



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104662073 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201380046570.8

(22)申请日 2013.07.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104662073 A

(43)申请公布日 2015.05.27

(30)优先权数据

12175270.3 2012.07.06 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/064248 2013.07.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/006182 DE 2014.01.09

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 P·斯皮斯 F·布朗恩

C·施普斯 F·普里索克

P·古特曼 K·哈恩 B·施米德

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

C08J 9/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 101370861 A, 2009.02.18,

US 3700752 A, 1972.10.24,

JP 特开2007-231068 A, 2007.09.13,

审查员 段丽斌

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

基于聚氨酯的可膨胀聚合物颗粒

(57)摘要

本发明涉及可膨胀聚合物颗粒,其包含至少一种具有低于80℃的维卡软化点(根据ISO 306/AS0)的热塑性聚氨酯(TPU)和5至95重量%的至少一种可通过自由基聚合获得的聚合物,相对于TPU和可通过自由基聚合获得的聚合物的总和计,其中可通过自由基聚合获得的聚合物以梳型聚合物、接枝聚合物、或共聚物键合至TPU上,所述可膨胀聚合物颗粒适于制备模制品,特别是用作绝缘材料。

1. 一种可膨胀聚合物颗粒材料,其包含至少一种具有低于80℃的维卡软化点的热塑性聚氨酯TPU和5至95重量%的至少一种可经自由基聚合反应获得的聚合物,基于TPU和可经自由基聚合反应获得的聚合物的整体计,其中可经自由基聚合反应获得的聚合物已经以产生接枝聚合物或共聚物的方式键合至TPU上,其中所述可经自由基聚合反应获得的聚合物为基于乙烯基不饱和单体的聚合物,以及其中所述维卡软化点根据ISO306/AS0测定,以及

其中所述聚合物颗粒材料的TPU相形态由由TPU均聚物制得的连续相和由TPU以及可经自由基聚合反应获得的聚合物制得的接枝共聚物的不连续相组成。

2. 权利要求1的可膨胀聚合物颗粒材料,其中所述接枝聚合物为梳型聚合物。

3. 权利要求1的可膨胀聚合物颗粒材料,其中可经自由基聚合反应获得的聚合物为苯乙烯聚合物。

4. 权利要求3的可膨胀聚合物颗粒材料,其中所述苯乙烯聚合物为聚苯乙烯。

5. 权利要求1至4中任一项的可膨胀聚合物颗粒材料,其中所述维卡软化点为60至75℃。

6. 权利要求1至4中任一项的可膨胀聚合物颗粒材料,具有的TPU邵氏硬度为50至150。

7. 权利要求1至4中任一项的可膨胀聚合物颗粒材料,其中所述TPU的玻璃化转变温度为-20至-60℃。

8. 权利要求1至4中任一项的可膨胀聚合物颗粒材料,其中所述TPU由二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、聚四氢呋喃、以及1,4-丁二醇获得。

9. 权利要求8的可膨胀聚合物颗粒材料,其中所述聚四氢呋喃为聚四氢呋喃1000和聚四氢呋喃2000。

10. 一种制备可膨胀聚合物颗粒材料的方法,所述方法包含以下步骤:

a) 将一种或多种具有低于80℃的维卡软化点的TPU、基于TPU和以下所提及的单体计5至95重量%的一种或多种可自由基聚合的单体、聚合引发剂、分散剂、以及任选地其它附加物质在单体未发生聚合的温度下分散于水性介质中,其中所述可自由基聚合的单体为乙烯基不饱和单体;

b) 在单体未发生聚合的温度下搅拌所得分散体1至24小时;

c) 单体以接枝聚合物或共聚物的形式聚合至TPU上,以及

d) 将物理发泡剂加入至水性悬浮液中。

11. 权利要求10的方法,其中所述其它附加物质为聚合反应助剂。

12. 权利要求10的方法,其中所述接枝聚合物为梳型聚合物。

13. 权利要求10的方法,其中聚合反应是在溴化的有机和/或含磷的阻燃剂和/或有机过氧化物的存在下进行的。

14. 权利要求10至13中任一项的方法,其中聚合反应是在交联剂的存在下进行的。

15. 权利要求10至13中任一项的方法,其中在低于聚合反应温度下,热塑性聚氨酯在可自由基聚合的单体、引发剂、以及任选的其它附加物质的溶液中溶胀,且所述聚合反应温度显著地高于进行溶胀过程的温度。

16. 权利要求15的方法,其中所述其它附加物质为助剂。

17. 权利要求15的方法,其中聚合反应在110至140℃下进行且溶胀在10至60℃下进行。

18. 权利要求10至13中任一项的方法,其中发泡剂的并入在高于100℃下进行。

19. 权利要求10至13中任一项的方法,其中水相包含Pickering稳定剂,结合有表面活性剂和/或保护胶体。

20. 通过预发泡权利要求1至4中任一项的可膨胀聚合物颗粒材料获得的膨胀的聚合物颗粒材料。

21. 由权利要求20的膨胀的聚合物颗粒材料获得的泡沫模制品。

22. 权利要求21的泡沫模制品用作地板、绝缘材料、或在鞋底和/或保险杠中的用途。

基于聚氨酯的可膨胀聚合物颗粒

[0001] 本发明涉及基于热塑性聚氨酯(TPU)的可膨胀聚合物颗粒材料,其包含苯乙烯聚合物和TPU,涉及制备其的方法,涉及由所述聚合物颗粒材料获得的模制品,也涉及其作为泡沫胶的用途。

[0002] 基于苯乙烯聚合物的泡沫已知有一段时间,且其广泛地用于例如绝缘材料的制备。除了这些材料的主要优点(例如与绝缘性质有关的低密度、耐水性、以及可膨胀性),还存在耐化学品性和抗冲击方面的缺点。

[0003] 还已知泡沫形式的热塑性聚氨酯。其特征的实例为优异的回弹性、透明度、耐磨损性,以及耐化学品性,但其缺点例如有尺寸稳定性不足、发泡能力不令人满意:由TPU制备可膨胀的可塑泡沫在技术上是困难的,因为物理发泡剂(如戊烷)从TPU中经扩散很快地消失至环境中(发泡剂保持能力差)。此外,纯TPU中的物理发泡剂不能产生足够的发泡压力,因此不可以使用EPS预发泡机用于包含发泡剂的纯TPU的膨胀。

[0004] 也已尝试将基于聚苯乙烯的泡沫和基于TPU的泡沫的有利特性结合起来。

[0005] 申请W0 2007/082838描述了例如通过基于挤出法将TPU和发泡剂配混制备可膨胀TPU。

[0006] W0 2010/010010描述了基于热塑性聚氨酯以及苯乙烯聚合物的热塑性聚合物共混物、由其制备的泡沫、以及相关的制备方法。

[0007] JP-A 1980-080440描述了制备可膨胀聚合物颗粒材料的方法,其中20至80重量%的TPU-弹性体-颗粒材料和80至20重量%的单体或甲基丙烯酸酯悬浮于水性介质中并聚合。

[0008] JP-A 2007-231068公开了苯乙烯改性的可膨胀-TPU-颗粒材料,所述材料包含100重量份的TPU和20至300重量份的苯乙烯聚合物,其中粒径为0.5 μ m以下的苯乙烯聚合物颗粒已被分散于TPU中。

