



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112004868 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(21) 申请号 201980026991.1

(22) 申请日 2019.04.18

(30) 优先权数据

18168481.2 2018.04.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.10.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/060131 2019.04.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/202095 DE 2019.10.24

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 E·波瑟尔特 P·古特曼

F·T·拉普 F·普里索克

(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 邹琴琴 苏萌

(51) Int.Cl.

C08J 9/00 (2006.01)

A43B 13/04 (2006.01)

C08J 9/18 (2006.01)

C08J 9/232 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

基于热塑性弹性体的泡沫

(57) 摘要

本发明涉及热塑性聚氨酯和聚乙烯的颗粒泡沫、由其制备的模制件,涉及制备颗粒泡沫和模制件的方法,以及涉及模制件用于以下应用的用途:鞋中底、鞋内底、组合鞋底、用于鞋的缓冲元件、自行车鞍座、自行车轮胎、减震元件、室内装潢、床垫、支撑件、把手、保护膜,用于汽车内部和汽车外部的部件、球和运动器材,或用作地板覆盖物。

1. 一种由组合物(Z)制成的珠粒泡沫,所述组合物(Z)包含:
 - a) 60至90重量%的热塑性聚氨酯作为组分I;
 - b) 10至40重量%的聚乙烯作为组分I;其中组分I和II的总和为100重量%。
2. 根据权利要求1所述的珠粒泡沫,其包含:
 - a) 60至85重量%的热塑性聚氨酯作为组分I;
 - b) 15至40重量%的聚乙烯作为组分II;其中组分I和II的总和为100重量%。
3. 根据权利要求1或2所述的珠粒泡沫,其中所述泡沫珠粒的平均直径为0.2至20mm。
4. 一种制备由根据权利要求1至3中任一项所述的珠粒泡沫制成的模制品的方法,其包括:
 - i. 提供本发明的组合物(Z);
 - ii. 在压力下用发泡剂浸渍组合物;
 - iii. 通过降低压力使组合物膨胀。
5. 一种由根据权利要求1至3中任一项所述的珠粒泡沫制成的模制品。
6. 由根据权利要求1至3中任一项所述的珠粒泡沫制成的模制品,其中所述模制品的拉伸强度高于600kPa。
7. 根据权利要求5或6所述的模制品,其中断裂伸长率高于100%。
8. 根据权利要求5、6或7所述的模制品,其中在10%压缩下的压缩应力高于15kPa。
9. 根据权利要求5至8中任一项所述的模制品,其中所述模制品的密度为75至375kg/m³。
10. 根据权利要求5至9中任一项所述的模制品,其中所述模制品的回弹性高于55%。
11. 根据权利要求5至9中任一项所述的模制品,其中所述模制品为用于鞋的中底、插入件或缓冲元件,其中所述鞋为户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋。
12. 一种制备根据权利要求5至9中任一项所述的模制品的方法,其包括:
 - (i) 将泡沫珠粒引入到合适的模具中,
 - (ii) 使步骤(i)的泡沫珠粒熔融。
13. 一种鞋,其包含根据权利要求5至11中任一项所述的模制品。
14. 根据权利要求1至3中任一项所述的珠粒泡沫用于制备根据权利要求5至11中任一项所述的模制品的用途,所述模制品用于鞋中底、鞋内底、组合鞋底、用于鞋的缓冲元件、自行车鞍座、自行车轮胎、减震元件、缓冲件、床垫、衬垫、握把、保护膜,用于汽车内部或汽车外部的部件、球和运动器材,或用作地板覆盖物。
15. 根据权利要求14所述的用途,用于鞋中底、鞋内底、组合鞋底或用于鞋的缓冲元件。

基于热塑性弹性体的泡沫

[0001] 基于热塑性聚氨酯或基于其他弹性体的珠粒泡沫(或泡沫珠粒)以及由其制备的模制品是已知的(例如WO 94/20568、WO 2007/082838 A1、WO2017030835、WO 2013/153190 A1、WO2010010010),并且可用于许多应用中。

[0002] 就本发明的目的而言,术语“珠粒泡沫”或“泡沫珠粒”是指珠粒形式的泡沫,其中所述泡沫珠粒的平均直径为0.2至20mm,优选0.5至15mm且特别是1至12mm。对于非球形泡沫珠粒,例如细长的或圆柱形的泡沫珠粒,直径是指最长尺寸。

[0003] 原则上要求珠粒泡沫具有改善的加工性能,以在尽可能低的温度下得到相应的模制品,同时保持有利的机械性能。这与目前广泛使用的熔融工艺(其中通过辅助介质例如蒸汽引入用于珠粒泡沫熔融的能量)特别相关,因为在此实现了更好的粘结接合,同时因此减少了对材料或泡沫结构的损害。

[0004] 泡沫珠粒的充分的粘结接合或熔融是必要的,以便获得由其制备的模制品的有利的机械性能。如果泡沫珠粒的粘结接合或熔融不充分,则不能充分利用其性能,并导致对所得模制品的整体机械性能的不利影响。如果模制品中存在薄弱点,则适用类似的考虑。在这样的情况下,在薄弱点处的机械性能是不利的,结果与上述相同。

[0005] 表述“有利的机械性能”应针对预期的应用进行解释。对于本发明的主题而言,最重要的应用是在鞋类领域中的应用,其中珠粒泡沫可用于与减震和/或缓冲有关的鞋组件的模制品,例如鞋中底和插入件。

[0006] 对于在鞋类领域或运动鞋领域中的上述应用,不仅需要获得由珠粒泡沫制备的具有有利的拉伸性能和弯曲性能的模制品,还需要有能力制备具有回弹性以及对特定应用有利的压缩性能、同时密度最小的模制品。此处,密度和压缩性能之间存在关系,因为压缩性能是满足应用要求的模制品中可达到的最小密度的量度。

[0007] 为产生相似的最终性能,由低水平压缩性能的珠粒泡沫制成的模制品原则上会比由高水平压缩性能的珠粒泡沫制成的模制品需要更高的密度,因而需要更多的材料。这种关系还决定了珠粒泡沫对于特定应用的有用性。在这一点上,对于鞋类领域中的应用特别有利的珠粒泡沫是这样的泡沫,其中由珠粒泡沫制备的模制品的压缩性能处于相当低的水平以承受较小的力,同时在鞋的使用区域中表现出对于穿戴者而言足够的变形。

