以使热塑性聚氨酯发泡的已知方法。在 TPU 的情况下,化学发泡剂产生较粗的泡沫结构且增加空化程度。

[0006] EP-A-692516 描述了一种生产基于 TPU 的泡沫的方法,其中使用化学发泡剂和 **Expancel**[®] 微球的混合物作为发泡剂以抵消该缺点。

[0007] 可膨胀微球是由薄塑料壳如聚丙烯腈或其共聚物构成的中空微珠。这些中空微珠是充气的,通常使用烃类充气。在热塑加工过程中该材料所处的温度使塑料壳软化并同时使包含的气体膨胀。结果是微球膨胀。可以通过测定其 TMA 密度 [kg/m³] 描述微球的膨胀性 (Mettler Toledo Stare 热分析系统 ;加热速率为 20°C /min)。这里的 TMA 密度是在微球坍塌之前在大气压力和特定温度 T_{max} 下可达到的最小密度。

[0008] WO 00/44821 建议使用由 **Expancel**[®] 型微球组成的发泡剂组合,该组合中的微球用烃类填充。

[0009] EP-A-1174459 通过将助流剂加入 TPU 中而改进了 WO 00/44821 所述的方法。这用于改进模制品的表面并降低模塑时间。

[0010] EP-A-1174458 想要通过加入增塑剂而实现相同的效果。

[0011] 然而,发现即使是通过这些方法生产的模制品也具有较粗的泡沫结构并且具有空

穴。

[0012] 还发现加工范围大为受限。若在涉及的范围之外进行加工,则首先不能达到所需密度,即泡沫坍塌,其次观察到空穴的形成增加,这在最终模制品如鞋底的横截面中可以看出,或者甚至导致表面上可见的凹陷。在注塑过程中使用保持压力以补偿这些凹陷在这里是不可能的,因为该程序导致泡沫在模具中快速坍塌或压缩并因此不能实现充分的密度降低。这些缺点尤其在低密度下是严重的问题。

[0013] 空穴是较大的气泡,其区别于围绕在其周围的较小泡沫结构,并且例如可以在与材料接触时觉察,或通过最终产品表面上的可见凹陷而觉察。

[0014] 本发明的目的是通过使用合适的发泡剂生产密度 $< 1.2\text{g}/\text{cm}^3$,优选 $0.3\text{--}1.0\text{g}/\text{cm}^3$,特别优选 $0.4\text{--}0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的发泡 TPU,该发泡 TPU 在注塑和挤出工艺中具有大的加工范围,而不形成空穴且没有凹陷。因为待用的发泡剂大多数是增加成本的因素,因此对于相当的密度本发明同时降低发泡剂的用量。

[0015] 我们发现该目的通过使用可膨胀微球实现,该微球优选为粉末形式,或特别优选以母料形式结合,所用可膨胀微球具有小于 $10\text{kg}/\text{m}^3$,优选 $2\text{--}10\text{kg}/\text{m}^3$,特别优选 $2\text{--}7\text{kg}/\text{m}^3$,尤其是 $2\text{--}6\text{kg}/\text{m}^3$ 的 TMA 密度。

[0016] 发现以粉末形式或以母料形式使用 TMA 密度小于 $10\text{kg}/\text{m}^3$,优选 $2\text{--}10\text{kg}/\text{m}^3$,特别优选 $2\text{--}7\text{kg}/\text{m}^3$ 的可膨胀微球不同于使用纯化学发泡剂或化学发泡剂与 TMA 密度在本发明范围之外的可膨胀微球的混合物,不同之处在于本发明提供了显著更细的泡孔结构、没有空化且不形成凹陷,以及在于提供了显著增加的加工范围,例如温度范围。

[0017] 特殊优点在于除了本发明的可膨胀微球外无需使用任何其他发泡剂。因此优选除了可膨胀微球外,尤其除了本发明的可膨胀微球外不使用其他发泡剂,尤其是不使用化学发泡剂。

[0018] 若用这些微球处理 TPU 并进行热塑加工,则结果是最终产物的密度降低。

[0019] 因此,本发明提供了一种生产发泡 TPU 的方法,该方法包括如下步骤:

[0020] a) 混合发泡剂和 TPU,并且合适的话进行干燥,

[0021] b) 对该混合物进行热塑加工,并且发生发泡剂的发泡,

[0022] 包括使用 TMA 密度小于 $10\text{kg}/\text{m}^3$,优选 $2\text{--}10\text{kg}/\text{m}^3$,特别优选 $2\text{--}7\text{kg}/\text{m}^3$ 的可膨胀微球作为发泡剂。