[0009] 尽管用已知的材料已经获得好的效果,然而还存在很大的改进空间,例如关于发泡剂保持能力与这些材料的高回弹性相结合的改进。

[0010] 因此,本发明的一个目的为开发基于TPU的材料,所述材料尤其能够保留物理发泡剂(戊烷)超过几周的时间,能够在市售的EPS机器中加工,且仍具有足够水平的弹性性能。

[0011] 已发现,如果所使用的TPU具有低于80℃的维卡软化点(Vicat softening point)(根据ISO306/A50)且可经自由基聚合反应获得的聚合物以梳型聚合物、接枝聚合物、或共聚物的形式键合至TPU上,则由TPU和可经自由基聚合反应获得的聚合物可以制备具有期望有利特性的聚合物。

[0012] 因此,本发明提供可膨胀聚合物颗粒材料,该材料包含至少一种具有低于80℃的维卡软化点(依照ISO 306/A50)的热塑性聚氨酯(TPU)和5至95重量%(基于TPU和可经自由基聚合反应获得的聚合物整体计)的至少一种可经自由基聚合反应获得的聚合物,其中可经自由基聚合反应获得的聚合物已经以生成梳型聚合物、接枝聚合物、或共聚物的方式键合至TPU上。

[0013] 本发明还提供可通过预发泡本发明的聚合物颗粒材料获得的本发明的膨胀的聚

合物颗粒材料。

[0014] 本发明还提供可由预发泡的本发明的聚合物颗粒材料获得的泡沫模制品。

[0015] 本发明还提供制备本发明的聚合物颗粒材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0016] a) 将一种或多种具有低于80℃的维卡软化点的TPU、5至95重量%的一种或多种可自由基聚合的单体和任选地共聚单体(基于TPU和所提及的单体的整体计)、聚合引发剂、分散剂、以及任选地其它附加物质和/或聚合反应助剂在苯乙烯单体基本未发生聚合的温度下分散于水性介质中;

[0017] b) 任选地在可自由基聚合的单体基本上未发生聚合的温度下搅拌所得分散体1至24小时;

[0018] c) 可自由基聚合的单体以梳型聚合物、接枝聚合物或共聚物的形式聚合至TPU上,以及

[0019] d) 将物理发泡剂加入至水性悬浮液中。

[0020] 本发明还提供所述本发明的泡沫模制品作为泡沫胶的用途,优选地作为用于外墙的绝缘材料、住宅建筑物内饰、和/或固体传播-消声(solid-borne-sound-deadening)、用于运动地板、鞋底、和/或车辆的保险杠的用途。

[0021] 热塑性聚氨酯(TPU)以及制备其的方法为已知的。

[0022] 本发明使用具有低于80℃,优选60至79℃,特别优选60至75℃的维卡软化点的TPU级。

[0023] 此处的维卡软化点依照ISO 306通过AS0方法(即使用10N的力和50℃/h的加热速率)测定。

[0024] 对不含发泡剂且不包含任何常规用于所需应用的添加剂的样品测定维卡软化点。

[0025] 通过本领域普通技术人员已知的方法,例如在制备TPU中使用合适的单体单元(见下文),可实现本发明的维卡软化点。

[0026] 本发明所使用的TPU级的邵氏A硬度(Shore A hardness)(依照DIN53505测定)优选为50至150,特别优选65至85。

[0027] 熔程(玻璃化转变)优选为-20℃至-60℃。

[0028] 依照DIN53504-S2的断裂伸长率(Elongation at break)优选为>550%。

[0029] 除了所述维卡软化点,在本发明的另一个必要的特征中,本发明所用的TPU必须包含官能团,该官能团在例如苯乙烯发生自由基聚合反应的常用条件($T=100-140^{\circ}\text{C}$; 0.1-3重量%的过氧化物引发剂,如过氧化二枯基)下与能够发生自由基聚合反应的单体形成梳型聚合物、接枝聚合物、或共聚物。在使用原则上已知的方法(见下文)制备TPU的过程中,通过使用具有可通过自由基路线而提取的氢原子的双-或单异氰酸酯组分,可实现第一变型方案,所述组分例如二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯、和/或二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯(MDI)、或其混合物。

[0030] 在第二种变型中,在使用已知的方法(见下文)制备TPU的过程中,加入能够发生自由基聚合反应且具有参加与异氰酸酯的加聚反应中的基团(醇基、环氧基、氨基)的单体。此处特别优选作为单体的以下化合物:甲基丙烯酸羟乙酯;甲基丙烯酸1,2-二羟丙酯和甲基丙烯酸1,3-二羟丙酯;甲基丙烯酸缩水甘油酯、邻羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯以及对羟基苯乙烯、间氨基苯乙烯以及对氨基苯乙烯、甲基丙烯酰胺、1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、和/

或聚丁二烯二醇 (polybutadienediol)。

[0031] TPU和制备其的方法已经被广泛记载,例如记载于Gerhard W.Becker和Dietrich Braun,Kunststoff Handbuch,Band 7“Polyurethane”[Plastics handbook,第7卷,“Polyurethanes”Carl Hanser,Munich,Vienna,1993中。

[0032] 在本说明书中以[kg/mol]表示的所有摩尔质量均为数均摩尔质量。

[0033] 优选的实施方案通过异氰酸酯(a)、化合物(b)和任选地增链剂(c)的混合物反应而制备TPU,所述化合物(b)对异氰酸酯具有反应性且优选具有0.5kg/mol至10kg/mol的摩尔质量,所述增链剂(c)优选具有0.05kg/mol至0.5kg/mol的摩尔质量。

[0034] 在其它优选的实施方案中,还将至少一种链长调节剂(c1)、一种催化剂(d),以及任选地至少一种填料、助剂、和/或附加物质加入至用于制备TPU的混合物中。由小写字母(有时也用数字)标注的物质群也代表组分。

[0035] 在TPU的制备中通常使用的组分(a)、(b)、(c)、(c1)、(d)和(e)在下文中以实例的方式描述,且这些组分包含以下物质群:异氰酸酯(a)、对异氰酸酯具有反应性的化合物(b)、增链剂(c)、链长调节剂(c1)、催化剂(d)和/或至少一种常规填料、助剂、和/或附加物质。

[0036] 在所有的情况中,TPU的制备需要异氰酸酯(a)和对异氰酸酯具有反应性的化合物(b)的混合物。其他加入的组分(c)、(c1)、(d)和(e)为任选的,且可单独施用或以任何可能的变型施用。此处的术语组分在各个情况下意指单个物质或该组分物质的混合物。

[0037] 术语结构组分用于以下组分:异氰酸酯(a)、对异氰酸酯具有反应性的化合物(b),以及增链剂(c),以及,如果使用,也有链长调节剂(c1)。

[0038] 优选的实施方案使用以下物质作为有机异氰酸酯(a):脂族异氰酸酯、环脂族异氰酸酯、芳脂族异氰酸酯和/或芳族异氰酸酯,且更优选二异氰酸酯。优选的二异氰酸酯的实例为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、五亚甲基1,5-二异氰酸酯、亚丁基1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、1,4-和/或1,3-双(异氰酸基甲基)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,和/或二环己基甲烷4,4'-、2,4'-和2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,2'-、2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、甲代亚苯基2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯基二异氰酸酯、1,2-二苯基乙烷二异氰酸酯和亚苯基二异氰酸酯。

