



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104098786 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201310112016. 7

(22) 申请日 2013. 04. 02

(71) 申请人 晋江凯基高分子材料有限公司

地址 362200 福建省晋江市陈埭镇湖中苏埭
工业区

(72) 发明人 张文俊

(51) Int. Cl.

C08J 9/42(2006. 01)

C08J 9/10(2006. 01)

C08J 9/08(2006. 01)

C08J 7/16(2006. 01)

C08L 75/04(2006. 01)

C08L 53/00(2006. 01)

C08K 13/02(2006. 01)

C08K 5/14(2006. 01)

C08K 3/36(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用

(57) 摘要

一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 它涉及材料科学领域。它的质量比配方组成为:热塑性聚氨酯、改性聚丙烯、非晶态 α - 烯烃共聚物、发泡剂、交联剂、接枝助剂、填充补强剂、加工助剂。它的制备方法为:发泡粒料制备、ETPU 发泡微球制备、发泡微球粘合、模压定型。它采用聚氨酯为主材, 以改性聚丙烯、非晶态 α - 烯烃共聚物、以及其他加工助剂相辅, 先制备发泡微球母粒, 双螺杆加工制作聚氨酯发泡微球, 后以胶粘、模压形式制得成品。工艺简单、设备投入小, 生产过程易于控制, 同时做的制品质轻, 具有环境友好之功能。

1. 一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 其特征在于热塑性聚氨酯 50-70 份、改性聚丙烯 20-40 份、非晶态 α -烯烃共聚物 5-20 份、发泡剂 1-10 份、交联剂 0.5-2.5 份、接枝助剂 0.5-2 份、填充补强剂 5-20 份、加工助剂 2-5 份。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 其特征在于它的制备方法为 :

(S1)、发泡粒料制备 : 热塑性聚氨酯、改性聚丙烯, 非晶态 α -烯烃共聚物, 发泡剂、交联剂, 加工助剂按比例充分混合后, 密炼机组密炼造粒制得发泡粒料, 密炼机造粒温度 160℃, 密炼时间 13min, 造粒机造粒温度 130℃ ;

(S2)、ETPU 发泡微球制备 : 将制得粒料充分搅拌后, 加入接枝助剂进行接枝改性, 接枝助剂质量分数 1.5-3% 充分混合后在双螺杆挤出机挤出切粒, 口模压力设定 10-35Mpa, 口模温度设定 130-170℃, 制得 ETPU 发泡微球 ;

(S3)、发泡微球粘合 : 所制得的 ETPU 发泡微球, 选择特定的发泡倍率, 相对应的密度, 以水性聚氨酯为熔体在常温下均匀搅拌, 放置 0.5 小时, 制得 ETPU 发泡微球初坯溶体 ;

(S4) : 模压定型 : 将制得发泡熔体导入既定的模腔, 施加一定的压力, 压力设定 10-15Mpa, 在 80-100 度左右热压成型, 模具的形状根据制品所需形状 1 : 1 设定。

3. 根据权利要求 1 所述的一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 其特征在于所述的改性聚丙烯为嵌段共聚聚丙烯, 其成分有乙烯丙烯共聚单体、丙烯单体组成, 采用茂金属催化技术制得。

4. 根据权利要求 1 所述的一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 其特征在于所述的发泡剂为偶氮二甲酰胺、碳酸氢钠中的一种或者按比例混合而成。

5. 根据权利要求 1 所述的一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 其特征在于所述的交联剂为过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧化二异丙基苯, 一种或者多种混合而成。

6. 根据权利要求 1 所述的一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 其特征在于所述的接枝助剂为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 多元官能基团酯化物。

7. 根据权利要求 1 所述的一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 其特征在于所述的加工助剂为过氧化锌、硬脂酸锌、硬脂酸、AO 抗氧化剂、防老剂, 一种或者多种混合而成。

8. 根据权利要求 1 所述的一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用, 其特征在于所述的填充补强剂为白炭黑, 学名二氧化硅, 粒径 1500 目。

一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用

技术领域：

[0001] 本发明涉及材料科学领域，尤其是一种聚氨酯发泡微球的制备方法以及应用，具体涉及将聚氨酯发泡微球应用到汽车配件、体育用品、鞋类工业及生活日用品。

背景技术：

[0002] 泡沫塑料常用乙烯醋酸乙烯酯作为基材，然后 EVA 发泡倍率高时，材料变形大，力学性能明显下降，且存在耐磨性、粘合性以及与其他物质相容性差等缺陷，大大降低了其使用率，因此开发更加优异的高倍率泡沫塑料迫在眉睫。

