(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117425700 A
(43)申请公布日 2024.01.19

(21)申请号 202280040248.3
(22)申请日 2022.04.22
(30)优先权数据
FR2104204 2021.04.22 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2022/050772 2022.04.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/223937 FR 2022.10.27
(71)申请人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 T·普朗韦耶 F·阿布格拉尔
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 李玉钢
(51)Int.Cl.
C08L 75/08(2006.01)
C08G 69/40(2006.01)
C08G 18/32(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C08L 77/06(2006.01)
C08L 77/02(2006.01)
C08L 75/06(2006.01)
C08L 75/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

热塑性聚氨酯和聚酰胺的组合物

(57)摘要

本发明涉及包含至少一种热塑性聚氨酯和至少一种包含胺链端的聚酰胺的组合物,其中所述聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和衍生自脂族二胺和二羧酸之间的反应的单体的反应产物。本发明还涉及通过使至少一种热塑性聚氨酯或热塑性聚氨酯前体与至少一种包含胺链端的聚酰胺反应而获得的组合物、制备这种组合物的方法以及由其制备的制品。

CN 117425700 A

1.组合物,其包含:

-至少一种热塑性聚氨酯,和

-至少一种包含胺链端的聚酰胺,

其中所述聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和由脂族二胺和二羧酸之间的反应产生的单体的反应产物。

2.由以下物质的反应获得的组合物:

-至少一种热塑性聚氨酯或热塑性聚氨酯前体,和

-至少一种包含胺链端的聚酰胺,

其中所述聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和由脂族二胺和二羧酸之间的反应产生的单体的反应产物。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述聚酰胺的至少一部分通过脲官能团共价键合到所述热塑性聚氨酯的至少一部分,所述组合物中脲官能团浓度优选为0.001meq/g至0.1meq/g、更优选0.003meq/g至0.08meq/g、更优选0.005meq/g至0.05meq/g。

4.根据权利要求1至3中的一项所述的组合物,其中所述聚酰胺具有0.02meq/g至2.0meq/g、优选0.04meq/g至1.5meq/g的NH_2胺官能团浓度。

5.根据权利要求1至4中的一项所述的组合物,其具有小于或等于1000MPa、优选小于或等于800MPa的在23℃下的拉伸模量。

6.根据权利要求1至5中的一项所述的组合物,其进一步包含至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物,优选地所述共聚物的聚酰胺嵌段选自聚酰胺6、聚酰胺6.10、聚酰胺6.12、聚酰胺11、聚酰胺10和/或聚酰胺12嵌段,和/或所述共聚物的聚醚嵌段是聚乙二醇和/或聚四氢呋喃嵌段。

7.根据权利要求1至6中的一项所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述至少一种包含胺链端的聚酰胺以小于或等于40重量%、优选小于或等于30重量%的量存在。

8.根据权利要求1至7中的一项所述的组合物,其包含相对于所述组合物的总重量:

-10重量%至99重量%、优选15重量%至89重量%的至少一种热塑性聚氨酯,

-1重量%至40重量%、优选1重量%至30重量%的至少一种具有胺链端的聚酰胺,和

-0至89重量%、优选10重量%至70重量%的至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物。

9.根据权利要求1至8中的一项所述的组合物,其具有小于或等于0.18、优选小于或等于0.16的在23℃下的tanδ。

10.根据权利要求1至9中的一项所述的组合物,其中所述包含胺链端的聚酰胺具有1000至60000g/mol、优选2000至40000g/mol的数均摩尔质量。

11.根据权利要求1至10中的一项所述的组合物,其中所述热塑性聚氨酯是含有刚性嵌段和柔性嵌段的共聚物,其中:

-所述柔性嵌段选自聚醚嵌段、聚酯嵌段、聚碳酸酯嵌段及其组合;优选地,所述柔性嵌段选自聚醚嵌段、聚酯嵌段及其组合,并且更优选地是聚四氢呋喃嵌段、聚丙二醇嵌段和/或聚乙二醇嵌段;和/或

-所述刚性嵌段包含衍生自二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和/或六亚甲基-1,6-二异氰

酸酯的单元,和优选地衍生自至少一种选自1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和/或1,6-己二醇的扩链剂的单元。

12.根据权利要求1至11中的一项所述的组合物,其中所述包含胺链端的聚酰胺选自聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺10、聚酰胺6、聚酰胺6.10、聚酰胺6.6、聚酰胺10.10、聚酰胺10.12以及它们的组合。

13.根据权利要求1至12中的一项所述的组合物,其中所述聚酰胺具有0.002meq/g至0.2meq/g、优选0.005meq/g至0.1meq/g、更优选0.01meq/g至0.08meq/g的COOH官能团浓度。

14.制备组合物的方法,包括以下步骤:

-混合,优选在挤出机中,熔融态的至少一种包含胺链端的聚酰胺、熔融态的至少一种热塑性聚氨酯和任选的熔融态的至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物,所述包含胺链端的聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和由脂族二胺和二羧酸之间的反应产生的单体的反应产物;和

-任选地,将混合物成形为颗粒或粉末的形式。

15.制备组合物的方法,包括以下步骤:

-将至少一种热塑性聚氨酯的前体引入反应器,优选挤出机中;

-将至少一种包含胺链端的聚酰胺和任选的至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物引入反应器中,所述包含胺链端的聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和由脂族二胺和二羧酸之间的反应产生的单体的反应产物;

-在包含胺链端的聚酰胺存在下,在反应器中合成热塑性聚氨酯,以便获得由热塑性聚氨酯和聚酰胺制成的组合物;

-任选地,将所述组合物成形为颗粒或粉末的形式。

16.制品,所述制品由至少一个元件组成或包括至少一个元件,所述元件由根据权利要求1至13中的一项所述的组合物组成,所述制品优选选自运动鞋底、大或小的球、手套、个人防护设备、轨垫片、机动车部件、结构部件、光学设备部件、电气和电子设备部件、表带、玩具、医疗设备部件诸如导管、传动带或传送带、齿轮和生产线传送带。

17.制造根据权利要求16所述的制品的方法,包括以下步骤:

-供应根据权利要求1至13中的一项所述的组合物;

-将所述组合物注射模塑。

热塑性聚氨酯和聚酰胺的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及基于热塑性聚氨酯和聚酰胺的组合物,以及其制备方法。

背景技术

[0002] 各种聚合物组合物尤其用于运动设备的领域中,诸如鞋底或鞋底组件、手套、球拍或高尔夫球、或特别地用于训练运动的个人防护物品(夹克、头盔的内部部件、外壳等)。这种应用需要一组特殊的物理性质,所述物理性质确保回弹能力、低的压缩永久变形(compression set)或拉伸永久变形(tensile set)、和承受反复冲击和恢复到初始形状的能力。聚合物组合物还用于例如医疗设备(诸如导管)的领域,或其他领域(例如用于表带、玩具或工业应用,特别是用于生产线传送带)。

[0003] 文献US 7,383,647和EP 1 871 188涉及鞋中底,所述鞋中底可包含由以下物质制成的一个或多个组件:热塑性聚氨酯(TPU)、聚酯-TPU、聚醚-TPU、聚酯-聚醚TPU、聚氯乙烯、聚酯、热塑性乙基乙酸乙酯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、嵌段聚醚酰胺、工业聚酯、包含天然橡胶和合成橡胶的TPU共混物,或它们的组合。

[0004] 文献FR 2831175涉及一种组合物,其包含至少两种热塑性聚氨酯和量小于或等于15%的相容剂的混合物,所述相容剂优选为聚醚酰胺、聚酯酰胺或聚醚酯酰胺。

[0005] 文献JP 5393036描述了一种热塑性树脂组合物,其包含热塑性树脂和抗静电剂,所述抗静电剂包含聚醚酯酰胺和基于聚氨酯的热塑性弹性体。

[0006] 文献JP 5741139描述了通过将组分干共混而制备的包含热塑性聚氨酯树脂和含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物的聚氨酯树脂组合物,其中含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物通过聚合三嵌段聚醚二胺、二羧酸和聚酰胺形成性单体而形成。

[0007] 确实需要提供一种具有良好撕裂强度、高弹性、低密度和令人满意的柔韧性的组合物。

发明内容

[0008] 本发明首先涉及一种组合物,该组合物包含:

[0009] -至少一种热塑性聚氨酯,和

[0010] -至少一种包含胺链端的聚酰胺,

[0011] 其中所述聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和由脂族二胺和二羧酸之间的反应产生的单体的反应产物。

[0012] 本发明还涉及通过以下物质的反应获得的组合物:

[0013] -至少一种热塑性聚氨酯或热塑性聚氨酯前体,和

[0014] -至少一种包含胺链端的聚酰胺,

[0015] 其中所述聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和由脂族二胺和二羧酸之间的反应产生的单体的反应产物。

