(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108603013 A
(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201680052024.9

(22)申请日 2016.09.08

(30)优先权数据
102015000049765 2015.09.09 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.03.08

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2016/055353 2016.09.08

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/042707 EN 2017.03.16

(71)申请人 索福特责任有限公司
地址 意大利弗利

(72)发明人 丹尼斯·格雷基 斯特凡诺·佐卡

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 张英 沈敬亭

(51)Int.Cl.
C08L 67/02(2006.01)
C08K 5/10(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)
C08J 9/04(2006.01)
A43B 13/04(2006.01)

权利要求书4页 说明书12页

(54)发明名称

基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物、使用这种聚合物组合物制备的制品及这种聚合物组合物的生产方法

(57)摘要

本发明涉及基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物，包含：-按重量计90%至70%的含有酯和醚键的热塑性共聚酯弹性体；-按重量计5%至25%的具有约200至1,000，并且优选地300至380的分子量的一种或多种饱和酯；-按重量计2至10%的膨胀添加剂。本发明还涵盖通过注射模制预定量的根据本发明的聚合物组合物获得的制品，以及这种聚合物组合物的生产方法。

CN 108603013 A

1.基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物,包含:

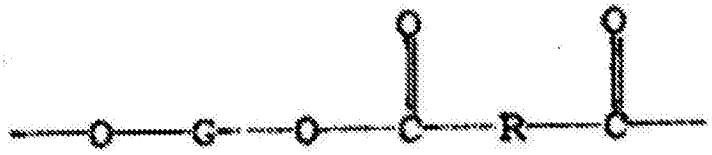
-按重量计90%至70%的含有酯键和醚键的热塑性共聚酯弹性体;

-按重量计5%至25%的具有约200至1,000,并且优选地300至380的分子量的一种或多种饱和酯;

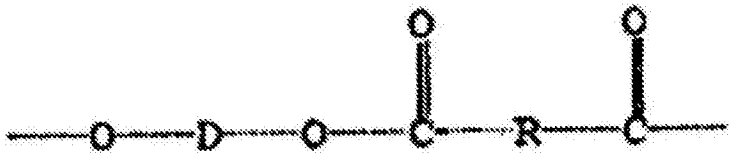
-按重量计2至10%的膨胀添加剂。

2.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中,所述一种或多种饱和酯以按重量计5%至20%存在于所述组合物中。

3.根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中,所述热塑性共聚酯弹性体具有由多个无规重复的长链酯单元和短链酯单元限定的、由酯键通过头至尾链接结合在一起的交替结构,其中所述长链酯单元由下式表示:



并且其中所述短链酯单元由下式表示:



其中

-G为在由具有约250至6000的分子量的多元醇去除末端羟基基团之后残留的二价基团;

-R为在由具有小于约300的分子量的二羧酸去除羧基基团之后残留的二价基团;

-D为在由具有小于约250的分子量的二醇去除羟基基团之后残留的二价基团,

优选地上述交替结构包含按重量计5%至15%的短链酯单元和按重量计70%至80%的长链酯单元。

4.根据权利要求3所述的聚合物组合物,其中,通过以下获得所述交替结构的热塑性共聚酯弹性体:

-一种或多种二羧酸、一种或多种二羧酸的酯和/或一种或多种二聚体或三聚体羧酸与二醇以及二醇聚二醇的酯化/酯交换,所述二羧酸的酯和所述二聚体或三聚体羧酸具有大于300的分子量并且相应的羧酸具有小于300的分子量;以及

-酯化/酯交换产物的随后缩聚。

5.根据权利要求4所述的聚合物组合物,其中,所述长链酯单元是选自由以下组成的组的一种或多种二醇聚二醇的所述酯化/酯交换的反应产物:聚丁二醇,聚丙二醇以及衍生自氧化乙烯的它们的共聚物;聚乙二醇;聚丁二烯二醇;聚碳酸酯二醇;二醇聚己内酯;来自二聚体酸的二醇。

6.根据权利要求5所述的组合物,其中,所述二醇聚二醇选自由聚(四亚甲基醚)二醇(PTMEG)、聚乙二醇(PEG)或二者的混合物组成的组。

7.根据权利要求3至6中一项或多项所述的聚合物组合物,其中,所述短链酯单元是具有不大于250的分子量的一种或多种二醇的酯化/酯交换的反应产物。

8.根据权利要求7所述的聚合物组合物，其中，所述一种或多种二醇选自脂肪族二醇，并且优选地选自由单乙二醇、二乙二醇、己二醇、丙二醇和1,4-丁二醇组成的组，优选地所述短链酯单元是1,4-丁二醇的酯化/酯交换的反应产物。

9.根据权利要求4至8中一项或多项所述的聚合物组合物，其中，所述一种或多种二羧酸选自具有低于约300的分子量的脂肪族、脂环族或芳香族二羧酸，并且优选地选自由以下组成的组：己二酸；己二酸、丁二酸和癸二酸的混合物；对苯二甲酸；间苯二甲酸；壬二酸；环己烷二甲酸；萘二甲酸，并且更加优选地选自由对苯二甲酸、间苯二甲酸或二者的混合物组成的组。

10.根据权利要求4至9中一项或多项所述的聚合物组合物，其中，所述一种或多种二羧酸的酯选自以下酸的二甲酯：己二酸；己二酸、丁二酸和癸二酸的混合物；对苯二甲酸；间苯二甲酸；壬二酸；环己烷二甲酸；萘二甲酸，并且优选对苯二甲酸、间苯二甲酸或二者的混合物。