[0039] 特别优选的为二苯基甲烷4,4'-、2,4'-和2,2'-二异氰酸酯(MDI),以及这些的混合物。较次含量(subordinate amount)——例如基于有机二异氰酸酯计最高达3mol%,优选最高达1mol%——的官能度为3或更高的多异氰酸酯可任选地替代有机二异氰酸酯,但这种替代的量必须限制为所获得的聚氨酯仍然为可热塑加工的。相对大量的这些多于二官能的异氰酸酯有利地通过伴随使用具有反应性氢原子的少于二官能的化合物而补偿,以避免聚氨酯任何过度的化学交联。

[0040] 在优选的实施方案中,所用的对异氰酸酯具有反应性的化合物(b)为聚醚醇(polyetherols)、聚酯醇(polyesterols)和/或聚碳酸酯二醇,另一个通常用于这类化合物

的集合术语为“多元醇”。

[0041] 优选由聚醚醇制备TPU,且特别优选使用聚醚二醇。

[0042] 可通过已知的方法制备合适的聚醚二醇,例如通过使用碱金属氢氧化物(如氢氧化钠或氢氧化钾)或碱金属醇化物(如甲醇钠、乙醇钠、或乙醇钾、或异丙醇钾)作为催化剂,并且加入至少一种包含键合形式的2至3个,优选2个反应性氢原子的起始分子,由环氧烷烃阴离子聚合而制备;或通过使用路易斯酸作为催化剂由一种或多种在亚烷基部分具有2至4个碳原子的环氧烷烃的阳离子聚合而制备。适合的环氧烷烃的实例为四氢呋喃、1,3-环氧丙烷,特别优选环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。所述环氧烷烃可单独使用、交替接连使用、或以其混合物的形式使用。可使用的起始分子的实例为:水、有机二羧酸(如丁二酸和己二酸)以及优选任选地包含键合形式醚桥(ether bridges)的二元醇(例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、以及2-甲基-1,5-戊二醇)。所述起始分子可单独使用或以其混合物的形式使用。特别适用和优选的是包含羟基的聚四氢呋喃(PTHFs)。

[0043] 所述聚醚醇(基本上为线性的)的平均分子量通常为500至8000,优选600至6000,以及此处的PTHF的优选平均分子量为500至2500,特别地800至2000。此处的材料可以单独使用或以彼此混合物的形式使用。

[0044] 特别优选的聚醚二醇为聚四氢呋喃。所用的聚醚醇和聚四氢呋喃的摩尔质量优选为0.6kg/mol至2.5kg/mol。所述聚醚醇可以单独使用或以不同聚醚醇混合物的形式使用。

[0045] 在可替代的实施方案中,由聚酯醇制备TPU。在一个优选的实施方案中,聚酯二醇可用于此目的。优选的聚酯二醇由己二酸和1,4-丁二醇制备。聚酯醇的优选实施方案具有的摩尔质量为0.6kg/mol至2.5kg/mol。

[0046] 在进一步优选的实施方案中,所述多元醇具有的摩尔质量为0.5kg/mol至8kg/mol,优选0.6kg/mol至6kg/mol,特别为0.8kg/mol至4kg/mol,且在进一步优选的实施方案中,它们具有的平均官能度为1.8至2.3,更优选1.9至2.2,特别优选为2。在一个特别优选的实施方案中,所述多元醇为聚酯醇(优选由聚四氢呋喃合成),且在进一步优选的实施方案中,其摩尔质量为0.6kg/mol至2.5kg/mol。

[0047] 在优选的实施方案中,所用增链剂(c)包含脂族、芳脂族、芳族、和/或环脂族化合物,且在进一步优选的实施方案中,其摩尔质量为0.05kg/mol至0.5kg/mol。在一些优选实施方案中,增链剂(c)为具有两个官能基团的化合物,例如二胺和/或亚烷基部分具有2至10个碳原子的链烷二醇,特别为1,4-丁二醇、1,6-己二醇、和/或具有3至8个碳原子的二-、三-、四-、五-、六-、七-、八-、九-和/或十亚烷基二醇,以及相应的低聚和/或聚丙二醇。在其它的实施方案中,所述增链剂的混合物用于制备TPU。

[0048] 在某些实施方案中,通常使用摩尔质量为0.03kg/mol至0.5kg/mol的链长调节剂(c1)。链长调节剂为相对异氰酸酯只具有一个官能基团的化合物。链长调节剂的实例为一元醇、单官能胺,优选甲胺,和/或单官能的多元醇。链长调节剂可用于可控地调节各个组分混合物的流动特性。在优选的实施方案中,链长调节剂的用量为0重量份至5重量份,更优选0.1重量份至1重量份,基于100重量份的对异氰酸酯具有反应性的化合物b)计。链长调节剂用于补充增链剂或取代增链剂。

[0049] 在其它实施方案中,所述TPU制备方法使用至少一种催化剂(d),其尤其加速二异氰酸酯(a)的NCO基团和对异氰酸酯具有反应性的化合物——优选结构组分(b)、组分(c)、

组分(c1)的羟基——之间的反应。在优选的实施方案中,所述催化剂选自叔胺,如三乙胺、二甲基环己基胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂双环-[2.2.2]-辛烷、以及类似物质。在进一步优选的实施方案中,至少一种催化剂选自有机金属化合物,例如钛酸酯;铁化合物,如乙酰丙酮铁(III);锡化合物,如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡,或脂族羧酸的二烷基锡盐(例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡)等。

[0050] 在某些实施方案中,所述催化剂被单独使用,且在其它的实施方案中,使用催化剂的混合物。在优选实施方案中,所用的催化剂或催化剂混合物的量为0.0001重量份至0.1重量份/100重量份对异氰酸酯具有反应性的化合物(b)(优选多羟基化合物)。

[0051] 可提及的助剂和/或添加剂(e)的实例为水解稳定剂和阻燃剂。其它的添加剂和助剂可在标准著作中发现,如在上文提到的Becker和Braun(1996)的作品。

[0052] 除催化剂(d)(或者不用催化剂)外,可添加至结构组分(a)至(c),以及任选地(c1)的其它物质为水解稳定剂,如聚合的且低分子量的碳二亚胺。

[0053] 为了调节TPU的邵氏硬度,结构组分(b)和(c)的摩尔比可在相对宽的范围内变化。在优选的实施方案中,所用组分(b)与全部量的增链剂(c)的摩尔比为10:1至1:10,优选5:1至1:8,更优选1:1至1:4,其中TPU硬度随着增链剂(c)含量的增加而升高。该方法使得邵氏硬度由A44调节至D80,特别优选的邵氏硬度由A44调节至A84。所述邵氏硬度值根据DIN53505来测定。

[0054] 在进一步优选的实施方案中,在常规指数下进行得到TPU的反应。所述指数通过反应过程中所用的组分(a)中的全部异氰酸酯基团与组分(b)和组分(c)中对异氰酸酯具有反应性的基团(即活性氢原子)的比值来确定。如果该指数为100,则对于组分(a)中的每个异氰酸酯基团而言,组分(b)和组分(c)中有一个活性氢原子,即,有一个对异氰酸酯具有反应性的官能团。如果该指数高于100,则相比于对异氰酸酯具有反应性的基团例如OH基团,存在更多的异氰酸酯基团。