[0023] 本发明还提供了由该方法生产的发泡 TPU。这些产品的密度优选 $< 1.2\text{g}/\text{cm}^3$,更优选 $0.3\text{--}1.0\text{g}/\text{cm}^3$,特别优选 $0.4\text{--}0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0024] 本发明还提供了可发泡 TPU,其含有 TMA 密度小于 $10\text{kg}/\text{m}^3$,优选为 $2\text{--}10\text{kg}/\text{m}^3$,特别优选为 $2\text{--}7\text{kg}/\text{m}^3$ 的可膨胀微球。

[0025] 本发明的微球优选具有 $20\text{--}40\ \mu\text{m}$ 的直径。相应的微球可以由 AkzoNobel、Casco Products GmbH、Essen 得到,商标为 **Expancel**[®] 093DU120 (粉末)。

[0026] 对本发明而言,术语“热塑加工”是指任何伴有 TPU 熔化的工艺。该热塑加工在本领域熟练技术人员已知的注塑和挤出设备或粉末定心 (powder-centering) 设备中在 $80\text{--}240^\circ\text{C}$,优选 $120\text{--}230^\circ\text{C}$,特别优选 $170\text{--}220^\circ\text{C}$ 下进行。

[0027] 可膨胀微球在该混合物中的含量取决于发泡 TPU 的所需密度。对于每 100 重量份的待发泡 TPU 或 TPU 共混物,优选使用 0.1–10 重量份,优选 0.2–6.5 重量份的本发明可膨

胀微球。

[0028] 特别优选含有下列组分的可发泡或发泡 TPU :

[0029] 85-99.5 重量%, 优选 90-99.5 重量%, 特别优选 92-98 重量%的 TPU 或含有 TPU 的共混物, 0.5-15 重量%, 优选 2-8 重量%的微球母料, 0-10 重量%, 优选 0.1-2 重量%的染料, 例如公知的黑浆 (black paste) 或以色母料形式加入的染料。

[0030] 微球母料优选含有:

[0031] 5-90 重量%, 优选 25-65 重量%的微球和 10-95 重量%, 优选 35-75 重量%的载体, 优选热塑性载体, 例如以下所述的载体材料, 特别优选 EVA(乙烯/乙酸乙烯酯)。

[0032] 通过使用根据本发明使用的可膨胀微球在宽范围的工艺条件下生产具有无空腔且无凹陷的细泡沫结构的发泡 TPU。可能的原因之一是低 TMA 密度的可膨胀微球在模具的填充过程中产生更大的内部压力, 因此显著降低或消除形成空腔和凹陷的危险, 这还在常规注塑中例如仅通过施加外部保持压力而不使用任何发泡剂实现。

[0033] 所述低 TMA 密度还可以将相当的密度所采用的微球的重量比例降至最小。从而引起成本的节约, 因为对于成品的原料而言, 微球通常是决定价格的因素。

[0034] 意外的是, 在使用根据本发明使用的可膨胀微球时可以完全省去伴随发泡剂的使用。然而, 在某些应用的情况下, 还可以使用伴随发泡剂。

[0035] 根据本发明使用的可膨胀微球如上所述可以粉末形式使用, 且此时可以使用或不使用粘合剂如 0.05-2 重量%的矿物油或石蜡油而应用 TPU 粒料, 或者可以优选以母料形式应用它们。对本发明而言, 母料是其中将可膨胀微球结合在载体中的粒料, 所述载体如粘合剂、蜡或热塑性塑料, 如 TPU、EVA(乙烯/乙酸乙烯酯)、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚苯乙烯, 或热塑性橡胶, 或由其组成的共混物, 优选熔体指数 (MFR; 190 °C /2.16kg ;ASTM D1238) 为 5-700g/10 分钟, 优选 50-600g/10 分钟, 特别优选 150-500g/10 分钟且熔点为 60-110 °C 的载体, 特别优选 EVA。如上所述, 这些微球母料的制备通常使用熔点很低且粘度很低或熔体指数高的热塑性塑料, 从而允许在母料制备过程中使用最低温度并因此避免早期膨胀。

[0036] 这些母料的使用避免了粉末形式的可膨胀微球在使用和处理过程中出现的扬尘, 且当使用该方法时, 可以对其中生产本发明的发泡 TPU 的设备和建筑物省略昂贵的爆炸保护。此外, 当使用母料时, 可膨胀微球与 TPU 的均匀混合更容易。例如, 微球母料可以在捏合机或单螺杆或双螺杆挤出机中制备。