11.根据前述权利要求中一项或多项所述的聚合物组合物，其中，所述一种或多种饱和酯选自由以下组成的组：己二酸二乙基己基酯、二苯甲酸二丙二醇酯、二苯甲酸二乙二醇酯和柠檬酸三乙酯，优选地，所述一种或多种饱和酯选自由以下组成的组：己二酸二乙基己基酯、二苯甲酸二丙二醇酯、二苯甲酸二乙二醇酯、柠檬酸三乙酯、乙酰基柠檬酸三丁酯和乙酰基柠檬酸三乙酯。

12.根据前述权利要求中一项或多项所述的组合物，其中，将具有约200至1,000的分子量的所述一种或多种饱和酯在缩聚反应结束时添加至熔融的所述热塑性共聚酯弹性体或添加至固体颗粒状的所述热塑性共聚酯弹性体。

13.根据前述权利要求中一项或多项所述的聚合物组合物，其中，所述膨胀添加剂由物理膨胀剂和化学膨胀剂的混合物构成，优选地具有1:1至1:10以及更优选地1:1至1:4的物理膨胀剂与化学膨胀剂之间的重量比。

14.根据前述权利要求中一项或多项所述的聚合物组合物，其中，所述膨胀添加剂由以下构成：

-按重量计1.5％至5.0％的物理膨胀剂，优选地具有溶胀剂的微球；和

-按重量计0.5％至5.0％的化学型膨胀剂，优选地由碳酸氢钠和柠檬酸组成的产生气体型试剂。

15.根据权利要求1至13中一项或多项所述的组合物，其中，所述膨胀添加剂以3％至6％存在于所述组合物中。

16.根据权利要求15所述的聚合物组合物，其中，所述膨胀添加剂由以下构成：

-按重量计2.5％至4.5％的物理膨胀剂，优选地具有溶胀剂的微球；和

-按重量计0.5％至1.5％的化学型膨胀剂，优选地由碳酸氢钠和柠檬酸组成的产生气体型试剂。

17.根据前述权利要求中一项或多项所述的组合物，其中，将所述膨胀添加剂在缩聚反应结束时在混合下添加熔融的所述热塑性共聚酯弹性体或在挤出机中添加熔融的所述热塑性共聚酯弹性体，共聚酯处于不超过130至135℃的温度下以防止膨胀剂的分解。

18.根据前述权利要求中一项或多项所述的聚合物组合物，其中，所述热塑性共聚酯弹性体包含按重量计5％至20％的由二价基团限定的聚合物链段，所述二价基团是在由具有

400至4,000,且优选地1,000至3,000,并且更优选地等于2,000的分子量的聚乙二醇(PEG)中去除末端羟基基团之后残留的。

19.根据前述权利要求中一项或多项所述的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物组合物为通过挤出并切割或造粒所述聚合物组合物得到的颗粒、粒料或薄片的形式。

20.通过注射模制预定量的根据前述权利要求中一项或多项所述的聚合物组合物获得的制品,所述制品具有在注射熔融的所述聚合物组合物期间通过活化所述物理膨胀剂和化学膨胀剂引起的膨胀结构。

21.根据权利要求20所述的制品,其特征在于,所述制品具有0.3g/cm^{3}至0.8g/cm^{3}的密度。

22.根据权利要求20或21所述的制品,其特征在于,所述制品具有50至70肖氏A的硬度。

23.根据权利要求20至22中一项或多项所述的制品,通过注射模制预定量的所述聚合物组合物获得,其中所述聚合物组合物的所述热塑性共聚酯弹性体包含按重量计5%至20%的由二价基团限定的聚合物链段,所述二价基团是在由具有400至4000、且优选1,000至3,000、并且更加优选等于2,000的分子量的聚乙二醇(PEG)中去除末端羟基基团之后残留的,所述制品具有10^{10}Ω数量级的表面电阻率以及120MΩ数量级的体积电阻率。

24.根据权利要求20至23中一项或多项所述的制品,其特征在于,所述制品是用于鞋类的鞋底。

25.通过注射模制预定量的聚合物组合物获得的制品,所述聚合物组合物由以下构成:

-按重量计95%至75%的含有酯键和醚键的热塑性共聚酯弹性体;和

-按重量计5%至25%的具有约200至1,000,并且优选地300至380的分子量的一种或多种聚酯和/或饱和酯,

其特征在于所述制品是用于鞋类的鞋底。

26.根据权利要求25所述的制品,其特征在于,所述制品具有1.03g/cm^{3}至1.09g/cm^{3}的密度。

27.根据权利要求25或26所述的制品,其特征在于,所述制品具有65至75肖氏A的硬度。

28.根据权利要求25至27中一项或多项所述的制品,通过注射模制预定量的所述聚合物组合物获得,其中所述聚合物组合物的所述热塑性共聚酯弹性体包含按重量计5%至20%的由二价基团限定的聚合物链段,所述二价基团是在由具有400至4000、且优选地1,000至3,000、并且更加优选地等于2,000的分子量的聚乙二醇(PEG)中去除末端羟基基团之后残留的,所述制品具有10^{10}Ω数量级的表面电阻率以及120MΩ数量级的体积电阻率。

29.根据权利要求1至19中一项或多项所述的基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物的生产方法,包括以下操作步骤:

a)在第一反应器中引入一种或多种二羧酸、一种或多种二羧酸的酯和/或一种或多种二聚体或三聚体羧酸,所述二羧酸的酯和所述二聚体或三聚体羧酸具有大于300的分子量并且相应的羧酸具有小于300的分子量;

b)在所述第一反应器中引入二醇和二醇聚二醇,以将它们与步骤a)中指出的试剂混合;

c)在所述第一反应器中在步骤a)和b)中的反应物之间引起酯化/酯交换反应;

d)将酯化/酯交换的反应产物转移至第二反应器并引起所述反应产物的缩聚反应以获

得热塑性共聚酯弹性体；

e)以使得所述饱和酯构成总的所述聚合物组合物的按重量计5％至25％的量向所述热塑性共聚酯弹性体中添加具有约200至1,000、并且优选300至380的分子量的一种或多种饱和酯；以及

f)将所述聚合物组合物造粒以使其成为固体颗粒或粒料形式，

其特征在于所述方法包括向所述热塑性共聚酯弹性体中添加物理膨胀剂和化学膨胀剂的混合物的步骤g)，所述添加步骤g)在缩聚结束时或在造粒步骤f)中对熔融的聚合物进行，在两种情况下，使所述聚合物预先达到不超过130℃的温度。