[0055] 在特别优选的实施方案中,在指数为60至120、更优选指数为80至110下进行得到TPU的反应。

[0056] 优选通过以下阐述的已知方法中的一种来进行TPU的制备。优选的实施方案为连续法(例如使用反应挤出机)、带式法(the belt process)、“一步”法、或预聚物法。间歇方法和预聚物法为等同优选的实施方案。在这些方法中,反应组分(a)和反应组分(b),以及任选地(c)、(c1)、(d)、和/或(e)可连续或同时彼此混合,于是组分(a)和组分(b)的反应立即开始发生。

[0057] 在挤出机方法中,可将结构组分(a)和结构组分(b),以及任选地(c)、(c1)、(d)、和/或(e)单独引入挤出机中,或以混合物的形式引入挤出机中,且例如在100至280℃,优选140至250℃的温度下反应。所得到的TPU被挤出、冷却并造粒。有时,在进一步加工之前将得到的TPU在80至120℃,优选100至110℃下调节1至24小时是有利的,即,使混合物在恒定温度下继续反应。

[0058] 优选的TPU类型具有的软质相含量相比较于硬质相含量相对更高,优选的软质相的量为5至30重量%,特别优选10至25重量%。此外,硬质相的氮含量优选相对较高。

[0059] 优选的TPU类型的实例为市售购自BASF Polyurethan GmbH, Lemforde, Germany的 **Elastollan®1170AU**、**Elastollan®1180**、**Elastollan®1175A 10W000**以及**Elastollan®**

880A 13N000。

[0060] 特别优选的为**Elastollan®**1170AU,由聚四氢呋喃1000和2000(其中该数值指的是分子量 M_w ,且所述产品为例如购自BASF SE)以及小比例的1,4-丁二醇和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)获得的TPU。

[0061] 除了TPU,本发明的聚合物颗粒材料包含5至95重量%(基于TPU和苯乙烯聚合物的整体计)的一种或多种聚合物,该聚合物可经自由基聚合反应获得且以梳型聚合物、接枝聚合物、或共聚物键合至TPU上。这些物质的比例优选为80至30%,特别优选75至50%,极特别优选75至65%。

[0062] 所使用的可经自由基聚合反应获得的聚合物优选为基于乙烯基不饱和单体的聚合物,所述单体例如(且优选)苯乙烯、丙烯酸酯、以及甲基丙烯酸酯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、及其混合物。

[0063] 优选苯乙烯聚合物。

[0064] 本发明中的术语苯乙烯聚合物包含基于苯乙烯、或 α -甲基苯乙烯、或基于苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的混合物的聚合物。本发明的苯乙烯聚合物基于至少50重量%的苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯单体。优选的苯乙烯聚合物为聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、以及苯乙烯- α -甲基苯乙烯共聚物,以及其它可以使用的为苯乙烯-丁二烯共聚物(SB)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、丙烯腈- α -甲基苯乙烯共聚物(AMSAN)、苯乙烯-顺丁烯二酸酐-共聚物(SMA)、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(SMMA)、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺共聚物(SPMI)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(MABS)聚合物、及其混合物。特别优选的为聚苯乙烯,即使用苯乙烯单体。

[0065] 本发明的聚合物颗粒材料的特征为特定的TPU相形态,其由由TPU均聚物制得的连续相和由TPU以及可经自由基聚合反应获得的聚合物制得的接枝聚合物的不连续相组成。此处的TPU相理想地具有如图1所示的相形态(TEM图像)。此处由TPU以及可经自由基聚合反应获得的聚合物制得的接枝聚合物形成直径为50至500nm的圆形至椭圆的不连续相。包围这些的为一致连续的TPU网络。图1提供具有良好的发泡剂保持能力的可膨胀TPU-PS小球(40:60)的EFTEM(能量过滤透射电子显微镜(energy filtered transmission electron microscopy))图像。在图1a和图1b中造影剂为 RuO_4 ,在图1c和图1d中造影剂为磷钨酸。

[0066] 例如,具有50-70%聚苯乙烯含量的可膨胀珠粒聚合物具有由纯TPU组成的直径为10-100 μm 的边缘区(见图2)。该边缘区为由聚合物制备的泡沫提供特定的表面(具有纯TPU的良好抓力),所得泡沫因此具有极高质量的外观。图2示出了具有良好的发泡剂保持能力的可膨胀TPU-PS小球(50:60)的SEM图像:该样品被冷冻切片(cryosectioned),与 RuO_4 比对,然后用SEM观察,SEM用于获得实例的定位图像(边缘区A;珠粒中心B)。在SEM图像中,纯TPU看起来比苯乙烯改性的TPU更暗淡(paler)。

[0067] 本发明的必要元素为以上描述的聚合物结构可在适当的条件下通过一种或多种单体在由所述单体溶胀的TPU网络中的自由基聚合反应而获得。

[0068] 为了改进机械性能或耐温度变化性,可任选地使用增容剂以使本发明的聚合物颗粒材料与热塑性聚合物混合,所述热塑性聚合物例如聚酰胺类(PA),聚烯烃类如聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE),聚丙烯酸酯类如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),聚碳酸酯类(PC),聚酯类如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),聚醚砜类(PES),聚醚酮类,

或聚醚硫化物类 (PES), 或其混合物, 所述增容剂比例总共最高达至多30重量%, 优选1至10重量%, 基于聚合物含量计。在上述量范围内的混合物还可以为例如疏水改性或官能化的聚合物或低聚物, 橡胶如聚丙烯酸酯类或聚二烯烃类 (例如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物), 或可生物降解的脂族或脂族/芳族共聚酯类。

[0069] 本发明的聚合物小球包含发泡剂组分。所述发泡剂组分含有一种或多种比例总共为1至15重量%, 优选2至6重量%, 特别优选3至5重量%的发泡剂, 基于。合适的发泡剂的实例为具有2至8个碳原子, 优选3至8个碳原子的脂族烃, 以及两种或更多种这些烃和/或两种或更多种这些烃的异构体的混合物。优选丁烷异构体和戊烷异构体, 例如异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷, 以及这些的混合物, 特别是戊烷异构体, 例如异戊烷和正戊烷, 以及这些的混合物。以下是特别适于作为共发泡剂的物质: (C₁-C₄)-羰基化合物, 例如酮类和酯类, (C₁-C₄)-醇类, 以及 (C₂-C₄)-醚类, 所述共发泡剂比例优选为0至3重量%, 优选0.25至2.5重量%, 特别地为0.5至2.0重量% (基于 (P) 计)。优选的共发泡剂为酮类, 特别地为丙酮。

[0070] 发泡剂所注明的用量为在制备过程中所添加的用量。产物中 (且特别是储存后的) 的含量相应较低。

[0071] 本发明的膨胀的聚合物小球的堆积密度通常至多为300g/l, 优选15至200g/l, 特别优选40至150g/l。当使用填料时, 根据填料的性质和数量, 可得到40至150g/l的堆积密度。