[0008] 另一个问题是,在通过挤出法大规模工业制备珠粒泡沫时,期望使材料的生产量最大化,以在尽可能短的时间内生产出所需的量。然而,此处对材料的快速加工导致材料质量降低,甚至延伸到所得珠粒泡沫的不稳定性和/或塌陷。因此,仍然需要提供生产时间最小的珠粒泡沫。

[0009] 因此,本发明的一个目的是提供适合于所述目的的珠粒泡沫。

[0010] 该目的通过提供一种由组合物(Z)制成的珠粒泡沫来实现,所述组合物(Z)包含:

[0011] a) 60至90重量%的热塑性聚氨酯作为组分I;

[0012] b) 10至40重量%的聚乙烯作为组分I;

[0013] 其中组分I和II的总和为100重量%。

[0014] 用作组分I的热塑性聚氨酯是众所周知的。它们通过以下方法来制备:(a) 异氰酸

酯与 (b) 异氰酸酯反应性化合物任选地在 (c) 催化剂和/或 (d) 常规助剂和/或其他物质的存在下进行反应,所述 (b) 异氰酸酯反应性化合物为例如数均摩尔质量为500g/mol至100 000g/mol的多元醇 (b1) 和任选地摩尔质量为50g/mol至499g/mol的扩链剂 (b2)。

[0015] 就本发明的目的而言,优选可通过以下方法来获得的热塑性聚氨酯:(a) 异氰酸酯与 (b) 异氰酸酯反应性化合物任选地在 (c) 催化剂和/或 (d) 常规助剂和/或其他物质的存在下进行反应,所述 (b) 异氰酸酯反应性化合物为例如数均摩尔质量为500g/mol至100 000g/mol的多元醇 (b1) 和摩尔质量为50g/mol至499g/mol的扩链剂 (b2)。

[0016] 组分 (a) 异氰酸酯、(b) 异氰酸酯反应性化合物 (例如多元醇 (b1) 和扩链剂 (b2) (如果使用的话)) 单独或一起也称为结构组分。结构组分与催化剂和/或常规助剂和/或其他物质一起也称为原料。

[0017] 为调节热塑性聚氨酯的硬度和熔体指数,可改变结构组分 (b) 的用量的摩尔比,其中在TPU的分子量恒定的情况下,硬度和熔体粘度随组分 (b) 中扩链剂的含量增加而增加,而熔体指数则随之降低。

[0018] 为制备热塑性聚氨酯,结构组分 (a) 和 (b) (其中在一个优选的实施方案中,(b) 还包含扩链剂) 在催化剂 (c) 和任选地助剂和/或其他物质的存在下以这样的量进行反应,使得二异氰酸酯 (a) 的NCO基团与组分 (b) 的全部羟基的当量比的范围为1:0.8至1:1.3。

[0019] 描述该比值的另一个变量是指数。所述指数定义如下:在反应期间使用的所有异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团 (即特别是多元醇组分和扩链剂的反应性基团) 的比值。如果指数为1000,则对于每个异氰酸酯基团存在一个活性氢原子。在指数大于1000时,存在比异氰酸酯反应性基团更多的异氰酸酯基团。

[0020] 在本文中,1:0.8的当量比对应于1250的指数 (指数1000=1:1),1:1.3的比对应于770的指数。

[0021] 在一个优选的实施方案中,上述组分的反应中的指数的范围为965至1110,优选970至1110,特别优选980至1030以及非常特别优选985至1010。

[0022] 本发明中优选制备这样的热塑性聚氨酯,其中热塑性聚氨酯的重均摩尔质量 (M_w) 为至少60 000g/mol,优选至少80 000g/mol且特别是大于100 000g/mol。热塑性聚氨酯的重均摩尔质量的上限非常普遍地取决于可加工性以及所需的性能分布。热塑性聚氨酯的数均摩尔质量优选为80 000至300 000g/mol。对于热塑性聚氨酯以及对于结构组分 (a) 和 (b),上述平均摩尔质量是通过凝胶渗透色谱法 (例如根据DIN 55672-1,2016年3月或类似的方法) 测得的重均摩尔质量。

[0023] 可使用的有机异氰酸酯 (a) 为脂族的、脂环族的、芳脂族的和/或芳族的异氰酸酯。

[0024] 使用的脂族二异氰酸酯为常规的脂族的和/或脂环族的二异氰酸酯,例如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-乙基四亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯 (HDI)、五亚甲基1,5-二异氰酸酯、亚丁基1,4-二异氰酸酯、三甲基六亚甲基1,6-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、1,4-双 (异氰酸根合甲基) 环己烷和/或1,3-双 (异氰酸根合甲基) 环己烷 (HXDI)、环己烷1,4-二异氰酸酯、1-甲基环己烷2,4-二异氰酸酯和/或1-甲基环己烷2,6-二异氰酸酯、亚甲基二环己基4,4'-二异氰酸酯、亚甲基二环己

基2,4'-二异氰酸酯和/或亚甲基二环己基2,2'-二异氰酸酯(H12MDI)。

[0025] 合适的芳族二异氰酸酯特别是萘1,5-二异氰酸酯(NDI)、甲苯2,4-二异氰酸酯和/或甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI)、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合联苯(TODI)、对苯二异氰酸酯(PDI)、二苯基乙烷4,4'-二异氰酸酯(EDI)、亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)(其中术语MDI意指二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和/或二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯)、3,3'-二甲基二苯基二异氰酸酯、1,2-二苯基乙烷二异氰酸酯和/或亚苯基二异氰酸酯或H12MDI(亚甲基二环己基4,4'-二异氰酸酯)。

[0026] 原则上还可使用混合物。混合物的实例为除了亚甲基二苯基4,4'-二异氰酸酯之外,还包含至少另一种亚甲基二苯基二异氰酸酯的混合物。在本文中,术语“亚甲基二苯基二异氰酸酯”意指二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和/或二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯或两种或三种异构体的混合物。因此,作为示例,可使用以下物质作为另一种异氰酸酯:二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯或二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯或两种或三种异构体的混合物。在该实施方案中,多异氰酸酯组合物还可包含其他上述多异氰酸酯。

[0027] 混合物的其他实例为包含以下物质的多异氰酸酯组合物:

[0028] 4,4'-MDI和2,4'-MDI,或

[0029] 4,4'-MDI和3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合联苯(TODI),或

[0030] 4,4'-MDI和H12MDI(4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯),或