[0016] 在实施方案中,聚酰胺的至少一部分通过脲官能团共价键合到热塑性聚氨酯的至

少一部分,组合物中脲官能团的浓度优选为0.001meq/g至0.1meq/g、更优选0.003meq/g至0.08meq/g、更优选0.005meq/g至0.05meq/g。

[0017] 在实施方案中,所述聚酰胺具有0.02meq/g至2.0meq/g、优选0.04meq/g至1.5meq/g的NH_2胺官能团浓度。

[0018] 在实施方案中,所述组合物具有小于或等于1000MPa、优选小于或等于800MPa的在23℃下的拉伸模量。

[0019] 在实施方案中,组合物进一步包含至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物,优选地所述共聚物的聚酰胺嵌段选自聚酰胺6、聚酰胺6.10、聚酰胺6.12、聚酰胺11、聚酰胺10和/或聚酰胺12嵌段,和/或所述共聚物的聚醚嵌段是聚乙二醇和/或聚四氢呋喃嵌段。

[0020] 在实施方案中,相对于组合物的总重量,所述至少一种包含胺链端的聚酰胺以小于或等于40重量%、优选小于或等于30重量%的量存在。

[0021] 在实施方案中,所述组合物包含相对于所述组合物的总重量:

[0022] -10重量%至99重量%、优选15重量%至89重量%的至少一种热塑性聚氨酯,

[0023] -1重量%至40重量%、优选1重量%至30重量%的至少一种具有链端的胺封端的聚酰胺,和

[0024] -0至89重量%、优选10重量%至70重量%的至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物。

[0025] 在实施方案中,所述组合物具有小于或等于0.18、优选小于或等于0.16的在23℃下的tanδ。

[0026] 在实施方案中,包含胺链端的聚酰胺具有1000至60000g/mol、优选2000至40000g/mol的数均摩尔质量。

[0027] 在实施方案中,热塑性聚氨酯是含有刚性嵌段和柔性嵌段的共聚物,其中:

[0028] -柔性嵌段选自聚醚嵌段、聚酯嵌段、聚碳酸酯嵌段及其组合;优选地,柔性嵌段选自聚醚嵌段、聚酯嵌段及其组合,并且更优选地是聚四氢呋喃嵌段、聚丙二醇嵌段和/或聚乙二醇嵌段;和/或

[0029] -刚性嵌段包含衍生自二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和/或六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的单元,和优选地衍生自至少一种选自1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和/或1,6-己二醇的扩链剂的单元。

[0030] 在实施方案中,包含胺链端的聚酰胺选自聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺10、聚酰胺6、聚酰胺6.10、聚酰胺6.6、聚酰胺10.10、聚酰胺10.12以及它们的组合。

[0031] 本发明还涉及一种制备组合物的方法,包括以下步骤:

[0032] -混合,优选在挤出机中,熔融态的至少一种包含胺链端的聚酰胺、熔融态的至少一种热塑性聚氨酯和任选的熔融态的至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物,所述包含胺链端的聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和由脂族二胺和二羧酸之间的反应产生的单体的反应产物;和

[0033] -任选地,将混合物成形为颗粒或粉末的形式。

[0034] 本发明还涉及一种制备组合物的方法,包括以下步骤:

[0035] -将至少一种热塑性聚氨酯的前体引入反应器,优选挤出机中;

[0036] -将至少一种包含胺链端的聚酰胺和任选的至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物引入反应器中,所述包含胺链端的聚酰胺是一种或多种选自氨基酸或氨基羧酸、内酰胺的单体和由脂族二胺和二羧酸之间的反应产生的单体的反应产物;

[0037] -在包含胺链端的聚酰胺存在下,在反应器中合成热塑性聚氨酯,以便获得由热塑性聚氨酯和聚酰胺制成的组合物;

[0038] -任选地,将所述组合物成形为颗粒或粉末的形式。

[0039] 本发明还涉及一种制品,所述制品由至少一个元件组成或包括至少一个元件,所述元件由如上所述的组合物组成,所述制品优选选自运动鞋底、大或小的球、手套、个人防护设备、轨垫片(tie pads,连接垫)、机动车部件、结构部件、光学设备部件、电气和电子设备部件、表带、玩具、医疗设备部件(诸如导管)、传动带或传送带、齿轮和生产线传送带。

[0040] 本发明还涉及一种用于制造如上所述的制品的方法,包括以下步骤:

[0041] -供应如上所述的组合物;

[0042] -将所述组合物注射模塑。

[0043] 本发明使满足上述需要成为可能。更特别地,它提供了一种具有相对低密度并表现出高弹性、令人满意的柔韧性以及高撕裂强度和耐久性的组合物。

[0044] 这是通过热塑性聚氨酯(或TPU)和具有胺(NH_2)链端的聚酰胺(或PA)的组合来实现的。

[0045] 在某些有利的实施方案中,反应发生在包含胺链端的聚酰胺的至少一部分与热塑性聚氨酯的至少一部分之间,并且更特别地,发生在聚酰胺的胺官能团与热塑性聚氨酯的氨基甲酸酯官能团或热塑性聚氨酯的前体中存在的异氰酸酯官能团之间。包含胺链端的聚酰胺的至少一部分与热塑性聚氨酯的至少一部分之间的这种反应提供这些聚合物之间的更好相容性。这导致由此获得的共混物的性质的改善,并且特别是上述性质的改善。

具体实施方式

[0046] 现在将在以下描述中更详细地并且以非限制性的方式描述本发明。

[0047] 本发明涉及包含至少一种热塑性聚氨酯和至少一种具有胺链端的聚酰胺的组合物。在本文中,术语“链端”和“链末端”具有相同的含义并且可以互换使用。

[0048] 具有胺链端的聚酰胺(PA)

[0049] 具有胺链端的聚酰胺可以是均聚酰胺和/或共聚酰胺。

[0050] 术语“聚酰胺”是指一种或多种选自以下的单体的聚合产物:

[0051] -氨基酸或氨基羧酸类型的单体,并且优选α,ω-氨基羧酸,优选具有6至14个碳原子;

[0052] -在主环中优选具有3至18个碳原子并且可以被取代的内酰胺类型的单体;

[0053] -由优选具有2至48个碳原子、更优选2至20个碳原子的脂族二胺与优选具有4至48个碳原子、更优选4至20个碳原子的二羧酸之间的反应产生的“二胺.二酸”类型的单体;和

[0054] -它们的混合物,其中在氨基酸类型的单体和内酰胺类型的单体之间的混合物的情况下,单体含有不同的碳数。

[0055] 在聚酰胺的本说明书中,术语“单体”意思是指“重复单元”。事实上,一种特殊情况是聚酰胺(PA)的重复单元由二酸与二胺的组合组成。认为它是二胺和二酸的组合,也就是

说,二胺.二酸对(以等摩尔量),其对应于单体。这通过以下事实来解释:单独地,该二酸或二胺仅是结构单元,其本身不足以单独地进行聚合。

[0056] 出于本发明的目的,具有胺链端的聚酰胺仅由聚酰胺组成。特别地,它不包含任何另一类型的嵌段,例如聚醚嵌段、聚酯嵌段、聚硅氧烷嵌段、聚烯烃嵌段或聚碳酸酯嵌段。更特别地,具有胺链端的聚酰胺不是含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物。根据本发明的组合物可包含具有或不具有胺链端的聚酰胺,其包含除聚酰胺嵌段之外的嵌段,条件是其还包含仅由聚酰胺组成的具有胺链端的聚酰胺。

[0057] 当聚酰胺是均聚酰胺时,它是单一单体的聚合产物。当聚酰胺是共聚酰胺时,它是至少两种不同单体的聚合产物。

[0058] 有利地,可以使用三种类型的聚酰胺。

[0059] 根据第一类型,聚酰胺源自二羧酸(特别是具有4至48个碳原子的那些、优选具有4至20个碳原子的那些、更优选具有6至18个碳原子的那些)和脂族或芳族二胺(特别是具有2至48个碳原子的那些、优选具有2至20个碳原子的那些、更优选具有5至14个碳原子的那些)的缩合。

[0060] 作为二羧酸的实例,可提及1,4-环己烷二羧酸、丁二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、十八烷二羧酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸,还有二聚脂肪酸。

[0061] 作为二胺的实例,可提及亚乙基二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,10-十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、双(4-氨基环己基)甲烷(BACM)、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷(BMACM)和2,2-双(3-甲基-4-氨基环己基)丙烷(BMACP)的异构体、对氨基二环己基甲烷(PACM)、异佛尔酮二胺(IPDA)、2,6-双(氨基甲基)降冰片烷(BAMN)和哌嗪(Pip)。