30.根据权利要求29所述的生产方法，其中，添加一种或多种饱和酯的步骤e)在缩聚结束时或在造粒步骤f)中对熔融的聚合物进行。

31.根据权利要求29或30所述的生产方法，其中，反应物的混合物由以下构成：

-按重量计20％至40％的一种或多种二羧酸、一种或多种二羧酸的酯和/或一种或多种二聚体或三聚体羧酸；以及

-60至80％的二醇和二醇聚二醇的混合物。

基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物、使用这种聚合物组合物制备的制品及这种聚合物组合物的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物，使用这种聚合物组合物制备的制品，及其这种聚合物组合物的生产方法。

[0002] 本发明的聚合物组合物特别适用于注射模制机动车领域的制品，技术运动配件，时尚商品和衣料，并且更特别地鞋类领域，用于生产鞋底。

背景技术

[0003] 通常芳香族热塑性共聚酯弹性体用于技术制品的注射模制，挤出和吹塑。

[0004] 通过以下各项的醚化/酯交换反应和随后的缩聚制备共聚酯：

[0005] -芳族二羧酸和/或它们的甲基酯；

[0006] -包含60至120的低分子量的直链二元醇；

[0007] -分子量为400至3000的聚酯和/或聚醚多元醇。

[0008] 在上述生产过程中直接可实现的最小硬度为25肖氏D(90肖氏A)。在一些类型的应用中，并且特别是用于鞋类的鞋底的生产中，该最小硬度值可能是过高的，从而妨碍聚合物的使用。

[0009] 已知可以通过将热塑性聚合物引入聚合物组合物中，如硅酮橡胶或丙烯酸酯三元聚合物来降低热塑性共聚酯弹性体的硬度。这具有增加共聚酯粘度的缺点，从而使注射模制更困难，尤其在鞋类的鞋底的生产的情况下。

[0010] 在许多领域中，所有这些使得需要使用其它聚合物。

[0011] 迄今为止，这使得使用热塑性共聚酯弹性体来生产用于鞋类的鞋底成为可能。

[0012] 因此需要基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物，其特征在于，在聚合物生产过程结束时已经可得到更低的硬度值，而无需引入热塑性聚合物。

[0013] 如已知的，在一些应用领域，并且尤其是鞋类的鞋底领域，特别是为了安全性，抗静电性能的那些，需要使用聚合物。通常，该性能是通过将适当的添加剂与聚合物，例如酰胺混合所提供的。这种解决方案受到以下事实的限制，即这些添加剂的作用不是永久性的，或者在任何情况下，持续时间小于聚合物。

[0014] 因此还存在对于包含具有永久的抗静电性能的热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物的需要。

发明内容

[0015] 因此，本发明的目的是通过提供基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物完全地或部分地消除上述现有技术的缺点而不引入热塑性聚合物，该聚合物组合物在聚合物生产过程结束时已经具有显著低于已知类型的热塑性共聚酯弹性体的那些的硬度值。

[0016] 本发明的另一个目的是使得可获得基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物，其允许生产具有永久的抗静电特性的制品。

[0017] 本发明的另一个目的是使得可获得基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物，其允许生产具有特别显著的轻质(lightness)特性的制品。

[0018] 本发明的另一个目的是使得可获得所述基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物的易于管理的生产方法。

[0019] 根据上面提到的目的，本发明的技术特征可以从随附权利要求中清楚地理解并且从下面的具体实施方式中其优点将变得更加显而易见。

具体实施方式

[0020] 本发明涉及基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物，使用这种聚合物组合物制备的制品，以及这种聚合物组合物的生产方法。

[0021] 根据本发明的一般实施方式，基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物包含：

[0022] -按重量计95％至70％的包含酯和醚键的热塑性共聚酯弹性体；

[0023] -按重量计5％至25％(并且特别是5％至20％)的分子量为约200至1000，且优选300至380的一种或多种饱和酯；

[0024] -按重量计0至10％的膨胀添加剂。

[0025] 优选地，根据本发明的聚合物组合物为通过挤出并切割或造粒获得的颗粒，粒料或薄片形式。

[0026] 如将在下面的描述中继续描述的，可以根据两种一般配方实现本发明的聚合物组合物：

[0027] -不含膨胀添加剂的配方；以及

[0028] -具有膨胀添加剂的配方。

[0029] 根据本发明，在聚合物组合物中以按重量计5％至25％(并且特别是5％至20％)的量存在具有约200至1000，优选300至380的分子量的一种或多种饱和酯，允许在使用该组合物制成的制品中获得以下硬度值：

