



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113242775 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 06

(21) 申请号 201980079335.8

(22) 申请日 2019.10.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113242775 A

(43) 申请公布日 2021.08.10

(30) 优先权数据
62/746,914 2018.10.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.05.31

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/056527 2019.10.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/081675 EN 2020.04.23

(73) 专利权人 布拉斯科美国有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 R·K·克里希纳斯瓦米

(74) 专利代理机构 北京汇知杰知识产权代理有限公司 11587
专利代理师 杨巍 柴春玲

(51) Int.Cl.
B23B 27/08 (2006.01)
C08F 255/00 (2006.01)
C08L 55/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101313030 A, 2008.11.26
US 2011287204 A1, 2011.11.24
US 2012214938 A1, 2012.08.23

审查员 薛娟

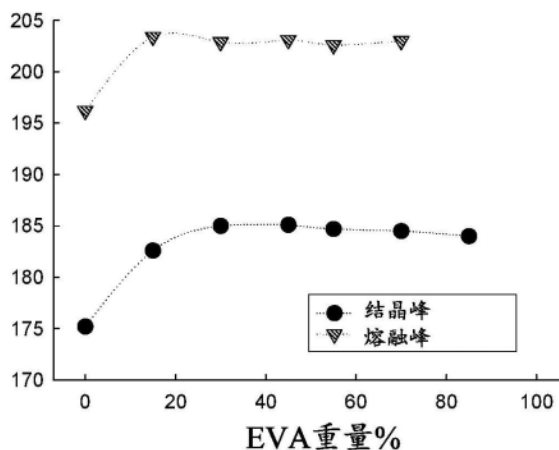
权利要求书2页 说明书9页 附图7页

(54) 发明名称

热塑性聚氨酯和乙烯乙酸乙烯酯共聚物的共混物

(57) 摘要

本发明涉及一种弹性体组合物,其包含:约10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其任选地基于由生物基碳源生产的乙烯;约15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯;和约0重量%至10重量%的增容剂。本发明还涉及由所述弹性体组合物生产的模塑制品。



1. 一种弹性体组合物,其包含:
10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;
15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯;和
0重量%至10重量%的增容剂;
其中,所述弹性体组合物具有根据标准ASTM D638测量的至少20MPa的拉伸模量。
2. 根据权利要求1所述的弹性体组合物,其中,所述弹性体组合物具有至少200°C的熔点。
3. 根据权利要求1所述的弹性体组合物,
其中,相比没有所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的相同弹性体组合物,所述弹性体组合物的根据标准ASTM D638测量的拉伸模量增加至少200%。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其中,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有1%至100%的生物基碳含量。
5. 根据权利要求4所述的弹性体组合物,其中,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有至少50%的生物基碳含量。
6. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其中,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的乙酸乙烯酯含量为2重量%至40重量%的范围。
7. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其中,所述热塑性聚氨酯是基于聚酯或基于聚醚的。
8. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其中,所述热塑性聚氨酯是至少部分生物基的。
9. 根据权利要求8所述的弹性体组合物,其中,所述热塑性聚氨酯具有至少30%的生物基碳含量。
10. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其中,所述弹性体组合物具有大于30%的生物基碳含量。
11. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其中,所述弹性体组合物具有至少40%的生物基碳含量。
12. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其中,存在所述增容剂,并且所述增容剂包括有机过氧化物、乙烯丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(EMA-GMA)三元共聚物、或苯乙烯丙烯腈(SA)-环氧、聚(丙烯酸碳酸酯(PPC))-二醇、或其组合。
13. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其包括:
10重量%至40重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,
60重量%至90重量%的热塑性聚氨酯,和
0重量%至5重量%的增容剂。
14. 根据权利要求13所述的弹性体组合物,其包括:
15重量%至35重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,
65重量%至85重量%的热塑性聚氨酯。
15. 根据权利要求13所述的弹性体组合物,其包括:
0.5重量%至5重量%的增容剂。
16. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其中,所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚

物是基于由生物基碳源生产的乙烯。

17. 根据权利要求14所述的弹性体组合物,其中,所述弹性体组合物具有根据标准ASTM D638测量的至少40MPa的拉伸断裂应力。

18. 根据权利要求14所述的弹性体组合物,其中,相比没有所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的相同弹性体组合物,所述弹性体组合物的根据标准ASTM D638测量的拉伸断裂应力增加至少10%。

19. 根据权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物,其还包括:

橡胶组分,其包括天然橡胶、合成橡胶、或其混合物。

20. 由权利要求1-3中任一项所述的弹性体组合物形成的模塑制品。

21. 根据权利要求20所述的模塑制品,其中,所述模塑制品是鞋类产品、汽车产品、家具产品、纺织品、运动/休闲产品、或消费电子产品。

22. 根据权利要求21所述的模塑制品,其中,所述模塑制品为鞋底或鞋部件、薄膜、管、纤维、电缆、耳标、机动车部件、汽车部件、软管、皮带、阻尼元件;扶手、家具元件、滑雪靴、阻位缓冲器、滚筒、滑雪镜、粉泥、天线和脚架、手柄、外壳、开关、或覆层和覆层元件。

热塑性聚氨酯和乙烯乙酸乙烯酯共聚物的共混物

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求2018年10月17日提交的美国临时申请第62/746,914号的优先权,其整体通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含热塑性聚氨酯组分和乙烯-乙酸乙烯酯组分的弹性体组合物。

背景技术

[0004] 热塑性聚氨酯由于其例如高耐磨性、高剪切强度和高弹性等有益性能而被用于体育用品。尽管具有这些良好的性能,但运动鞋业一直在寻找更环保的材料。在某些商业运动鞋中,已经开发了部分生物基的热塑性聚氨酯。然而,许多可商购的生物基热塑性聚氨酯的生物基含量仅为约30%。

[0005] 因此,本领域仍然需要开发一种环境可持续的弹性体组合物,其相比基于纯热塑性聚氨酯的弹性体组合物具有更高的生物基碳含量,同时保持与基于纯热塑性聚氨酯的弹性体组合物相当或更好的性能。

发明内容

[0006] 本发明的一个方面涉及一种弹性体组合物,其包含:约10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至10重量%的增容剂。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物可以基于由生物基碳源生产的乙烯。

[0007] 本发明的另一方面涉及由弹性体组合物形成的模塑制品,所述弹性体组合物包含:约10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至10重量%的增容剂,其中,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物任选地基于由生物基碳源生产的乙烯。

[0008] 本发明的另一个方面涉及一种弹性体组合物,其包含:约10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至10重量%的增容剂。该弹性体组合物的熔点为至少200°C。弹性体组合物的拉伸模量为至少20MPa。

[0009] 本发明的另一方面涉及由弹性体组合物形成的模塑制品,所述弹性体组合物包含:约10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至10重量%的增容剂,其中,所述弹性体组合物的熔点为至少200°C,拉伸模量为至少20MPa。

