



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104125970 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380004714.3

(22)申请日 2013.01.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104125970 A

(43)申请公布日 2014.10.29

(30)优先权数据

61/582,658 2012.01.03 US

13/730,215 2012.12.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/020013 2013.01.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/103633 EN 2013.07.11

(73)专利权人 耐克创新有限合伙公司

地址 美国俄勒冈州比佛顿鲍尔曼街

(72)发明人 市川八州史

托马斯·J·肯尼迪三世 周建新

廖慧凯

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟

(51)Int.Cl.

C08G 18/08(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

(56)对比文件

KR 10-1047087B B1,2011.07.07,

CN 101952335 A,2011.01.19,

审查员 李蔚慰

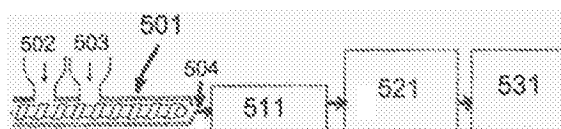
权利要求书3页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

用于制造超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体的方法以及由该前体制得的热塑性聚氨酯弹性体

(57)摘要

提出了一种用于制造具有未反应的异氰酸酯部分的超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体的方法,该方法包括:将多种反应物结合并且使这些反应物反应以形成一种超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体;冷却;颗粒化;干燥;并且将其封装在防水封装件中。还提出了一种用于制造超指数的热塑性聚氨酯弹性体的方法,以及一种用于由此制造物品的方法。



1. 一种用于制造具有未反应的异氰酸酯部分的干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体的方法,该方法包括:

将多种反应物结合并且使这些反应物反应以形成一种超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体,

在水中冷却该超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体以形成冷却的前体,

使该冷却的前体颗粒化以形成冷却的前体颗粒,

干燥这些冷却的前体颗粒至小于800ppm的水分浓度以形成干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体,并且

在实质上维持该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体的水分含量在处于或低于800ppm的条件下,将该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体封装在防水封装件中。

2. 如权利要求1所述的方法,其中该干燥进一步包括通过加热部分地干燥这些冷却的前体颗粒至一个小于3,000ppm的水分浓度以形成部分干燥的前体颗粒,并且进一步在一种惰性气体流中干燥这些部分干燥的前体颗粒至一个小于800ppm的水分浓度以形成干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体。

3. 如权利要求2所述的方法,其中将这些冷却的前体颗粒部分地干燥至一个小于1,000ppm的水分浓度。

4. 如权利要求1所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个500ppm的水分含量。

5. 如权利要求4所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个300ppm的水分含量。

6. 如权利要求2所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个300ppm的水分含量。

7. 如权利要求2所述的方法,其中将这些部分干燥的前体颗粒用惰性气体流在一个70℃与90℃之间的温度进一步干燥。

8. 如权利要求4所述的方法,其中将这些部分干燥的前体颗粒用惰性气体流在一个70℃与90℃之间的温度进一步干燥。

9. 如权利要求1所述的方法,其中该超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体包含一种交联剂。

10. 如权利要求1所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个在1.05与1.35之间的NCO指数。

11. 如权利要求10所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个在1.06与1.18之间的NCO指数。

12. 一种用于制造超指数的热塑性聚氨酯弹性体的方法,该方法包括:

通过将多种反应物结合并且使这些反应物反应以形成一种超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体而制造一种具有未反应的异氰酸酯部分的超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体,

在水中冷却该超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体以形成冷却前体,

使该冷却的前体颗粒化以形成冷却的前体颗粒,

干燥这些冷却的前体颗粒至一个小于800ppm的水分浓度以形成干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体,

在实质上维持该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体的水分含量在处于或低于800ppm的条件下,将该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体封装在防水封装件中;并且

由该封装件取出该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体且通过与水接触固化该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体。

13.如权利要求12所述的方法,其中该干燥进一步包括通过加热部分地干燥这些冷却的前体颗粒至一个小于3,000ppm的水分浓度以形成部分干燥的前体颗粒,并且进一步在一种惰性气体流中干燥这些部分干燥的前体颗粒至一个小于800ppm的水分浓度以形成干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体。

14.如权利要求13所述的方法,其中将这些冷却的前体颗粒部分地干燥至一个小于1,000ppm的水分浓度。

15.如权利要求13所述的方法,其中将这些冷却的前体颗粒部分地干燥至一个小于800ppm的水分浓度。

16.如权利要求12所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个500ppm的水分含量。

17.如权利要求16所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个300ppm的水分含量。

18.如权利要求13所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个300ppm的水分含量。

19.如权利要求14所述的方法,其中该封装颗粒化前体具有小于300ppm的水分含量。

20.如权利要求14所述的方法,其中将这些部分干燥的前体颗粒用惰性气体流在一个70°C与90°C之间的温度进一步干燥。

21.如权利要求13所述的方法,其中将这些部分干燥的前体颗粒用惰性气体流在一个70°C与90°C之间的温度进一步干燥。

22.如权利要求12所述的方法,其中该超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体包含一种交联剂。

23.如权利要求12所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个在1.05与1.35之间的NCO指数。

24.如权利要求23所述的方法,其中该干燥超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体具有一个在1.06与1.18之间的NCO指数。

25.一种用于制造包含超指数的热塑性聚氨酯弹性体的物品的方法,该方法包括:

通过将多种反应物结合并且使这些反应物反应以形成一种超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体而制造一种具有未反应的异氰酸酯部分的超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体,

在水中冷却前体且使该冷却的前体颗粒化以形成前体颗粒,

干燥这些前体颗粒至一个小于800ppm的水分浓度以形成干燥的前体颗粒,

加工这些干燥的前体颗粒以形成一种物品前体,并且

通过与水接触固化该物品前体以形成该物品。

26.如权利要求25所述的方法,其中将该冷却的颗粒化前体干燥至一个小于500ppm的水分浓度。

27.如权利要求25所述的方法,进一步包括

在实质上维持这些干燥的前体颗粒的水分含量在处于或低于800ppm的条件下,将这些干燥的前体颗粒封装在防水封装件中,并且

在加工这些干燥的前体颗粒以形成一种物品前体之前,由该封装件取出这些干燥的前体颗粒。

28.如权利要求27所述的方法,其中该封装颗粒化前体具有小于500ppm的水分含量。

29.如权利要求25所述的方法,其中这些干燥的前体颗粒具有一个在1.05与1.35之间的NCO指数。

30.如权利要求29所述的方法,其中这些干燥的前体颗粒具有一个在1.06与1.18之间的NCO指数。

用于制造超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体的方法以及由该前体制得的热塑性聚氨酯弹性体

[0001] 本申请根据35U.S.C. §119(e)要求于2012年1月3日提交的标题为“用于制造超指数热塑性聚氨酯弹性体前体的方法以及由该前体制得的热塑性聚氨酯弹性体(METHOD FOR MAKING OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER PRECURSOR AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER MADE FROM THE PRECURSOR)”的美国临时专利申请号61/582,658的优先权,并将该申请通过引用结合在此。

[0002] 发明背景

[0003] 1.发明领域

[0004] 本发明涉及一种用于制造超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体的方法。本发明还涉及由该前体制得的热塑性聚氨酯弹性体。

[0005] 2.相关技术说明

[0006] 聚氨酯是一种在许多工业中广泛使用的聚合物。聚氨酯的一个特征是它可制成热塑性形式或热固性形式。热塑性聚合物材料可以可逆地熔化,且因此可使用在各种制造技术中,例如利用这性质的压缩模制。另一方面,热固性聚合物材料通常通过混合两或两种以上组分形成以形成一种无法再熔化或再加工的固化聚合物材料。当用以制造包括高尔夫球的各种物品时,每一种聚合物材料具有优点及缺点。