[0062] 有利地,使用聚酰胺PA 4.12、PA 4.14、PA 4.18、PA 5.10、PA 5.12、PA 5.14、PA 5.16、PA 5.18、PA 6.10、PA 6.12、PA 6.14、PA 6.18、PA 9.12、PA 10.10、PA 10.12、PA 10.14和PA 10.18。在记法PA X.Y中,X代表衍生自二胺残基的碳原子数,且Y代表衍生自二酸残基的碳原子数,这是常规的。

[0063] 根据第二种类型,聚酰胺由具有3至18个碳原子、优选6至14个碳原子的一种或多种α,ω-氨基羧酸和/或一种或多种内酰胺在具有2至48个原子、优选4至20个碳原子的二羧酸、或二胺的存在下的缩合产生。作为内酰胺的实例,可提及己内酰胺、庚内酰胺和月桂基内酰胺。作为α,ω-氨基羧酸的实例,可提及氨基己酸、7-氨基庚酸、10-氨基癸酸、11-氨基十一烷酸和12-氨基十二烷酸。

[0064] 有利地,第二种类型的聚酰胺是PA10(聚癸酰胺)、PA11(聚十一酰胺)、PA12(聚十二酰胺)或PA 6(聚己内酰胺)。在记法PA X中,X代表衍生自氨基酸残基的碳原子数。

[0065] 根据第三种类型,聚酰胺由至少一种α,ω-氨基羧酸(或内酰胺)、至少一种二胺和至少一种二羧酸的缩合产生。

[0066] 在这种情况下,聚酰胺PA通过以下物质的缩聚制备:

[0067] -具有X个碳原子的直链脂族或芳族二胺;

[0068] -含有Y个碳原子的二羧酸;和

[0069] -共聚单体{Z},其选自含有Z个碳原子的内酰胺和α,ω-氨基羧酸,以及至少一种含有X1个碳原子的二胺和至少一种含有Y1个碳原子的二羧酸的等摩尔混合物,(X1,Y1)不

同于(X,Y)；

[0070] -所述共聚单体{Z}以相对于聚酰胺前体单体的总量有利地为至多50％、优选至多20％、甚至更有利地至多10％的重量比例引入；

[0071] -在存在选自二羧酸的限链剂的情况下。

[0072] 有利地,将含有Y个碳原子的二羧酸用作限链剂,其以相对于所述二胺的化学计量过量引入。

[0073] 根据该第三种类型的一个变体,所述聚酰胺由含有6至12个碳原子的至少两种α,ω-氨基羧酸或至少两种内酰胺或不具有相同碳原子数的一种内酰胺和一种氨基羧酸在任选存在限链剂的情况下的缩合产生。作为脂族α,ω-氨基羧酸的实例,可提及氨基己酸、7-氨基庚酸、10-氨基癸酸、11-氨基十一烷酸和12-氨基十二烷酸。作为内酰胺的实例,可提及己内酰胺、庚内酰胺和月桂基内酰胺。作为脂族二胺的实例,可提及五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺和三甲基六亚甲基二胺。作为脂环族二酸的实例,可提及1,4-环己烷二羧酸。作为脂族二酸的实例,可提及丁二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二羧酸和二聚脂肪酸。这些二聚脂肪酸优选具有至少98％的二聚体含量;它们优选被氢化;它们是例如由Croda公司以商标名Pripol、或由BASF公司以商标名Empol、或由Oleon公司以商标名Radiacid出售的产品、或聚氧亚烷基α,ω-二酸。作为芳族二酸的实例,可提及对苯二甲酸(T)和间苯二甲酸(I)。作为脂环族二胺的实例,可提及双(4-氨基环己基)甲烷(BACM)、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷(BMACM)和2,2-双(3-甲基-4-氨基环己基)丙烷(BMACP)的异构体,以及对氨基二环己基甲烷(PACM)。常用的其它二胺可以是异佛尔酮二胺(IPDA)、2,6-双(氨基甲基)降冰片烷(BAMN)和哌嗪。

[0074] 作为第三类型的聚酰胺的实例,可提及如下：

[0075] -PA 6.6/6,其中6.6表示六亚甲基二胺单元与己二酸缩合,并且6表示由己内酰胺的缩合产生的单元；

[0076] -PA 6.6/6.10/11/12,其中6.6表示六亚甲基二胺与己二酸缩合,6.10表示六亚甲基二胺与癸二酸缩合,11表示由氨基十一烷酸的缩合产生的单元,且12表示由月桂基内酰胺的缩合产生的单元。

[0077] 记法PA X/Y、PA X/Y/Z等涉及共聚酰胺,其中X、Y、Z等代表如上文描述的均聚酰胺单元。

[0078] 有利地,用于本发明的聚酰胺包含以下聚酰胺或由以下聚酰胺组成:聚酰胺PA 6、PA 10、PA 11、PA 12、PA 5.4、PA 5.9、PA 5.10、PA 5.12、PA 5.13、PA 5.14、PA 5.16、PA 5.18、PA 5.36、PA 6.4、PA 6.6、PA 6.9、PA 6.10、PA 6.12、PA 6.13、PA 6.14、PA 6.16、PA 6.18、PA 6.36、PA 10.4、PA 10.9、PA 10.10、PA 10.12、PA 10.13、PA 10.14、PA 10.16、PA 10.18、PA 10.36、PA 10.T、PA 12.4、PA 12.9、PA 12.10、PA 12.12、PA 12.13、PA 12.14、PA 12.16、PA 12.18、PA 12.36、PA 12.T,或它们的混合物或共聚物;并且优选地包含以下聚酰胺或由以下聚酰胺组成:聚酰胺PA 6、PA 10、PA 11、PA 12、PA 6.6、PA 6.10、PA 10.10、PA 10.12,或它们的混合物或共聚物。

[0079] 优选地,聚酰胺的酰胺键不含叔酰胺(即,其中胺是叔胺的酰胺)。更优选地,聚酰胺的所有酰胺键都是仲酰胺(即,酰胺键的胺是仲胺)。

[0080] 包含胺链端的聚酰胺有利地具有1000至60 000g/mol、优选2000至40000g/mol、非

常有利地2000至18 000g/mol的数均摩尔质量。在实施方案中,具有胺链端的聚酰胺可以具有1000至2000g/mol;或2000至3000g/mol;或3000至5000g/mol;或5000至10 000g/mol;或10 000至15 000g/mol;或15 000至20 000g/mol;或20 000至25 000g/mol;或25 000至30 000g/mol;或30 000至35 000g/mol;或35 000至40 000g/mol;或40 000至45 000g/mol;或45 000至50 000g/mol;或50 000至55 000g/mol;或55 000至60 000g/mol的数均摩尔质量。

[0081] 数均摩尔质量通过限链剂的含量设定。它可根据以下方程式计算:

[0082] $M_n = n_{单体} \times MW_{重复单元} / n_{限链剂} + MW_{限链剂}$

[0083] 在该式中,$n_{单体}$代表单体的摩尔数,$n_{限链剂}$代表过量的二酸限链剂的摩尔数,$MW_{重复单元}$代表重复单元的摩尔质量,并且$MW_{限链剂}$代表过量的二酸的摩尔质量。

[0084] 聚酰胺的数均摩尔质量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量。

[0085] 优选地,至少50重量%的包含胺链端的聚酰胺(相对于包含胺链端的聚酰胺的总重量)具有小于或等于18 000g/mol的摩尔质量,更优选地,50重量%至80重量%的包含胺链端的聚酰胺具有小于或等于18 000g/mol摩尔质量。聚酰胺的这些量可以通过GPC测定。这些范围使得可以获得组合物的更好的弹性和更好的断裂伸长率。

[0086] 包含胺链端的聚酰胺可以是单官能的(即,它每分子PA包含单个胺链端),或者它可以是双官能的(即它每分子PA包含两个胺链端);它优选是单官能的。

[0087] 聚酰胺优选具有0.02meq/g至2.0meq/g、优选0.04meq/g至1.5meq/g、更优选0.1至1.5meq/g、更优选0.35至1.5meq/g的胺(NH_2)官能团浓度。特别地,具有胺链端的聚酰胺可以具有0.02至0.04meq/g、或0.04至0.06meq/g、或0.06至0.08meq/g、或0.08至0.1meq/g、或0.1至0.2meq/g、或0.2至0.3meq/g、或0.3至0.4meq/g、或0.4至0.5meq/g、或0.5至0.6meq/g、或0.6至0.7meq/g、或0.7至0.8meq/g、或0.8至0.9meq/g、或0.9至1.0meq/g、或1.0至1.1meq/g、或1.1至1.2meq/g、或1.2至1.3meq/g、或1.3至1.4meq/g、或1.4至1.5meq/g、或1.5至1.6meq/g、或1.6至1.7meq/g、或1.7至1.8meq/g、或1.8至1.9meq/g、或1.9至2.0meq/g的NH_2官能团浓度。NH_2官能团浓度可以通过电位滴定来确定。这种滴定可以例如通过以下方式进行:首先在80℃下将PA溶解在间甲酚中,然后用高氯酸溶液滴定末端NH_2官能团。