[0031] 4,4'-MDI和TDI;或

[0032] 4,4'-MDI和1,5-萘二异氰酸酯(NDI)。

[0033] 根据本发明,还可使用三种或更多种异氰酸酯。多异氰酸酯组合物通常包含含量为2至50%(基于全部的多异氰酸酯组合物计)的4,4'-MDI,以及含量为3至20%(基于全部的多异氰酸酯组合物计)的另一种异氰酸酯。

[0034] 此外,还可使用交联剂,实例为上述较高官能度的多异氰酸酯或多元醇或具有多个异氰酸酯反应性官能团的其他较高官能度的分子。在本发明的范围内,还可通过所使用的相对于羟基过量的异氰酸酯基团使产物交联。较高官能度的异氰酸酯的实例为三异氰酸酯(例如三苯基甲烷4,4',4"-三异氰酸酯)以及异氰脲酸酯,以及上述二异氰酸酯的氰脲酸酯,和可通过二异氰酸酯与水的部分反应获得的低聚物(例如上述二异氰酸酯的缩二脲),以及可通过半封端的二异氰酸酯与具有平均大于两个且优选三个或更多个羟基的多元醇的受控反应获得的低聚物。

[0035] 在本文中,交联剂(即较高官能度的异氰酸酯和较高官能度的多元醇b))的量不应超过3重量%,优选1重量%,基于组分a)至d)的总的混合物计。

[0036] 多异氰酸酯组合物还可包含一种或多种溶剂。合适的溶剂是本领域技术人员已知的。合适的实例是非反应性溶剂,例如乙酸乙酯、甲基乙基酮和烃类。

[0037] 异氰酸酯反应性化合物(b1)是摩尔质量优选为500g/mol至8000g/mol、更优选500g/mol至5000g/mol、特别是500g/mol至3000g/mol的那些。

[0038] 异氰酸酯反应性化合物(b)中表现出Zerewitinoff活性的氢原子的统计平均数为至少1.8且至多2.2,优选2;该数值也称为异氰酸酯反应性化合物(b)的官能度,并且表示分子中异氰酸酯反应性基团的数量,该数量理论上是基于摩尔量针对单个分子计算的。

[0039] 异氰酸酯反应性化合物优选基本上是线性的,并且是一种异氰酸酯反应性物质或

多种物质的混合物,其中该混合物满足所述要求。

[0040] 以这样的方式改变组分 (b1) 和 (b2) 的比,使得能够得到期望的硬链段含量(其可通过PCT/EP2017/079049中公开的公式计算)。

[0041] 在本文中,合适的硬链段含量为低于60%,优选低于40%,特别优选低于25%。

[0042] 异氰酸酯反应性化合物 (b1) 优选具有选自羟基、氨基、巯基和羧基团的反应性基团。本文中优选羟基,并且本文中非常特别优选伯羟基。特别优选异氰酸酯反应性化合物 (b) 选自聚酯醇、聚醚醇和聚碳酸酯二醇,它们也被术语“多元醇”所涵盖。

[0043] 在本发明中,合适的聚合物为均聚物,例如聚醚醇、聚酯醇、聚碳酸酯二醇、聚碳酸酯、聚硅氧烷二醇、聚丁二烯二醇;以及嵌段共聚物;以及杂化多元醇,例如聚(酯/酰胺)。在本发明中,优选的聚醚醇为聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇 (PTHF)、聚三亚甲基二醇。优选的聚酯多元醇为聚己二酸酯、聚琥珀酸酯和聚己内酯。

[0044] 在另一个实施方案中,本发明还提供一种如上所述的热塑性聚氨酯,其中多元醇组合物包含选自聚醚醇、聚酯醇、聚己内酯和聚碳酸酯的多元醇。

[0045] 合适的嵌段共聚物的实例为具有醚嵌段和酯嵌段的那些,例如具有聚环氧乙烷或聚环氧丙烷末端嵌段的聚己内酯,以及具有聚己内酯末端嵌段的聚醚。在本发明中,优选的聚醚醇为聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇 (PTHF) 和聚三亚甲基二醇。还优选聚己内酯。

[0046] 在一个特别优选的实施方案中,所使用的多元醇的摩尔质量 M_n 的范围为500g/mol至4000g/mol,优选500g/mol至3000g/mol。

[0047] 因此,本发明的另一个实施方案提供一种如上所述的热塑性聚氨酯,其中多元醇组合物中包含的至少一种多元醇的摩尔质量 M_n 的范围为500g/mol至4000g/mol。

[0048] 在本发明中还可使用各种多元醇的混合物。

[0049] 为制备热塑性聚氨酯,本发明的一个实施方案使用至少一种至少包含聚四氢呋喃的多元醇组合物。本发明中的多元醇组合物还可包含除聚四氢呋喃以外的其他多元醇。

[0050] 作为示例,本发明中适合作为其他多元醇的物质为聚醚,以及聚酯,嵌段共聚物,以及杂化多元醇,例如聚(酯/酰胺)。合适的嵌段共聚物的实例为具有醚嵌段和酯嵌段的那些,例如具有聚环氧乙烷或聚环氧丙烷末端嵌段的聚己内酯,以及具有聚己内酯末端嵌段的聚醚。在本发明中,优选的聚醚醇为聚乙二醇和聚丙二醇。还优选聚己内酯作为其他多元醇。

[0051] 合适的多元醇的实例为聚醚醇,例如聚三亚甲基氧化物 (polytrimethylene oxide) 和聚四亚甲基氧化物 (polytetramethylene oxide)。

[0052] 因此,本发明的另一个实施方案提供一种如上所述的热塑性聚氨酯,其中多元醇组合物包含至少一种聚四氢呋喃和至少一种选自另一种聚四亚甲基氧化物 (PTHF)、聚乙二醇、聚丙二醇和聚己内酯的其他多元醇。

[0053] 在一个特别优选的实施方案中,聚四氢呋喃的数均摩尔质量 M_n 的范围为500g/mol至5000g/mol,更优选550至2500g/mol,特别优选650至2000g/mol并且非常优选650至1400g/mol。

[0054] 就本发明的目的而言,多元醇组合物的组成可以宽泛地变化。作为示例,第一多元醇(优选聚四氢呋喃)的含量的范围可以为15%至85%,优选20%至80%,更优选25%至

75%。

[0055] 在本发明中,多元醇组合物还可包含溶剂。合适的溶剂本身是本领域技术人员已知的。

[0056] 就使用聚四氢呋喃而言,聚四氢呋喃的数均摩尔质量Mn的范围例如为500g/mol至5000g/mol,优选500至3000g/mol。进一步优选聚四氢呋喃的数均摩尔质量Mn的范围为500至1400g/mol。