[0007] 因为聚氨酯典型地是异氰酸酯部分及羟基部分的产物,所以聚氨酯的特性及特征可通过选择特定反应物而在一定程度上调整。例如,长链多元醇及短多元醇经常都在相同聚氨酯分子中使用。长链多元醇在该聚氨酯中提供软区域或段并且短链多元醇与异氰酸酯结合而而在该聚氨酯中形成硬区域或段。但是,从在聚氨酯的热固性形式与热塑性形式之间的差异可看出,反应物的个性特征(identity)以及分子量不是该聚氨酯产物的特性与特征的唯一决定因素。

[0008] 在高尔夫球技术中,已有使用热固性聚氨酯弹性体作为用以制造,例如,外覆盖层的早期(巴拉塔)及晚期(离子聚合物)组合物的替代物的许多尝试,离子聚合物经常被软化以改善传感(feel)及控制。热固性聚氨酯弹性体比较便宜且提供良好的打击感及良好耐擦性。特别地,与软化的离子聚合物树脂混合物比较,热固性聚氨酯弹性体可在耐擦性方面有改善。但是,热固性材料要求复杂的制造过程以引入原料且接着进行固化反应,这使该制造过程比较没有效率。

[0009] 虽然热固性聚氨酯可做成坚固、耐破坏的物品,但是这些物品不容易回收利用。热塑性聚氨酯通过热而软化并且因此适合回收利用。热塑性聚氨酯经常通过制备一种前体制成,并且典型地在各种加工步骤中的多个阶段固化。但是,热塑性聚氨酯典型地比热固性聚氨酯不耐用且不具耐擦性。

[0010] 虽然可在连续加工步骤中由反应物(例如,异氰酸酯及羟基)产生最终产物,但是该加工通常难以成功且有效率地实施。该连续加工典型地要求许多不同过程的配合且经常要求将另一种产物,例如一种欲以该聚氨酯覆盖的产物,整合在该制造过程中。该配合是困难的。因此,一种典型操作技术是分别制造热塑性聚氨酯,且接着使用这种预制产物形成该

物品。依此方式,加工被分段且使各段更容易管理。

[0011] 当该热塑性聚氨酯超指数时会引入额外的挑战。超指数聚氨酯的制造及储存是典型的,但在该产物中的自由异氰酸酯部分会吸湿且在水存在情形下反应是已知的。因此,该储存的热塑性聚氨酯的目前加工技术要求在使用前干燥。即使如此,已发现这程序仍不合格,并且得到的热塑性聚氨酯弹性体会具有较差的质量。

[0012] 虽然高尔夫球技术大量使用热塑性聚氨酯,但是耐擦、耐用的材料在其他技术中也是重要的。例如,例如物品诸如家畜识别标签、鞋底、行李标签及许多种类的运动球,要求一种耐用、坚固产品,良好肖氏D硬度,及挠曲模量。耐擦的表面也是有用的。

[0013] 因此,由于前述原因,在本领域中存在一种解决上述现有技术缺点的系统和方法的需要。特别地,存在一种耐用且在使用上耐擦的热塑性聚氨酯弹性体的需要。

发明内容

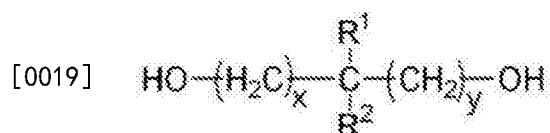
[0014] 在一个方面,本披露涉及一种用于制造热塑性聚氨酯弹性体前体的方法。该前体是超指数的,即,相对羟基或与该异氰酸酯的其他反应物具有一摩尔过量的异氰酸酯部分。这些异氰酸酯部分可供在一个两步骤固化程序的第二步骤中与水反应。得到的聚氨酯/尿素混合物是一种耐用且坚固,且可耐擦的超指数的热塑性聚氨酯弹性体。

[0015] 在另一个方面,该超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体还是交联的。该热塑性聚氨酯弹性体前体具有多个硬段以及多个软段,与在这些硬段中多个可任选的交联点(cross-link)。这些交联点是通过一种自由基引发剂催化时由这些硬段悬垂的不饱和键的反应产物。得到的超指数的交联热塑性聚氨酯弹性体是坚固的、耐用的,且可耐擦。

[0016] 本披露的另一方面涉及一种超指数的交联热塑性聚氨酯弹性体前体,该前体是由以下各项反应的反应产物:

[0017] (a)对在该反应产物中的其他反应物的羟基(或氢氧基)部分至少大约1摩尔百分比的化学计量过量的有机异氰酸酯部分与以下反应物的一种混合物:

[0018] (b)一种下式的不饱和二醇,具有两个伯羟基及至少一个烯丙醚侧基



[0020] 其中 R^1 可为取代或未取代烷基,取代或未取代芳基,取代或未取代烷芳基,取代或未取代醚基,取代或未取代酯基,上述基团的任何组合,或H中的任一个,且可以在任何基团的任何主链或侧链中任选地包括一个不饱和键; R^2 可为取代或未取代烷基,取代或未取代芳基,取代或未取代烷芳基,取代或未取代醚基,取代或未取代酯基,上述基团的任何组合中适当的任一个;并且 R^2 包括一个烯丙基;并且x与y独立地是具有从1至10中任何值的整数;

[0021] (c)一种链伸长剂,具有至少两个与异氰酸酯反应的位点并且具有小于大约450的分子量;

[0022] (d)一种长链多元醇,具有在大约500与大约4,000之间的分子量;以及

[0023] (e)一种足够量的自由基引发剂,以便能够产生通过自由基引发作用在这些硬段中引入交联结构的自由基。

[0024] 该前体组合物具有双固化现象。该前体组合物的制造提供一种部分固化,并且接着将该组合物湿气固化以形成一种聚氨酯/脲混合组合物,该聚氨酯/脲混合组合物是在此披露的超指数的任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体。

[0025] 本披露的另一方面涉及一种制造该超指数的、任选地交联的TPU弹性体的方法。根据该方法的一个实施例,将这些成分在一个混合装置,特别是一个挤出机中结合,并且接着可进行反应。这些自由基引发剂(用于交联)可包括在该挤出机中或在任何后续加工步骤中。将该热塑性聚氨酯弹性体前体挤出,接着冷却、干燥,并且以产生含有化学计量过量的异氰酸酯部分的超指数的任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体产品的方式进一步加工。

[0026] 本披露的另一个方面是有针对一种物品,该物品要求一种坚固、耐用的产品,该产品具有良好的肖氏D硬度及挠曲模量,并且可具有耐擦表面。这些物品(高尔夫球、行李标签、鞋底),或其表面可正如同利用在此披露的制造高尔夫球的方法般地由本披露的超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体制成。

[0027] 在审阅以下附图及详细说明后,对于本领域技术人员来说,另外的系统、方法、特征和优点会是或者会变得明显。所打算的是此说明和概述内的所有此类另外的系统、方法、特征和优点包括在本发明的范围内,并且受以下权利要求书的保护。