[0088] 包含胺链端的聚酰胺可以具有0.002meq/g至0.2meq/g、优选0.005meq/g至0.1meq/g、更优选0.01meq/g至0.08meq/g的COOH官能团浓度。特别地,根据本发明的聚酰胺可以具有0.002至0.005meq/g、或0.005至0.01meq/g、或0.01至0.02meq/g、或0.02至0.03meq/g、或0.03至0.04meq/g、或0.04至0.05meq/g、或0.05至0.06meq/g、或0.06至0.07meq/g、或0.07至0.08meq/g、或0.08至0.09meq/g、或0.09至0.1meq/g、或0.1至0.15meq/g、或0.15至0.2meq/g的COOH官能团浓度。COOH官能团浓度可以通过电位分析来确定。测量方案详细描述于文章"Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides)-II.Characterization and properties of the multiblock copolymers",Maréchal et al.,Polymer,Volume 41,2000,3561-3580中。

[0089] 上述浓度(胺和COOH官能团)对应于以其整体考虑的包含胺链端的聚酰胺的浓度(即,当组合物包含几种包含胺链端的聚酰胺时,所有这些聚酰胺都被考虑在内)。

[0090] 包含胺链端的聚酰胺可以通过聚酰胺前体(即,如上所述的单体)的缩合来制备。有利地,添加二胺限链剂使得可以增加聚酰胺中胺链端的浓度。在聚酰胺合成期间加入反

应器的所有单体的NH_2胺官能团与COOH官能团的摩尔比使得可以确定聚酰胺中的胺链端的浓度。

[0091] NH_2胺官能团与COOH官能团的摩尔比有利地为0.7至1.3、优选0.85至1.25。

[0092] 包含胺链端的聚酰胺有利地是半结晶的。优选地,其具有大于5J/g的熔化焓。熔化焓可以根据标准ISO 11357-3塑料-差示扫描量热法(DSC)(Plastics-Differential scanning calorimetry(DSC))第3部分通过差示扫描量热法(DSC)分析来测量。

[0093] 热塑性聚氨酯(TPU)

[0094] 根据本发明的热塑性聚氨酯是具有刚性嵌段和柔性嵌段的共聚物。

[0095] 通常,在本文中,术语“刚性嵌段”被理解为指具有熔点的嵌段。熔点的存在可以根据标准ISO 11357-3塑料-差示扫描量热法(DSC)(Plastics-Differential scanning calorimetry(DSC))第3部分,通过差示扫描量热法测定。术语“柔性嵌段”是指玻璃化转变温度(Tg)小于或等于0℃的嵌段。玻璃化转变温度可以根据标准ISO 11357-2塑料-差示扫描量热法(DSC)(Plastics-Differential scanning calorimetry(DSC))第2部分,通过差示扫描量热法测定。

[0096] 热塑性聚氨酯由至少一种聚异氰酸酯与至少一种异氰酸酯反应性化合物(优选具有两个异氰酸酯反应性官能团)、更优选多元醇,且任选地与扩链剂,任选地在催化剂存在下反应产生。TPU的刚性嵌段是由衍生自聚异氰酸酯和扩链剂的单元组成的嵌段,而柔性嵌段主要包含衍生自摩尔质量在0.5和100kg/mol之间的异氰酸酯反应性化合物的单元,优选多元醇。

[0097] 聚异氰酸酯可以是脂族的、脂环族的、芳脂族的和/或芳族的。优选地,所述聚异氰酸酯是二异氰酸酯。

[0098] 有利地,所述聚异氰酸酯选自三-、四-、五-、六-、七-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-双(异氰酸基甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷(HXDI)、对亚苯基-2,4-二异氰酸酯(PPDI)、四甲基二甲苯-2,4-二异氰酸酯(TMXDI)、二环己基甲烷-4,4’-、2,4’-和/或2,2’-二异氰酸酯(H12 MDI)、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、二苯基甲烷-2,2’-、2,4’-和/或4,4’-二异氰酸酯(MDI)、亚萘基-1,5-二异氰酸酯(NDI)、甲苯-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯、二甲基二苯基-3,3’-二异氰酸酯、二苯基乙烷-1,2-二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(HMDI)以及它们的混合物。

[0099] 更优选地,聚异氰酸酯选自二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、五亚甲基二异氰酸酯(PDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(HMDI)以及它们的混合物。

[0100] 甚至更优选地,聚异氰酸酯是4,4′-MDI(二苯基甲烷-4,4′-二异氰酸酯)、1,6-HDI(六亚甲基-1,6-二异氰酸酯)或其混合物。

[0101] 异氰酸酯反应性化合物优选具有在1.8和3之间、更优选在1.8和2.6之间、更优选在1.8和2.2之间的平均官能度。异氰酸酯反应性化合物的平均官能度对应于分子的异氰酸

酯反应性官能团的数量(其是从一定量的化合物中理论上针对一个分子计算的)。优选地,根据统计平均值,异氰酸酯反应性化合物具有在上述范围内的Zerewitinoff活性氢数。

[0102] 优选地,异氰酸酯反应性化合物(优选多元醇)具有500至100 000g/mol的数均摩尔质量。异氰酸酯反应性化合物可以具有500至8000g/mol、更优选700至6000g/mol、更特别是800至4000g/mol的数均摩尔质量。在实施方案中,异氰酸酯反应性化合物具有500至600g/mol、或600至700g/mol、或700至800g/mol、或800至1000g/mol、或1000至1500g/mol、或1500至2000g/mol、或2000至2500g/mol、或2500至3000g/mol、或3000至3500g/mol、或3500至4000g/mol、或4000至5000g/mol、或5000至6000g/mol、或6000至7000g/mol、或7000至8000g/mol、或8000至10 000g/mol、或10 000至15 000g/mol、或15 000至20 000g/mol、或20 000至30 000g/mol、或30 000至40 000g/mol、或40 000至50 000g/mol、或50 000至60 000g/mol、或60 000至70 000g/mol、或70 000至80 000g/mol、或80 000至100 000g/mol的数均摩尔质量。数均摩尔质量可通过GPC,优选根据标准ISO 16014-1:2012测定。

[0103] 有利地,异氰酸酯反应性化合物具有至少一个选自羟基、胺基、硫醇基和羧酸基的反应性基团。优选地,异氰酸酯反应性化合物具有至少一个反应性羟基,更优选多个羟基。因此,特别有利地,异氰酸酯反应性化合物包含多元醇或由多元醇组成。

[0104] 优选地,多元醇选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯二醇、聚硅氧烷二醇、聚亚烷基二醇以及它们的混合物。更优选地,多元醇是聚醚多元醇、聚酯多元醇和/或聚碳酸酯二醇,使得热塑性聚氨酯的柔性嵌段分别是聚醚嵌段、聚酯嵌段和/或聚碳酸脂嵌段。更优选地,热塑性聚氨酯的柔性嵌段是聚醚嵌段和/或聚酯嵌段(多元醇是聚醚多元醇和/或聚酯多元醇)。

[0105] 作为聚酯多元醇,可提及聚己内酯多元醇和/或共聚酯,其基于一种或多种选自己二酸、琥珀酸、戊二酸和/或癸二酸的羧酸和一种或多种选自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇和/或聚四氢呋喃的多元醇。更特别地,共聚酯可以基于己二酸以及1,2-乙二醇和1,4-丁二醇的混合物,或共聚酯可以基于己二酸、琥珀酸、戊二酸、癸二酸或它们的混合物以及聚四氢呋喃(四亚甲基二醇),或共聚酯可以是这些共聚酯的混合物。

[0106] 聚醚二醇(即,脂族α,ω-二羟基聚氧亚烷基嵌段)优选用作聚醚多元醇。优选地,聚醚多元醇是基于环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷的聚醚二醇,基于环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,聚乙二醇,聚丙二醇,聚丁二醇,聚四氢呋喃,聚丁烷二醇或其混合物。聚醚多元醇优选是聚四氢呋喃(因此热塑性聚氨酯的柔性嵌段是聚四氢呋喃嵌段)和/或聚丙二醇(因此热塑性聚氨酯的柔性嵌段是聚丙二醇嵌段),和/或聚乙二醇(因此热塑性聚氨酯的柔性嵌段是聚乙二醇嵌段),优选数均摩尔质量为500至15000g/mol、优选1000至3000g/mol的聚四氢呋喃。聚醚多元醇可以是聚醚二醇,其是环氧乙烷和环氧丙烷的反应产物;环氧乙烷相对于环氧丙烷的摩尔比优选为0.01至100、更优选0.1至9、更优选0.25至4、更优选0.4至2.5、更优选0.6至1.5,并且其更优选为1。