[0010] 通过阅读以下内容,本说明书中提出的本发明的其他方面、优点和特征对于本领域技术人员将变得显而易见,或者可以通过实施本发明而获悉。本申请中公开的发明不限于方面、优点和特征的任何特定集合或组合。可以预期,所述方面、优点和特征的各种组合构成了本申请中公开的发明。

附图说明

[0011] 图1示出了包含TPU/EVA重量比分别为15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、85/15和100/0(即,纯TPU)的热塑性聚氨酯(TPU)组分和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)组分的共混物的弹性体组合物的熔融峰值温度和结晶峰值温度的结果。

[0012] 图2示出了包含TPU/EVA重量比分别为15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、和85/15的TPU组分和EVA组分的共混物的弹性体组合物的熔体粘度 $|\eta^*|$ 值。

[0013] 图3示出了包含TPU/EVA重量比分别为30/70、45/55、55/45、和70/30的TPU组分和EVA组分的共混物的弹性体组合物的 $\tan\delta$ 值,。

[0014] 图4示出了包含TPU/EVA重量比为70/30的TPU组分和EVA组分的共混物和增容剂(分别为有机过氧化物、E-MA-GMA三元共聚物或SA-环氧)的弹性体组合物的 $\tan\delta$ 值,与不含增容剂的相同组合物的 $\tan\delta$ 值相比较。

[0015] 图5示出了包含TPU/EVA重量比分别为0/100(即,纯EVA)、15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、85/15和100/0(即,纯TPU)的TPU组分和EVA组分的共混物的弹性体组合物的拉伸伸长率结果。

[0016] 图6示出了包含TPU/EVA重量比分别为0/100、15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、85/15和100/0的TPU组分和EVA组分的共混物的弹性体组合物的拉伸断裂应力结果。

[0017] 图7示出了包含TPU/EVA重量比分别为0/100、15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、85/15和100/0的TPU组分和EVA组分的共混物的弹性体组合物的拉伸模量结果。

[0018] 图8示出了包含TPU/EVA重量比分别为0/100、70/30、85/15和100/0的TPU组分和EVA组分的共混物的弹性体组合物的拉伸应变-硬化结果。

[0019] 图9示出了包含TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物和增容剂(分别为有机过氧化物(共混物+OP);E-MA-GMA三元共聚物(共混物+E-MA-GMA);或SA-环氧(共混物+SA-环氧))的弹性体组合物的拉伸伸长率结果,与对照(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约19%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)和高VA(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约28%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)的拉伸伸长率结果相比较。

[0020] 图10示出了包含TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物和增容剂(分别为有机过氧化物;E-MA-GMA三元共聚物;或SA-环氧)的弹性体组合物的拉伸断裂应力结果,与对照(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约19%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)和高VA(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约28%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)的拉伸伸长率结果相比较。

[0021] 图11示出了包含TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物和增容剂(分别为有机过氧化物;E-MA-GMA三元共聚物;或SA-环氧)的弹性体组合物的拉伸模量结果,与对照(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约19%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)和高VA(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约28%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)的拉伸伸长率结果相比较。

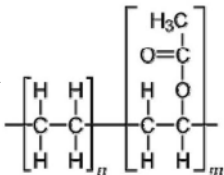
具体实施方式

[0022] 本发明涉及一种包含热塑性聚氨酯 (TPU) 组分和乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 组分的弹性体组合物, TPU和EVA两者均任选地具有生物基碳含量。与没有EVA组分的相同弹性体组合物相比, 该弹性体组合物具有更高的熔点和改善的拉伸性能。

[0023] 本发明的一个方面涉及一种弹性体组合物, 其包含: 约10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至10重量%的增容剂。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物可以基于由生物基碳源生产的乙烯。

[0024] 本发明的另一个方面涉及一种弹性体组合物, 其包含: 约10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至10重量%的增容剂。该弹性体组合物的熔点为至少200°C。该弹性体组合物的拉伸模量为至少20MPa。

[0025] EVA共聚物也被称为聚(乙烯-乙酸乙烯酯) (PEVA), 是乙烯和乙酸乙烯酯的共聚

物。EVA共聚物可以具有  的结构。本领域技术人员已知的任何类型的EVA共

聚物均适用于本文。例如, 三种典型类型的EVA共聚物, 其乙酸乙烯酯 (VA) 含量和材料使用方式不同, 包括加工为热塑性材料的基于低VA含量 (最高约4%) 的那些、加工为热塑性弹性体材料的基于中等VA含量 (约4%至30%) 的那些、以及用作乙烯-乙酸乙烯酯橡胶的基于高VA含量 (大于33%或甚至大于40%) 的那些, 都适合在本文中使用。

[0026] EVA共聚物中的VA含量通常为约2重量%至约40重量%, 其余为乙烯含量。例如, EVA共聚物中的VA含量可以为约2重量%至约35重量%、约12重量%至约33重量%、约15重量%至约30重量%的范围。

[0027] 如本文所用, 术语“生物基”是指其碳含量的一部分来自生物材料或农业资源而不是来自化石碳资源的材料。

[0028] 合适的EVA共聚物包括生物基的那些。EVA共聚物的生物基碳含量通常来自乙烯组分。生物基乙烯 (或可再生乙烯) 通常由乙醇制成, 乙醇在脱水过程后变成乙烯。乙醇可以由任何植物基材料生产。例如, 可以通过发酵来自各种生物基原料 (包括但不限于玉米、甘蔗、甜菜、小麦籽粒等) 的淀粉或糖来生产乙醇。也可以通过酶分解各种纤维素原料 (例如草、木、藻类、或其他植物) 来生产乙醇。

[0029] 在EVA共聚物中使用生物基乙烯具有许多优点。一个有益之处是这样生产的EVA共聚物绿色环保。例如, 每生产一吨绿色聚乙烯, 可以封存约2.15吨CO₂, 该CO₂来自甘蔗生长时吸收的CO₂减去生产过程中排放的CO₂。EVA共聚物中的生物基乙烯也可以在与传统聚乙烯相同的废物流中回收。

[0030] EVA共聚物可以具有约1%至约100%的生物基碳含量。在EVA共聚物中使用生物基乙烯可以生产出具有非常高生物基碳含量的EVA共聚物。例如, EVA共聚物可以具有至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、或几乎100%的生物基碳含量。EVA共聚物的生物基碳含量可以通过本领域技术人员已知的方法进行测试。例如, 可以对EVA共聚物进行¹⁴C分析测试。可以根据ASTM D6866设置的步骤测量生物基碳含量。

[0031] TPU共聚物是一种嵌段共聚物,包含通过二异氰酸酯、扩链剂或短链二醇与多元醇或长链二醇反应形成的硬和软嵌段或结构域。本领域技术人员已知的任何类型的TPU共聚物均适用于本文。通过改变上述反应组分的比例、结构和/或分子量,以将TPU共聚物的结构微调至所需的材料最终性能,从而生产出各种类型的TPU共聚物。例如,较大的硬与软嵌段比率将得到较刚性的TPU,而较大的软与硬嵌段比率将得到较柔性的TPU。