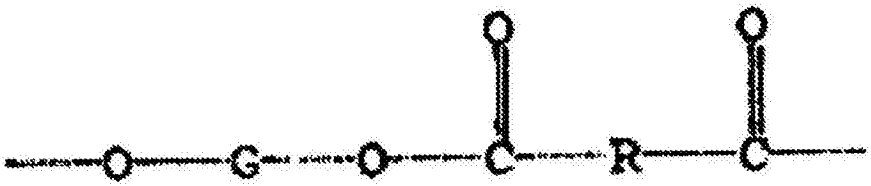
[0030] -在使用不含膨胀添加剂的配方的情况下，65至75肖氏A，

[0031] -在使用具有膨胀添加剂的配方的情况下，50至70肖氏A。

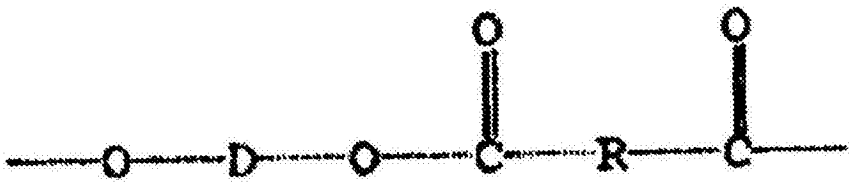
[0032] 有利地，由于以上述的量存在这些饱和酯而获得的硬度值的降低是在不损害最终共聚酯弹性体的机械和加工性能的情况下获得的。

[0033] 根据本发明的优选实施方式，上述热塑性共聚酯弹性体具有由多个无规的重复长链酯单元和短链酯单元限定，由酯键通过头尾链接而结合在一起的交替结构。

[0034] 长链酯单元由下式表示：

[0035] 

[0036] 而短链酯单元由下式表示：

[0037] 

[0038] 其中

[0039] -G为由具有约250至6000的分子量的多元醇去除末端羟基基团之后残留的二价基团；

[0040] -R为由具有小于约300的分子量的二羧酸去除羧基基团后残留的二价基团；

[0041] -D为由具有小于约250的分子量二醇去除羟基基团后残留的二价基团。

[0042] 在基团G和D的情况中，表述“二价基团”是指具有两个羟基反应中心的基团，一个位于分子的头部，一个位于分子的尾部。在基团R的情况中，表述“二价基团”是指具有两个羧基反应中心的基团，一个位于分子的头部，一个位于分子的尾部。

[0043] 在结构上，R基团是提供聚酯键的基团。具体地，当R基团具有芳族部分时，它们赋予共聚酯结晶性。

[0044] G基团与R基团结合，赋予共聚酯弹性体性质。

[0045] D基团与R基团结合，赋予共聚酯刚性性质。

[0046] 由于以上定义的交替结构，可以获得具有高分子量的热塑性共聚酯弹性体，其构成根据本发明的聚合物组合物的不过于硬的起始基础。

[0047] 优选地，上述交替结构包含按重量计5％至15％的短链酯单元和按重量计70％至80％的长链酯单元。

[0048] 优选地，根据以下一般反应方案获得交替结构热塑性共聚酯弹性体：

[0049] -酯化/酯交换一种或多种二羧酸、一种或多种二羧酸的酯和/或一种或多种二聚体或三聚体羧酸与二醇和二醇聚二醇；

[0050] -随后缩聚酯化/酯交换的产物。

[0051] 二羧酸和二聚体或三聚体二羧酸的酯具有大于300的分子量且相应的羧酸具有小于300的分子量。

[0052] 在涉及二羧酸的情况下，该反应称为酯化，而当涉及酯时，其称为酯交换。

[0053] 更详细地，长链酯单元是选自由以下组成的组的一种或多种二醇聚二醇的酯化/酯交换的反应产物：

[0054] -聚丁二醇；

[0055] -聚丙二醇以及它们的衍生自氧化乙烯的共聚物；

[0056] -聚乙二醇(polyoxyethylene glycol)；

[0057] -聚丁二烯二醇；

[0058] -聚碳酸酯二醇；

[0059] -二醇聚己内酯；

[0060] -来自二聚体酸的二醇。

[0061] 优选地，用于生产长链酯单元的酯化/酯交换反应中涉及的二醇聚二醇选自由聚(四亚甲基醚)二醇(PTMEG)；聚乙二醇(PEG)；或二者的混合物组成的组。

[0062] 短链酯单元是具有不大于250的分子量的一种或多种二醇的酯化/酯交换的反应

产物。

[0063] 有利地，用于生产短链酯单元的酯化/酯交换反应中涉及的上述一种或多种二醇选自脂肪族二醇，优选由以下组成的组：

[0064] -单乙二醇；

[0065] -二乙二醇；

[0066] -己二醇；

[0067] -丙二醇；

[0068] -1,4-丁二醇；以及

[0069] -它们中的两种或更多种的混合物。

[0070] 根据特别优选的实施方式，短链酯单元是1,4-丁二醇的酯化/酯交换的反应产物。

[0071] 有利地，在上述酯化反应中，上述的一种或多种二羧酸选自具有小于约300的分子量的脂肪族二羧酸，脂环族或芳香族酸。

[0072] 优选地，上述的一种或多种二羧酸选自由以下组成的组：

[0073] -己二酸；

[0074] -己二酸，丁二酸和癸二酸的混合物；

[0075] -对苯二甲酸；

[0076] -间苯二甲酸；

[0077] -壬二酸；

[0078] -环己烷二甲酸；

[0079] -萘二甲酸；和

[0080] -它们中的两种或更多种的混合物。

[0081] 根据特别优选的实施方式，上述的一种或多种二羧酸选自由对苯二甲酸；间苯二甲酸；或二者的混合物组成的组。

[0082] 二羧酸可以包含基本上不干扰聚合物形成和在根据本发明的最终产物中使用该聚合物的任何取代基或取代基的组合。

[0083] 有利地，在上述酯交换反应中，上述的一种或多种二羧酸的酯选自下列酸的二甲酯：己二酸；己二酸，丁二酸和癸二酸的混合物，对苯二甲酸；间苯二甲酸；壬二酸；环己烷二甲酸；萘二甲酸。