[0107] 可用于本发明的聚硅氧烷二醇优选具有500至15000g/mol、优选1000至3000g/mol的数均摩尔质量。数均摩尔质量可通过GPC,优选根据标准ISO 16014-1:2012测定。有利地,聚硅氧烷二醇是式(I)的聚硅氧烷:

[0108] [化学式1]

[0109] $HO-[R-O]_n-R-Si(R')_2-[O-Si(R')_2]_m-O-Si(R')_2-R-[O-R]_p-OH(I)$

[0110] 其中R优选为C_2-C_4亚烷基,R'优选为C_1-C_4烷基,且n、m和p中的每一个独立地代表优选在0和50之间的整数,m更优选为1至50、甚至更优选2至50。优选地,聚硅氧烷具有下式(II):

[0111] [化学式2]

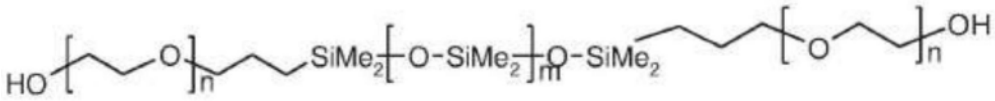
[0112] 

(II)

[0113] 其中Me为甲基,

[0114] 或下式(III):

[0115] [化学式3]

[0116] 

(III)

[0117] 可用于本发明的聚亚烷基二醇优选基于丁二烯。

[0118] 可用于本发明的聚碳酸酯二醇优选为脂族聚碳酸酯二醇。聚碳酸酯二醇优选基于烷二醇。优选地,它是严格双官能的。根据本发明的优选聚碳酸酯二醇是基于丁二醇、戊二醇和/或己二醇,特别是基于1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基戊烷-(1,5)-二醇或它们的混合物,更优选基于1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇或它们混合物的那些。特别地,聚碳酸酯二醇可以是基于丁二醇和己二醇,或基于戊二醇和己二醇,或基于己二醇的聚碳酸酯二醇,或者可以是这些聚碳酸酯二醇中的两种或更多种的混合物。聚碳酸酯二醇有利地具有500至4000g/mol、优选650至3500g/mol、更优选800至3000g/mol的数均摩尔质量。数均摩尔质量可通过GPC,优选根据标准ISO 16014-1:2012测定。

[0119] 一种或多种多元醇可以用作异氰酸酯反应性化合物。

[0120] 特别优选地,TPU的柔性嵌段是聚四氢呋喃、聚丙二醇和/或聚乙二醇的嵌段。

[0121] 优选地,除了异氰酸酯和异氰酸酯反应性化合物之外,扩链剂也用于制备热塑性聚氨酯。

[0122] 扩链剂可以是脂族的、芳脂族的、芳族的和/或脂环族的。其有利地具有50至499g/mol的数均摩尔质量。数均摩尔质量可通过GPC,优选根据标准ISO 16014-1:2012测定。扩链剂优选具有两个异氰酸酯反应性基团(也称为"官能团")。可以使用单一扩链剂或至少两种扩链剂的混合物。

[0123] 扩链剂优选是双官能的。扩链剂的实例是具有2至10个碳原子的二胺和烷二醇。特别地,扩链剂可选自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、1,4-环己二醇、1,4-二甲醇环己烷、新戊二醇、对苯二酚双(β-羟乙基)醚(HQE)、二-、三-、四-、五-、六-、七-、八、九和/或十亚烷基二醇、它们各自的低聚物、聚丙二醇以及它们的混合物。更优选地,扩链剂选自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇以及它们的混合物,并且更优选地它选自1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和/或1,6-己二醇。甚至更优选地,扩链剂是1,4-丁二醇和1,6-己二醇的混合物,更优选摩尔比为6:1至10:1。

[0124] 有利地,使用催化剂来合成热塑性聚氨酯。该催化剂使得可以加速聚异氰酸酯的NCO基团与异氰酸酯反应性化合物(优选异氰酸酯反应性化合物的羟基)之间的反应并且加速与扩链剂(如果存在)的反应。

[0125] 催化剂优选为叔胺,更优选选自三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇和/或二氮杂二环-(2,2,2)-辛烷。替代地或另外,催化剂是有机金属化合物(诸如钛酸酯)、铁化合物(优选乙酰丙酮铁)、锡化合物(优选羧酸的那些,更优选二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡或二烷基锡盐,优选二乙酸二丁基锡和/或二月桂酸二丁基锡)、羧酸铋盐(优选癸酸铋)或它们的混合物。

[0126] 更优选地,催化剂选自二辛酸锡、癸酸铋、钛酸酯以及它们的混合物。更优选地,催化剂是二辛酸锡。

[0127] 在热塑性聚氨酯的制备期间,异氰酸酯反应性化合物和扩链剂的摩尔比可以变化,以调节TPU的硬度和熔体流动指数。具体地,当扩链剂的比例增加时,TPU的硬度和熔体粘度增加,而TPU的熔体流动指数降低。为了生产柔性TPU,优选具有小于95、更优选75至95的肖氏A硬度的TPU,异氰酸酯反应性化合物和扩链剂可以以1:1至1:5、优选1:1.5至1:4.5的摩尔比使用,优选使得异氰酸酯反应性化合物和扩链剂的混合物具有大于200、更特别地230至650、甚至更优选230至500的羟基当量。为了生产更硬的TPU,优选具有大于98的肖氏A硬度,优选55至75的肖氏D硬度的TPU,异氰酸酯反应性化合物和扩链剂可以以1:5.5至1:15、优选1:6至1:12的摩尔比使用,优选使得异氰酸酯反应性化合物和扩链剂的混合物具有110至200、更优选120至180的羟基当量。

[0128] 有利地,为了制备TPU,优选在催化剂存在下,使聚异氰酸酯、异氰酸酯反应性化合物和优选扩链剂反应,其量使得聚异氰酸酯的NCO基团与异氰酸酯反应性化合物和扩链剂的羟基之和的当量比为0.95:1至1.10:1、优选0.98:1至1.08:1、更优选1:1至1.05:1。催化剂有利地以0.0001至0.1重量份/100重量份的TPU合成试剂的量存在。

[0129] 根据本发明的TPU优选具有大于或等于10 000g/mol、优选大于或等于40 000g/mol且更优选大于或等于60 000g/mol的重均摩尔质量。优选地,TPU的重均摩尔质量小于或等于80 000g/mol。重均摩尔质量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0130] 有利地,TPU是半结晶的。其熔融温度Tm优选在100℃和230℃之间、更优选在120℃和200℃之间。熔融温度可以根据标准ISO 11357-3塑料-差示扫描量热法(DSC)(Plastics-Differential scanning calorimetry((DSC))第3部分进行测量。

[0131] 有利地,TPU可以是再循环的TPU和/或部分或完全生物基TPU。

[0132] 优选地,TPU具有小于或等于75、更优选小于或等于65的肖氏D硬度。特别地,本发明中使用的TPU可以具有65肖氏A至70肖氏D、优选75肖氏A至60肖氏D的硬度。硬度测量可以根据标准ISO 7619-1进行。

[0133] 有利地,根据本发明的TPU具有0.002meq/g至0.6meq/g、优选0.01meq/g至0.4meq/g、更优选0.03meq/g至0.2meq/g的OH官能团浓度。在实施方案中,根据本发明的TPU具有0.002至0.005meq/g、或0.005至0.01meq/g、或0.01至0.02meq/g、或0.02至0.04meq/g、或0.04至0.06meq/g、或0.06至0.08meq/g、或0.08至0.1meq/g、或0.1至0.2meq/g、或0.2至0.3meq/g、或0.3至0.4meq/g、或0.4至0.5meq/g、或0.5至0.6meq/g的OH官能团浓度。OH官能团浓度可以根据以下文章:"Reactivity of isocyanates with urethanes:Conditions

for allophanate formation″,Lapprand et al.,Polymer Degradation and Stability, Volume 90,No.2,2005,363-373中描述的条件通过NMR测定。

[0134] 含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物(PEBA)

[0135] 根据本发明的组合物还可以包含含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物。

[0136] 组合物中含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物的存在使得可以降低组合物的密度。

[0137] PEBA由带有反应性末端的聚酰胺嵌段(刚性或硬嵌段)与带有反应性末端的聚醚嵌段(柔性或软嵌段)的缩聚产生,诸如尤其是以下的缩聚:

[0138] 1)带有二胺链端的聚酰胺嵌段与带有二羧基链端的聚氧亚烷基嵌段的缩聚;