[0032] 合适的TPU共聚物可以是基于聚酯的(例如主要衍生于己二酸酯)或基于聚醚的(例如主要基于四氢呋喃(THF)醚)。示例性的TPU共聚物是Epamould (Epaflex Polyurethanes S.r.l.,Italy)、Epaline (Epaflex Polyurethanes S.r.l.)、Epacol (Epaflex Polyurethanes S.r.l.)、Pakoflex (Epaflex Polyurethanes S.r.l.)、**Elastollan®** (BASF,Michigan)、**Pearlthane®** (Lubrizol,Ohio)、**Pearlthane®** EC0 (Lubrizol)、**Estane®** (Lubrizol)、**Pellethane®** (Lubrizol)、**Desmopan®** (Covestro,Germany)、**New power®** (New power industrial limited,Hong Kong,China)、**Irogran®** (Huntsman,Texas)、**Avalon®** (Huntsman)、Exelast EC (Shin-Etsu Polymer Europe B.V.,Netherlands)、**Laripur®** (C.O.I.M.S.p.A.,Italy)、**Isothane®** (Greco,Taiwan,China)、Zythane™(Alliance Polymers&Services,Michigan)和TPU 95A (Ultimaker,Netherlands)。

[0033] 合适的TPU共聚物也包括生物基的那些。在一个实施方案中,所述热塑性聚氨酯是至少部分生物基的。例如,TPU共聚物可以具有至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、或至少80%的生物基碳含量。

[0034] 相对于仅包含纯TPU组分的弹性体组合物,将生物基EVA共聚物与至少部分是生物基的TPU共聚物共混可以增加弹性体组合物的生物基碳含量。相应地,弹性体组合物可以具有至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少80%、或至少90%的整体生物基碳含量。

[0035] 将EVA组分与TPU组分共混也可以降低弹性体组合物的重量,从而生产出轻质的最终产品。这是因为TPU共聚物的密度通常在约 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围,而EVA共聚物的密度通常在约 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围,这显著低于TPU共聚物的密度。

[0036] 弹性体组合物中的TPU组分和EVA组分可以彼此相容,这可能是由于EVA组分的乙酸乙烯酯含量与TPU组分中的氨基甲酸酯基团之间的相互作用或反应性。

[0037] 弹性体组合物还可包含一种或多种增容剂,以促进将两种聚合物组分共混在一起。合适的增容剂包括:有机过氧化物;增容性乙烯共聚物;包含环氧树脂和苯乙烯基聚合物的增容剂;聚碳酸酯多元醇;聚丁二烯多元醇;聚硅氧烷多元醇;及其组合。

[0038] 合适的有机过氧化物包括但不限于3-羟基-1,1-二甲基丁基过氧化新癸酸酯、 α -枯基过氧化新癸酸酯、过氧化新癸酸叔戊酯、过氧化新癸酸叔丁酯、2-羟基-1,1-二甲基丁基过氧化新庚酸酯、 α -枯基过氧新庚酸酯、过氧新庚酸叔丁酯、二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯、二(正丙基)过氧二碳酸酯、二(仲丁基)过氧二碳酸酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧新戊酸叔丁酯、过氧化二异壬酰、过氧化双十二烷酰、3-羟基-1,1-二甲基丁基过氧-2-乙基己酸酯、过氧化二癸酰、2,2'-偶氮二(异丁腈)、过氧化二(3-羧基丙酰)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己基过氧)己烷、过氧化二苯甲酰、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己

酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、叔丁基过氧(顺式-3-羧基)丙烯酸酯、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1-二(叔丁基过氧)环己烷、邻-叔戊基-邻-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、邻-叔丁基-邻-异丙基-单过氧碳酸酯、邻-叔丁基-邻-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、聚酯四(叔丁基过氧碳酸酯)、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、过氧乙酸叔戊酯、过氧苯甲酸叔戊酯、过氧异壬酸叔丁酯、过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、2,2-二(叔戊基过氧)丙烷、4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、3,3-二(叔戊基过氧)丁酸乙酯、3,3-二(叔丁基过氧乙基)丁酸乙酯、二枯基过氧化物、 α, α' -双(叔丁基过氧)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、二(叔戊基)过氧化物、叔丁基 α -枯基过氧化物、二(叔丁基)过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三噁嗪酮、及其混合物。

[0039] 合适的增容性乙烯共聚物是具有式E-X、E-Y或E-X-Y的那些,其中E是乙烯,X是衍生自丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、烷基乙烯基醚、一氧化碳、二氧化硫、或混合物的 α, β -烯键式不饱和单体(其中每个烷基独立地包含1-8个碳原子),并且Y是包含可以与TPU共聚物组分和/或EVA共聚物组分形成共价键的反应性基团的 α, β -烯键式不饱和单体。在一个实施方案中,X为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、或丙烯酸丁酯。在一个实施方案中,Y为甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙基丙烯酸缩水甘油酯、或丁基丙烯酸缩水甘油酯。示例性的增容剂是乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(E-MA-GMA)三元共聚物。

[0040] 可以通过将环氧树脂与苯乙烯基聚合物共混来制备包含环氧树脂和苯乙烯基聚合物的合适的增容剂。所用的具体的环氧树脂可以通过以下方式制得:在足够结合盐酸的碱性物质存在下使含环氧的化合物(例如,表氯醇)与多羟基化合物(例如,甘油或双酚)反应,以形成环氧封端的预聚物。环氧也可以通过用过氧化剂(例如,过乙酸)使聚烯烃环氧化来制备。各种环氧树脂可以是可商购的具有大范围的环氧含量、分子量、软化点和组成,它们也可以在本文中使用。合适的基于苯乙烯的聚合物包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯的均聚物;用橡胶状聚合物(例如,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯共聚物橡胶)改性的高抗冲击聚苯乙烯;乙烯-丙烯-二烯三元共聚物橡胶;苯乙烯-马来酸酐共聚物;苯乙烯-丙烯腈共聚物;苯乙烯-丙烯腈-丁二烯三元共聚物;苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等等。示例性的增容剂是苯乙烯丙烯腈(SA)-环氧。

[0041] 合适的聚碳酸酯多元醇包括但不限于聚碳酸酯多元醇,例如聚碳酸酯二醇(例如,聚(碳酸亚丙酯(PPC))-二醇)或聚碳酸酯三醇;聚己内酯多元醇;烷氧基化多元醇;以及其混合物。多元醇可以是二醇、三醇、四醇、或任何其他多元醇、或其组合。示例性的增容剂是聚(碳酸亚丙酯(PPC))-二醇。

[0042] 合适的聚丁二烯多元醇包括但不限于平均羟基官能度为约2至约3的那些羟基官能化的聚丁二烯。

[0043] 合适的聚硅氧烷多元醇包括但不限于那些聚硅氧烷主链带有羟基端基或侧基的聚合物,例如,美国专利第5,916,992号中描述的聚丁二烯多元醇,该专利的全文通过引入并入本文。

[0044] 弹性体组合物中热塑性聚氨酯共聚物的量可以为全部弹性体组合物的约10重量%至约85重量%,例如约10重量%至约70重量%、约10重量%至约55重量%、约10重量%