[0037] 所用 TPU 可以含有常规且已知的化合物, 例如如 Kunststoffhand-buch, 第 7 卷, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 第 3 版, 1993, 第 455-466 页所述。

[0038] 优选使用熔体指数或 MFR(熔体流动比率; 190 °C /3.8kg ;DIN EN1133) 为 1-350g/10 分钟, 优选 30-150g/10 分钟的 TPU。然而, 将 TPU 用于可发泡或发泡 TPU 不局限于任何特定的 MFR。

[0039] 对本发明而言, TPU 是未增塑的和增塑的 TPU, 尤其是基于混合物重量, 常规增塑剂含量为 0-50 重量%的那些。通常可以使用的增塑剂包括为此目的公知的化合物, 例如邻苯二甲酸酯和尤其是苯甲酸酯。

[0040] 此外, 对本发明方法而言, 还可以使用 TPU 与至多 70 重量% (基于共混物的重量) 的其他塑料的共混物, 所述其他塑料选自热塑性塑料, 尤其选自热塑性弹性体或橡胶。优选

含有 TPU 和其他热塑性弹性体的混合物,以及含有 99-50 重量%的 TPU 和 1-50 重量%的其他热塑性弹性体,特别优选 90-70 重量%的 TPU 和 10-30 重量%的其他热塑性弹性体的混合物。其他优选可以使用热塑性弹性体例如是橡胶,例如丁二烯 / 丙烯腈共聚物。

[0041] 由二异氰酸酯与具有至少两个与异氰酸酯基团反应的氢原子的化合物,优选二元醇的反应而通过常规方法制备 TPU。

[0042] 所用二异氰酸酯可以包括常规芳族、脂族和 / 或环脂族二异氰酸酯,例如二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 三、四、五、六、七和 / 或八亚甲基二异氰酸酯, 2- 甲基 - 五亚甲基 -1,5- 二异氰酸酯, 2- 乙基 - 亚丁基 -1,4- 二异氰酸酯, 1- 异氰酸酯基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸酯基甲基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯, IPDI), 1,4- 和 / 或 1,3- 二 (异氰酸酯基甲基) - 环己烷 (HXDI), 环己烷 -1,4- 二异氰酸酯, 1- 甲基环己烷 -2,4 和 / 或 2,6- 二异氰酸酯, 二环己基甲烷 -4,4',2,4' 和 / 或 2,2' - 二异氰酸酯。

[0043] 与异氰酸酯反应的所用化合物可以包括分子量为 500-8000, 优选 600-6000, 尤其是 800-4000, 且平均官能度优选为 1.8-2.6, 优选 1.9-2.2, 尤其是 2 的公知多羟基化合物, 其实例是聚酯醇、聚醚醇和 / 或聚碳酸酯二醇。优选使用聚酯二醇, 它们可以由作为二醇的丁二醇和己二醇与作为二羧酸的己二酸, 且丁二醇与己二醇的重量比为 2 : 1 的反应得到。还优选摩尔质量为 750-2500g/mol, 优选 750-1200g/mol 的聚四氢呋喃。

[0044] 可以使用公知的化合物作为扩链剂, 实例是在亚烷基中具有 2-10 个碳原子的二胺和 / 或链烷烃二醇, 尤其是乙二醇和 / 或 1,4- 丁二醇, 和 / 或己二醇, 和 / 或在氧化烯基团中具有 3-8 个碳原子的二氧化烯二醇和 / 或三氧化烯二醇, 优选相应的低聚聚氧丙烯二醇, 且这里还可以使用扩链剂的混合物。可以使用的其他扩链剂是 1,4- 二 (羟甲基) 苯 (1,4-BHMB)、1,4- 二 (羟乙基) 苯 (1,4-BHEB) 或 1,4- 二 (2- 羟基乙氧基) 苯 (1,4-HQEE)。优选使用的扩链剂是乙二醇和己二醇, 特别优选乙二醇。