[0139] 2)带有二羧基链端的聚酰胺嵌段与带有二胺链端的聚氧亚烷基嵌段的缩聚产生,所述带有二胺链端的聚氧亚烷基嵌段例如通过脂族α,ω-二羟基聚氧亚烷基嵌段(称为聚醚二醇)的氰基乙基化和氢化;

[0140] 3)带有二羧基链端的聚酰胺嵌段与聚醚二醇的缩聚,在该特定情况下所获得的产物是聚醚酯酰胺。

[0141] 带有二羧基链端的聚酰胺嵌段源自例如聚酰胺前体在二羧酸限链剂存在下的缩合。带有二胺链端的聚酰胺嵌段源自例如聚酰胺前体在二胺限链剂存在下的缩合。

[0142] 根据本发明的PEBA的聚酰胺嵌段(即,聚酰胺的性质)可以是诸如前一部分中关于包含胺链端的聚酰胺所述的聚酰胺(无论PEBA的聚酰胺嵌段源自带有二胺链端还是带有二羧基链端的聚酰胺嵌段)。特别地,可以有利地使用与上述三种类型的聚酰胺相对应的三种类型的聚酰胺嵌段。

[0143] 更特别地,本发明中使用的共聚物的聚酰胺嵌段可以包括聚酰胺PA 6、PA 10、PA 11、PA 12、PA 5.4、PA 5.9、PA 5.10、PA 5.12、PA 5.13、PA 5.14、PA 5.16、PA 5.18、PA 5.36、PA 6.4、PA 6.6、PA 6.9、PA 6.10、PA 6.12、PA 6.13、PA 6.14、PA 6.16、PA 6.18、PA 6.36、PA 10.4、PA 10.9、PA 10.10、PA 10.12、PA 10.13、PA 10.14、PA 10.16、PA 10.18、PA 10.36、PA 10.T、PA 12.4、PA 12.9、PA 12.10、PA 12.12、PA 12.13、PA 12.14、PA 12.16、PA 12.18、PA 12.36、PA 12.T的嵌段,或它们的混合物或共聚物。

[0144] 优选地,共聚物的聚酰胺嵌段包含聚酰胺PA 6、PA 10、PA 11、PA 12、PA 6.10、PA 6.12、PA 10.10、PA 10.12的嵌段或它们的混合物或共聚物,更优选聚酰胺PA 11、PA 12、PA 6、PA6.12的嵌段,或它们的混合物或共聚物。

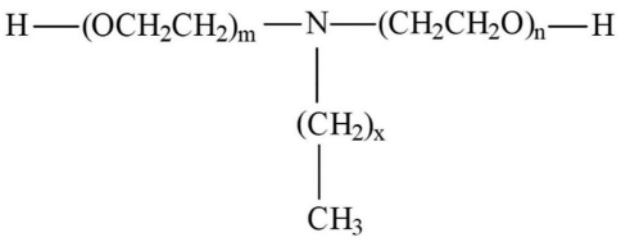
[0145] 聚醚嵌段由环氧烷单元组成。

[0146] 所述聚醚嵌段可特别是PEG(聚乙二醇)嵌段(即由环氧乙烷单元组成的嵌段)、和/或PPG(丙二醇)嵌段(即由环氧丙烷单元组成的嵌段)、和/或PO3G(聚三亚甲基二醇)嵌段(即由聚三亚甲基二醇醚单元组成的嵌段)、和/或PTMG(聚四亚甲基二醇)嵌段(即由四亚甲基二醇单元组成的嵌段,也称为聚四氢呋喃)。共聚物可在它们的链中包含多种类型的聚醚,共聚醚可能为嵌段或无规形式。

[0147] 还可使用通过双酚类(例如双酚A)的氧乙基化获得的嵌段。后者的产物特别地描述于文献EP 613919中。

[0148] 聚醚嵌段也可由乙氧基化的伯胺组成。作为乙氧基化的伯胺的实例,可提及下式的产物:

[0149] [化学式4]



[0150]

[0151] 其中m和n为在1和20之间的整数,且x为在8和18之间的整数。例如,这些产品可从CECA以Noramox®商标名和从Clariant以Genamin®商标名商购获得。

[0152] 聚醚柔性嵌段可包含带有NH_2链端的聚氧亚烷基嵌段,这样的嵌段能够通过称为聚醚二醇的α,ω-二羟基化脂族聚氧亚烷基嵌段的氰基乙酰化获得。更特别地,可以使用Jeffamine或Elastamine商业产品(例如,Jeffamine®D400、D2000、ED 2003或XTJ 542,它们是来自Huntsman的商业产品,也在文献JP 2004/346274、JP 2004/352794和EP 1 482 011中进行了描述)。

[0153] 聚醚二醇嵌段要么以未改性的形式使用并与羧基封端的刚性嵌段共缩聚,要么被胺化以转化为聚醚二胺并与羧基封端的刚性嵌段缩合。

[0154] 用于两步制备在PA嵌段和PE嵌段之间具有酯键的PEBA共聚物的一般方法是已知的,并且例如在文献FR 2846332中进行了描述。用于制备在PA嵌段和PE嵌段之间带有酰胺键的PEBA共聚物的一般方法是已知的,并例如在EP 1 482 011中进行了描述。聚醚嵌段也可与聚酰胺前体和二酸限链剂混合以制备具有无规分布单元的含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物(一步法)。

[0155] 不用说,本发明的本说明书中的名称PEBA不仅涉及由Arkema销售的Pebax®产品、由Evonik®销售的Vestamid®产品和由EMS销售的Grilamid®产品,而且涉及由Sanyo销售的Pelesta®型PEBA产品或来自其他供应商的任何其他PEBA。

[0156] 本发明不仅涵盖包含单个聚酰胺嵌段和单个柔性嵌段的共聚物,而且涵盖包含选自本说明书中所述的那些的三个、四个(或甚至更多个)不同嵌段的共聚物,条件是这些嵌段包含至少一个聚酰胺嵌段和一个聚醚嵌段。

[0157] 例如,共聚物可以是包含三个不同类型嵌段的分段的嵌段共聚物(或“三嵌段”共聚物),其是由上述几个嵌段的缩合产生的。所述三嵌段可例如为包含聚酰胺嵌段、聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物,或包含聚酰胺嵌段和两种不同的聚醚嵌段(例如PEG嵌段和PTMG嵌段)的共聚物。三嵌段优选为共聚醚酯酰胺。

[0158] 在本发明的上下文中特别优选的PEBA共聚物是包含选自以下的嵌段的共聚物:PA 10和PEG;PA 10和PTMG;PA 11和PEG;PA 11和PTMG;PA 12和PEG;PA 12和PTMG;PA 6.10和PEG;PA 6.10和PTMG;PA 6和PEG;PA 6和PTMG;PA 6.12和PEG;PA 6.12和PTMG。

[0159] PEBA共聚物中聚酰胺嵌段的数均摩尔质量优选为400至20 000g/mol、更优选500至10 000g/mol。在某些实施方案中,PEBA共聚物中聚酰胺嵌段的数均摩尔质量为400至500g/mol、或500至600g/mol、或600至1000g/mol、或1000至1500g/mol、或1500至2000g/mol、或2000至2500g/mol、或2500至3000g/mol、或3000至3500g/mol、或3500至4000g/mol、或4000至5000g/mol、或5000至6000g/mol、或6000至7000g/mol、或7000至8000g/mol、或

8000至9000g/mol、或9000至10 000g/mol、或10 000至11 000g/mol、或11 000至12 000g/mol、或12 000至13 000g/mol、或13 000至14 000g/mol、或14 000至15 000g/mol、或15 000至16 000g/mol、或16 000至17 000g/mol、或17 000至18 000g/mol、或18 000至19 000g/mol、或19 000至20 000g/mol。

[0160] 聚醚嵌段的数均摩尔质量优选为100至6000g/mol、更优选200至3000g/mol。在某些实施方案中,聚醚嵌段的数均摩尔质量为100至200g/mol、或200至500g/mol、或500至800g/mol、或800至1000g/mol、或1000至1500g/mol、或1500至2000g/mol、或2000至2500g/mol、或2500至3000g/mol、或3000至3500g/mol、或3500至4000g/mol、或4000至4500g/mol、或4500至5000g/mol、或5000至5500g/mol、或5500至6000g/mol。

[0161] 数均摩尔质量可以根据以下方程式计算:

[0162] $M_n = n_{单体} \times MW_{重复单元} / n_{限链剂} + MW_{限链剂}$

[0163] 聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的数均摩尔质量可以在嵌段共聚之前通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量。