[0057] 本文中,数均摩尔质量Mn可如上所述通过凝胶渗透色谱法测定。

[0058] 本发明的另一个实施方案还提供一种如上所述的热塑性聚氨酯,其中多元醇组合物包含选自数均摩尔质量Mn的范围为500g/mol至5000g/mol的聚四氢呋喃的多元醇。

[0059] 在本发明中还可使用各种聚四氢呋喃的混合物,即具有各种摩尔质量的聚四氢呋喃的混合物。

[0060] 使用的扩链剂(b2)优选为摩尔质量为50g/mol至499g/mol的脂族的、芳脂族的、芳族的和/或脂环族的化合物,其优选具有2个异氰酸酯反应性基团(也称为官能团)。优选的扩链剂为二胺和/或烷二醇,更优选在亚烷基部分中具有2至10个碳原子、优选具有3至8个碳原子的烷二醇,它们更优选仅具有伯羟基。

[0061] 优选的实施方案使用扩链剂(c),这些扩链剂(c)优选为摩尔质量为50g/mol至499g/mol的脂族的、芳脂族的、芳族的和/或脂环族的化合物,其优选具有2个异氰酸酯反应性基团(也称为官能团)。

[0062] 优选扩链剂为至少一种选自以下的扩链剂:1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、新戊二醇和对苯二酚双(β-羟乙基)醚(HQEE)。特别合适的扩链剂为选自以下的那些扩链剂:1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇以及上述扩链剂的混合物。具体的扩链剂和混合物的实例尤其公开于PCT/EP2017/079049中。

[0063] 在优选的实施方案中,将催化剂(c)与结构组分一起使用。这些催化剂(c)特别是促进异氰酸酯(a)的NCO基团与异氰酸酯反应性化合物(b)以及扩链剂(如果使用的话)的羟基之间的反应的催化剂。

[0064] 进一步合适的催化剂的实例为选自以下的有机金属化合物:锡、钛、锆、钪、铋、铟、铝和铁的有机化合物,实例为锡的有机化合物,优选二烷基锡化合物,例如二甲基锡或二乙基锡;或脂族羧酸的锡有机化合物,优选二乙酸锡、二月桂酸锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡;铋化合物,例如烷基铋化合物等;或铁化合物,优选乙酰丙酮铁(MI);或羧酸的金属盐,例如异辛酸锡(II)、二辛酸锡、钛酸酯或新癸酸铋(III)。特别优选的催化剂为二辛酸锡、癸酸铋和钛酸酯。催化剂(d)的用量优选为每100重量份异氰酸酯反应性化合物(b)0.0001至0.1重量份。除催化剂(c)外,还可加入到结构组分(a)至(b)中的其他化合物为常规助剂(d)。作为示例,可提及表面活性物质、填料、阻燃剂、成核剂、氧化稳定剂、润滑和脱模助剂、染料和颜料以及任选地稳定剂(优选针对水解、光、热或变色的稳定剂)、无机和/或有机填料、增强剂和/或增塑剂。

[0065] 合适的染料和颜料在下文稍后的阶段列出。

[0066] 就本发明的目的而言,稳定剂为保护塑料或塑料混合物免受破坏性环境影响的添加剂。实例有一级抗氧化剂和二级抗氧化剂、空间位阻酚、受阻胺光稳定剂、UV吸收剂、水解

稳定剂、猝灭剂和阻燃剂。市售可得稳定剂的实例见于Plastics Additives Handbook, 第5版, H. Zweifel编辑, Hanser Publishers, Munich, 2001 ([1]), 第98-136页中。

[0067] 热塑性聚氨酯可通过已知方法分批制备或连续制备, 例如使用反应式挤出机或带式法通过“一步(one-shot)”法或预聚物法、优选通过“一步”法进行。在“一步”法中, 连续地或同时地将待反应的组分(a)、(b)以及在优选的实施方案中还有组分(b)中的扩链剂、(c)和/或(d)彼此进行混合, 立即开始聚合反应。然后可将TPU直接进行造粒, 或通过挤出转化成透镜状粒料。在该步骤中, 可同时掺入其他佐剂或其他聚合物。

[0068] 在挤出法中, 将结构组分(a)、(b)以及在优选的实施方案中还有(c)、(d)和/或(e)单独或以混合物的形式引入到挤出机中, 并优选在100°C至280°C、优选140°C至250°C的温度下进行反应。将所得聚氨酯挤出、冷却并造粒, 或通过水下造粒机以透镜状粒料的形式直接造粒。

[0069] 在优选的方法中, 在第一步中, 由结构组分异氰酸酯(a)、异氰酸酯反应性化合物(b) (包括扩链剂) 和在优选的实施方案中其他原料(c)和/或(d)制备热塑性聚氨酯, 并且在第二挤出步骤中掺入其他物质或助剂。

[0070] 优选使用双螺杆挤出机, 因为双螺杆挤出机以传力模式运行, 从而能够对挤出机内的温度和定量输出进行更精确的调节。此外, TPU的制备和膨胀可在反应式挤出机中在单个步骤中实现或通过串联式挤出机通过本领域技术人员已知的方法实现。

[0071] 作为组分II提及的聚乙烯是对于本领域技术人员而言常规的聚乙烯聚合物, 例如LD(低密度)、LLD(线性低密度)、MD(中等密度)或HD(高密度)、HMW(高分子量)或UHMW(超高分子量)聚乙烯。

[0072] 使用Ziegler催化剂以及使用茂金属催化剂制备的聚烯烃都是合适的。

[0073] 可根据本发明使用的聚烯烃的微晶熔点(DIN EN ISO 11357-1/3, 2017年2月/2013年4月, W峰熔融温度)通常为90至170°C。

[0074] 根据本发明, 可使用常规产品, 例如Lupolen 1800P、Lupolen 2402K、Lupolen 3020K、Lupolen 4261AG、Lupolen 5121A。

[0075] 如上所述, 组合物Z包含:

[0076] 60至90重量%的热塑性聚氨酯作为组分I,

[0077] 10至40重量%的聚乙烯作为组分II,

[0078] 其中组分I和II的总和为100重量%。

[0079] 优选地, 60至85重量%的热塑性聚氨酯作为组分I,

[0080] 15至40重量%的聚乙烯作为组分II, 其中组分I和II的总和为100重量%。

[0081] 组合物Z特别优选包含:

[0082] 65至80重量%的热塑性聚氨酯作为组分I,

[0083] 20至35重量%的聚乙烯作为组分II, 其中组分I和II的总和为100重量%。

[0084] 制备珠粒泡沫所需的未膨胀的原料组合物Z由各热塑性弹性体(TPE-1)和(TPE-2)以及任选地其他组分以本身已知的方式制备。

[0085] 作为示例, 合适的方法为在捏合机或挤出机中的常规混合方法。

[0086] 制备珠粒泡沫所需的组合物Z的未膨胀的聚合物混合物由各组分以及任选地其他组分(例如加工助剂、稳定剂、增容剂或颜料)以已知方式制备。合适的方法的实例为借助捏

合机的连续或分批模式的常规混合方法,或借助挤出机(例如同向旋转双螺杆挤出机)的常规混合方法。

[0087] 当使用增容剂或助剂(实例为稳定剂)时,还可在组分的制备结束之前将它们掺入到组分中。通常在混合过程之前将各组分合并,或将它们计量加入到混合设备中。当使用挤出机时,将所有组分计量加入到进料口中,并一起输送到挤出机中,或通过辅助进料系统(但对于泡沫不常用,因为对于该目的,挤出机的这一部分不足以防漏)添加各组分。

[0088] 在组分以塑化状态存在的温度下进行加工。该温度取决于组分的软化范围或熔融范围,但必须低于各组分的分解温度。以固体状态而非以熔融状态掺入添加剂例如颜料或填料或其他上述常规助剂(d)。

[0089] 在本文中,还存在采用广泛使用的方法的其他可能的实施方案,其中可将原料制备中所使用的方法直接整合到制备过程中。举例来说,在使用带式法时,可直接在带的末端引入第二弹性体(TPE-2)以及填料或染料,在带的末端将物料进料到挤出机中以获得透镜状粒料。

[0090] 可在该步骤中将上述常规助剂(d)中的一些加入到混合物中。

[0091] 本发明的珠粒泡沫的堆积密度通常为50g/l至200g/l,优选60g/l至180g/l,特别优选80g/l至150g/l。堆积密度通过基于DIN ISO 697的方法测量,但上述值的测定与标准的不同之处在于,使用101体积的容器替代0.51体积的容器,因为特别是对于低密度和高质量的泡沫珠粒,仅使用0.51体积的测量太不精确。

[0092] 如上所述,泡沫珠粒的直径为0.5至30mm,优选1至15mm且特别是3至12mm。对于非球形泡沫珠粒,例如细长的或圆柱形的泡沫珠粒,直径是指最长尺寸。

[0093] 珠粒泡沫可通过现有技术中广泛使用的已知方法通过以下步骤来制备:

[0094] i. 提供本发明的组合物(Z);

[0095] ii. 在压力下用发泡剂浸渍组合物;

[0096] iii. 通过降低压力使组合物膨胀。

[0097] 发泡剂的量优选为0.1至40重量份,特别是0.5至35重量份且特别优选1至30重量份,基于组合物(Z)的100重量份的用量计。

[0098] 上述方法的一个实施方案包括:

[0099] i. 提供粒料形式的本发明的组合物(Z);

[0100] ii. 在压力下用发泡剂浸渍粒料;

[0101] iii. 通过降低压力使粒料膨胀。

[0102] 上述方法的另一个实施方案包括另一个步骤:

[0103] i. 提供粒料形式的本发明的组合物(Z);

[0104] ii. 在压力下用发泡剂浸渍粒料;

[0105] iii. 任选地通过预先降低温度,在不使粒料发泡的情况下将压力降低至大气压;

[0106] iv. 通过升高温度使粒料发泡。

[0107] 优选粒料的平均最小直径为0.2至10mm(通过对粒料的3D评估来测定,例如,使用购自Microtrac的PartAn 3D光学测量装置通过动态图像分析来测定)。

[0108] 单个粒料的平均质量的范围通常为0.1至50mg,优选4至40mg且特别优选7至32mg。粒料的平均质量(颗粒重量)通过三次称重过程每次使用10颗粒料测定为算术平均值。

[0109] 上述方法的一个实施方案包括在步骤(ii)和(iii)中在压力下用发泡剂浸渍粒料,随后使粒料膨胀:

[0110] ii.在合适的密闭反应容器(例如高压釜)中,在高温下在压力下在发泡剂的存在下浸渍粒料;

[0111] iii.在未冷却的情况下突然降压。

[0112] 在本文中,步骤ii中的浸渍可在水以及任选地悬浮助剂的存在下进行,或在仅存在发泡剂且不存在水的情况下进行。

[0113] 合适的悬浮助剂的实例是不溶于水的无机稳定剂,例如磷酸三钙、焦磷酸镁、金属碳酸盐以及聚乙烯醇和表面活性剂(例如十二烷基芳基磺酸钠)。这些物质的用量通常为0.05至10重量%,基于本发明的组合物计。

[0114] 浸渍温度取决于所选择的压力,并且范围为100至200°C,反应容器中的压力为2至150巴,优选5至100巴,特别优选20至60巴,浸渍时间通常为0.5至10小时。

[0115] 在悬浮中进行该方法是本领域技术人员已知的,并且例如在W02007/082838中有大量记载。

[0116] 当该方法在没有发泡剂的情况下进行时,必须注意避免聚合物粒料的团聚。

[0117] 适合用于在合适的密闭反应容器中进行所述方法发泡剂为例如在加工条件下为气态的有机液体和气体,例如烃类,或无机气体,或有机液体或气体分别与无机气体的混合物,其中同样可以将这些物质合并。

[0118] 合适的烃类的实例为卤代的或非卤代的、饱和的或不饱和的脂族烃类,优选非卤代的、饱和的或不饱和的脂族烃类。

[0119] 优选的有机发泡剂为饱和的脂族烃类,特别是具有3至8个C原子的那些,例如丁烷或戊烷。

[0120] 合适的无机气体为氮气、空气、氨气或二氧化碳,优选氮气或二氧化碳,或上述气体的混合物。

[0121] 在另一个实施方案中,在压力下在发泡剂中浸渍粒料包括在步骤(ii)和(iii)中的过程,之后使粒料膨胀:

[0122] ii.在挤出机中,在高温、压力下,在发泡剂的存在下浸渍粒料;

[0123] iii.在防止不受控制的发泡的条件下,对从挤出机中排出的熔体进行造粒。

[0124] 在该工艺版本中,合适的发泡剂为在大气压(1013毫巴)下沸点为-25至150°C、特别是-10至125°C的挥发性有机化合物。具有良好的适用性的物质是烃类(优选无卤素的),特别是C4-10-烷烃,例如丁烷、戊烷、己烷、庚烷和辛烷的异构体,特别优选异戊烷。此外,其他可能的发泡剂为体积较大的化合物,例如醇类、酮类、酯类、醚类和有机碳酸酯类。