[0084] 根据特别优选的实施方式，上述的一种或多种二羧酸的酯选自下列酸的二甲酯：对苯二甲酸；间苯二甲酸；或二者的混合物。

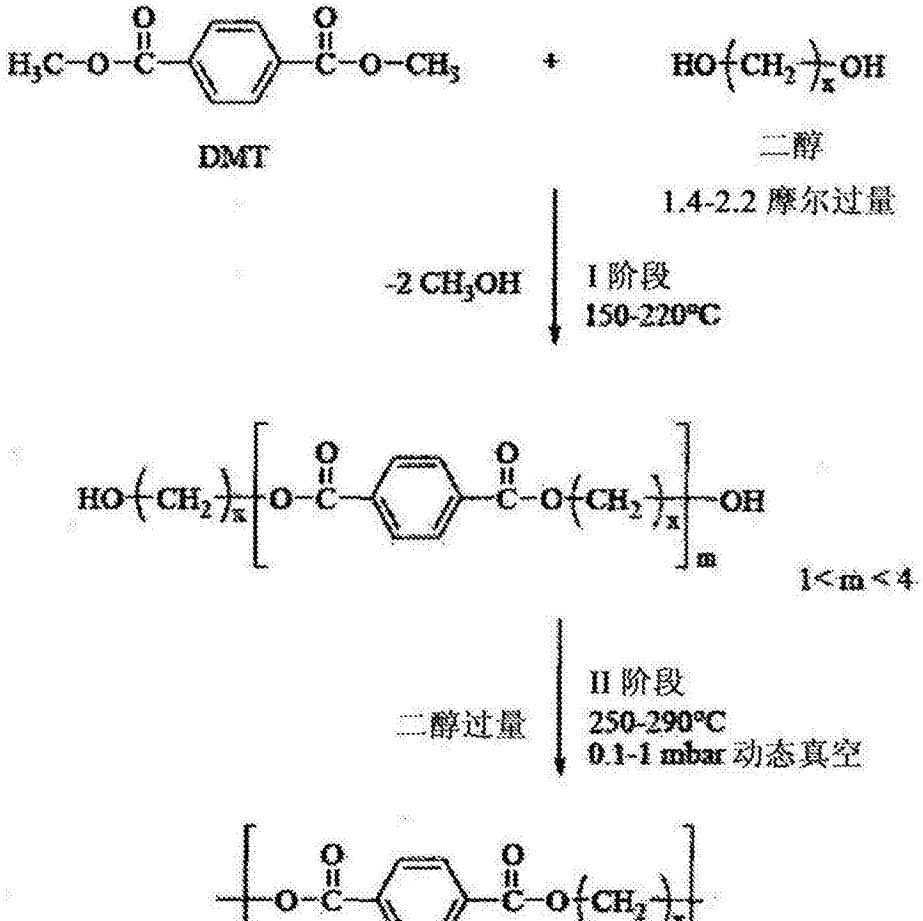
[0085] 有利地，为了避免使聚合物经历高温过长时间(可能不可逆地热降解)，通过添加酯化/酯交换催化剂至反应物的混合物来获得上述的交替结构热塑性共聚酯弹性体。

[0086] 具体地，上述催化剂选自有机钛酸酯，或选自衍生自碱金属或碱土金属醇盐和钛酸的酯的复合钛酸酯。优选地，上述催化剂是单独使用或与乙酸镁或乙酸钙结合使用的四丁酸钛。

[0087] 酯化/酯交换和随后的缩聚的反应方案本身是本领域技术人员公知的，因此为了简化说明将不会更详细地描述。

[0088] 为便于提及，下面提供对苯二甲二甲酯(DMT)与二醇聚二醇的酯交换的情况的一般反应方案。在I阶段，进行酯交换，并且在II阶段，进行缩聚。在用羧酸替代酯(DMT)的情况

下，其称为酯化，但反应方案基本保持不变。



[0089]

[0090] 根据优选的实施方式，上述的具有约200至1000的分子量的一种或多种饱和酯选自由下列各项组成的组：

[0091] -己二酸二乙基己基酯(也称为己二酸二辛酯)；

[0092] -二苯甲酸二丙二醇酯；

[0093] -二苯甲酸二乙二醇醇酯；

[0094] -柠檬酸三乙酯；和

[0095] -它们中的两种或更多种的混合物。

[0096] 根据特别优选的实施方式，上述的具有约200至1000，优选300至380的分子量的一种或多种饱和酯选自由以下组成的组：

[0097] -己二酸二乙基己基酯；

[0098] -二苯甲酸二丙二醇酯；

[0099] -二苯甲酸二乙二醇醇酯；

[0100] -柠檬酸三乙酯；

[0101] -乙酰基柠檬酸三丁酯；

[0102] -乙酰基柠檬酸三乙酯，以及

[0103] -它们中的两种或更多种的混合物。

[0104] 在操作上，在缩聚反应结束时将上述的一种或多种饱和酯添加至熔融的热塑性共

聚酯弹性体中或在干燥和固化步骤中添加至固体颗粒状的热塑性共聚酯弹性体中。

[0105] 更详细地，在添加到熔融的聚合物的情况下，一旦缩聚反应结束，将饱和酯直接(使用分批技术)或通过使用静态混合器在离开反应器时添加反应器。

[0106] 在添加至成品聚合物中的情况下，在由透热性油回路(其增加聚合物的温度至最高达100℃)加热的旋转混和器中将饱和酯添加到共聚酯中。在添加饱和酯之后，将物料置于该温度下8至24小时的时段。随后将物料冷却并排出。