附图说明

[0028] 参考下列附图和说明,可以更好地理解本发明。附图中的部件不一定按比例绘制,而是重点用于说明本发明的原理。而且,在不同图中,类似参考号标示相应的部分。

[0029] 图1示出了具有根据本披露的方面的高尔夫球,该高尔夫球具有两件式构造。

[0030] 图2示出了一个具有根据本披露的方面的第二高尔夫球,该第二高尔夫球具有一个内覆盖层及一个外覆盖层。

[0031] 图3示出了一个具有根据本披露的方面的第三高尔夫球,该第三高尔夫球具有一个内芯层及一个外芯层。

[0032] 图4示出了一个具有根据本披露的方面的第四高尔夫球,该第四高尔夫球具有一个内芯层、一个外芯层、一个内覆盖层、以及一个外覆盖层。

[0033] 图5示出了一个用于制造热塑性聚氨酯弹性体前体的典型示意图。

具体实施方式

[0034] 除非另外指出,如在此使用的压缩变形、硬度、COR、挠曲模量、及维卡(Vicat)软化温度是如下地测量:

[0035] A. 压缩变形量:该压缩变形量在此表示球,或其任何部分在一个力的作用下的变形量;具体地,当该力由10kg增加至变成130kg时,在130kg力的作用下该球或其部分的变形量减去在10kg力的作用下该球或其部分的变形量为该球的压缩变形量。

[0036] B. 硬度:高尔夫球层的硬度通常根据ASTM D-2240测量,但是是在一个模制球的一个弯曲表面的着地面积(land area)上测量。

[0037] C. 测量COR的方法:一个测试用高尔夫球是以40m/秒的初始速度由一个空气炮(air cannon)发射,并且一个速度监测装置设置在距离该炮0.6至0.9米的距离。该高尔夫球击到一个定位在远离该空气炮大约1.2米的钢板并且回弹通过该速度监测装置。该返回

速度除以该初始速度是该COR。

[0038] D. 挠曲模量:根据ASTM D-790测量。

[0039] E. 维卡软化温度:根据ASTM D-1525测量。

[0040] F. 100%模量:也称为M100-根据ASTM D-412测量。

[0041] 总体而言,本披露提供一种超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体,一种制造该超指数的、任选地交联的前体的方法,及一种制造该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体。

[0042] 该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯组合物表现双固化现象。本披露还提供一种由该前体制造物品,特别是高尔夫球的方法。特别地,在有关高尔夫球及要求坚固、耐用或耐擦表面的其他物品的实施例中,该外覆盖层系由该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯构成。由于该双固化现象,一个高尔夫球的外覆盖物,或任何个物品的外表面的坚固性、耐用性或耐擦性可大幅改善。当存在时,在这些硬段中形成交联点。具有这些交联点的热塑性聚氨酯弹性体提供了优异的耐擦性。

[0043] 本披露的方面涉及在一个高尔夫球中使用超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯可应用于具有任何数目层或件的任何高尔夫球前体。根据本发明方法制造的一个高尔夫球的构造不限于在此以细节说明的实施例。例如,根据本披露的一个高尔夫球可总体来说采用任何构造,例如一个规则或不规则构造。规则高尔夫球是符合由美国高尔夫协会(USGA)认可的高尔夫规则。2012年1月3日提交的标题为“超指数热塑性聚氨酯弹性体、其制造方法及包含该弹性体的物品(OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER, METHOD OF MAKING, AND ARTICLES COMPRISING THE ELASTOMER)”的共同申请美国专利申请号13/342,551(PLG案卷号72-1327)及2012年1月3日提交且标题为“具超指数的热塑性聚氨酯弹性体覆盖物且打击时具柔感的高尔夫球(GOLF BALL HAVING AN OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER COVER AND HAVING A SOFT FEELING WHEN HIT)”的共同申请美国专利申请号13/342,564号(PLG案卷号72-1441)全部通过引用结合在此,说明了其中本披露的方面是有用的高尔夫球。

[0044] 因此,本披露在此可应用于图1至4中所示的任一种球。例如,图1示出了一个高尔夫球100,具有包含芯120以及覆盖层110的两件式构造。图2示出了一个第二高尔夫球200,具有包含芯230、内覆盖层220以及一个外覆盖层210的三件式构造。图3示出了一个第三高尔夫球300,具有包含内芯层330、一个外芯层320以及外覆盖层310的三件式构造。图4示出了一个第四高尔夫球400,具有内芯层440、外芯层430、内覆盖层420以及外覆盖层410。典型地,各层实质上包围内层。

[0045] 因此本披露不仅适用于这些高尔夫球,而且还适用于具有5或更多层、或件式的高尔夫球。但是,在此为了方便,本披露内容将只涉及一个四件式,或四层球。

[0046] 图4示出了一个根据本发明的方法制造的高尔夫球400。高尔夫球400包括一个内芯层440、一个实质包围内芯层440的外芯层430、一个实质包围外芯层430的内覆盖层420、及一个实质包围内覆盖层420的外覆盖层410,其中外覆盖层410包含在此披露的该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体。

[0047] 在本发明的某些实施例中,外覆盖层410可具有一个从30至45的材料肖氏D硬度(在一个板上测得)以及一个由大约45至大约65,典型地从大约50至大约60的球表面肖氏D

硬度。典型地,该球表面肖氏D硬度是从大约55至大约60。该外覆盖层410可具有小于大约1,000psi,典型地小于大约800psi的挠曲模量。这些特性和特征对由在此披露的热塑性聚氨酯弹性体前体制成的任何种物品也是适用的。

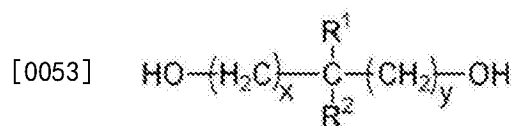
[0048] 该超指数的热塑性聚氨酯弹性体前体以及该超指数的交联热塑性聚氨酯弹性体前体都可包括多个硬段以及多个软段,如已知热塑性聚氨酯所包括的。热塑性聚氨酯总体上是由(1)一种长链多元醇,(2)一种较短链延伸剂,(3)二异氰酸酯构成。一旦反应,由该链延伸剂及二异氰酸酯构成的聚合物链通常它们本身通过弱(即,非共价)结合,例如透过范德华(Van der Waals)力、偶极-偶极相互作用或氢键结对成半结晶结构。这些部分通常被称为硬段,因为该半结晶结构比由该长链多元醇构成的非晶质部分硬。

[0049] 该超指数的交联热塑性聚氨酯前体可包括多个特别地位于该硬段中的交联点。这些交联点可以通过一个自由基起始剂催化时位于这些硬段中不饱和键的反应产物。这些不饱和键可通过使用不饱和二醇作为链延伸剂而引入这些硬段中。在特定实施例中,这些交联点可由存在这些硬段中的烯丙醚侧基形成。

[0050] 在特定实施例中,一种超指数的交联热塑性聚氨酯弹性体前体的组合物可以衍生自以下各项的反应:

[0051] (a)对在该反应产物中的其他反应物的羟基(或氢氧基)部分至少大约1摩尔百分比的一个化学计量过量的有机异氰酸酯部分与以下反应物的一种混合物:

[0052] (b)一种下式的不饱和二醇,具有两个伯羟基以及至少一个烯丙醚侧基



[0054] 其中 R^1 可为取代或未取代烷基,取代或未取代芳基,取代或未取代烷芳基,取代或未取代醚基,取代或未取代酯基,上述基团的任何组合,或H中的任一个,并且可以在任何基团的任何主链或侧链中任选地包括一个不饱和键; R^2 可为取代或未取代烷基,取代或未取代芳基,取代或未取代烷芳基,取代或未取代醚基,取代或未取代酯基,上述基团的任何组合中适当的任一个;并且 R^2 包括一个烯丙基;并且x与y独立地是具有从1至10中任何值的整数;

[0055] (c)一种链伸长剂,具有至少两个与异氰酸酯的反应位点并且具有小于大约450的分子量;