[0125] 在本文中,在步骤(ii)中,在熔融的情况下,在压力下,将组合物与引入到挤出机中的发泡剂在挤出机中混合。将包含发泡剂的混合物挤出并在压力下造粒,优选使用控制到中等水平的反压力(实例为水下造粒)。熔体线料在这里发泡,并且造粒得到泡沫珠粒。

[0126] 通过挤出进行该方法是本领域技术人员已知的,并且例如在W02007/082838以及W0 2013/153190 A1中进行了大量记载。

[0127] 可使用的挤出机是任何常规的基于螺杆的机器,特别是单螺杆挤出机和双螺杆挤出机(例如购自Werner&Pfleiderer的ZSK)、共捏合机、Kombiplast机器、MPC捏合混合机、

FCM混合机、KEX捏合螺杆挤出机和剪切辊挤出机,其类型例如记载于Saechtling(编辑),Kunststoff-Taschenbuch[Plastics handbook],第27版,Hanser-Verlag,Munich 1998,第3.2.1章和第3.2.4章中。挤出机通常在组合物(Z1)为熔体形式的温度(例如120至250℃、特别是150至210℃)下和40至200巴、优选60至150巴、特别优选80至120巴的压力下在加入发泡剂之后操作,以确保发泡剂与熔体的均质化。

[0128] 本文中的方法可在挤出机中或在所布置的一个或多个挤出机中进行。因此,作为示例,可在第一挤出机中在注入发泡剂的情况下将组分熔融和混合。在第二挤出机中,将浸渍的熔体均质化,并调节温度和/或压力。举例来说,如果将三个挤出机彼此结合,则同样可将组分的混合和发泡剂的注入分配在两个不同的工艺部件上。如果如优选的那样仅使用一个挤出机,则所有的工艺步骤——熔融、混合、发泡剂的注入、均质化和温度和/或压力的调节——都在单个挤出机中进行。

[0129] 或者,在W02014150122或W02014150124 A1中记载的方法中,相应的珠粒泡沫(任选地实际上已经着色)可直接由粒料制备,因为相应的粒料被超临界液体饱和,并从超临界液体中移出,并且在此之后:

[0130] (i) 将产物浸没到加热的流体中,或

[0131] (ii) 用高能辐射(例如红外辐射或微波辐射)照射产物。

[0132] 合适的超临界液体的实例为记载于W02014150122中的那些,或例如二氧化碳、二氧化氮、乙烷、乙烯、氧气或氮气,优选二氧化碳或氮气。

[0133] 本文中的超临界液体还可包括Hildebrand溶解度参数等于或大于9MPa^{-1/2}的极性液体。

[0134] 本文中的超临界流体或加热的流体还可包含着色剂,从而制备着色的发泡产品。

[0135] 本发明还提供一种由本发明的珠粒泡沫制备的模制品。

[0136] 相应的模制品可通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0137] 本文中,一种优选的制备泡沫模制品的方法包括以下步骤:

[0138] (i) 将泡沫珠粒引入到合适的模具中,

[0139] (ii) 使步骤(i)的泡沫珠粒熔融。

[0140] 步骤(ii)中的熔融优选在密闭的模具中进行,其中熔融可通过蒸汽、热空气(例如,如EP1979401B1中所记载)或高能辐射(微波或无线电波)实现。

[0141] 珠粒泡沫熔融期间的温度优选低于或接近制备珠粒泡沫的聚合物的熔点。对于广泛使用的聚合物,珠粒泡沫的熔融温度相应地为100℃至180℃,优选120℃至150℃。

[0142] 本文中温度分布/停留时间可以单独测定,例如基于US 20150337102或EP 2872309B1中记载的方法。

[0143] 通过高能辐射的熔融通常在微波或无线电波的频率范围内进行,任选地在水或其他极性液体(例如具有极性基团的吸收微波的烃类(实例为羧酸和二醇或三醇的酯类,其他实例为乙二醇和液体聚乙二醇))的存在下进行,并且可通过基于EP3053732A或W016146537中记载的方法的方法来实现。

[0144] 对于通过高频电磁辐射的熔融,可优选使用适于吸收辐射的极性液体将泡沫珠粒润湿,例如以0.1至10重量%的比例,优选1至6重量%的比例,基于使用的泡沫珠粒计。就本发明的目的而言,还可在不使用极性液体的情况下通过高频电磁辐射来实现泡沫珠粒的熔

融。举例来说,泡沫珠粒的热粘结通过高频电磁辐射、特别是通过微波在模具中实现。表述“高频辐射”意指频率为至少20MHz、例如至少100MHz的电磁辐射。通常使用在20MHz至300GHz(例如100MHz至300GHz)的频率范围内的电磁辐射。优选使用在0.5至100GHz、特别优选0.8至10GHz的频率范围内的微波,且辐射时间为0.1至15分钟。优选微波频率范围与极性液体的吸收行为相匹配,或者相反地,基于与所使用的微波设备的频率范围相对应的吸收行为选择极性液体。合适的方法记载于例如W0 2016/146537A1中。

[0145] 如上所述,珠粒泡沫还可包含着色剂。本文中可以通过多种方式添加着色剂。

[0146] 在一个实施方案中,所制备的珠粒泡沫可在制备之后着色。在这种情况下,使相应的珠粒泡沫与包含着色剂的载体液体接触,载体液体(CL)的极性适于使载体液体吸附到珠粒泡沫中。该方法可基于在申请号为17198591.4的EP申请中所记载的方法。

[0147] 合适的着色剂的实例为无机颜料或有机颜料。合适的天然的或合成的无机颜料的实例为炭黑、石墨、钛氧化物、铁氧化物、锆氧化物、氧化钴化合物、氧化铬化合物、氧化铜化合物。合适的有机颜料的实例为偶氮颜料和多环颜料。