约45重量%、约10重量%约40重量%、或约15重量%至约35重量%。

[0045] 弹性体组合物中乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的量可以为全部弹性体组合物的约15重量%至约90重量%，例如约30重量%至约90重量%、约45重量%至约90重量%、约55重量%至约90重量%、约60重量%至约90重量%、或约65重量%至约85重量%。

[0046] 增容剂任选地存在于弹性体组合物中，且其含量为全部弹性体组合物的约0重量%至约10重量%、例如约0.1重量%至约10重量%、约0.2重量%至约8重量%、或约0.5重量%至约5重量%。

[0047] 在一个实施方案中，弹性体组合物包含：约10重量%至85重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约15重量%至90重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至10重量%的增容剂。

[0048] 在一个实施方案中，弹性体组合物包含：约10重量%至40重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约60重量%至90重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至5重量%的增容剂。

[0049] 在一个实施方案中，弹性体组合物包含：约15重量%至35重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约65重量%至85重量%的热塑性聚氨酯和约0重量%至5重量%的增容剂。

[0050] 在一个实施方案中，弹性体组合物包含：约15重量%至35重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、约65重量%至85重量%的热塑性聚氨酯和约0.5重量%至5重量%的增容剂。

[0051] 所述弹性体组合物还可以包含橡胶组分。橡胶组分可以包括天然橡胶(NR)、合成橡胶、或其混合物。代表性的合成橡胶状聚合物包括基于二烯的合成橡胶，例如共轭二烯单体的均聚物，以及该共轭二烯单体与单乙烯基芳族单体和三烯的共聚物和三元聚合物。示例性的基于二烯的化合物包括但不限于聚异戊二烯(IR)，例如1,4-顺式-聚异戊二烯和3,4-聚异戊二烯；氯丁橡胶；聚苯乙烯；苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)；聚丁二烯(BR)；1,2-乙烯基-聚丁二烯；丁二烯-异戊二烯共聚物；丁二烯-异戊二烯-苯乙烯三元共聚物；异戊二烯-苯乙烯共聚物；苯乙烯/异戊二烯/丁二烯共聚物；苯乙烯/异戊二烯共聚物；苯乙烯-丁二烯乳状共聚物；苯乙烯/丁二烯溶液共聚物；丁基橡胶，例如异丁烯橡胶；乙烯/丙烯共聚物，例如乙烯丙烯二烯单体(EPDM)或乙烯丙烯橡胶(EPM)；及其混合物。也可以使用具有分支结构的橡胶组分，该分支结构是通过使用多官能改性剂例如四氯化锡或多官能单体例如二乙烯基苯形成的。其他合适的橡胶组分包括丁腈橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、硅橡胶(例如，甲基乙烯基硅橡胶、二甲基硅橡胶等)、含氟弹性体、丙烯酸橡胶(烷基丙烯酸酯共聚物(ACM)，例如乙烯丙烯酸橡胶)、表氯醇橡胶、氯化聚乙烯橡胶(例如氯丁橡胶)、氯磺化聚乙烯橡胶、氢化丁腈橡胶、氢化异戊二烯-异丁烯橡胶、四氟乙烯-丙烯橡胶、及其共混物。

[0052] 弹性体组合物中橡胶组分的量可以为全部弹性体组合物的约0重量%至约50重量%、例如约0.5重量%至约40重量%、约1重量%至约30重量%、或约5重量%至约20重量%。

[0053] 对于使用橡胶的应用，该弹性体组合物也可以用作橡胶的替代品。

[0054] 以上根据本发明讨论的弹性体组合物表现出优异的性能。例如，与没有EVA组分的相同弹性体组合物相比，同时包含TPU组分和EVA组分的弹性体组合物结晶更快，得到更高的熔点。与不含EVA组分的相同弹性体组合物相比，同时包含TPU组分和EVA组分的弹性体组合物还具有降低的熔体流变性(通过熔体粘度 $|\eta^*|$ 值所测量的)。最后，与不含EVA组分的相同弹性体组合物相比，同时包含TPU组分和EVA组分的弹性体组合物还具有改善的拉伸性能，包括在某些EVA浓度下增加的拉伸模量、增加的应变硬化、以及增加的拉伸断裂应力。

[0055] 通过将TPU组分和EVA组分单独共混、或与增容剂和/或橡胶组分共混而制备的弹性体组合物可以获得至少约198°C、至少约200°C、至少约201°C、至少约202°C、至少约203°C、或至少约204°C的熔点(熔融峰值温度)。

[0056] 通过将TPU组分和EVA组分单独共混、或与增容剂和/或橡胶组分共混而制备的弹性体组合物可以获得用标准ASTM D638测量的至少约20MPa、至少约35MPa、至少约45MPa、至少约50MPa、至少约60MPa、至少约66MPa、至少约70MPa、或至少约80MPa的拉伸模量。

[0057] 通过单独共混TPU组分和EVA组分、或与增容剂和/或橡胶组分一起而制备的弹性体组合物相比没有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的相同弹性体组合物,拉伸模量增加了至少约200%、至少约2.5倍、至少约3.3倍、至少约4倍、或至少约5倍。

[0058] 通过单独共混TPU组分和EVA组分、或与增容剂和/或橡胶组分一起而制备的弹性体组合物可以获得用标准ASTM D638测量的至少约35MPa、至少约40MPa、至少约45MPa、或至少约50MPa的拉伸断裂应力。

[0059] 通过单独共混TPU组分和EVA组分、或与增容剂和/或橡胶组分一起而制备的弹性体组合物相比没有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的相同弹性体组合物,可以具有相当的拉伸断裂应力,或拉伸断裂应力增加了至少约1%至25%。

[0060] 因此,本发明的一个方面还涉及由上述弹性体组合物形成的多种模塑产品。可以通过本领域技术人员已知的各种方法来构造、成形、模制和固化这样的模制产品。

[0061] 在弹性体组合物的上下文中的所有以上描述和所有实施例均适用于涉及模制产品的本发明的该方面。

[0062] 合适的模塑制品包括但不限于鞋类产品、汽车产品、家具产品、纺织品、运动/休闲产品、或消费电子产品。示例性的模塑制品包括鞋底或鞋部件、薄膜、管、纤维、电缆、耳标、机动车部件、汽车部件、软管、皮带、阻尼元件;扶手、家具元件、滑雪靴、阻位缓冲器、滚筒、滑雪镜、粉泥、天线和脚架、手柄、外壳、开关、以及覆层和覆层元件。

[0063] 实施例

[0064] 以下实施例仅出于提供说明用途,并非以任何方式限制本发明的范围。

[0065] 实施例1:制备含有TPU和EVA的弹性体组合物

[0066] 所用的热塑性聚氨酯(TPU)组分是可商购的**Pearlthane®**ECO 12T95(俄亥俄州,卢比索),一种含有约32%生物基含量的热塑性聚氨酯。这种部分生物基的TPU的性能类似于不带生物基含量的传统TPU。