[0056] (d)一种长链多元醇,具有在大约500与大约4,000之间的分子量;以及

[0057] (e)一种足量的自由基引发剂,以便能够产生通过自由基引发作用在这些硬段中引入交联结构的自由基。

[0058] 为形成该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体,接着以湿气处理在此披露的前体以固化该前体并且形成一种超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体。因此,一个物品可依此方式完全固化。

[0059] 上述化学基团可具有它们已知的定义,如在化学技术领域通常已知的。具体地,一个未取代烷基包括只包含通过单键连结的碳及氢的任何化学基团。一个取代烷基可在一个侧链部分包括除了碳及氢以外的原子,例如一个卤素基、一个无机基、或其他已知官能基。在某些实施例中,一个取代或未取代烷基可在该烷基链中包括从1至大约100个碳原子。

在其他实施例中,一个取代或未取代烷基可在该烷基链中包括从1至10碳原子。一个烷基或其任何部分,或烷基取代基可以是一个直链或支链的。

[0060] 如在化学技术领域进一步已知的,一个芳基系定义为包括一个芳香苯环的任何基团。此外,除了至少一个烷碳以外,一个烷芳基包括至少一个芳香族苯环。一个醚基包括与两个碳原子结合的至少一个氧原子。一个酯基包括至少一个与一个第一氧原子的双键结合并且与一个第二氧原子单结合的碳原子。

[0061] 在某些实施例中,例如一个取代烷基或一个取代芳基的取代基可以被另一个相同基团取代。例如,一个烷基可以被另一个烷基取代以产生一个支链烷基。在其他实施例中,取代的基团可以被一个不同基团取代,例如一个烷基可以被一个醚基取代,或一个醚基可以被一个烷基取代。在化学技术领域的具有通常知识者也可如所希望的合成这些基团的适当组合。

[0062] 本披露的方法,以及由该方法制造的产品,包括有机异氰酸酯部分对在其他反应物中的羟基(或氢氧基)部分的摩尔比,且该摩尔比是至少大约1.01:1.00,典型地至少大约1.06:1.00,更典型地从大约1.06:1.00至大约1.18:1.00,或从大约1.10:1.00至大约1.15:1.00。本披露还可考虑了该摩尔比是从大约1.01:1.00至大约1.35:1.00,典型地从大约1.06:1.00至大约1.35:1.00,且更典型地从大约1.06:1.00至大约1.25:1.00,又甚至更典型地从大约1.12:1.00至大约1.18:1.00。

[0063] 熟练的技术人员了解该异氰酸酯部分对羟基部分的摩尔比被称为“NCO指数”或,只称为,指数。因此,1.06:1.00的摩尔比将以1.06的指数表示。术语‘指数’及‘摩尔比’在此互换地使用。

[0064] 额外的交联剂亦可结合入在此披露的热塑性聚氨酯弹性体前体中。这些试剂具有至少2个官能基。每个该不饱和官能基与在不同聚氨酯分子的不饱和二醇中的不饱和部分通过自由基或其他聚合作用反应以交联这些分子。

[0065] 将进一步详细说明各上述反应物,以理解一种特定反应物的任何特定实施例可与另一种反应物的任何其他特定实施例根据上述通式混合并且匹配。此外,任何反应物总体而言可与相同种类的其他反应物组合使用,使得可假定在此的任何清单均包括其混合物,除非另外指出。

[0066] 该有机异氰酸酯可包括已知的芳香族、脂肪族及环脂族的双或聚异氰酸酯。合适的异氰酸酯的例子包括:2,2'-,2,4'- (且特别是)4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),及其同分异构混合物;聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯(聚MDI, PMDI);2,4-与2,6-甲苯二异氰酸酯,及其同分异构混合物,例如2,4-与2,6-同分异构(TDI)的80:20混合物;饱和异佛酮二异氰酸酯;1,4-二异氰酸丁烷;1,5-二异氰酸戊烷;1,6-二异氰酸己烷;1,4-环己烷二异氰酸酯;PMDI的环脂类似物;等。

[0067] 合适的链延伸剂可包括常见的二醇,例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、二羟乙氧氢醌、1,4-环己烷二甲醇、1,4-二羟环己烷等。微量交联剂,例如甘油、三羟甲基丙烷、二乙醇胺及三乙醇胺可与这些二醇链延伸剂一起使用。

[0068] 熟知此技术的技术人员了解异氰酸酯与羟基部分的反应产物是氨基甲酸酯。但是,异氰酸酯亦可与胺反应,且反应产物形成一种脲。因此,除了常见的二醇链延伸剂以外,

也可使用二胺及氨基醇制造超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体。合适的二胺的例子包括脂肪族、环脂族或芳香族二胺。特别地,二胺链延伸剂可为亚乙基二胺、六亚甲基二胺、1,4-环亚己基二胺、联苯胺、甲苯二胺、二胺二苯甲烷、苯二胺或肼的同分异构物。也可使用芳香族胺,例如MOCA(4,4'-亚甲基-双-邻氯苯胺)、M-CDEA(4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基-苯胺))。可产生脲与氨基甲酸酯结构的合适的氨基醇包括乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-油烯基乙醇胺、N-环己基异丙醇胺等。也可使用各种链延伸剂的混合物形成该交联热塑性聚氨酯。

[0069] 该长链多元醇(“多元醇”)通常可为聚酯多元醇或聚醚多元醇。因此,该超指数的交联热塑性聚氨酯可为一般型聚氨酯:一种基于聚醚的聚氨酯弹性体前体或一种基于聚酯的聚氨酯弹性体前体,或其混合物。

[0070] 该长链多元醇可为一种多羟基化合物,该多羟基化合物具有在500与4,000之间的分子量。合适的长链多元醇总体上可包括线性聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚内酯(例如, ϵ -己内酯)、以及其混合物。除了具有羟末端基的多元醇以外,该多元醇可包括羧基、氨基或巯基末端基。

[0071] 聚酯多元醇通过二羧酸及二醇或其一种可酯化衍生物的反应产生。合适的二羧酸的例子包括琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、苯二甲酸、间苯二甲酸、以及对苯二甲酸。合适的二醇的例子包括乙二醇、二乙二醇、1,2-及1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、甘油及三羟甲基丙烷、三丙二醇、四乙二醇、四丙二醇、丁二醇、1,4-环己烷-二甲醇等。这些二羧酸及二醇都可单独或在混合物中使用以在实际应用中制造特定聚酯。

[0072] 聚醚多元醇通过一种环氧烷与一种多元醇的引发剂开环加成聚合制备。合适的聚醚多元醇的例子是聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、聚四氢呋喃(PTMEG)。嵌段共聚物,例如聚氧丙二醇以及聚氧乙二醇、聚-1,2-氧丁二醇以及聚氧乙二醇、聚1,4-丁二醇以及聚氧乙二醇的组合在本发明中也是优选的。

[0073] 聚碳酸酯多元醇通过二醇与光气、氯甲酸酯、二烷基碳酸酯或二烯丙基碳酸酯的缩合反应制造。在该交联热塑性聚氨酯弹性体的适当聚碳酸酯多元醇中的二醇的例子是乙二醇、二乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、以及1,5-戊二醇。

[0074] 额外的二或多官能交联剂亦可包括在该热塑性聚氨酯弹性体中。一类合适的化合物是二丙烯酸酯,特别是具有末端不饱和度的二丙烯酸酯。一种这样的化合物是市售产品1,6-己二醇二丙烯酸酯。其他类似二丙烯酸酯也是适合的。