[0072] 除了聚合物组分和发泡剂组分, 本发明的聚合物-颗粒材料优选包含添加剂组分。合适的添加剂为本领域技术人员所已知。

[0073] 在优选的实施方案中, 将至少一种成核剂加入至聚合物组分 (P) 中。可使用成核剂通常为基于 (P) 计0.1至10重量%, 优选0.1至3重量%, 特别优选0.1至1.5重量%的量的细小颗粒, 无机固体如滑石粉、二氧化硅、云母、粘土、沸石、碳酸钙、和/或聚乙烯蜡。成核剂的平均粒径通常为0.01至100μm, 优选1至60μm。特别优选的成核剂为滑石粉, 例如购自 Luzenac Pharma 的滑石粉。可通过本领域技术人员已知的方法添加成核剂。

[0074] 如果需要, 可添加其它添加剂, 实例为填料 (如矿物填料, 例如玻璃纤维)、增塑剂、阻燃剂、IR吸收剂、以及绝热材料 (如炭黑、焦炭、石墨烯和/或石墨)、铝粉、以及二氧化钛、可溶性以及不溶性的染料、颜料、UV稳定剂、和/或热稳定剂。

[0075] 极特别优选加入通常基于 (P) 计0.05至25重量%, 特别地为2至8重量%的量的石墨。所用石墨的合适粒径为1至50μm, 优选2至10μm。

[0076] UV稳定剂的使用已证明是有利的。具体地, 在聚合物PS1) 如SMA的情况下, 强的紫外线照射导致材料的可见黄化以及化学变化, 并伴随严重脆化。例如与SMA的反应性为选择合适的UV稳定剂的一个重要因素。基于苯并三唑的稳定剂 (如Tinuvin 234) 可改善抗紫外线性能而不会改变加工性能和泡沫性能, 而基于空间位阻胺类 (如Uvinul 4050和Tinuvin770) 的稳定剂, 不太适合用于本发明的材料体系。

[0077] 本发明的小球优选包含基于0.05至5重量份, 优选0.1至1重量份的量的苯并三唑的UV稳定剂作为添加剂, 基于100重量份的聚合物P计。

[0078] 由于各种工业采用防火规定, 优选添加一种或多种阻燃剂。合适的阻燃剂的实例为四溴双酚A、溴化聚苯乙烯低聚物、溴化丁二烯-聚苯乙烯共聚物 (依照WO 2007/058736)、四溴苯酚A二烯丙醚, 以及六溴环十二烷 (HBCD), 特别是工业产物, 其中这些工业产物本质

上包含具有添加的增效剂(如二枯基(dicumyl))的 α -、 β -、以及 γ -异构体。优选溴化的芳族烃,如四溴双酚A,以及溴化苯乙烯低聚物。合适的无卤阻燃剂的实例为可膨胀石墨、红磷、以及磷化合物,如可膨胀石墨、红磷、磷酸三苯脂、以及9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物。

[0079] 优选的磷化合物为磷酸三(2-氯代异丙基)酯、磷酸三乙酯、乙基磷酸二乙酯、磷酸甲苯二苯酯、Exolit OP560、6-(二苯氧基磷酰氧基)六氢呋喃并[3,2-b]呋喃-3-基磷酸二苯酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物,以及6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂苯6-氧化物。

[0080] 此外,优选有机过氧化物(过氧化二枯基)、硫、以及二硫化物作为增效剂。上述提及的阻燃剂可在聚合反应开始前溶解于单体中或通过挤出的方式并入TPU中。

[0081] 在优选的实施方案中,本发明的聚合物颗粒材料具有一种或多种涂料组分的涂层,其中所述涂料组分可任选地已吸附至多孔固体上。

[0082] 合适的涂料组分的实例为甘油酯、硬脂酸锌、柠檬酸酯、以及特别地为细粒硅酸盐。

[0083] 特别优选的为相应市售的产品,该产品通常为相应的单-、双-、以及三酯的混合物,其也可包含小比例的游离甘油和游离脂肪酸,例如甘油三硬脂酸酯和甘油单硬脂酸酯。

[0084] 已证明特别优选使用0.1至1重量%的亲水性二氧化硅(例如Sipernat®FK320; Evonik)涂覆聚合物。

[0085] 其它可能的涂层材料为增塑剂,选自a)一种或多种沸点 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 的环己烷羧酸的烷基酯,b)一种或多种沸点 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 的 C_{10} - C_{21} -烷基磺酸苯基酯,以及c)组分a)和组分b)的混合物。

[0086] 优选可由甘油和硬脂酸、甘油和12-羟基硬脂酸、以及甘油和蓖麻油酸得到的甘油单酯、甘油二酯、以及甘油三酯,以及可由一种或两种脂肪酸得到的混合的甘油二酯和甘油三酯,所述脂肪酸除了硬脂酸、12-羟基硬脂酸、以及蓖麻油酸以外,还选自油酸、亚油酸、亚麻酸、以及棕榈酸。

[0087] 添加剂的总量通常为0至5重量%,优选0至0.5重量%,基于所使用的聚合物的总重量计。

[0088] 本发明的聚合物-颗粒材料可通过制备可膨胀聚合物颗粒材料的方法来获得,所述方法包含以下步骤:

[0089] a) 将一种或多种具有低于 80°C 的维卡软化点的TPU、5至95重量%的一种或多种可自由基聚合的单体和任选地共聚单体(基于TPU和所提及的单体的整体计)、聚合引发剂、分散剂、以及任选地其它附加物质和/或聚合反应助剂在可自由基聚合的单体基本未发生聚合的温度下分散于水性介质中;

[0090] b) 任选地在可自由基聚合的单体基本上未发生聚合的温度下搅拌所得分散体1至24小时;

[0091] c) 可自由基聚合的单体以梳型聚合物、接枝聚合物或共聚物的形式聚合至TPU上,以及

[0092] d) 将物理发泡剂加入至水性悬浮液中。

[0093] 对于本发明的悬浮聚合方法,依照上文所述优选使用苯乙烯。作为替代也可使用

其它能够自由基聚合的单体,例如烷基苯乙烯、二乙烯基苯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯腈、二苯醚、或 α -甲基苯乙烯和丙烯酸酯。

[0094] 在悬浮聚合方法中,除了发泡剂之外,还可以添加常用助剂,如过氧化物引发剂、悬浮稳定剂、发泡剂、链转移剂、膨胀助剂、成核剂以及增塑剂。

[0095] 还可将提到的助剂和附加物质添加至悬浮液中。其量为3至15重量%,基于所添加的单体和TPU整体计。其可在悬浮液聚合反应之前、期间或之后添加。

[0096] 使用无机Pickering分散剂(例如焦磷酸镁或磷酸三钙)作为悬浮稳定剂是有利的。

[0097] 在所用的TPU用于聚合反应之前,可通过水下制粒对其处理得到平均直径为0.5至1.5mm的微球。因此聚合反应后得到的产品具有可在常规EPS机器中处理的粒径。可通过挤出的方法将0.01至15重量%的量的成核剂(如滑石粉或聚乙烯蜡)并入至所用的聚氨酯中。