[0067] 在以下实施例中使用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)组分包括可商购的**Evateno®**8019PE(巴西,布拉斯凯姆),其包含含量约为19%的乙酸乙烯酯,以ASTM-D1238标准测量的熔体流动速率约为8g/10分钟(190°C/2.16kg)。所使用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)还包括可商购的**Evateno®**HM728(巴西,布拉斯凯姆),其包含含量约为28%的乙酸乙烯酯,以ASTM-D1238标准测量的熔体流动速率约为6g/10分钟(190°C/2.16kg)。如果没有特别说明,则在弹性体组合物中使用乙酸乙烯酯含量为19%的前一EVA。乙酸乙烯酯含量为28%的后一EVA用于称为“高VA”的弹性体样品中。

[0068] 通过分别以15/85、30/70、45/55、55/45、70/30和85/15的TPU/EVA重量比共混上述TPU和EVA组分来制备示例性弹性体组合物。在下面的各个实施例中,某些弹性体组合物还包含增容剂,例如有机过氧化物、乙烯丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(E-MA-GMA)三元

共聚物(例如 LOTADER® AX8900)、或苯乙烯丙烯腈(SA)-环氧(例如, JONCRYL® ADR-4300)。

[0069] 使用18毫米双螺杆挤出机(Coperion GmbH,德国)在八区挤出机上使用以下温度曲线完成组分的混合和挤出,以制备弹性体组合物:220/220/210/200/190/190/180/170(°C)。全部样品以101bs/小时的速率和300rpm的螺杆转速生产。全部样品在混合前干燥。

[0070] 实施例2:包含TPU和EVA的弹性体组合物的表征

[0071] 在该实施例中,表征了根据实施例1制备的弹性体组合物的熔融和结晶、熔融流变学和拉伸性能。

[0072] 所有物理和机械测试均根据ASTM标准进行。

[0073] 熔融和结晶

[0074] 使用TA1000差示扫描量热法(DSC)收集熔融和结晶谱图。将试样从熔融状态(从220°C开始)以10°C/分钟的速度冷却,以捕获结晶放热。随后的加热扫描以20°C/分钟的速度进行,以捕获熔融吸热的细节。

[0075] 包含TPU/EVA重量比为15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、85/15和100/0(即,纯TPU)的TPU和EVA组分(使用包含约19%乙酸乙烯酯含量的EVA)的共混物的弹性体组合物的熔融峰值温度和结晶峰值温度如图1所示。图1示出了TPU组分在EVA组分存在时结晶更快,这导致当弹性体组合物包含增加量的EVA组分时,具有较高的熔点。

[0076] 根据DSC测试得出的结果,对于浓度为0%-70%的EVA,熔融热[TPU硬]保持恒定(约4J/g)。

[0077] 熔融流变学

[0078] 使用ARES扭转流变仪收集熔融流变数据。全部样品均在220°C进行标准扫频。用ASTM D1238标准测量熔体流动数据。

[0079] 包含TPU/EVA重量比为15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、85/15和85/15(即,纯TPU)的TPU组分和EVA组分(使用包含约19%乙酸乙烯酯含量的EVA)的共混物的弹性体组合物的熔体粘度 $|\eta^*|$ 值如图2所示。

[0080] 包含TPU/EVA重量比为30/70、45/55、55/45和70/30的TPU组分和EVA组分(使用包含约19%乙酸乙烯酯含量的EVA)的共混物的弹性体组合物的 $\tan\delta$ 值如图3所示。

[0081] 包含TPU/EVA重量比为70/30的TPU组分和EVA组分(使用包含约19%乙酸乙烯酯含量的EVA)的共混物和增容剂(分别为有机过氧化物、E-MA-GMA三元共聚物或SA-环氧)的弹性体组合物的 $\tan\delta$ 值与不含增容剂的相同组合物的 $\tan\delta$ 值的比较如图4所示。有机过氧化物的用量为0.05重量%负载(loadings)。SA-环氧的用量为2重量%负载。E-MA-GMA的用量为5重量%负载。

[0082] 拉伸性能

[0083] 所有的拉伸试验均采用标准ASTM D638进行测量。Izod冲击根据ASTM D256标准进行测量。

[0084] 图5示出了包含TPU/EVA重量比分别为0/100(即,纯EVA)、15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、85/15和100/0(即,纯TPU)的TPU组分和EVA组分(使用包含约19%乙酸乙烯酯含量的EVA)的共混物的弹性体组合物的拉伸伸长率结果。

[0085] 图6示出了包含TPU/EVA重量比分别为0/100、15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、

85/15和100/0的TPU组分和EVA组分(使用包含约19%乙酸乙烯酯含量的EVA)的共混物的弹性体组合物的拉伸断裂应力结果。如图6所示,与纯TPU聚合物相比,当弹性体组合物中共混EVA(15重量%)时,弹性体组合物的拉伸断裂应力增加了约10MPa(约25%),但是当弹性体组合物中的EVA的量进一步增加时,拉伸断裂应力则再次下降。

[0086] 图7示出了包含TPU/EVA重量比分别为0/100、15/85、30/70、45/55、55/45、70/30、85/15和100/0的TPU组分和EVA组分(使用包含约19%乙酸乙烯酯含量的EVA)的共混物的弹性体组合物的拉伸模量结果。如图7所示,与纯TPU聚合物相比,当弹性体组合物中共混EVA(15重量%)时,弹性体组合物的拉伸模量增加了约65MPa(大于4倍)并且峰值为约80MPa,但是当弹性体组合物中的EVA的量进一步增加时,拉伸模量则再次下降。然而,所有具有EVA组分的弹性体组合物均显示出比纯TPU聚合物显著更高的拉伸模量性能。

[0087] 图8示出了包含TPU/EVA重量比分别为0/100、70/30、85/15和100/0的TPU组分和EVA组分(使用包含约19%乙酸乙烯酯含量的EVA)的共混物的弹性体组合物的拉伸应变-硬化结果。如图8所示,在包含TPU组分和EVA组分的共混物的弹性体组合物中的应变硬化大于纯TPU聚合物的应变硬化。

[0088] 图9示出了包含TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物和增容剂(分别为有机过氧化物——共混物+OP;E-MA-GMA三元共聚物——共混物+E-MA-GMA;或SA-环氧——共混物+SA-环氧)的弹性体组合物的拉伸伸长率结果,与对照(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约19%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)和高VA(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约28%醋酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)的拉伸伸长率结果相比较。有机过氧化物的用量为0.05重量%负载。SA-环氧的用量为2重量%负载。E-MA-GMA的用量为5重量%负载。

[0089] 图10示出了包含TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物和增容剂(分别为有机过氧化物;E-MA-GMA三元共聚物;或SA-环氧)的弹性体组合物的拉伸断裂应力结果,与对照(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约19%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)和高VA(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约28%醋酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)的拉伸伸长率结果相比较。有机过氧化物的用量为0.05重量%负载。SA-环氧的用量为2重量%负载。E-MA-GMA的用量为5重量%负载。