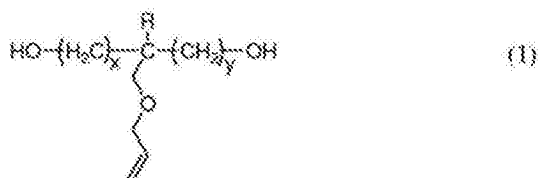
[0075] 该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体可包含一种足量的自由基引发剂以便能够在该不饱和部分通过自由基引发作用在这些硬段中引入交联结构。该自由基引发剂可通过热裂解或UV辐射产生自由基。当在制造过程中考虑该自由基引发剂的半衰期及其操作温度时,引发剂对不饱和二醇的重量比可从100:0.1至100:100。在特定实施例中,引发剂对不饱和二醇的重量比可为5:100。

[0076] 各种已知的自由基引发剂的任何自由基引发剂可作为自由基源使用以制造具有一种交联结构的超指数的交联聚氨酯弹性体。合适的自由基引发剂可包括过氧化物、硫及硫化物,并且过氧化物可特别适用于某些实施例中。这些过氧化物可为脂肪族过氧化物或芳香族过氧化物,或其混合物。在某些实施例中可使用芳香族过氧化物,例如过氧二乙

酰、二-叔丁基过氧化物、过氧化二异丙苯、过氧化二苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(丁基过氧基)-3-己炔,2,5-双-(丁基过氧基)-2,5-二甲基-己烷、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸酯、1,4-双-(叔丁基过氧异丙基)-苯,过氧苯甲酸叔丁酯、1,1-双-(叔丁基过氧)-3,3,5-三-甲基环己烷、以及二(2,4-二氯-苯甲酰)作为该自由基引发剂。本领域技术人员了解这些自由基引发剂在不同温度开始作用。例如,过氧化二异丙苯在一个比过氧化苯甲酰高的温度开始引发作用。利用在此提供的传授内容,熟知此技术的技术人员将能够选择一种合适的引发剂。

[0077] 交联点是通过用以交联的一种不饱和二醇,即,通常是任何具有至少一个不饱和键的二醇引入的。如一般已知地,一个不饱和键可为在两个碳原子之间的一个双键(如在一种烯中)或一个三键(如在一种炔中)。在特定实施例中,该不饱和二醇可具有两个伯醇基。存在两个伯醇基会产生有利的反应动力学,使得该交联热塑性聚氨酯可在一个容易控制的“单步骤”连续程序中形成。

[0078] 在特定实施例中,该不饱和二醇可具有两个伯醇基及至少一个烯丙醚侧基,以具有式:



[0079]

[0080] 其中R是具有或没有改性官能团的烷基,并且x与y是1至4的整数。在特定实施例中,x与y可都具有1、2、3或4的值。在其他实施例中,x与y可各具有在1与4之间的不同值。

[0081] 在一个特定实施例中,该不饱和二醇可为三羟甲丙烷单烯丙醚(“TMPME”)。TMPME也可称为“三羟甲基丙烷单烯丙基醚(trimethylol propane monoallyl ether)”、“三羟甲基丙烷单烯丙基醚(trimethylol propane monoallylether)”、或“三羟甲丙烷单烯丙基醚(trimethylolpropane monoallyl ether)”。TMPME具有682-11-1的CAS编号。TMPME也可被称为1,3-丙二醇、2-乙基-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]或称为2-烯丙氧甲基-2-乙基-1,3-丙二醇。TMPME可由柏斯托精细化学品有限公司(Perstorp Specialty Chemicals AB)购得。

[0082] 可作为式(1)的不饱和二醇的其他合适的化合物可包括:1,3-丙二醇、2-(2-丙烯-1-基)-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基];1,3-丙二醇、2-甲基-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基];1,3-丙二醇、2,2-双[(2-丙烯-1-基氧基)甲基];以及1,3-丙二醇、2-[(2,3-二溴过氧)甲基]-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]。对本领域普通技术人员来说,在该式(1)的范围内的其他化合物是已知的,且可在本发明中使用。

[0083] 超指数的交联热塑性聚氨酯弹性体前体对该不饱和二醇的重量比总体而言可从大约100:0.1至大约100:25。在特定实施例中,交联热塑性聚氨酯弹性体前体对不饱和二醇的重量比可为大约100:10。

[0084] 诸位发明人已发现至少大约6摩尔百分比的化学计量过量的异氰酸酯部分产生一种如其前体般地防止剪力破坏但仍为TPU弹性体的产物。因此,在此所述的超指数的、任选地交联的TPU弹性体特别适合热成型,例如在一个物品上形成一个覆盖物或在一个高尔夫球上形成一个外覆盖层。因此该外覆盖层将防止应力破坏,且该应力破坏在该高尔夫球表

面上典型地本身呈现为凹凸或“毛发状”波纹。因此,高尔夫球覆盖物及要求抗应力性的其他表面,例如家畜标签、鞋束缚件及家具,也适合以该材料制造。

[0085] 在此处一个实施例中的超指数的、任选地交联的TPU弹性体的指数是至少大约1.01,典型地是至少大约1.06,更典型地是在大约1.06与大约1.18之间,并且更典型地是在大约1.10与大约1.15之间。在另一个实施例中,该指数是在大约1.01与大约1.35之间,典型地是在大约1.60与大约1.35之间,更典型地是在大约1.06与大约1.25之间,并且甚至更典型地是在大约1.12与大约1.18之间。大幅过量的异氰酸酯,例如,大于大约1.35的指数,典型地会浪费反应物且留下未反应的异氰酸酯,并且该未反应的异氰酸酯即使在第二固化步骤之后,还是会形成腐蚀材料的不需要反应的来源。

[0086] 普通技术人员了解由于多种原因,避免大量过量的异氰酸酯,例如过量大于大约百分之5。除了未反应的异氰酸酯会形成腐蚀材料的事实外,与异氰酸酯化合物接触本身也不利地影响某些人。此外,异氰酸酯化合物成本高且致密,因此增加产品的重量并且升高成本,而对过程不利。

[0087] 任选地,该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体可包括其他组分,例如填料及/或添加剂的。这些其他组分因此出现在由该前体制成的热塑性聚氨酯弹性体中。填料以及添加剂可基于例如强化物理特性、抗UV光、以及其他特性的各种所希望的特性中任一种使用。例如,为改善抗UV性,该超指数的交联热塑性聚氨酯弹性体可包括至少一种光稳定剂。光稳定剂可包括受阻胺、UV稳定剂、或其混合物。

[0088] 无机或有机填料也可添加至该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体中。合适的无机填料可包括硅酸盐矿物、金属氧化物、金属盐、黏土、金属硅酸盐、玻璃纤维、天然纤维矿物、合成纤维矿物或其混合物。合适的有机填料可包括碳黑、富勒烯和/或碳纳米管、三聚氰胺松香、纤维素纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维、基于芳香族和/脂肪族二羧酸酯的聚酯纤维、碳纤维或其混合物。这些无机以及有机填料可单独或作为其一种混合物使用。该填料的总量可占该聚氨酯组分的从大约0.5至大约30重量百分比。

[0089] 阻燃剂也可用以改善该超指数交联热塑性聚氨酯弹性体的阻燃性。合适的阻燃剂可包括有机磷酸盐、金属磷酸盐、金属聚磷酸盐、金属氧化物(例如氧化铝水合物、氧化锑、氧化砷)、金属盐(例如硫化钙、可膨胀石墨)、以及氰尿酸衍生物(例如氰尿酸三聚氰胺)。这些阻燃剂可单独或作为其一种混合物使用,且该阻燃剂的总量可占该聚氨酯组分的从大约10至大约35重量百分比。