[0045] 通常使用促进二异氰酸酯的 NCO 基团与结构组分的羟基之间的反应的催化剂, 实例是叔胺, 如三乙胺、二甲基环己基胺、N- 甲基吗啉、N, N' - 二甲基哌嗪、2- (二甲氨基乙氧基) 乙醇、二氮杂双环 (2.2.2) 辛烷等, 尤其还有有机金属化合物, 如钛酸酯, 铁化合物如乙酰丙酮铁 (III), 锡化合物如二乙酸亚锡、二月桂酸亚锡, 或脂族羧酸的二烷基锡盐, 如二乙酸二丁锡、二月桂酸二丁锡等。对于每 100 重量份的多羟基化合物而言, 催化剂的通常用量为 0.0001-0.1 重量份。

[0046] 除了催化剂以外, 还可以将常规助剂加入结构组分中。例如可以提到表面活性物质、阻燃剂、成核剂、润滑剂、脱模剂、染料和颜料、阻聚剂、水解稳定剂、光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂或脱色稳定剂、抵抗微生物降解的防腐剂、无机和 / 或有机填料、增强剂和增塑剂。

[0047] 为了调节分子量, 可以使用与异氰酸酯反应的单官能化合物, 优选一元醇。

[0048] TPU 通常通过常规方法, 例如借助皮带系统或反应性挤出机而制备。

[0049] 为了生产发泡 TPU, 混合 TPU 和可膨胀微球并进行热塑加工以得到所需模制品。例如, 可以借助注塑、烧结或挤出进行该加工。在热塑加工中采用的温度使可膨胀微球膨胀并因此形成发泡 TPU。优选将熔体引入模具中并固化或重结晶。

[0050] 可以在简单的塑料粒料混合器, 例如转鼓式混合器中混合 TPU 或 TPU 共混物和可膨胀微球粉末, 其中有或没有预先施用 0.05-2% 的粘合剂, 例如石蜡油或矿物油。同样可以

在简单的塑料粒料混合器,例如转鼓式混合器中混合 TPU 或 TPU 共混物和可膨胀微球母料,或者可以在简单的塑料容器中手动混合,以得到已知的干混物。

[0051] 作为实例,本发明的发泡 TPU 可以以膜、软管、型材、纤维、缆线、鞋底、其他鞋用部件、标签、汽车部件、农用产品、电气产品、缓冲组件、扶手、塑料家具组件、滑雪靴、吸震器、辊和滑轮、滑雪护目镜以及 powder-slush 表面的形式使用。根据本发明,优选鞋底,尤其是具有紧密表面和发泡芯的那些,尤其是着色的,特别是黑色的鞋底。根据本发明,还可以将耐光的脂族 TPU 或由其组成的共混物发泡。实例是用于汽车内部和外部的产品,例如仪表盘表面、变速器柄、控制器和控制按钮、天线和天线基座、手柄、护盖、开关、外罩以及外罩组件等。

[0052] 因此,本发明还提供了发泡的热塑性聚氨酯,尤其是鞋底,其尤其具有紧密表面和发泡芯,包括初始 TMA 密度小于 10kg/m^3 的膨胀微球。

[0053] 在下列实施例中更详细地说明本发明。

[0054]

结果

下表显示了本发明的结果。

| 实验编号 | (PE) Elastolan | 可膨胀 微球 | ST _{MP} [°C] | TMA D [kg/m ³] | PW _{MP-MB} [%] | 化学 发泡 剂 | ST _{CA} [°C] | PW _{CA} [%] | 工 艺 | 进 料 [°C] | 加 热 区 1 [°C] | 加 热 区 2 [°C] | 加 热 区 3 [°C] | 加 热 区 4 [°C] | 加 热 区 5 [°C] | 模 头 [°C] | 密 度 [g/cm ³] DIN 53479 | 空 腔 | 凹 陷 |
|------|-------------------|--------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------|--------------------------|-------------------------|--------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|---|--------|--------|
| R0* | S70A10W | | | | | | | | I | 160 | 170 | 180 | 190 | | | 185 | 1.20 | 0 | 0 |
| R1 | S70A10W | | | | | CT460 | 120 | 3 | I | 100 | 160 | 165 | 170 | | | 150 | 未测定 | ++ | ++ |
| R2 | S70A10W | 092 MB120 | 116- 126 | <14 | 3 | CT460 | 120 | 3 | I | 100 | 160 | 165 | 170 | | | 150 | 0.70 | + | + |
| R3 | S70A10W | 092 MB120 | 116- 126 | <14 | 3 | CT460 | 120 | 3 | I | 100 | 165 | 170 | 175 | | | 155 | 未测定 坍塌 | ++ | ++ |
| R4 | S70A10W | 092 MB120 | 116- 126 | <14 | 3 | CT460 | 120 | 3 | I | 100 | 155 | 160 | 165 | | | 145 | 未测定 模具未填充 | + | ++ |
| R5 | S70A10W | 092 MB120 | 116- 126 | <14 | 6 | | | | I | 100 | 165 | 175 | 180 | | | 170 | 0.71 | 0 | 0 |
| R6 | S70A10W | 092 MB120 | 116- 126 | <14 | 3 | | | | I | 100 | 165 | 175 | 180 | | | 170 | 0.96 | 0 | 0 |