[0107] 如上面所提到的，根据本发明的聚合物组合物可以根据两种一般配方实现：

[0108] -不含膨胀添加剂的配方；和

[0109] -具有膨胀添加剂的配方。

[0110] 在不含膨胀添加剂的配方的情况下，聚合物组合物由以下组成：

[0111] -按重量计95％至75％的包含酯和醚键的热塑性共聚酯弹性体；和

[0112] -按重量计5％至25％的具有约200至1000，优选300至380的分子量的一种或多种饱和酯。

[0113] 在具有膨胀添加剂的配方的情况下，聚合物组合物由以下组成：

[0114] -按重量计90％至70％的含有酯和醚键的热塑性共聚酯弹性体；

[0115] -按重量计5％至25％的具有约200至1000，优选地300至380的分子量的一种或多种饱和酯；以及

[0116] -按重量计2至10％的膨胀添加剂。

[0117] 优选地，在具有膨胀添加剂的配方的情况下，聚合物组合物由以下组成：

[0118] -按重量计90％至70％的含有酯和醚键的热塑性共聚酯弹性体；

[0119] -按重量计5％至20％的具有约200至1000，优选300至380的分子量的一种或多种饱和酯；以及

[0120] -按重量计2至10％的膨胀添加剂。

[0121] 上述配方不排除存在痕量的其它添加剂，如染料，抗氧化剂或稳定剂。的存在

[0122] 有利地，上述膨胀添加剂由物理和化学膨胀剂的混合物构成。

[0123] 优选地，膨胀剂的混合物具有1:1至1:10，并且更优选地1:1至1:4的物理和化学膨胀剂之间的重量比。

[0124] 根据优选的实施方式，相对于聚合物组合物，上述膨胀添加剂由以下构成：

[0125] -按重量计1.5％至5.0％的物理膨胀剂，优选具有溶胀剂的微球；以及

[0126] -按重量计0.5％至5.0％的化学型膨胀剂，优选由碳酸氢钠和柠檬酸组成的产生气体型试剂。

[0127] 根据特别优选的实施方式，膨胀添加剂(化学的和/或物理的)以按重量计3％至6％的量存在。在这种情况下，优选地，所述膨胀添加剂由以下组成：

[0128] -按重量计2.5％至4.5％的物理膨胀剂，优选具有溶胀剂的微球；和

[0129] -按重量计0.5％至1.5％的化学型膨胀剂，优选由碳酸氢钠和柠檬酸组成的产生气体型试剂。

[0130] 在操作上，在混合器(静态混合器)中在缩聚反应结束时通过混合将上述膨胀添加剂添加至熔融热塑性共聚酯弹性体。

[0131] 可替代地，在挤出机(例如混炼双螺杆挤出机)中在将聚合物组合物成形为粒料或

者颗粒的步骤中，将上述膨胀添加剂添加至熔融热塑性共聚酯弹性体。

[0132] 在这两种情况下，在添加膨胀添加剂期间，将共聚酯冷却或者保持在不超过130℃温度下以防止膨胀剂分解。

[0133] 具有添加的膨胀剂的聚合物组合物可以以颗粒或粒料的形式使用以实现通过注射模制的制品。有利地，这些是自膨胀的聚合物组合物颗粒或粒料。实际上，通过简单地将挤出机中的聚合物组合物升至高于130℃，优选130℃至170℃的温度，通过膨胀剂的活化引起聚合物基体的膨胀。

[0134] 根据特别优选的实施方式，热塑性共聚酯弹性体包含按重量计5％至20％的由二价基团限定的聚合物链段，该二价基团是在由具有400至4000，优选1000至3000，并且更优选等于2,000的分子量的聚乙二醇(PEG)中除去末端羟基基团后残留的。

[0135] 注意到衍生自于PEG的这样的聚合物区段的存在允许共聚聚酯更大的吸水，使得最终材料具有抗静电性能。这种抗静电性能属于永久型，因为上述链段并不以聚合物基质中的添加剂的形式存在，而是并入共聚酯本身的聚合物结构中。因此这些链段的作用具有等于共聚酯的持续时间，这与通过任何添加剂产生的作用不同(随时间推移，其反而从聚合物基质释放，并且分散在环境中)。

[0136] ＊＊＊

[0137] 本发明包括通过注射模制预定量的根据本发明的聚合物组合物获得的制品。

[0138] 具体地，可以以不含膨胀剂的配方使用聚合物组合物制造制品，以为制品提供紧凑的结构。

[0139] 紧凑形式的制品的具有1.03g/cm^{3}至1.09g/cm^{3}的密度，以及65至75肖氏A的硬度。

[0140] 也可以以具有膨胀剂的配方使用聚合物组合物来制造制品，以为制品提供膨胀的并因此更轻的结构。该膨胀结构在熔融聚合物组合物的注射期间(优选在130℃至170℃温度下进行)通过激活物理和化学膨胀剂的活化而引起。

[0141] 膨胀形式的制品具有0.3g/cm^{3}至0.8g/cm^{3}的密度，以及50至70肖氏A的硬度。

[0142] 根据特别优选的实施方式，通过注射模制预定量的聚合物组合物得到上述制品，其中所述聚合物组合物的热塑性共聚酯弹性体包含按重量计5％至20％的由二价基团限定的聚合物链段，该二价基团是在由具有400至4000，优选1,000至3,000，并且更优选等于2,000的分子量的聚乙二醇(PEG)中去除末端羟基基团之后残留的。该制品可以以紧凑形式和膨胀形式实现。

[0143] 更详细地，前述制品具有10^{10}Ω数量级的表面电阻率以及120MΩ数量级的体积电阻率。

[0144] 根据文献中已知的内容，这些值对应于如下表1中所示的抗静电性能：

[0145]

表面电阻率 Ω		定义	体积电阻率 MΩ	
从	至		从	至
10^{2}	10^{4}	导电率	<0.1	0.1
10^{5}	10^{12}	抗静电性	0.1	1,000
10^{13}	更高	绝缘性	1,001	更高