[0148] 在另一个实施方案中,可在珠粒泡沫的制备期间添加颜色。作为示例,可在通过挤出法制备珠粒泡沫期间将着色剂加入到挤出机中。

[0149] 或者,可使用已经着色的物质作为用于制备珠粒泡沫的原料,所述原料通过上述方法挤出或在密闭容器中膨胀。

[0150] 此外,在W02014150122中记载的方法中,超临界液体或加热的液体也可包含着色剂。

[0151] 如上所述,对于在鞋类或运动鞋领域需求中的上述应用,本发明的模制品具有有利的性能。

[0152] 由珠粒泡沫制备的模制品的拉伸性能和压缩性能的特征在于:拉伸强度高于600kPa(DIN EN ISO 1798,2008年4月);断裂伸长率高于100%(DIN EN ISO 1798,2008年4月);和在10%压缩下的压缩应力高于15kPa(基于DIN EN ISO 844,2014年11月;与标准的差异在于样品的高度,20mm而不是50mm;和将测试速度最终调节到2mm/min)。

[0153] 由珠粒泡沫制备的模制品的回弹性高于55%(通过基于DIN53512,2000年4月的方法;与标准的差异在于样品高度,其应当为12mm,但在该测试中为20mm,以避免样品以外的能量传递和基材测量)。

[0154] 如上所述,在所得模制品的密度和压缩性能之间存在关系。所制备的模制品的密度有利地为75至375kg/m³,优选100至300kg/m³,特别优选150至200kg/m³(DIN EN ISO 845,2009年10月)。

[0155] 本文中,本发明的模制品的密度与珠粒泡沫的堆积密度的比通常为1.5至2.5,优选1.8至2.0。

[0156] 本发明还提供本发明的珠粒泡沫用于制备模制品的用途,所述模制品用于鞋中底(shoe intermediate sole)、鞋内底、组合鞋底(shoe combisole)、自行车鞍座、自行车轮胎、减震元件、缓冲件、床垫、衬垫、握把、保护膜,用于汽车内部或汽车外部的部件、球和运动器材,或用作地板覆盖物,特别是用于运动场地表面、跑道、体育馆、儿童游乐区和人行道。

[0157] 优选本发明的珠粒泡沫用于制备模制品的用途,所述模制品用于鞋中底、鞋内底、

组合鞋底或鞋类缓冲元件。在本文中,鞋优选为户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋,特别优选运动鞋。

[0158] 因此,本发明还提供一种模制品,其中所述模制品为用于鞋,优选用于户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋,特别优选用于运动鞋的组合鞋底。

[0159] 因此,本发明还提供一种模制品,其中所述模制品为用于鞋,优选用于户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋,特别优选用于运动鞋的鞋中底。

[0160] 因此,本发明还提供一种模制品,其中所述模制品为用于鞋,优选用于户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋,特别优选用于运动鞋的插入件。

[0161] 因此,本发明还提供一种模制品,其中所述模制品为用于鞋,优选用于户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋,特别优选用于运动鞋的缓冲元件。

[0162] 在本文中,缓冲元件可例如用于脚后跟区域或前脚区域。

[0163] 因此,本发明还提供一种鞋,其中将本发明的模制品用作例如脚后跟区域或前脚区域中的中底(midssole)、鞋中底或缓冲件,其中所述鞋优选为户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋,特别优选运动鞋。

[0164] 下文列出了本发明的示例性的实施方案,但其不限制本发明。特别地,本发明还涵盖由下文所述的从属关系产生的实施方案(因此是组合):

[0165] 1. 一种由组合物(Z)制成的珠粒泡沫,所述组合物(Z)包含:

[0166] a) 60至90重量%的热塑性聚氨酯作为组分I;

[0167] b) 10至40重量%的聚乙烯作为组分II;

[0168] 其中组分I和II的总和为100重量%。

[0169] 2. 根据实施方案1所述的珠粒泡沫,其包含:

[0170] a) 60至85重量%的热塑性聚氨酯作为组分I;

[0171] b) 15至40重量%的聚乙烯作为组分II;

[0172] 其中组分I和II的总和为100重量%。

[0173] 3. 根据实施方案1所述的珠粒泡沫,其包含:

[0174] a) 65至80重量%的热塑性聚氨酯作为组分I;

[0175] b) 20至35重量%的聚乙烯作为组分II;

[0176] 其中组分I和II的总和为100重量%。

[0177] 4. 根据实施方案1至3中任一项所述的珠粒泡沫,其中所述泡沫珠粒的平均直径为0.2至20。

[0178] 5. 根据实施方案1至3中任一项所述的珠粒泡沫,其中所述泡沫珠粒的平均直径为0.5至15mm。

[0179] 6. 根据实施方案1至3中任一项所述的珠粒泡沫,其中所述泡沫珠粒的平均直径为1至12mm。

[0180] 7. 一种制备由根据实施方案1至6中任一项所述的珠粒泡沫制成的模制品的方法,其包括:

[0181] i. 提供本发明的组合物(Z);

[0182] ii. 在压力下用发泡剂浸渍组合物;

[0183] iii. 通过降低压力使组合物膨胀。

- [0184] 8.一种由根据实施方案1至6中任一项所述的珠粒泡沫制成的模制品。
- [0185] 9.由根据实施方案1至6中任一项所述的珠粒泡沫制成的模制品,其中所述模制品的拉伸强度高于600kPa。
- [0186] 10.根据实施方案8或9所述的模制品,其中断裂伸长率高于100%。
- [0187] 11.根据实施方案8、9或10所述的模制品,其中在10%压缩下的压缩应力高于15kPa。
- [0188] 12.根据实施方案8至11中任一项所述的模制品,其中所述模制品的密度为75至375kg/m³。
- [0189] 13.根据实施方案8至12中任一项所述的模制品,其中所述模制品的密度为100至300kg/m³。
- [0190] 14.根据实施方案8至13中任一项所述的模制品,其中所述模制品的密度为150至200kg/m³。
- [0191] 15.根据实施方案8至14中任一项所述的模制品,其中所述模制品的回弹性高于55%。
- [0192] 16.根据实施方案8至15中任一项所述的模制品,其中所述模制品的密度与所述珠粒泡沫的堆积密度的比为1.5至2.5。
- [0193] 17.根据实施方案8至16中任一项所述的由珠粒泡沫制成的模制品,其中所述模制品的密度与所述珠粒泡沫的堆积密度的比为1.8至2.0。
- [0194] 18.根据实施方案8至17中任一项所述的模制品,其中所述模制品是鞋中底。
- [0195] 19.根据实施方案8至17中任一项所述的模制品,其中所述模制品为用于鞋的插入件。
- [0196] 20.根据实施方案8至17中任一项所述的模制品,其中所述模制品为用于鞋的缓冲元件。
- [0197] 21.根据实施方案8至17中任一项所述的模制品,其中所述鞋为户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋。
- [0198] 22.根据实施方案8至17中任一项所述的模制品,其中所述鞋为运动鞋。
- [0199] 23.一种制备根据实施方案8至17中任一项所述的模制品的方法,其包括:
- [0200] (i) 将泡沫珠粒引入到合适的模具中,
- [0201] (ii) 使步骤(i)的泡沫珠粒熔融。
- [0202] 24.根据权利要求23所述的方法,其中步骤(ii)中的熔融在密闭模具中实现。
- [0203] 25.根据权利要求23或24所述的方法,其中步骤(ii)中的熔融通过蒸汽、热空气或高能辐射实现。
- [0204] 26.一种鞋,其包含根据实施方案8至17中任一项所述的模制品。
- [0205] 27.根据实施方案26所述的鞋,其中所述鞋为户外鞋、运动鞋、凉鞋、靴子或安全鞋。
- [0206] 28.根据实施方案26所述的鞋,其中所述鞋为运动鞋。
- [0207] 29.根据实施方案1至6中任一项所述的珠粒泡沫用于制备根据实施方案8至17中任一项所述的模制品的用途,所述模制品用于鞋中底、鞋内底、组合鞋底、用于鞋的缓冲元件、自行车鞍座、自行车轮胎、减震元件、缓冲件、床垫、衬垫、握把、保护膜,用于汽车内部或