[0098] 在所述方法的优选的实施方案中,在可搅拌的高压反应釜中使用一种包含0.1至10重量%的上述Pickering稳定剂、0.1至0.001重量%的表面活性剂(例如十二烷基磺酸钠)、以及1至90重量%的TPU小球的水相作为初始进料。

[0099] 在室温下、或在低于聚合反应温度下,将任选地包含上述助剂(如引发剂和阻燃剂)的单体计量加入至搅拌的反应器中。本方法的一个变型方案为,在没有水的存在下,将TPU在室温下与包含上述助剂(如引发剂和任选地阻燃剂)的单体结合并使材料膨胀0.5至24小时。同样地,通过单体溶胀的小球随后被转移至聚合反应器中,该反应器中包含具有上述Pickering稳定剂和表面活性剂的水相。

[0100] 已证明,为了促进TPU小球经由单体混合物的溶胀,在低于聚合反应温度的升高的温度(优选10至60℃,例如50℃)下搅拌反应混合物一定时间(约1至5小时)是有利的。然后将所述反应混合物加热至聚合反应温度。已惊讶地发现,在110至140℃(使用 $T_{1/2}=1\text{h}$ 的过氧化物引发剂,为120至135℃)的优选的聚合反应温度下,由TPU和聚苯乙烯制得的上述共聚物的形成物增加。

[0101] 如果使用微粒化造粒(micropelletized)的TPU,则所述悬浮聚合反应产生珠状的且本质上为平均直径为0.5至4mm的球形颗粒,如果不进行TPU的微粒化造粒过程,则颗粒的粒径为0.5至2cm。它们可用常规涂层剂(coating agent)所涂覆,例如金属硬脂酸盐、甘油酯、以及细粒硅酸盐。已证明此处用0.1至1重量%的亲水性二氧化硅(**Sipernat®**FK320; Evonik)涂覆聚合物是特别有用的。

[0102] 加工可膨胀聚合物颗粒材料可得到密度为20至250g/l,优选为50至100g/l的泡沫。为此,优选的可膨胀颗粒材料用蒸汽预发泡(例如购自Hirsch的标准EPS预发泡机)。所得的预发泡的颗粒材料优选储存10至24小时,然后优选在标准EPS机器中处理以得到块状物(blocks)或模制品。

[0103] 对于需要良好回弹能力的高回弹性的应用(地板、固体传播-消声),所得块状物或模制品可通过在机械压力机(mechanical presses)中被施加和除去载荷而弹性化。此处,所述材料的不定向弹性化已被证明对这些类型的应用是有利的。在弹性化过程中,泡沫产品(块状物或模制品)在压力机中被压缩至其初始体积的10%至50%。一旦压缩过程结束,将所述压缩的模制品置于储存室中(储存时间最高达24h),然后合适地切除边角。所述弹性化的材料具有极高的不定向回弹能力。

[0104] 实施例进一步解释本发明。

实施例

[0105] 焦磷酸镁的沉淀 (MPP)

[0106] 在所有描述的实施例中使用无定形的焦磷酸镁沉淀物作为Pickering稳定剂。决定性的因素为所用的MPP沉淀物已被新鲜制备(至多存放12小时),否则,反应混合物不可能获得足够的稳定性。所述MPP沉淀物可按如下使用:

[0107] 在室温下(25℃),将931.8g焦磷酸钠(Giulini)溶解于32L水中。将1728g七水合硫酸镁(Epsom盐)溶液边搅拌边加入此溶液中,然后将该混合物继续搅拌5分钟。几分钟后,沉淀出白色悬浮液。在所述实施例中,在短暂混合/震荡后直接使用上述悬浮液。

[0108] TPU小球:

[0109] 使用市售的基于聚醚的TPU(购自BASF Polyurethanes GmbH的**Elastollan®** 1170AU、**Elastollan®** 1180A)。为了获得具有典型EPS粒径(0.5至4mm)的可膨胀聚合物小球,已证明使用挤出机和水下造粒机将TPU转变成粒径为0.5至2mm的微球是有利的。

[0110] 已证明在微粒化造粒过程中并入0.1至1重量%的滑石粉(Micritalc IT extra, Mondo Mineral)也是有利的。这确保随后获得更均匀的泡沫结构(成核剂)。

[0111] 发明实施例1

[0112] 1.1溶胀

[0113] 在5L不锈钢罐(牛奶桶)中,其中溶解有21.0g的过氧化二枯基(**Perkadox®** BC-FF, AkzoNobel)的3kg的苯乙烯被用作初始进料。350g的包含0.5重量%滑石粉的TPU微球(**Elastollan®** 1170AU)悬浮于苯乙烯溶液中的筛插入物(sieve insert)中4小时。然后从苯乙烯-过氧化物溶液中移除筛插入物,将所述溶胀的材料滴干(drip dry)5分钟。溶胀的TPU小球在滴干后的质量为965g,并将其在PE罐中存储过夜(约10小时)。

[0114] 1.2聚合

[0115] 将溶胀的TPU转移至6L的压力釜[EPS反应器,最高压力:20巴,桨式搅拌器;搅拌器转速300rpm]中,该压力釜中包含3kg的去离子水、803g的MPP沉淀物、以及42g的2%E30乳化剂溶液(由E30-40Leuna Tenside GmbH制备)。一旦该反应器已被密封且氮气已被引入(惰性化),将该体系在1.5小时内加热至125℃。达到125℃的一个小时后,在40分钟内向反应器中计量加入80g异戊烷。在125℃的温度下保持该体系另外6.5小时,然后冷却至室温。通过倾析将包含发泡剂的所得聚合物珠粒分离、干燥以除去内部水,并用0.3重量%的沉淀二氧化硅(Sipernat FK320, Evonik)涂覆。为了平衡的目的,将所述材料置于气密性容器(锌箱)中存储至少2至5天。

[0116] 对在气密性容器(锌箱)中存储5天后所得的聚合物测定的值为:水(费歇尔滴定(Fischer titration))和挥发物含量(在120℃存放2h后的重量测定):

[0117] 含水量:0.45%

[0118] 在120℃干燥2h的挥发物含量:4.52%。

[0119] 测定聚合物的氮含量(凯氏定氮法)。聚合物的TPU含量通过与所用的TPU比较来计算

[0120] 氮分析

TPU含量

[0121] 聚合物 0.92% 33%

[0122] TPU参照物 2.8% 100%

[0123] 为了评估可膨胀性,在气密性容器(锌箱)中存储5天后,在大气压力下(劳舍尔箱, T=98-102℃),于蒸汽预发泡机中产生发泡曲线。在一定的预发泡时间后测定预发泡材料的堆积密度。

[0124] 在气密性锌箱中存储5天后,经涂覆的聚合物在标准EPS预发泡机中预发泡至密度为50g/l(蒸汽压为0.2巴)。

[0125] 将预发泡的材料储存10小时并在标准的EPS处理机中处理以得到球形模制品。下述工艺参数已被证明是切实可行的:

[0126]

产品	堆积密度	压力	模制品	泡沫压力 最大	脱模时间	备注
	[g/l]	[巴]	编号	[巴]	[s]	1.3/1.1 巴
根据发明 实施例 1 60 g/l	55.5	1.1	1	1.56	281	巴
			2	1.55	277	"
			3	1.50	278	"
			4	1.58	298	"