[0164] 有利地,所述共聚物的聚酰胺嵌段相对于聚醚嵌段的重量比为0.1至20、优选0.5至18、甚至更优选0.6至15。该重量比可以通过聚酰胺嵌段的数均摩尔质量除以聚醚嵌段的数来计算。特别地,所述共聚物的聚酰胺嵌段相对于聚醚嵌段的重量比可以为0.1至0.2、或0.2至0.3、或0.3至0.4、或0.4至0.5、或0.5至0.6、或0.6至0.7、或0.7至0.8、或0.8至0.9、或0.9至1、或1至1.5、或1.5至2、或2至2.5、或2.5至3、或3至3.5、或3.5至4、或4至4.5、或4.5至5、或5至5.5、或5.5至6、或6至6.5、或6.5至7、或7至7.5、或7.5至8、或8至8.5、或8.5至9、或9至9.5、或9.5至10、或10至11、或11至12、或12至13、或13至14、或14至15、或15至16、或16至17、或17至18、或18至19、或19至20。

[0165] 有利地,含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物具有大于或等于30的肖氏D(Shore D)硬度。优选地,本发明中使用的共聚物具有65肖氏A至80肖氏D、更优选75肖氏A至65肖氏D、更优选80肖氏A至55肖氏D的瞬时硬度。硬度测量可以根据标准ISO 7619-1进行。

[0166] 根据本发明的PEBA可以具有0.002meq/g至0.2meq/g、优选0.005meq/g至0.1meq/g、更优选0.01meq/g至0.08meq/g的OH官能团浓度和/或0.002meq/g至0.2meq/g、优选0.005meq/g至0.1meq/g、更优选0.01meq/g至0.08meq/g的COOH官能团浓度。特别地,根据本发明的PEBA可以具有0.002meq/g至0.005meq/g、或0.005至0.01meq/g、或0.01至0.02meq/g、或0.02至0.03meq/g、或0.03至0.04meq/g、或0.04至0.05meq/g、或0.05至0.06meq/g、或0.06至0.07meq/g、或0.07至0.08meq/g、或0.08至0.09meq/g、或0.09至0.1meq/g、或0.1至0.15meq/g、或0.15至0.2meq/g的OH官能团浓度,和/或具有0.002至0.005meq/g、或0.005至0.01meq/g、或0.01至0.02meq/g、或0.02至0.03meq/g、或0.03至0.04meq/g、或0.04至0.05meq/g、或0.05至0.06meq/g、或0.06至0.07meq/g、或0.07至0.08meq/g、或0.08至0.09meq/g、或0.09至0.1meq/g、或0.1至0.15meq/g、或0.15至0.2meq/g的COOH官能团浓度。COOH官能团浓度可以通过电位分析来确定,且OH官能团浓度可以通过质子NMR来确定。测量方案详细描述于文章"Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides)-II.Characterization and properties of the multiblock copolymers", Maréchal et al.,Polymer,Volume 41,2000,3561-3580中。

[0167] 根据本发明的PEBA可以具有0.01meq/g至1meq/g、优选0.02meq/g至0.4meq/g的

NH_2官能团浓度。PEBA可以具有0.01至0.015meq/g、或0.015至0.02meq/g、或0.02至0.025meq/g、或0.025至0.03meq/g、或0.03至0.035meq/g、或0.035至0.04meq/g、或0.04至0.045meq/g、或0.045至0.05meq/g、或0.05至0.06meq/g、或0.06至0.07meq/g、或0.07至0.08meq/g、或0.08至0.09meq/g、或0.09至0.1meq/g、或0.1至0.2meq/g、或0.2至0.3meq/g、或0.3至0.4meq/g、或0.4至0.5meq/g、或0.5至0.6meq/g、或0.6至0.7meq/g、或0.7至0.8meq/g、或0.8至0.9meq/g、或0.9至1meq/g的NH_2官能团浓度。NH_2官能团浓度可以通过电位滴定来确定。这种滴定可以例如通过以下方式进行:首先在80℃下将PEBA溶解在间甲酚中,然后用高氯酸溶液滴定末端NH_2官能团。

[0168] TPU和PA组合物

[0169] 根据本发明的组合物是包含至少一种PA和至少一种TPU以及任选的至少一种PEBA的共混物。术语“共混物”应理解为指均质混合物(宏观上的均质混合物,即肉眼是均质的混合物)。

[0170] 优选地,组合物中包含胺链端的聚酰胺的量小于或等于40重量%、优选小于或等于30重量%。

[0171] 更优选地,相对于包含胺链端的聚酰胺和热塑性聚氨酯的总重量,根据本发明的组合物包含1重量%至40重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和60重量%至99重量%至少一种热塑性聚氨酯,优选1重量%至30重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和70重量%至99重量%至少一种热塑性聚氨酯,优选1重量%至25重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和75重量%至99重量%至少一种热塑性聚氨酯,更优选1.5重量%至25重量%的至少一种具有胺链端的聚酰胺和75重量%至98.5重量%至少一种热塑性聚氨酯,甚至更优选2重量%至20重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和80重量%至98重量%至少一种热塑性聚氨酯。当聚酰胺和TPU以上述范围内存在时,组合物的弹性得到改善。在实施方案中,相对于包含胺链端的聚酰胺和热塑性聚氨酯的总重量,组合物包含1重量%至5重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和95重量%至99重量%至少一种热塑性聚氨酯,或5重量%至10重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和90重量%至95重量%至少一种热塑性聚氨酯,或10重量%至15重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和85重量%至90重量%至少一种热塑性聚氨酯,或15重量%至20重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和80重量%至85重量%至少一种热塑性聚氨酯,或20重量%至25重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和75重量%至80重量%至少一种热塑性聚氨酯,或25重量%至30重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和70重量%至75重量%至少一种热塑性聚氨酯,或30重量%至35重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和65重量%至70重量%至少一种热塑性聚氨酯,或35重量%至40重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和60重量%至65重量%至少一种热塑性聚氨酯。

[0172] 根据本发明的组合物有利地包含1重量%至40重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和10重量%至99重量%至少一种热塑性聚氨酯,优选1重量%至30重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和15重量%至89重量%至少一种热塑性聚氨酯,更优选1重量%至25重量%的至少一种包含胺链端的聚酰胺和15重量%至89重量%至少一种热塑性聚氨酯。相对于组合物的总重量,所述组合物可以包含按重量计1%至5%、或5%至10%、或10%至15%、或15%至20%、或20%至25%、或25%至30%、或30%至35%、或35%至40%的至少一种包含胺链端的聚酰胺。相对于组合物的总重量,所述组合物可以包含按重量计10%至

20％、或20％至30％、或30％至40％、或40％至50％、或50％至60％、或60％至70％、或70％至80％、或80％至90％、或90％至99％的至少一种热塑性聚氨酯。

[0173] 所述组合物还可以包含至少一种PEBA,其量有利地相对于组合物的总重量为0至89重量％、更优选10重量％至70重量％。特别地,相对于组合物的总重量,所述组合物可以包含按重量计0至10％、或10％至20％、或20％至30％、或30％至40％、或40％至50％、或50％至60％、或60％至70％、或70％至80％、或80％至89％的PEBA。所述组合物可以不含含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物。上述PEBA的量的范围可以各自与以上提及的包含胺链端的聚酰胺的量的任何范围和/或热塑性聚氨酯的量的任意范围组合。

[0174] 由根据本发明的组合物中的至少一种包含胺链端的聚酰胺和至少一种热塑性聚氨酯组成的组装物(assembly)的氨基甲酸酯官能团与NH_2胺官能团的摩尔比可为15至350、优选25至250、甚至更优选40至200。胺官能团和氨基甲酸酯官能团的浓度可以根据以下文章:"Reactivity of isocyanates with urethanes:Conditions for allophanate formation",Lapprand et al.,Polymer Degradation and Stability,Volume 90,No.2,2005,363-373中描述的条件通过NMR测定。

[0175] 根据本发明的组合物可以由所述至少一种包含胺链端的聚酰胺、所述至少一种热塑性聚氨酯和任选的所述至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物组成。

[0176] 替代地,所述组合物可以包含一种或多种添加剂,优选选自抗冲改性剂、官能或非官能聚烯烃、共聚醚酯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、包含乙烯和苯乙烯的共聚物、聚有机硅氧烷、增塑剂、成核剂、润滑剂、脱模剂、染料、颜料、有机或无机填料、增强剂、阻燃剂、UV吸收剂、光学增亮剂、光稳定剂、抗氧化剂以及它们的混合物。有利地,相对于组合物的总重量,添加剂以0.1重量％至20重量％、优选0.2重量％至10重量％的量存在。