[0090] 为改善韧性以及压缩回弹,该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体可包括至少一种分散剂,例如一种包含不饱和键的单体或低聚物。合适的单体的例子包括苯乙烯、丙烯酸酯;适当的低聚物包括二以及三丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯、酯丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯、以及氨基甲酸酯或脲丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯。当使用一种含二丙烯酸酯化合物作为分散剂时,它也可进入该交联反应。

[0091] 用以形成一种物品的可视部分的超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体可包括至少一种白色颜料以有助于更好的可视性。该白色颜料可选自于由二氧化钛、氧化锌或其混合物组成的组。其他颜色的颜料也可同样地使用,特别在用以彩色编码这些物品的其他物品,例如运动球或家畜标签中,以增加可视性,或增加印刷于其上的文本的易读性。利用在此提供的指导,普通技术人员可识别适当的添加剂。

[0092] 在本披露的实施例中,该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体通常可通过一个单螺杆、双螺杆、或一种批次方式形成以混合并且反应上述所有成分。该反应过程的产物可呈颗粒状或研磨碎片。

[0093] 图5展示了超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体的制造。与要求形成一种通常是该异氰酸酯与该长链二醇的反应产物的预聚合物,且接着使该预聚合物与通常是链延伸剂的其余反应物反应的过程比较,这种一次进料过程较不复杂。此外,如图5所示,在一个单一过程步骤中,所有反应物(502、503)可以在一螺旋挤出机(501)中结合。如果该前体或该热塑性聚氨酯弹性体欲交联,则可在该制造及固化过程中的任何步骤引入自由基引发剂。在混合适当时间后,由该挤出机挤出具有未反应的异氰酸酯部分的超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体(504)。

[0094] 如果使用一个单螺旋或双螺旋过程,则在该螺旋挤出机中的熔融反应混合物的停留时间通常可以在从大约0.3至大约10分钟的范围内,并且在某些实施例中可以是大约0.4至大约4分钟。该螺杆壳体的温度可在大约70℃至280℃的范围内。利用在此提供的指导,普通技术人员可制定适当的反应条件。

[0095] 该反应程序的产物是一种具有未反应的异氰酸酯部分的超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体。在本披露的实施例中,如果在该挤出机中包含交联剂以及自由基引发剂,则该热塑性聚氨酯弹性体前体将交联。在本披露的其他实施例中,在最终反应之前,即,当该前体成形以形成该物品时,该交联剂以及自由基引发剂将加入该热塑性聚氨酯弹性体前体作为该热塑性聚氨酯弹性体形成的一部分。

[0096] 该前体组合物易受湿气影响,该湿气将通过与该异氰酸酯部分反应而开始一个连锁反应。虽然诸位发明人不希望受理论束缚,但是据信湿气与这些游离异氰酸酯部分反应以产生氨基甲酸,该氨基甲酸是较不稳定的并且因此分解形成一种胺以及二氧化碳。该胺接着与异氰酸酯部分反应以产生脲部分,因此形成一种聚氨酯/聚脲混合物组合物的薄外壳。取决于反应浓度,氨基甲酸酯及脲的比例将改变。该薄外壳可减少额外的异氰酸酯的反应,但该外壳不完全防止反应。

[0097] 在本披露的实施例中,来自挤出机501的挤出物504通常与水浴511联合而被冷却且颗粒化,或磨碎。在这个冷却步骤中使用的水通常与某些过量异氰酸酯反应。诸位发明人已发现干燥该超指数材料并且使它防水直到它被用来制造热塑性聚氨酯弹性体为止停止了消耗异氰酸酯部分并且在例如具有该组合物作为外覆盖层的鞋底或高尔夫球的所希望的产品形成后,留下过量异氰酸酯用于二次固化。

[0098] 在本披露的实施例中,通过在水冷却后干燥该前体来限制该前体组合物暴露于水。因此,在本披露的实施例中,在水冷却后,在前体中的湿气水平减少至小于大约800ppm水。

[0099] 因此,在此所披露的方法的某些实施例中,紧接水冷却后,在此前体的水分浓度减少至小于大约3,000ppm,典型地小于大约2,000ppm,更典型地小于大约1,000ppm,并且甚至更典型地小于大约800ppm水。该湿气减少可以任何适当方式进行。在本披露的某些实施例中,该湿气通过加热移除。

[0100] 在本披露的某些实施例中,该前体材料可在一个烘箱中干燥并且固化。在本披露的某些实施例中,该烘箱干燥是在该第一湿气减少后进行。在本披露的某些实施例中,该烘

箱干燥是唯一的干燥步骤。通过以氮或任何惰性气体排空该烘箱,该水分含量减少至小于大约800ppm,并且更典型地从大约300ppm至大约500ppm。在本披露的某些实施例中,在该烘箱中的温度是在大约70℃与大约90℃之间,并且典型地是大约80℃。在本披露的某些实施例中,该加热时间是在大约3小时与12小时之间,并且典型地是大约6小时。

[0101] 诸位发明人已发现将具有小于大约800ppm湿气的材料封装在例如铝内衬袋/封装件的防水容器中可确保该水分含量保持在大约800ppm以下,典型地在大约500ppm以下,并且更典型地在大约300ppm以下。特别地,维持低水浓度可确保有足够过量异氰酸酯可供该产品的第二固化使用。

[0102] 如果使用一种批次方法来形成该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体,则所有组件熔融并且以高搅拌的搅拌器在大约70℃至120℃的温度混合在一起大约1至大约3分钟。接着,该混合物以保持尽可能低含量水分的方式固化并且颗粒化,或磨碎,并且储存在维持水分含量在大约800ppm以下的容器中。在本披露的某些实施例中,封装的前体的水分含量小于大约800ppm。在本披露的其他实施例中,封装的前体的水分含量是在大约300ppm与大约500ppm之间。

[0103] 本披露的超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体前体可用以通过注塑模制或压缩模制制造例如鞋底、行李标签或高尔夫球的物品。其他物品可以相同方式制造。注塑模制可在特定实施例中使用以达到更高的生产率。通常,该自由基引发剂可在制造时在数个阶段中的任何阶段添加至该聚合物混合物中。例如,该自由基引发剂可在挤出该聚合物前体,或在压缩模制时添加。类似地,该自由基引发剂可活化以在制造的数个阶段中的任何阶段形成交联点。例如,该自由基引发剂可通过在一个挤出过程期间加热来活化。

[0104] 典型地,在本披露的实施例中,热塑性聚氨酯弹性体前体与水浴5:1联合而被磨碎、或颗粒化以形成颗粒或料粒。通常,这些颗粒保持颗粒形状,即,大致圆柱形。诸位发明人已发现包含具有大于大约1.15的NCO指数的热塑性聚氨酯弹性体前体的颗粒在冷却时不会保持该圆柱形。相反地,因为该热塑性聚氨酯弹性体前体不与具有小于大约1.15的NCO指数的热塑性聚氨酯弹性体前体一样硬,所以具有大于大约1.15的NCO指数的颗粒可形成枕头或其他较扁平、较轮廓分明的形状。因此,如果被认为是必要的,则要求额外的预防措施或加工步骤以形成硬颗粒。例如,如果得到的前体颗粒是软的,则它们会形成不同形状或会互相粘着。因此,例如,通过打击该袋或容器一个表面或以一个分离器戳刺这些小块,机械地分离粘着的前体颗粒会是必要的。或者,形成一种较硬热塑性聚氨酯弹性体前体是适当的。利用在此提供的指导,普通技术人员将可适当地加工更软的颗粒。