[0146] 表1

[0147] 根据特别优选的实施方式，上述制品是鞋类，特别是安全鞋的鞋底。优选地，在其中制品是鞋类的鞋底的情况下，其使用聚合物组合物制备，其中热塑性共聚酯弹性体包含按重量计5％至20％的由二价基团限定的聚合物链段，该二价基团是在由具有400至4000，优选1000至3000，且更加优选等于2,000的分子量的聚乙二醇(PEG)中去除末端羟基基团之后残留的。以这种方式，鞋底具有永久的抗静电性能。

[0148] ＊＊＊

[0149] 本发明包括基于根据本发明的热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物，尤其是如上描述的聚合物组合物的生产方法。

[0150] 这种方法包括以下操作步骤：

[0151] a)在第一反应器中引入一种或多种二羧酸，一种或多种二羧酸的酯和/或一种或多种二聚体或三聚体羧酸，二羧酸的酯和二聚体或三聚体羧酸具有大于300的分子量，并且相应的羧酸具有小于300的分子量；

[0152] b)在所述第一反应器中引入二醇和二醇聚二醇，以将它们与步骤a)中指示的试剂混合；

[0153] c)在所述第一反应器在步骤a)和b)的反应物之间引发酯化/酯交换反应；

[0154] d)将酯化/酯交换的反应产物转移至第二反应器中并引发所述反应产物的缩聚反应以得到热塑性共聚酯弹性体；

[0155] e)向所述热塑性共聚酯弹性体中以使得所述饱和酯构成总的聚合物组合物的按重量计5％至25％的量添加具有约200至1000，并且优选地300至380的分子量的一种或多种饱和酯；以及

[0156] f)将聚合物组合物造粒以使其为固体颗粒或粒料的形式。

[0157] 有利地，在第一反应器中引入反应物的步骤a)和b)可以同时进行。

[0158] 优选地，添加一种或多种饱和酯的步骤e)在缩聚结束时或在造粒步骤f)中在熔融的聚合物上进行。

[0159] 根据本发明的优选的实施方式，生产方法包括将物理和化学膨胀剂的混合物添加热塑性共聚酯弹性体的步骤g)。这种添加步骤g)在缩聚结束时或在造粒步骤f)中在熔融的聚合物上进行。在这两种情况下，首先使聚合物达到不超过130℃的温度。

[0160] 优选地，在步骤a)和b)中在第一反应器中引入的反应物混合物由以下组成：

[0161] -按重量计20％至40％的一种或多种二羧酸，一种或多种二羧酸的酯和/或一种或

多种二聚体或三聚体羧酸;以及

[0162] -60至80%的二醇和二醇聚二醇的混合物;

[0163] 在以下实施例中提供了根据本发明的聚合物组合物的生产方法的更多细节。

[0164] 此外,在涉及组合物的特性和生产方法的聚合物组合物的直接描述中先前叙述的也可以应用于明确要求保护的生产过程(以所有可能的组合)。

[0165] 为了简化说明,在生产方法的明确直接描述中这些特性不再重复。

[0166] 实施例

[0167] 为了使得更好地理解本发明,在下面提供一些纯说明性的和非限制性的实施例。

[0168] 下面指出的所有份数和比例都应理解为按重量计,除非另有说明。

[0169] 根据下表2中显示的量将以下反应物置于配备有蒸馏塔,变速搅拌器和温度控制系统的高压釜中:

[0170] -对苯二甲酸二甲酯和/或对苯二甲酸;

[0171] -1,4-丁二醇;

[0172] -具有约2000的MW的聚(四亚甲基醚)二醇(PTMEG);

[0173] -具有等于约2000的MW的聚乙二醇(PEG);

[0174]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
对苯二甲酸二甲酯和/或对苯二甲酸	kg	5	5	5	5	5
PTMEG MW 2000	kg	13.4	13.4	13.4	15	13
PEG MW 2000	kg	2.05	0	0	0	2
1,4-丁二醇	kg	2.30	2.4	2.4	2.3	2.3
己二酸二辛酯	kg	2.9	2.9	3.7	0	0
二苯甲酸二丙二醇酯	Kg	0	0	0	6.6	6.6

[0175] 表2

[0176] 通过搅拌和加热反应物以使上述混合物达到约200℃的温度,向反应物的混合物中添加适合酯转移的催化剂(150ppm的四丁基钛催化剂)。在短时间后,开始酯化/酯交换反应,通过蒸馏塔顶部温度的增加(60-70℃)来指示,其是相对于加载的反应物的%,以化学计量的量蒸馏甲醇的证据。将物料的温度逐渐升高至205℃并保持恒定,直到完全蒸馏甲醇。

[0177] 当蒸馏步骤,并且因此酯化/酯交换反应完成时,添加:

[0178] 150ppm的四丁基钛催化剂;

[0179] 4000ppm的Irganox 1330酚稳定剂。

[0180] 此时,将物料从高压釜/酯交换反应器转移至缩聚反应器。

[0181] 保持透热油的温度,其将反应器加热至230℃,开始通过反应器的冷凝器施加真空。使反应物的混合物由环境压力达到约150mbar的残压。将物料加热至250℃的温度,同时

使压力升至80mbar。达到该值后，随后通过关闭加热并使残余真空达到1mbar。此时，开始缩聚反应并继续，直到达到期望的粘度。聚合物的粘度与通过反应器的搅拌器施加的扭矩成正比。

[0182] 通过降低聚合物的温度，并且将己二酸二辛酯(饱和酯;实施例1,2和3)或二苯甲酸二丙二醇酯(饱和酯;实施例4和5)添加聚合物物料使如此获得的聚合物通过静态混合器。