[0003] 热塑性聚氨基甲酸酯，下文简称聚氨酯，是众所周知的热塑性弹性体，其具有很高的拉伸和撕裂强度，良好的低温柔软性，具备一定的耐磨性和抗刮性，对油、脂肪以及很多溶剂的高稳定性以及对紫外辐射的稳定性，使其大量应用在汽车配件、体育用品、鞋类工业及生活日用品。

[0004] 聚氨酯比重较大，为了制得较轻材料应用于鞋底、鞋垫、泡沫塑料领域，则需要开发低密度聚氨酯产品。传统 EPS 工艺需采用 4,4 二氨基二苯甲烷作为发泡剂，操作具一定危险性，对设备需求较大，而且生产稳定性欠佳，控制困难。

发明内容：

[0005] 本发明的目的是提供一种 ETPU 发泡微球的制备以及应用，它采用聚氨酯为主材，以改性聚丙烯、非晶态 α - 烯烃共聚物、以及其余加工助剂相辅，先制备发泡微球母粒，双螺杆加工制作聚氨酯发泡微球，后以胶粘、模压形式制得成品。工艺简单、设备投入小，生产过程易于控制，同时做的制品质轻，具有环境友好之功能。

[0006] 为了解决背景技术所存在的问题，本发明是采用以下技术方案：它的质量比配方组成为：热塑性聚氨酯 (TPU) 50-70 份、改性聚丙烯 20-40 份、非晶态 α - 烯烃共聚物 5-20 份、发泡剂 1-10 份、交联剂 0.5-2.5 份、接枝助剂 (TMPTMA) 0.5-2 份、填充补强剂 5-20 份、加工助剂 2-5 份。

[0007] 本发明的制备方法为：

[0008] S1、发泡粒料制备：热塑性聚氨酯 (TPU)、改性聚丙烯，非晶态 α - 烯烃共聚物，发泡剂、交联剂，加工助剂按比例充分混合后，密炼机组密炼造粒制得发泡粒料，密炼机造粒温度 160℃，密炼时间 13min，造粒机造粒温度 130℃；

[0009] S2、ETPU 发泡微球制备：将制得粒料充分搅拌后，加入 TMPTMA 接枝助剂进行接枝改性，接枝助剂质量分数 1.5-3% 充分混合后在双螺杆挤出机挤出切粒，口模压力设定 10-35Mpa，口模温度设定 130-170℃，制得 ETPU 发泡微球；

[0010] S3、发泡微球粘合：所制得的 ETPU 发泡微球，选择特定的发泡倍率，相对应的密度，以水性聚氨酯为熔体在常温下均匀搅拌，放置 0.5 小时，制得 ETPU 发泡微球初坯溶体；

[0011] S4：模压定型：将制得发泡熔体导入既定的模腔，施加一定的压力，压力设定 10-15Mpa，在 80-100 度左右热压成型，模具的形状根据制品所需形状 1 : 1 设定。

[0012] 上述制备方法中，所述的改性聚丙烯为嵌段共聚聚丙烯，其成分有乙烯丙烯共聚单体、丙烯单体组成，采用茂金属催化技术制得。其乙烯含量为 9% -15% 不等，可有一种或者不同种型号混合而成，MI 为 6-30。

[0013] 上述制备方法中，所述的热塑性聚氨酯全称热塑性聚氨基甲酸酯，市购，通用型号的一种或者集中混合均可。

[0014] 上述制备方法中，所述的非晶态 α - 烯烃共聚物是用特种催化剂，单独以丙烯或乙烯，1-丁烯进行合聚反应而得，是无定型烯烃共聚物。

[0015] 上述制备方法中，所述的发泡剂为偶氮二甲酰胺、碳酸氢钠中的一种或者按比例混合而成。

[0016] 上述制备方法中，所述的交联剂为过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧化二异丙基苯，一种或者多种混合而成。

[0017] 上述制备方法中，所述的接枝助剂为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，多元官能基团酯化物。