[0090] 图11示出了包含TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物和增容剂(分别为有机过氧化物;E-MA-GMA三元共聚物-共混物;或SA-环氧)的弹性体组合物的拉伸模量结果,与对照(具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约19%乙酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)和高VA具有TPU/EVA重量比为约70/30的TPU组分和EVA组分的共混物,使用含有约28%醋酸乙烯酯含量的EVA,没有增容剂)的拉伸伸长率结果相比较。有机过氧化物的用量为0.05重量%负载。SA-环氧的用量为2重量%负载。E-MA-GMA的用量为5重量%负载。

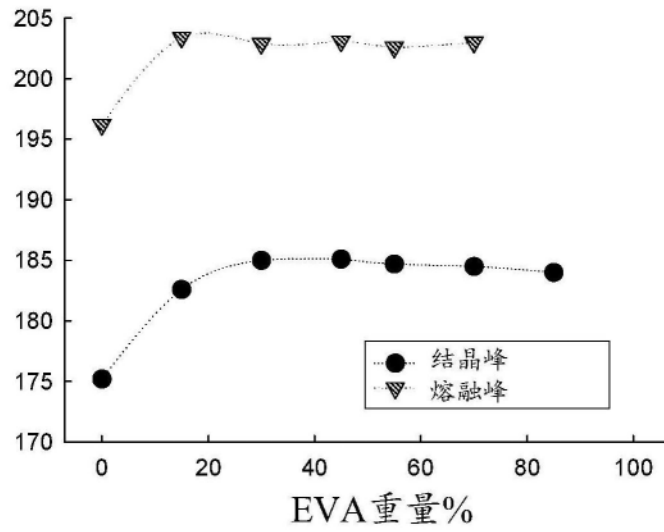


图1

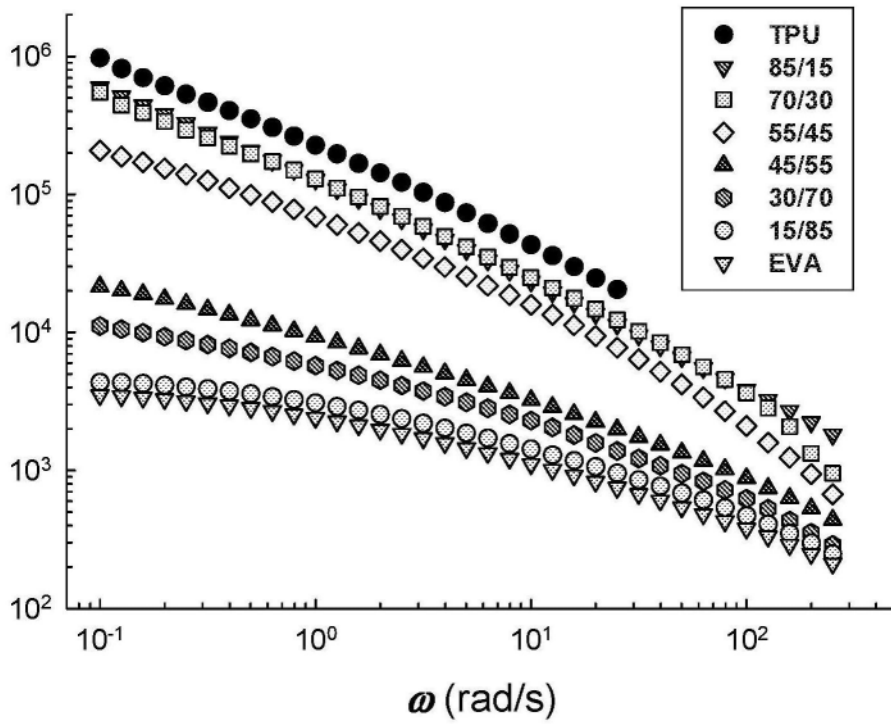


图2

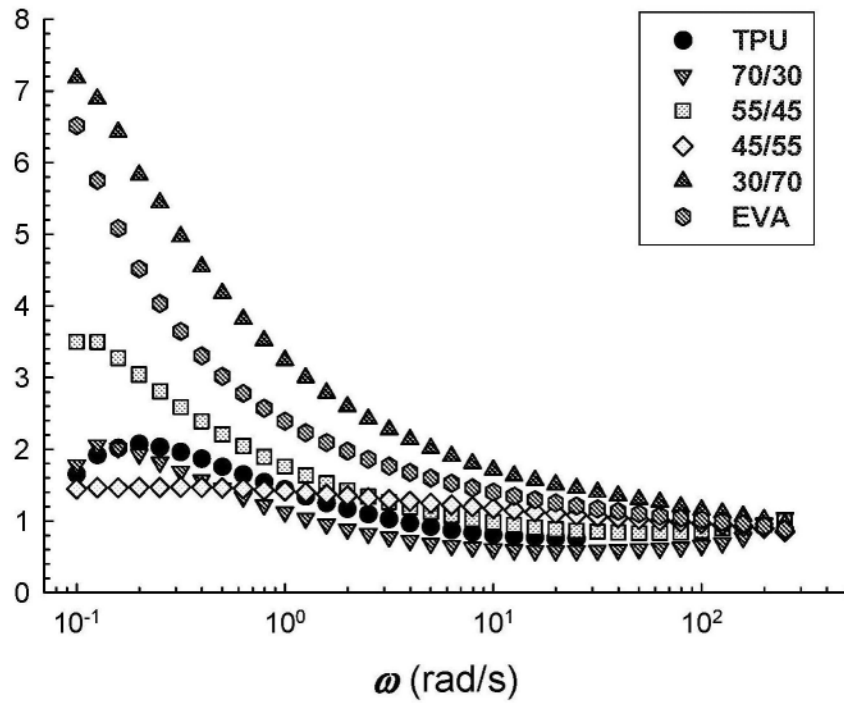


图3

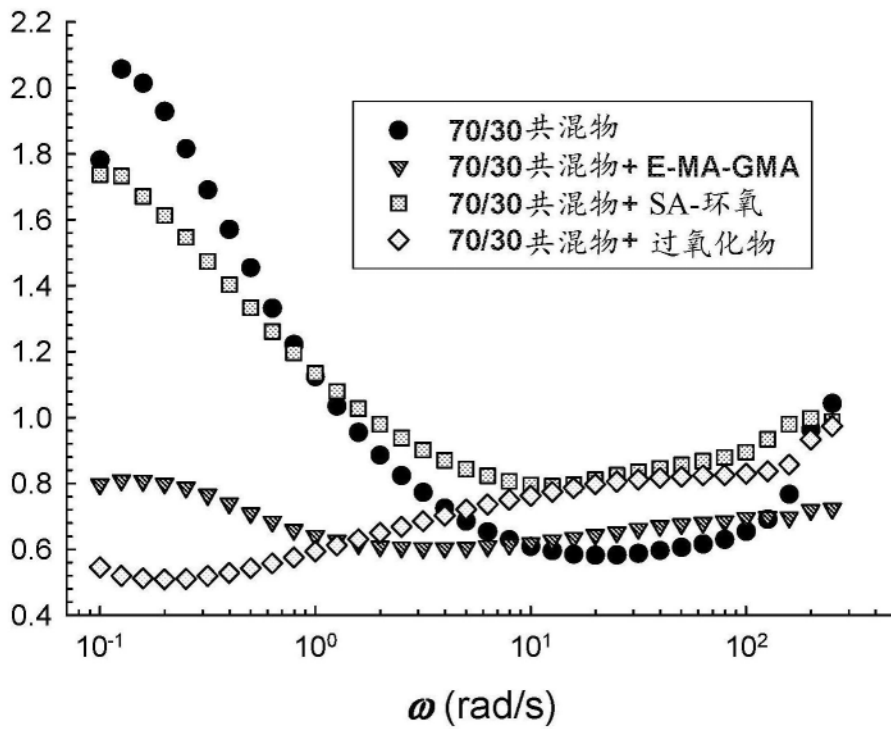


图4

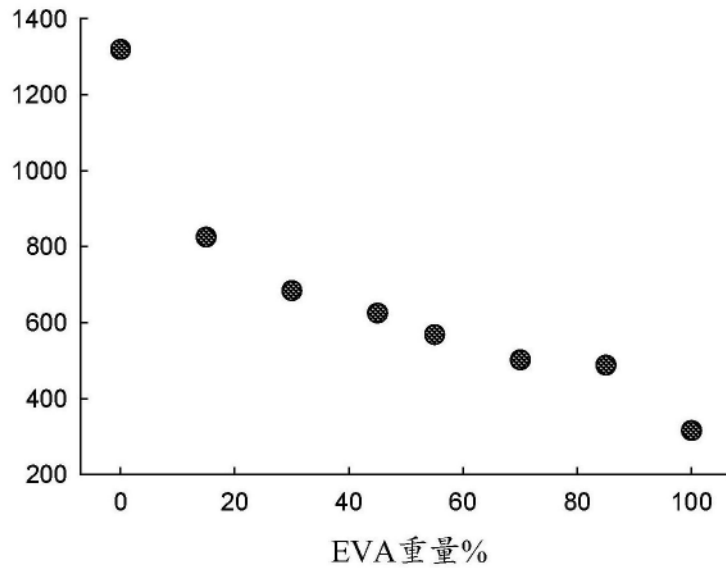