[0183] 在此时，将聚合物与添加的己二酸二辛酯或二苯甲酸二丙二醇酯一起排出并且通过线切割单元造粒(在水中使用Automatik型切割器切割)。

[0184] 使用根据实施例1、2、3、4和5得到的聚合物组合物通过注射模制制备制品的多个样品。在下面表3中显示了获得的制品的性质：

[0185]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
MVR 190 °C/2.16 kg (ASTM D1238)	cm^3/10 min	120	61	85	72	134
密度 g/cm^3 (ASTM D792)	g/cm^3	1.046	1.038	1.034	1.088	1.089
肖氏 A 15'' (ASTM D2240)		68	71	67	67	68
断裂拉伸强度 (ISO 37)	MPa	11	18.1	17.1	14	10.4
断裂拉伸伸长率 (ISO 37)	%	1115	1335	1360	1372	1000
熔点 (内部方法)	°C	143	n/d	n/d,	150	136

[0186] 表3

[0187] 在表3中，MVR(质量体积比)表示熔融体积的流速。

[0188] 在所有五种情况中，制品具有$10^{10}\Omega$数量级的表面电阻率，100M Ω数量级的体积电阻率。向实施例1和实施例4的组合物中添加物理膨胀剂(由具有发泡剂的微球组成)，和化学膨胀剂(产生气体型，由碳酸氢钠和柠檬酸组成)。向实施例1的组合物中以3％的百分比添加物理膨胀剂，并且以3％的百分比添加化学膨胀剂。向实施例4的组合物中以4％的百分比添加物理膨胀剂，并且以1％的百分比添加化学膨胀剂。％涉及总的聚合物组合物。保持挤出机中温度分布低于130℃，使用双螺杆混炼挤出机将这些添加剂添加成品聚合物组合物。

[0189] 使用130℃至170℃的温度分布注射模制添加前述膨胀剂的这种聚合物组合物，获得最终的膨胀制品的两个样品，具有实施例1和实施例4在表3中列出的相同的性能，除了密度之外，对于具有膨胀添加剂的实施例1其等于0.51g/cm^3，并且对于具有膨胀添加剂的实施例4其等于0.49g/cm^3，对于两者硬度为60肖氏A。在这两种情况下，制品具有处于$10^{10}\Omega$的数量级的表面电阻率以及处于120M Ω的数量级的表面电阻率。

[0190] 表4示出了构成五个实施例1、2、3、4和5的最终聚合物组合物的各种组分的重量百分比：

[0191]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
热塑性共聚酯弹性体	% 按重量计	86.3	85	82	75	75
己二酸二辛酯（饱和酯）	% 按重量计	13.7	15	18	0	0
二苯甲酸二丙二醇酯	% 按重量计	0	0	0	25	25
物理膨胀剂	% 按重量计	0	0	0	0	0
化学膨胀剂	% 按重量计	0	0	0	0	0

[0192] 表4

[0193] 表5示出了构成通过将物理和化学膨胀剂添加实施例1和4的组合物所获得的两种制品的最终聚合物组合物的各种组分的重量百分比：

[0194]

		具有添加剂的实施例 1	具有添加剂的实施例 4
热塑性共聚酯弹性体	% 按重量计	81.13	71.25
己二酸二辛酯（饱和酯）	% 按重量计	12.87	0
二苯甲酸二丙二醇酯	% 按重量计	0	23,75
物理膨胀剂	% 按重量计	3	4
化学膨胀剂	% 按重量计	3	1

[0195] 表5

[0196] * * *

[0197] 本发明允许获得许多优点，部分已经描述。

[0198] 基于根据本发明的热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物在聚合物生产过程结束时已经具有以下特性，如允许生产具有显著低于使用已知类型的热塑性共聚酯弹性体可获得的那些的硬度值的制品，而无需引入热塑性聚合物。

[0199] 如上述实施例中所示，取决于其是膨胀型或是紧凑型，硬度值为50至75肖氏A。获得所有这些而不影响基础共聚酯弹性体的机械性能和加工性能，如前面提供的实施例中所指出的。

[0200] 因此根据本发明的聚合物组合物特别适用于以下应用领域中的注射模制，如机动车、技术运动配件、时尚商品和衣料行业，并且特别是鞋类的鞋底。

[0201] 根据具体的实施方式，根据本发明的聚合物组合物允许制造具有永久的抗静电特性的制品。在其中制品是鞋类，尤其是安全鞋的鞋底的情况下，这些性能是特别令人欣赏的。因此，可以获得制品，例如鞋类的鞋底(紧凑型和膨胀型两者)，其具有永久型的明显的抗静电特性，而不使用临时提供这种特性的添加剂。

[0202] 根据具体的实施方式，根据本发明的聚合物组合物可以提供有自膨胀的能力，从而简单地产生具有特别显著的轻质特性的制品。这种自膨胀组合物允许获得0.3至0.8g/ml范围内的密度，同时保持显著的物理力学特性。

[0203] 因此处于其自膨胀类型的本发明的聚合物组合物提供类似于EVA的那些的亮度方面的益处，但是使用更加简单和更经济的变形技术(注射模制)。

[0204] 因此本发明允许获得根据本发明的聚合物组合物，从而获得基于热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物，该热塑性共聚酯弹性体具有与通常对于热塑性共聚酯弹性体所期望的那些不同的，但是对于上述应用领域，且特别是在鞋类领域是特别重要的特性，其中与常用的材料(TPU热塑性聚氨酯，SBS苯乙烯-丁二烯-苯乙烯，SEBS苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯)相比，要求保护的聚合物组合物的具体特性(疲劳强度和弹性模量)可以大幅改善。

[0205] 最后，因为其涉及使用标准设备，基于根据本发明的热塑性共聚酯弹性体的聚合物组合物的生产过程易于管理。

[0206] 因此，认为本发明实现了预定的目的。

[0207] 明显地，在其实际实施方式中，甚至可以设想与上述的不同的形式和配置，而不因此偏离本发明的保护范围。