* 仅对 R0 和 R5 使用保持压力

[0055]

| 实验编号 | Elastollan (TPU) | 可膨胀微球 | ST _{sp} [°C] | TMA D [kg/m ³] | PW _{MF-MB} [%] | 化学发泡剂 | ST _{CBA} [°C] | PW _{CBA} [%] | 工艺 | 进料 [°C] | 加热区1 [°C] | 加热区2 [°C] | 加热区3 [°C] | 加热区4 [°C] | 加热区5 [°C] | 模头 [°C] | 密度 [g/cm ³] DIN 53479 | 空腔 | 凹陷 |
|------|------------------|--------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------|-------|------------------------|-----------------------|----|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|--------------------------------------|----|----|
| 1 | S70A10W | MB1 | 116-126 | <6 | 3 | | | | I | 100 | 155 | 160 | 165 | | | 150 | 0.71 | 0 | 0 |
| 2 | S70A10W | MB1 | 116-126 | <6 | 3 | | | | I | 100 | 160 | 165 | 170 | | | 155 | 0.68 | 0 | 0 |
| 3 | S70A10W | MB1 | 116-126 | <6 | 3 | | | | I | 100 | 150 | 155 | 160 | | | 145 | 0.75 | 0 | 0 |
| 4 | S70A10W | MB1 | 116-126 | <6 | 6 | | | | I | 100 | 155 | 160 | 165 | | | 150 | 0.61 | 0 | 0 |
| R5* | 共混物 1 | | | | | | | | I | 160 | 170 | 180 | 190 | | | 185 | 1.17 | 0 | 0 |
| R6 | 共混物 1 | | | | | | CT460 | 120 | 5 | 100 | 160 | 165 | 170 | | | 150 | 未测定 | ++ | ++ |
| R7 | 共混物 1 | 092 MB120 | 116-126 | <14 | 3 | | CT460 | 120 | 3 | 100 | 160 | 165 | 170 | | | 150 | 0.69 | + | + |
| R8 | 共混物 1 | 092 MB120 | 116-126 | <14 | 3 | | CT460 | 120 | 3 | 100 | 165 | 170 | 175 | | | 155 | 未测定 坍塌 | ++ | ++ |
| R9 | 共混物 1 | 092 MB120 | 116-126 | <14 | 3 | | CT460 | 120 | 3 | 100 | 155 | 160 | 165 | | | 145 | 未测定 模具未填充 | + | ++ |

* 仅对 R0 和 R5 使用保持压力

[0056]

| 实验编号 | Elastolan (TPU) | 可膨胀微球 | ST _{MP} [°C] | TMA D [kg/m ³] | PW _{MP-MB} [%] | 化学发泡剂 | ST _{GRA} [°C] | PW _{GRA} [%] | 工艺 | 进料 [°C] | 加热区1 [°C] | 加热区2 [°C] | 加热区3 [°C] | 加热区4 [°C] | 加热区5 [°C] | 模头 [°C] | 密度 [g/cm ³] DIN 53479 | 空腔 | 凹陷 |
|------|-----------------|-----------|-----------------------|----------------------------|-------------------------|-------|------------------------|-----------------------|----|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------------------------------|----|----|
| R10 | 共混物 1 | 092 MB120 | 116-126 | <14 | 6 | | | | I | 100 | 165 | 175 | 150 | | | 170 | 0.67 | 0 | 0 |
| R11 | 共混物 1 | 092 MB120 | 116-126 | <14 | 3 | | | | I | 100 | 165 | 175 | 150 | | | 170 | 0.89 | 0 | 0 |
| 5 | 共混物 1 | MB1 | 116-126 | <6 | 3 | | | | I | 100 | 165 | 175 | 150 | | | 170 | 0.68 | 0 | 0 |
| 6 | 共混物 1 | MB1 | 116-126 | <6 | 3 | | | | I | 100 | 170 | 180 | 155 | | | 175 | 0.66 | 0 | 0 |
| 7 | 共混物 1 | MB1 | 116-126 | <6 | 3 | | | | I | 100 | 160 | 170 | 145 | | | 165 | 0.77 | 0 | 0 |
| 8 | 共混物 1 | MB1 | 116-126 | <6 | 3 | | | | I | 100 | 165 | 175 | 150 | | | 170 | 0.57 | 0 | 0 |
| 9 | 1180A10 | MB1 | 116-126 | <6 | 3 | | | | E | 100 | 145 | 160 | 165 | 165 | 155 | 145 | 0.63 | 0 | 0 |
| 10 | 1180A10 | MB1 | 116-126 | <6 | 6 | | | | E | 100 | 145 | 160 | 165 | 165 | 155 | 145 | 0.50 | 0 | 0 |