[0127] 根据EN 12089,将所得的模制品与膨胀的聚丙烯(EPP)和膨胀的聚苯乙烯(EPS)(Styropor, BASF SE)进行弯曲能量(bending energy)的比较。图3描述了该结果。

[0128] 发明实施例2

[0129] 重复发明实施例1,不同在于,所用的TPU组分包含具有0.5重量%滑石粉的TPU微球,由购自BASF Polyurethanes GmbH的Elastollan1180A(TPU基于MDI、polyTHF 1000、polyTHF 2000以及丁二醇)构成。

[0130] 发明实施例3

[0131] 在5L聚乙烯罐中,将10.5g的过氧化二枯基(Perkadox BC-FF, AkzoNobel)溶解于2.10kg的苯乙烯中,且混入1.40kg的包含0.5重量%滑石粉的TPU微球(Elastollan 1170AU)。在室温下用振动板混合该混合物30分钟。

[0132] 然后将该混合物转移至10L的EPS反应器[带有桨式搅拌器的压力釜(20巴);搅拌器转速300rpm]中。3.50kg的去离子水、1.07kg的MPP沉淀物、以及56g的2%E30乳化剂溶液(链烷磺酸盐, CAS68188-18-1)(Leuna Tenside GmbH)被用作反应器中的初始进料。该悬浮液在30分钟内被加热至50℃,且为了膨胀的目的,将该温度维持在50℃下3小时。然后在一个小时将温度升高至125℃,并在达到125℃的60分钟后,再于60分钟内向混合物中计量加入314g戊烷-S(Haltermann/Exxon)。保持125℃的温度另外5.5小时,然后将该反应器冷却至室温。类似于发明实施例1后处理并加工该粒状聚合物。

[0133] 发明实施例4

[0134] 重复发明实施例3,但所用的TPU包含具有0.5重量%滑石粉的1170AU级的微球。

[0135] 应用实施例1:来自发明实施例1和2的材料的膨胀性能

[0136] 将4g来自发明实施例1或2的聚合物装入可用橡胶隔片(septum)密封的注射瓶(Max Wiegand, 尺寸为75×23mm, 物品编号:4382602)中, 并密封。在一定的存储时间后, 打开该瓶, 并在大气压力下, 于标准的Styropor预发泡机中预发泡该材料(蒸汽处理时间300秒)。然后从体积上测定该松散材料的堆积密度。

[0137]

发明	存储时间[天]	3	12	19	26	40	47
实施例	发泡时间[s]	300	300	300	300	300	300
1	密度[g/l]	26	37	94	95	400	400

[0138]

发明	存储时间[天]	0	18	25	39	46	53
实施例	发泡时间[s]	200	200	300	300	300	300
2	密度[g/l]	26	51	40	58	63	64

[0139] 存储19天后, 来自发明实施例2的材料可被预发泡至密度为94h/1, 而存储53天后, 来自发明实施例1的材料可被预发泡至密度为64h/1。

[0140] 应用实施例2

[0141] 在类似于发明实施例1所描述的方法中, 将0.3重量%的Lumogen Red与用于溶胀的苯乙烯混合。处理后所获得的泡沫具有红色。

[0142] 应用实施例3

[0143] 在类似于发明实施例1所描述的方法中, 将0.3重量%的Lumogen Green与用于溶胀的苯乙烯混合。处理后所获得的泡沫具有绿色。

[0144] 对比实施例1

[0145] 重复发明实施例1, 除了以下不同。在聚合过程1.2中, 使用965g纯TPU微球替代苯乙烯饱和的TPU。然后所得的包含发泡剂的TPU颗粒材料不能被预发泡以得到可膨胀泡沫颗粒。