[0018] 上述制备方法中，所述的加工助剂为过氧化锌、硬脂酸锌、硬脂酸、AO 抗氧化剂、防老剂，一种或者多种混合而成。

[0019] 上述制备方法中，所述的填充补强剂为白炭黑，学名二氧化硅，粒径 1500 目。

[0020] 本发明的有益效果在于：采用 ETPU 发泡微球方式设定，取材容易、成本低廉，采用工艺简单，设备投入少，客服了传统化学发泡和超临界物理发泡工艺复杂，设备投入大，控制困难等缺点，采用密炼机制备发泡母粒、双螺杆挤出机改性接枝发泡，模具热压成型系列工艺，所得制品密度为 0.05-0.9，性能十分优异，具有环境友好，不破坏大气层的优点。

具体实施方式：

[0021] 具体实施方式一：本具体实施方式采用以下技术方案：它的质量比配方组成为：热塑性聚氨酯 50 份，改性聚丙烯 20 份，非晶态 α - 烯烃共聚物 10 份，发泡剂 5 份，交联剂 1 份，接枝助剂 2 份，填充补强剂 10 份，加工助剂 2 份。

[0022] 制备方法为：

[0023] 1) 将热塑性聚氨酯、改性聚丙烯、非晶态 α - 烯烃共聚物以及发泡剂、交联剂和加工助剂按比例投入混料机，充分混合；

[0024] 2) 将步骤 (1) 所得混合物在进行密炼机混炼 10-15min，落料温度 165℃；

[0025] 3) 将步骤 (2) 所得混合物密炼混合后的混合物进行开炼再混合，并进行束薄，束薄层厚度为 1 ~ 1.2 毫米；

[0026] 4) 将步骤 (3) 所得混合物在 130℃ 下造料颗粒，制得发泡粒料。

[0027] 5) 将步骤 (4) 制得的发泡粒料均匀搅拌，加入接枝助剂进行接枝改性，经加料口投入长径比为 55 的双螺杆挤出机，挤出机各段温度设定为 135℃, 145℃, 170℃, 180℃, 180℃ 180℃，经过直径 1.1mm 的圆孔口模，在出口处切粒，通过吹风机进入收集装置得到 ETPU 发泡微球，发泡倍数为 15 倍。

[0028] 6) 将步骤 (5) 所得 ETPU 发泡微球，放置于铁质容器，加入 10-15% 水性聚氨酯溶剂常温下均匀搅拌，后将粘合微球倒入设定好的模具中，模具尺寸根据实际所需设定，在 80-100℃ 下恒温压制 6 分钟制得 15 倍数发泡成品。

[0029] 本具体实施方式的有益效果在于：采用 ETPU 发泡微球方式设定，取材容易、成本低廉，采用工艺简单，设备投入少，客服了传统化学发泡和超临界物理发泡工艺复杂，设备投入大，控制困难等缺点，采用密炼机制备发泡母粒、双螺杆挤出机改性接枝发泡，模具热压成型系列工艺，所得制品密度为 0.05-0.9，性能十分优异，具有环境友好，不破坏大气层的优点。

[0030] 具体实施方式二：本具体实施方式与具体实施方式一的不同之处在于：它的质量比配方组成为：热塑性聚氨酯 50 份，改性聚丙烯 20 份，非晶态 α - 烯烃共聚物 7 份，发泡剂 2 份，交联剂 2 份，接枝助剂 2 份，填充补强剂 13 份，加工助剂 4 份。ETPU 发泡微球成品发泡倍数为 20 倍。其制备方法均与具体实施方式一相同。

[0031] 具体实施方式三：本具体实施方式与具体实施方式一的不同之处在于：它的质量比配方组成为：热塑性聚氨酯 60 份，改性聚丙烯 20 份，非晶态 α - 烯烃共聚物 5 份，发泡剂 5 份，交联剂 2 份，接枝助剂 1 份，填充补强剂 5 份，加工助剂 2 份。ETPU 发泡微球成品发泡倍数为 30 倍。其制备方法均与具体实施方式一相同。

[0032] 具体实施方式四：本具体实施方式与具体实施方式一的不同之处在于：它的质量比配方组成为：热塑性聚氨酯 50 份，改性聚丙烯 25 份，非晶态 α - 烯烃共聚物 10 份，发泡剂 5 份，交联剂 1.5 份，接枝助剂 1.5 份，填充补强剂 5 份，加工助剂 2 份。ETPU 发泡微球成品发泡倍数为 30 倍，用既定模具压制成品。其制备方法均与具体实施方式一相同。

[0033] 以上所述，仅为本发明的具体实施方式，但是本发明的保护范围不仅限于此，任何熟悉本技术领域的人员在本发明专利揭露的技术范围内，轻易想到的变化和更替，都应涵盖在本发明保护范围内。