图5

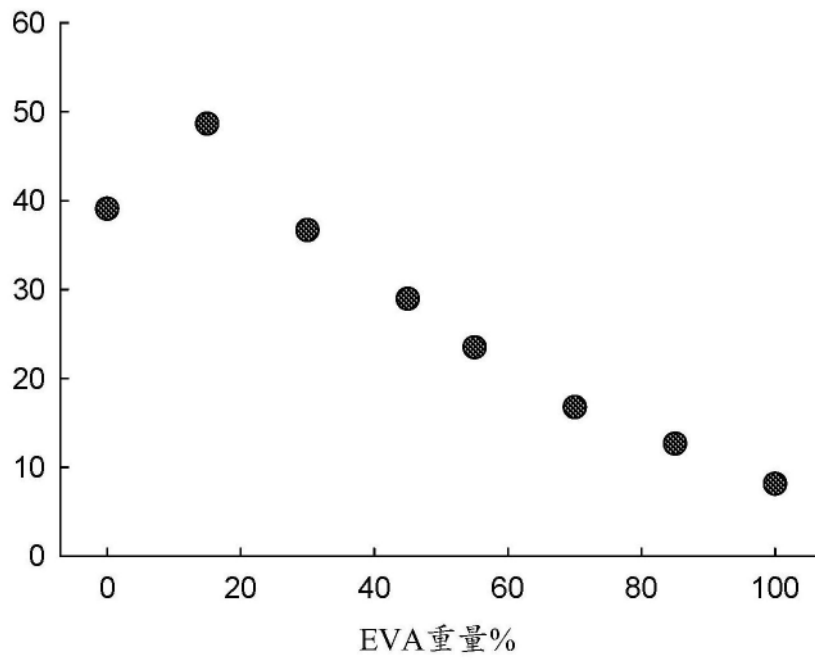


图6

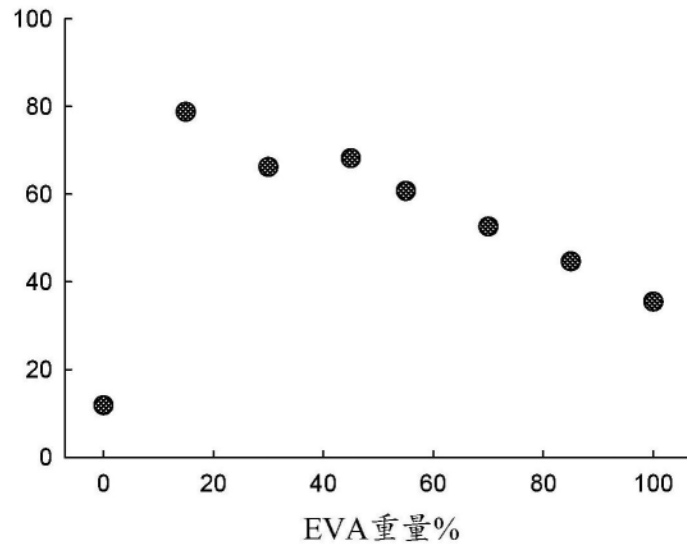


图7

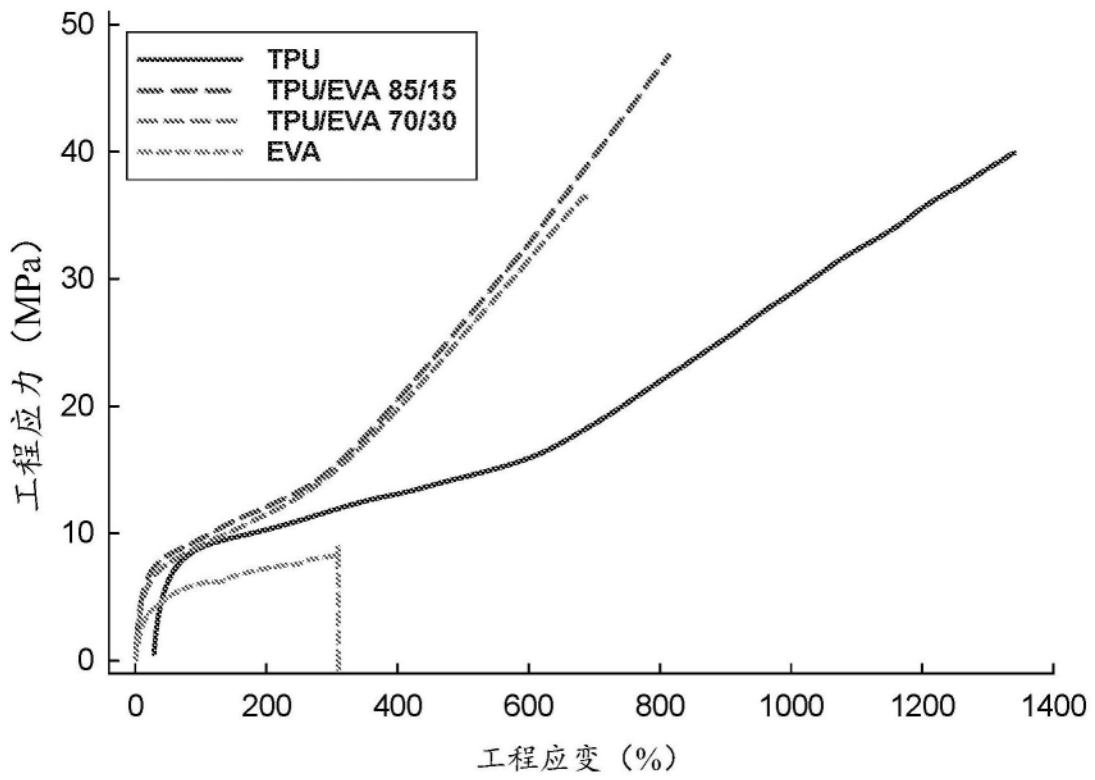


图8

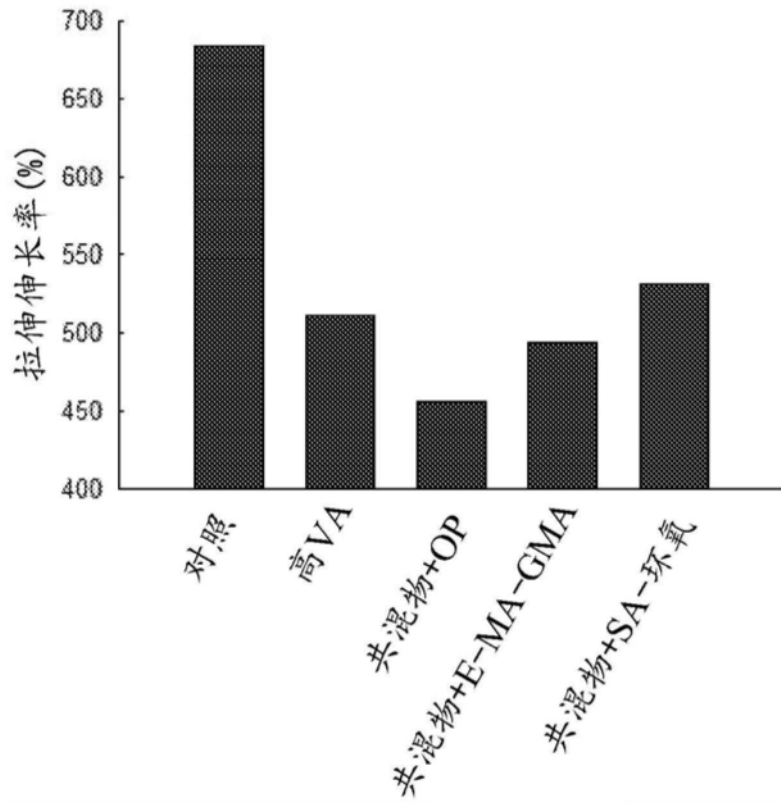


图9

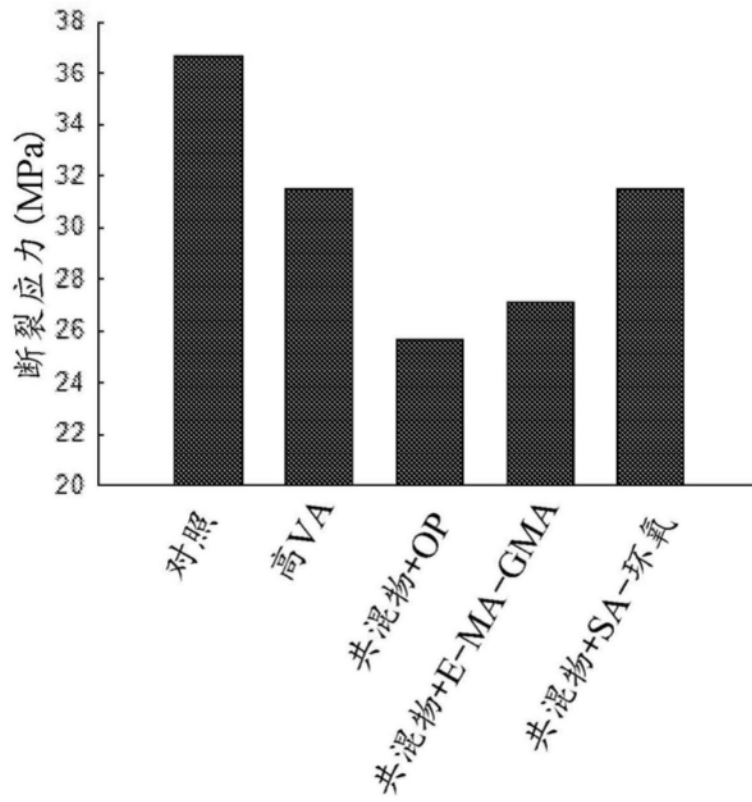


图10

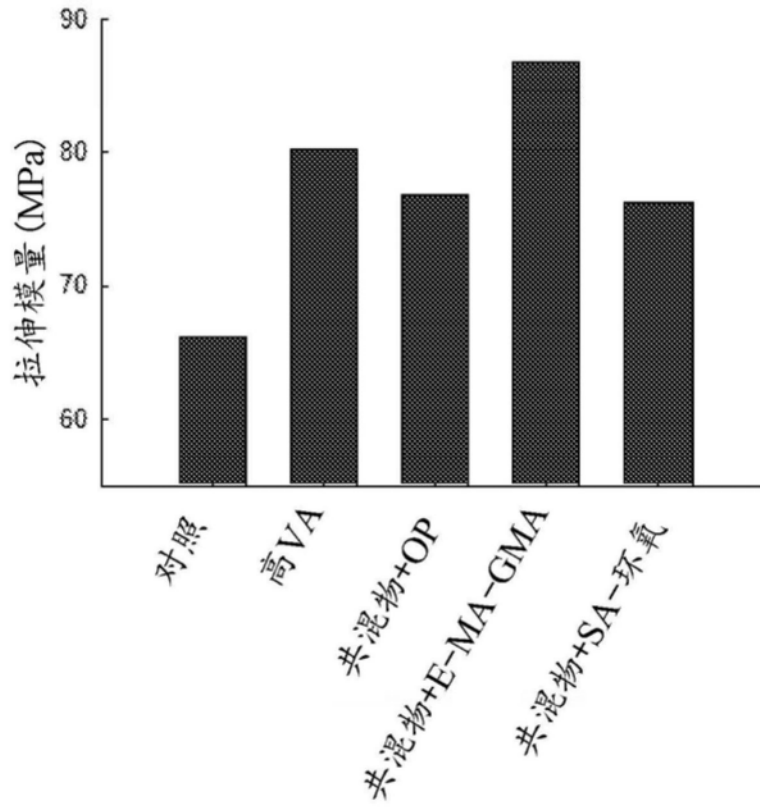


图11