汽车外部的部件、球和运动器材,或用作地板覆盖物。

[0208] 30. 根据实施方案29所述的用途,用于鞋中底、鞋内底、组合鞋底或用于鞋的缓冲元件。

[0209] 31. 根据实施方案30所述的用途,其中所述鞋为运动鞋。

[0210] 下面的实施例用于说明本发明,但绝不限制本发明的主题。

实施例

[0211] 使用螺杆直径为44mm且长径比为42的双螺杆挤出机制备由热塑性聚氨酯和聚乙烯制成的膨胀珠粒,所述双螺杆挤出机配有附加的熔体泵、具有换网器的分流阀、造粒模具和水上造粒系统。根据加工指南,在使用前将热塑性聚氨酯在80℃下干燥3小时,以获得低于0.02重量%的残留水分含量。为防止通过聚乙烯(其用量同样很大)引入水分,同样将聚乙烯在80℃下干燥3小时至残留水分含量低于0.05重量%。除了上述两种组分之外,还向各样品中加入0.6重量%的热塑性聚氨酯(已经在单独的挤出过程中混入了平均官能度为2.05的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯),基于所使用的热塑性聚氨酯计。

[0212] 所使用的热塑性聚氨酯为购自BASF的醚基TPU (Elastollan 1180A),根据数据表,其肖氏硬度为80A。所使用的聚乙烯为购自Lyondellbasell的Lupolen 4261AG。

[0213] 通过重量计量设备将热塑性聚氨酯、聚乙烯以及已经混入二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯的热塑性聚氨酯分别单独计量加入到双螺杆挤出机的进料口中。

[0214] 表1列出了热塑性聚氨酯(包括已经混入二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯的热塑性聚氨酯)和聚乙烯的重量比例。

[0215] 表1: 实施例中热塑性聚氨酯和聚乙烯的重量比例

实施例 (E)	Elastollan 1180 A [重量%]	Lupolen 4261AG [重量%]
[0216] E1	90	10
E2	85	15
E3	80	20
E4	70	30

[0217] 将物料计量加入到双螺杆挤出机的进料口中,然后使其熔融,并相互混合。在混合之后,加入CO₂和N₂的混合物作为发泡剂。在通过挤出机剩余长度的过程中,发泡剂和聚合物熔体相互混合形成均匀混合物。挤出机的总生产量——包括TPU、已经在单独的挤出过程中加入平均官能度为2.05的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯的TPU、聚乙烯和发泡剂——为80kg/h。

[0218] 然后使用齿轮泵(GP)通过具有换网器的分流阀(DV)将熔体混合物压入到造粒模(PD)中,并将所述混合物在水下造粒系统(UP)的切割室中切碎以得到粒料,并通过温度受控的且加压的水将其运走,并使其因此而膨胀。使用离心式干燥机以确保将膨胀珠粒与经处理的水分离。

[0219] 表2列出了使用的设备部件的温度。表3显示了发泡剂(CO₂和N₂)的用量,在每种情况下调节所述量以得到尽可能低的堆积密度。发泡剂的定量数据基于聚合物的总生产量计。

[0220] 表2: 设备部件的温度数据

	挤出机内的温度范围 (°C)	GP 的温度范围 (°C)	DV 的温度范围 (°C)	PD 的温度范围 (°C)	UP 内的水压 (巴)	UP 内的水温 (°C)	
[0221]							
	C1	225 - 185	165	165	220	15	40
	C2	225 - 195	165	165	220	15	40
	C3	225 - 195	170	170	220	15	40
	C4	225 - 195	180	180	220	15	40

[0222] 表3:发泡剂的添加量,基于聚合物的总生产量计

	CO ₂ [重量%]	N ₂ [重量%]	
[0223]			
	C1	1.80	0.1
	C2	1.80	0.1
	C3	1.80	0.1
	C4	1.80	0.15

[0224] 表4列出了由各实施例得到的膨胀的粒料的堆积密度。

[0225] 表4:在约3小时的储存时间后,膨胀珠粒的堆积密度

	堆积密度 (g/l)	
[0226]		
	C1	150±4
	C2	152±6
	C3	144±10
	C4	140±7

[0227] 引用的文献

[0228] WO 94/20568 A1

[0229] WO 2007/082838 A1

[0230] WO 2017/030835 A1

[0231] WO 2013/153190 A1

[0232] WO 2010/010010 A1

[0233] PCT/EP2017/079049

[0234] Plastics Additives Handbook, 第5版, H. Zweifel 编辑, Hanser Publishers, Munich, 2001 ([1]), 第98页-第136页

[0235] Kunststoff-Handbuch, 第4卷, "Polystyrol" [Plastics handbook, 第4卷, "Polystyrene"], Becker/Braun (1996)

[0236] Saechtling (编辑), Kunststoff-Taschenbuch [Plastics handbook], 第27版, Hanser-Verlag Munich 1998, 第3.2.1章和第3.2.4章

[0237] WO 2014/150122 A1

[0238] WO 2014/150124 A1

[0239] EP 1979401 B1

[0240] US 2015/0337102 A1

- [0241] EP 2872309 B1
- [0242] EP 3053732 A
- [0243] WO 2016/146537 A1