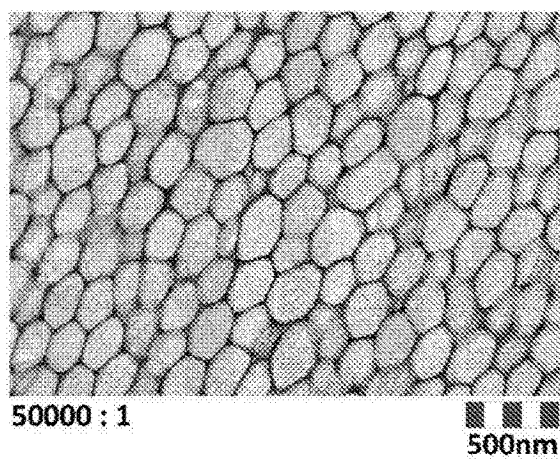


图 1a

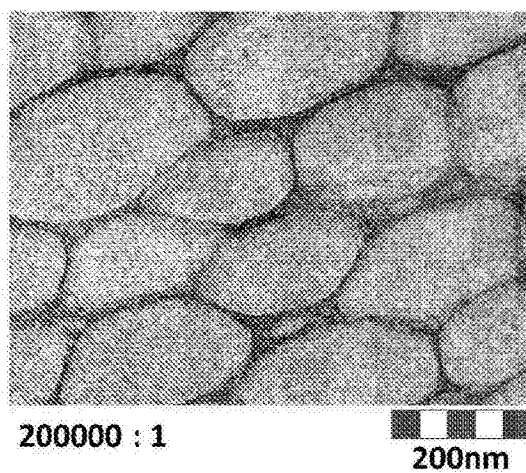


图 1b

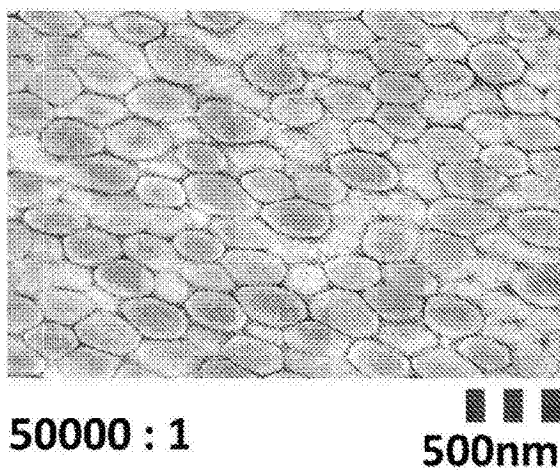


图 1c

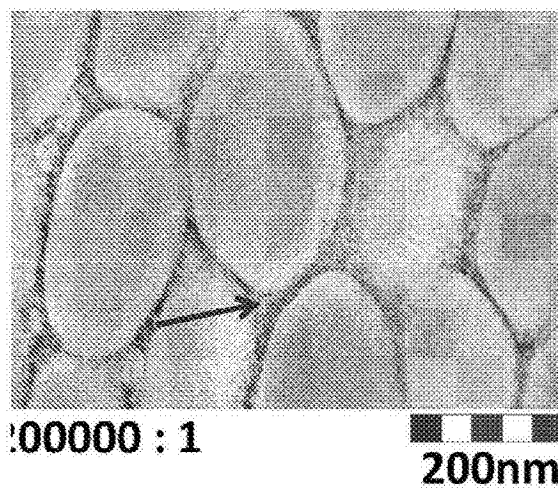


图 1d

图1

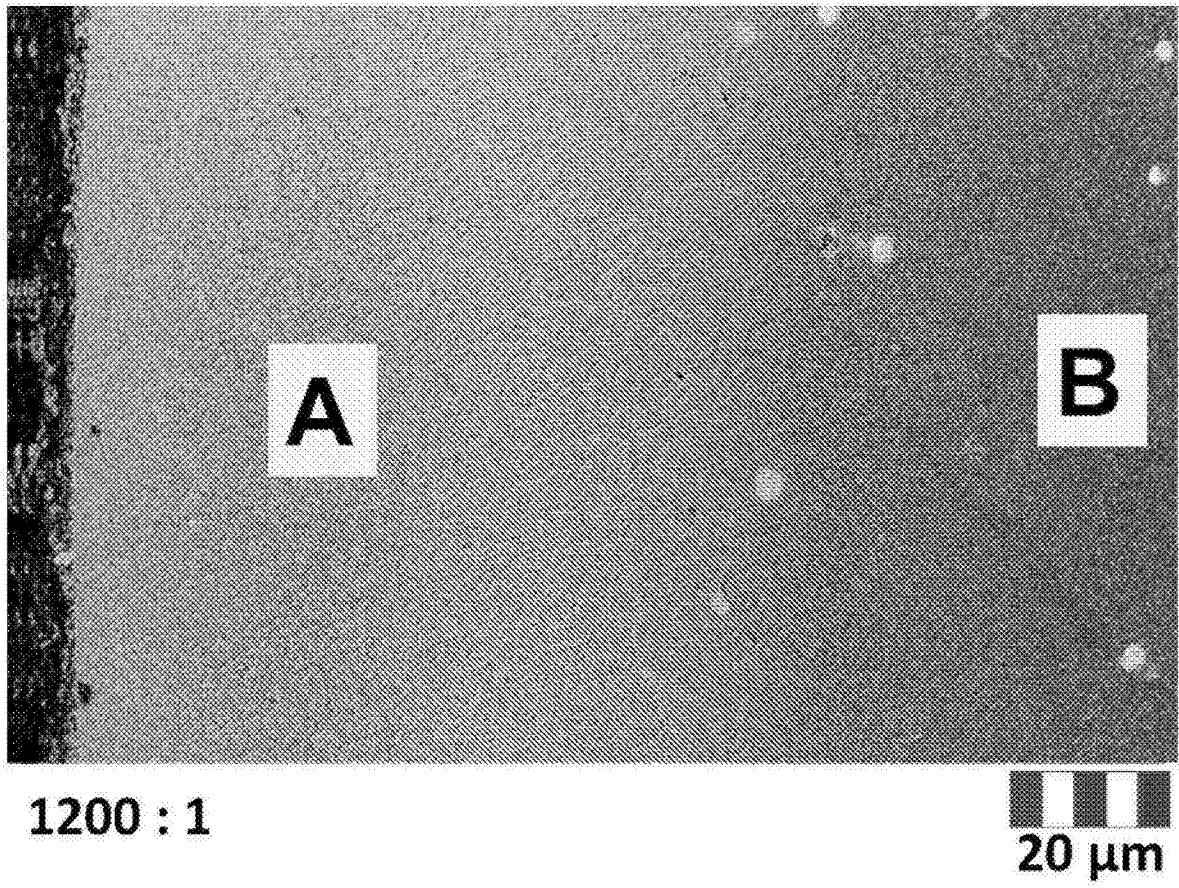


图2

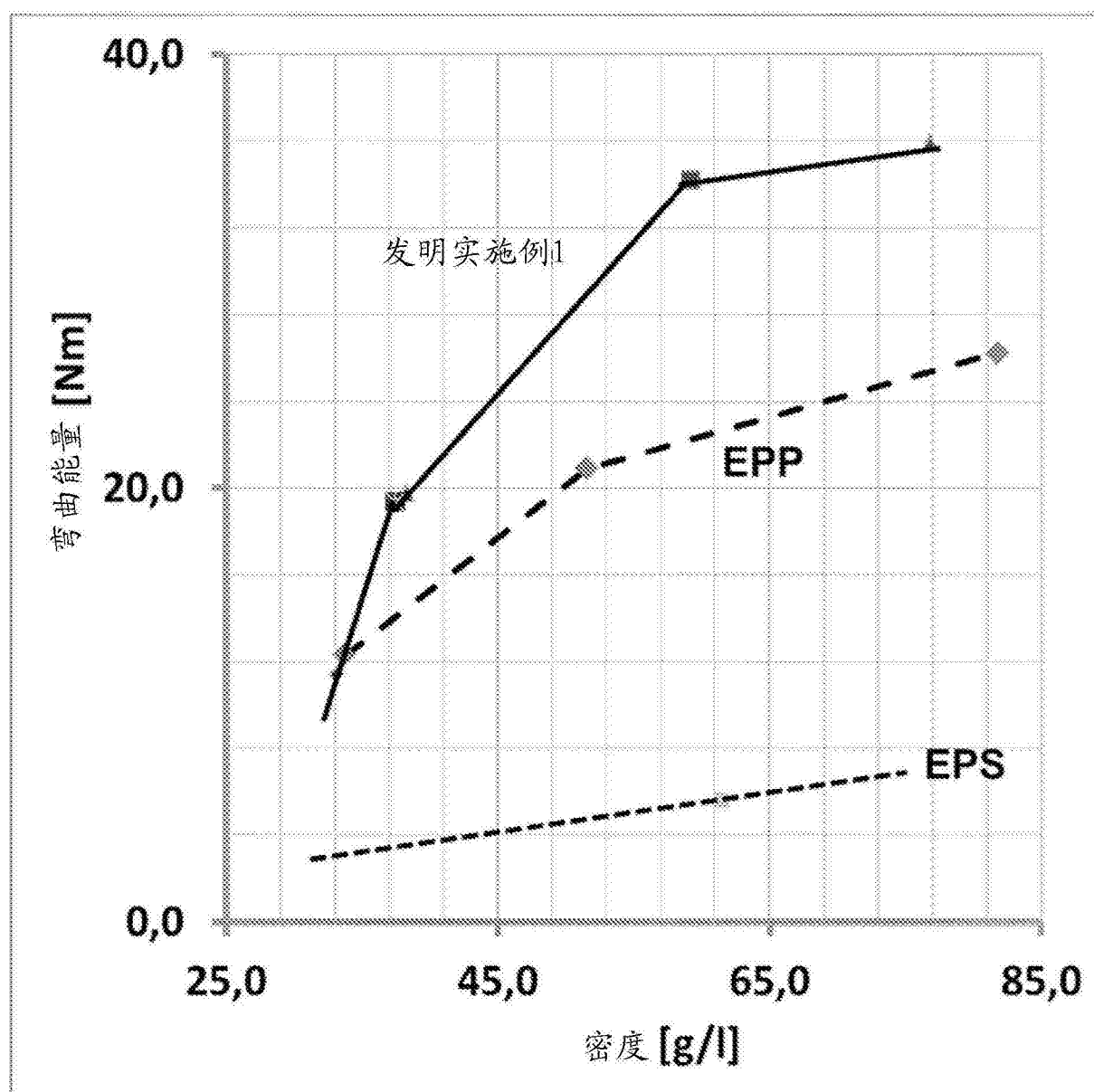


图3