[0105] 使本披露的热塑性聚氨酯弹性体前体组合物进行一个双固化过程。该组合物在它 与这些二醇链延伸剂反应时化学地固化。接着,根据下述步骤湿气固化得到的组合物。

[0106] 上述化学固化机构提供一种超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体,接着通过使该组合物与湿气接触而完全固化该超指数的、任选地交联的热塑性聚氨酯弹性体。得到的完全固化组合物具有改良的耐擦性能。在该湿气固化步骤中可用不同方法将该湿气施加至该组合物上。例如,只通过该化学固化步骤形成的部分固化组合物可暴露于周围环境湿气足够时间以便完全固化该材料。作为替代方案,可一将一种湿气的喷雾施加至该组合物使得它完全固化。在另一个实施例中,将一种组合物浸泡在热水中一至两小时。在又一个实施例中,将该组合物放在具有较高湿度(特别是,相对湿度为至少50%)的湿气室中。在

本披露的一些实施例中,该湿气室具有70℃的温度,90%的相对湿度(RH),并且将该组合物放在该室中一至两小时以便在较短的时间内达到该组合物的良好固化。

[0107] 实例

[0108] 如下制造五种热塑性聚氨酯弹性体前体:

[0109]

表 1-热塑性聚氨酯弹性体前体					
	F	G	H	I	J
PTME (pbw)	100	100	100	100	100
BG (pbw)	15	15	15	15	15
TMPME (相对总组分的重量%)	10%	10%	0	10%	10%

[0110]

DCP (相对总组分的重量%)	0.5%	0.5%	0	0	0
MDI (pbw)	92.1	102.6	55.0	92.1	102.6
有机异氰酸酯对氢氧基(羟基)的摩尔比	1.06 : 1.00	1.18 : 1.00	1.01 : 1.00	1.06 : 1.00	1.18 : 1.00

[0111] “PTMEG”是具有2,000的数均分子量的聚四亚甲基醚二醇,且可由英威达公司(Invista)以商品名**Terathane®** 2000购得。“BG”是可由巴斯夫公司(BASF)及其他供应商购得的1,4-丁二醇。“TMPME”是可由柏斯托精细化学品有限公司购得的三羟甲基丙烷单烯丙醚。“DCP”是可由LaPorte Chemicals公司购得的二异丙苯基过氧化物。“MDI”是可由亨斯迈公司(Huntsman)以商品名**Suprasec®** 1100购得的二苯基甲烷二异酸酯。

[0112] 热塑性聚氨酯弹性体前体材料F、G、H、I与J是通过以所示比例混合的PTMEG、BG、TMPME、DCP以及MDI而形成。具体地,这些材料是通过在大约70℃的温度开始以一个高搅拌的搅拌器将这些组分混合1分钟,接着在大约100℃的温度进行一个10小时后固化过程制备的。将该后固化聚氨酯弹性体研磨成小碎片。该制造过程保持了低湿气水平,包括在冷却及颗粒化,或磨碎以形成颗粒后小于大约800ppm,并且在二次干燥后小于大约300ppm。

[0113] 使用表1的热塑性聚氨酯弹性体前体材料,结合以下表2、3与4所述的物料,制造五种高尔夫球,如表5所示。

[0114] 对每个高尔夫球而言,该内芯层是由一种选自表2的材料制造,该外芯层是由一种选自表3的材料制造,该内覆盖层是由一种选自表4的材料制造,并且该覆盖层由一种选自表1的材料制造。列在表2、3与4列中的物料的量是以重量份(pwb)或重量百分比示出的。

[0115]

表 2—内芯材料		
树脂:	A	B
HPF 2000*	78	0
HPF AD 1035*	22	100

[0116] *HPF2000及HPF AD1035是杜邦公司(E.I.DuPont de Nemours and Company)的离子聚合物树脂的商品名

[0117]

表 3—外芯材料		
橡胶化合物:	C	D
TAIPOL™ BR0150*	100	100
二丙烯酸锌	29	29
氧化锌	9	9
硫酸钡	11	9
过氧化物	1	1

[0118] *TAIPOL™BR0150是由台湾合成橡胶公司(Taiwan Synthetic Rubber Corp)制造的一种橡胶的商品名。

[0119]

表 4—内覆盖层材料	
树脂:	E
Neothane 6303D*	100

[0120] *Neothane6303D是由东成高化学株式会社(Dongsung Highchem Co.LTD)制造的热塑性聚氨酯的商品名。

[0121] 大致上,这些高尔夫球是使用在高尔夫球制造技术领域中的已知的常规的压缩模制以及注塑模制法制造的。在制成所有高尔夫球后,将所有高尔夫球保存在具有30℃的温度及50百分比的相对湿度的环境中4小时。

表 5-高尔夫球测试数据

球号	1	2	3	4	5
<u>内芯层</u>					
材料	A	B	A	B	A
直径 (mm)	24	21	24	21	24
肖氏 D 硬度	53	46	53	46	53
压缩变形量 (mm)	3.2	4.2	3.2	4.2	3.2
COR	0.83	0.81	0.83	0.81	0.83
<u>外芯层</u>					
材料	C	D	C	D	C
厚度 (mm)	7.25	8.75	7.25	8.75	7.25
肖氏 D 硬度	59	58	59	58	59
<u>内覆盖层</u>					
材料	E	E	E	E	E
厚度 (mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
肖氏 D 硬度	69	68	69	68	69
挠曲模量 (Psi)	77,000	77,000	77,000	77,000	77,000
<u>外覆盖层</u>					
树脂	F	G	H	I	J
厚度 (mm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
肖氏 D 硬度	53	52	53	52	53

[0122]

[0123]

挠曲模量 (psi)	550	530	480	490	490
球					
COR	0.785	0.775	0.785	0.775	0.785
耐擦性					
等级	2.5	1.5	4	3.5	3

[0124] 耐擦性测试是以下列方式进行:将一个Nike Victory Red锻造标准沙坑挖起杆(倾角:54°;弹跳:12°;球杆:True Temper Dynamic Gold球杆;挠性:S)固定在一个由Miyamae公司制造的摆动机器手臂上并且接着以大约32m/s的杆头速度挥动。该杆面定向成用于一个平行式打击(square hit)。将该向前/向后球座位置调整成使得该球座在向下挥杆时球杆垂直的点的后方四英寸。将该球座的高度及该球杆相对于该球座的趾部-跟部位置调整为使得撞击记号的中心在该底部上方3/4英寸且在趾部至跟部在整个面上居中。测试各球的三个样本。打击各球三次。

[0125] 还可使用其他方法来确定该耐擦性,例如Brad Tutmark在2010年1月21日提交的标题为“高尔夫球磨损指标(Golf Ball Wear Indicator)”的美国专利申请号为12/691,282的共同受让的共同申请中所述的方法。

[0126] 在上述耐擦性测试后,以目视观察各高尔夫球覆盖物且根据以下等级分级:当可看到很小或无破损,只有沟槽记号或凹部时,高尔夫球覆盖物被分级为“1”;当在该覆盖物中的小切口及/或皱折明显时,高尔夫球覆盖物被分级为“2”;当适量覆盖材料由球表面上升起,但该覆盖材料仍附接在该球上时,高尔夫球覆盖物被分级为“3”;以及最后,当覆盖材料被移除或几乎不附接在该高尔夫球上时,高尔夫球覆盖物被分级为“4”。