* 仅对 R0 和 R5 使用保持压力

标记:

R 参考实验

MP 微球

092MB120 来自 Akzo 的微球母料, 由作为载体的 EVA 中的 65% 092DU120(来自 Akzo 的微球粉末)组成

MB 母料

[0057]

[0058]

- MB1** 微球母料, 由在 35% EVA Escorene Ultra(ExxonMobil)中的 65% 093DU120(微球粉末, AKZO)组成, 熔体指数为 150g/10 分钟(ASTM D1238), 在 80-100°C 下在混设备上制备
- ST_{MP}** 微球开始膨胀的起始温度
- TMA D** 在掺入母料中的微球粉末上测量的 TMA 密度:
在微球坍塌之前可获得的最小密度 [kg/m³];
Mettler Toledo Stare 热分析系统; 加热速率 20°C/分钟; 样品重量约 0.5mg
- PW_{MP-MB}** 基于 TPU, 所用微球母料的重量比例
- CBA** 化学发泡剂
- ST_{CBA}** 化学发泡剂开始发泡的起始温度
- PW_{CBA}** 基于 TPU, 所用化学发泡剂母料的重量比例
- 工艺** 热塑加工类型
- I** 在 Klöckner Ferromatic 上注塑; 模具温度=25°C; 鞋模;
对 Elastollan S70A10W 而言在 1.20g/cm³ 的密度下的注射量为 178g
- E** 使用成型模头在 Thyssen Henschel Ø 60mm 上挤出; 螺杆比 1:2.5
在横截面中的空腔评价, 总是在最终部件的最厚点进行
- 空腔**
- | | |
|----|---------|
| 0 | 无空腔 |
| 0+ | 很小的空腔 |
| + | 清楚可见的空腔 |
| ++ | 极显著的空化 |

| 凹陷 | 在最终部件表面中的凹陷 |
|---------------------------------|---|
| | 0 无凹陷 |
| | 0+ 很小的凹陷 |
| | + 清楚可见的凹陷 |
| | ++ 极显著的凹陷 |
| 未测定 | 由于泡孔结构高度不均匀和不规则且具有显著的空化而不能测定 |
| CT460 | Hydrocerol CT460; Clariant; 化学发泡剂母料 |
| S70A10W | 市售增塑聚酯 TPU, 购自 Elastogran GmbH; 使用实例: 鞋底 |
| 共混物 1 | 由 80 重量%购自 Elastogran GmbH 的 Elastollan [®] S80A10 和 20 重量%购自 Eliochem 的 Chemigum [®] 615D 组成的共混物, 在 \varnothing 43mm 双螺杆挤出机上制备 |
| Elastollan [®] 1180A10 | 购自 Elastogran GmbH 的市售聚醚 TPU 80ShA |

[0059] 由上表可见, 在由化学发泡剂和可膨胀微球组成的混合物的情况下, 温度仅增加 5°C 就导致泡孔结构的坍塌, 并且当工艺温度降低 5°C 时, 结果是模具的不完全填充。若变化

到理想加工范围以外,则总是产生问题。然而,并不能完全防止空腔和凹陷的形成。

[0060] 若仅使用具有小于 $10\text{kg}/\text{m}^3$, 优选 $2\text{--}10\text{kg}/\text{m}^3$, 特别优选 $2\text{--}7\text{kg}/\text{m}^3$ 的低 TMA 密度可膨胀微球, 则不产生上述的窄加工范围, 正如上述实验所示。

[0061] 事实上, 在具有 $< 6\text{kg}/\text{m}^3$ 的很低 TMA 密度的 MB1 母料的情况下, 与 092MB120 相比, 发泡剂的用量可以减少一半。

[0062] 无论原料是微球粉末还是微球母料, 都能实现所得结果。