[0127] 通过使用一个肖氏D硬度测试器在欲测量的层的球形表面上测量该芯及覆盖层的肖氏D硬度值。

[0128] 如表5所示,由包括具有在这些硬段中的交联点的一种交联热塑性聚氨酯弹性体的组合物的高尔夫球例1与2提供了优异的耐擦性,其中这些交联点是在通过一种自由基引发剂以及该有机异氰酸酯对该长链多元醇的一个适当比例催化时位于这些硬段中的不饱和键的反应产物。其他三球,虽然不是同样耐擦,但是清楚地显示增加NCO指数可增加耐擦性。虽然球3-5没有球1与2的耐擦性,但是该热塑性聚氨酯弹性体具有制造要求,例如良好肖氏D硬度及挠曲模量的其他物品所需的特性以及特征。

[0129] 相同热塑性聚氨酯弹性体前体是与相同外芯材料而内覆盖材料是与其他内芯材料一起使用,高尔夫球是根据该例示方法制造,且内芯材料选自表6,外芯材料选自表3,内覆盖材料选自表4,且外覆盖材料选自表1。

[0130]

表 6-内芯材料	
树脂:	M
HPF 2000*	45
HPF AD 1035*	35
母料**	20

[0131] *HPF2000及HPF AD1035是杜邦公司的离子聚合物树脂的商品名。

[0132] **母料包含40重量份的Surlyn® 8940和60重量份的硫酸钡。

[0133]

表 7-高尔夫球测试数据					
高尔夫球号	6	7	8	9	10
<u>内芯层</u>					
材料	M	M	M	M	M
直径 (mm)	24	21	24	21	24
肖氏 D 硬度	53	53	53	53	53
压缩变形量 (mm)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
COR	0.799	0.799	0.799	0.799	0.799

[0134]

外芯层					
材料	C	C	C	C	C
厚度 (mm)	7.25	8.75	7.25	8.75	7.25
肖氏 D 硬度	59	59	59	59	59
内覆盖层					
材料	E	E	E	E	E
厚度 (mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
肖氏 D 硬度	69	68	69	68	69
挠曲模量 (Psi)	77,000	77,000	77,000	77,000	77,000
外覆盖层					
树脂	F	G	H	I	J
厚度 (mm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
肖氏 D 硬度	54	54	53	53	53
挠曲模量 (psi)	520	540	480	490	490
100%模量 (kg/cm ²)	120	125	105	110	110
球					
COR	0.785	0.785	0.784	0.785	0.785
耐擦性					
等级	2.0	1.5	4	3.5	3

[0135] 如表7所示,由包括具有位于这些硬段中的交联点的一种超指数的交联热塑性聚氨酯弹性体的组合物的高尔夫球提供了优异的耐擦性,其中这些交联是通过一种自由基引发剂以及该有机异氰酸酯对该长链多元醇的适当比例催化时位于这些硬段中的不饱和键的反应产物。高尔夫球1与2具有与高尔夫球6与7相同的耐擦性。类似地,高尔夫球3-5与8-

10例示了材料的耐擦性随着NCO指数增加而增加。

[0136] 虽然已说明了本发明的不同实施例,但是该说明旨在是示例性的,而不是限制性的,并且在本发明的范围内是有可能的更多实施例及实现方式对于本领域中的普通技术人员将是显然的。因此,除了所附的权利要求及其等效物以外,本发明不受限制。另外,可在所附的权利要求的范围内进行各种修改和变化。例如,不同高尔夫球前体的组合物,或许具有不同异氰酸酯或多元醇的前体组合物,也是落入在该权利要求书的范围内。

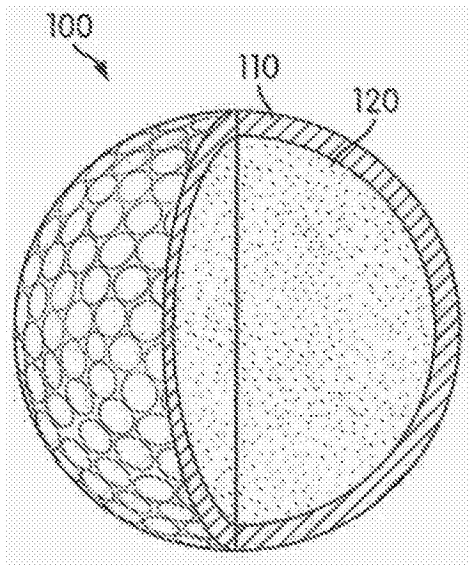


图1

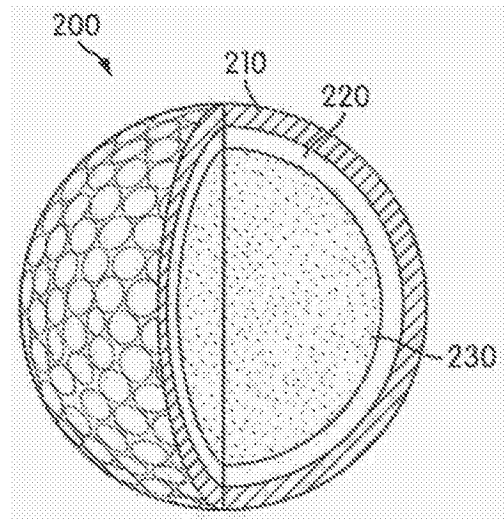


图2

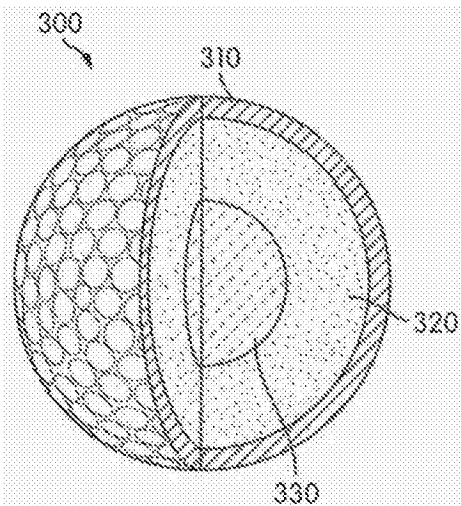


图3

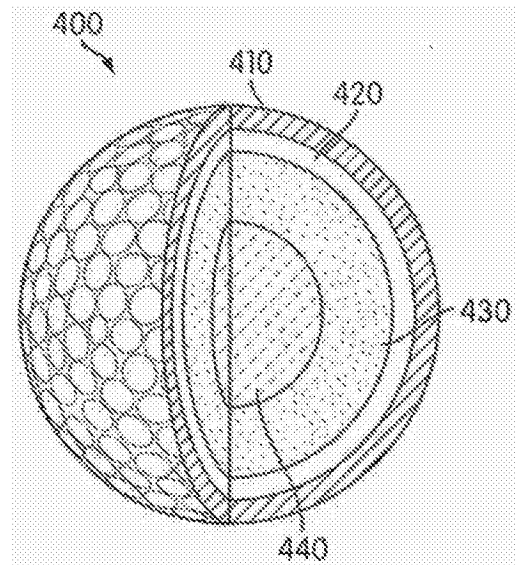


图4

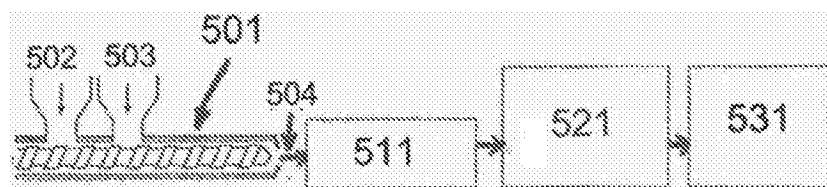


图5