[0177] 根据本发明的组合物优选具有小于或等于1000MPa的在23℃下的拉伸模量。更优选地,根据本发明的组合物具有小于或等于800MPa、更优选小于或等于500MPa的在23℃下的拉伸模量。所述组合物的拉伸模量可以根据标准ISO 527-1A来确定。所述组合物在23℃下的拉伸模量可以为20至40MPa、或40至60MPa、或60至80MPa、或80至100MPa、或100至150MPa、或150至200MPa、或200至250MPa、或250至300MPa、或300至350MPa、或350至400MPa、或400至450MPa、或450至500MPa、或500至550MPa、或550至600MPa、或600至700MPa、或700至800MPa、或800至900MPa、或900至1000MPa。

[0178] 优选地,相对于TPU和PEBA(如果存在)的总重量,总柔性嵌段(即,当存在PEBA时,热塑性聚氨酯和PEBA的柔性嵌段)的重量量为20％至90％、更优选40％至80％、甚至更优选50％至75％。总柔性嵌段的重量量可以通过核磁共振(NMR)来确定。

[0179] 有利地,所述组合物具有小于或等于0.18、优选小于或等于0.16、更优选小于或等于0.14的在23℃下的tanδ。23℃下的tanδ(或损耗因子)对应于通过动态力学分析(DMA)在23℃温度下测量的损耗模量E“与弹性模量E'的比率。它可以根据2019年的标准ISO 6721进行测量,该测量在0.1％的拉伸应变、1Hz的频率和2℃/分钟的加热速率下进行。tanδ使表征组合物的弹性成为可能:tanδ越低,弹性恢复越大。组合物在23℃下的tanδ可以为0.04至0.05、或0.05至0.06、或0.06至0.07、或0.07至0.08、或0.08至0.09、或0.09至0.10、或0.10至0.11、或0.11至0.12、或0.12至0.13、或0.13至0.14、或0.14至0.15、或0.15至0.16、或

0.16至0.17、或0.17至0.18。

[0180] 根据本发明的组合物优选具有小于或等于1.2、更优选小于或等于1.18的密度。组合物的密度可以根据ISO 1183-1标准来确定。在实施方案中,所述组合物可以具有1.00至1.01、或1.01至1.02、或1.02至1.03、或1.03至1.04、或1.04至1.05、或1.05至1.06、或1.06至1.07、或1.07至1.08、或1.08至1.09、或1.09至1.10、或1.10至1.11、或1.11至1.12、或1.12至1.13、或1.13至1.14、或1.14至1.15、或1.15至1.16、或1.16至1.17、或1.17至1.18、或1.18至1.19、或1.19至1.2的密度。

[0181] 所述组合物优选具有70至98、更优选75至95的肖氏A硬度。硬度测量是根据ISO 7619-1标准进行的。

[0182] 所述组合物有利地为颗粒形式。替代地,它可以为粉末形式。

[0183] 有利地,根据本发明的TPU和PA的组合物包含聚酰胺的至少一部分,该至少一部分通过脲官能团共价键合到热塑性聚醚的至少一部分。优选地,根据本发明的组合物具有0.001meq/g至0.1meq/g、优选0.003meq/g至0.08meq/g、更优选0.005meq/g至0.05meq/g的脲官能团浓度。脲官能团浓度可以根据以下文章:"Reactivity of isocyanates with urethanes:Conditions for allophanate formation",Lapprand et al.,Polymer Degradation and Stability,Volume 90,No.2,2005,363-373中描述的条件通过NMR测定。

[0184] 优选地,通过脲官能团共价键合到热塑性聚氨酯的至少一部分的聚酰胺的该部分代表聚酰胺的量的10重量%或更小、更优选5重量%或更小、更优选3重量%或更小、更优选2重量%或更小。

[0185] 根据另一个方面,本发明涉及通过至少一种包含胺链端的聚酰胺与至少一种热塑性聚氨酯或热塑性聚氨酯前体反应获得的组合物。以上所述特征可以以类似的方式应用于本发明的该方面。因此,特别地,可以将以上所述的所述至少一种包含胺链端的聚酰胺和所述至少一种热塑性聚氨酯在组合物中的量分别应用于所述至少一种包含胺链端的聚酰胺的量,和反应的所述至少一种热塑性聚氨酯或热塑性聚氨酯前体的量。所述组合物有利地具有小于或等于1000MPa的在23℃下的拉伸模量。

[0186] 制备方法

[0187] 本发明还涉及制备以上所述的组合物的方法。

[0188] 根据第一个有利的变体,根据本发明的组合物可以通过一种方法制备,该方法包括将熔融态的至少一种包含胺链端的聚酰胺和熔融态的至少一种热塑性聚氨酯,以及任选的熔融态的至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物混合的步骤。这样的制备方法使得有可能在一定混合时间和温度条件下,在聚酰胺的一部分的胺官能团与TPU的氨基甲酸酯官能团之间发生反应,这改进了聚酰胺与热塑性聚氨酯之间的相容性。

[0189] 有利地,相对于组合物的总重量,所混合的熔融态的包含胺链端的聚酰胺的量为1重量%至40重量%、优选1重量%至30重量%,所混合的熔融态的热塑性聚氨酯的量为10重量%至99重量%、优选15重量%至89重量%,并且含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物的量为0至89重量%、优选10重量%至70重量%。

[0190] 混合可以在本领域技术人员已知的用于混合、捏合或挤出处于熔融态的塑料的任何装置中进行,诸如内部混合机、开放式磨机、挤出机(诸如单螺杆挤出机或对转式(counter-rotating)或共转式(co-rotating)双螺杆挤出机)、共捏合机(诸如连续共捏合

机)或搅拌反应器。优选地,混合在挤出机或共捏合机中,更优选地在挤出机中,甚至更优选在双螺杆挤出机中进行。

[0191] 优选地,混合在高于或等于160℃、优选160℃至300℃、更优选180℃至260℃的温度下进行。这些温度范围允许包含胺链端的聚酰胺与热塑性聚氨酯之间的最佳反应,因此允许两种聚合物的更好相容性。

[0192] 有利地,混合进行30秒至15分钟、优选40秒至10分钟的时间段。优选地,在搅拌的情况下进行混合。这些混合条件允许包含胺链端的聚酰胺与热塑性聚氨酯之间的最佳反应,因此允许两种聚合物的更好相容性。

[0193] 包含胺链端的聚酰胺、热塑性聚氨酯以及任选的包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物在熔融共混之前可以独立地为粉末或颗粒的形式。

[0194] 混合步骤可以包括将熔融态的包含胺链端的聚酰胺、热塑性聚氨酯和任选的包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物与组合物的其他成分(例如添加剂)混合。

[0195] 有利地,制备方法包括将混合物成形为颗粒或粉末形式的步骤。

[0196] 当混合物成形为粉末时,优选首先将其成形为颗粒,然后将颗粒研磨成粉末。可以使用任何类型的磨机,诸如锤式磨机、针式磨机(pin mill,销式磨机)、磨盘式磨机或冲击分级磨机。

[0197] 优选地,将混合物成形为颗粒。

[0198] 根据另一个有利的变体,该组合物可以通过在合成至少一种热塑性聚氨酯期间引入至少一种包含胺链端的聚酰胺和任选的至少一种含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物来制备。在这样的制备方法中,任选地除另一异氰酸酯反应性化合物,优选如上所述的多元醇,和/或如上所述的扩链剂之外,包含胺链端的聚酰胺、和任选的含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物也被用作异氰酸酯反应性化合物(如以上在“热塑性聚氨酯(TPU)”部分中所述的)。

[0199] 因此,制备方法可以包括以下步骤:

[0200] -将热塑性聚氨酯的前体(即至少一种聚异氰酸酯、任选地至少一种异氰酸酯反应性化合物和任选地至少一种扩链剂)引入反应器中;

[0201] -将包含胺链端的聚酰胺引入反应器中;

[0202] -任选地将含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物引入反应器中;

[0203] -在包含胺链端的聚酰胺(和任选的包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物)的存在下,在反应器中合成热塑性聚氨酯,以便获得热塑性聚氨酯和聚酰胺(和任选的包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物)的组合物。

[0204] 这样的制备方法能够实现在热塑性聚氨酯的合成期间使聚酰胺的NH_2胺官能团的一部分与聚异氰酸酯的一部分的异氰酸酯官能团反应,导致在聚酰胺与热塑性聚氨酯之间形成共价键,这改进了聚酰胺与热塑性聚氨酯之间的相容性。

[0205] 有利地,相对于组合物的总重量,引入反应器中的包含胺链端的聚酰胺的量为1重量%至40重量%、优选1重量%至30重量%,引入反应器中的热塑性聚氨酯的量为10重量%至99重量%、优选15重量%至89重量%,并且引入反应器中的含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物的量为0至89重量%、优选10重量%至70重量%。

[0206] 引入热塑性聚氨酯的前体、引入包含胺链端的聚酰胺和引入含有聚酰胺嵌段和聚

醚嵌段的共聚物的步骤可以同时进行或以任何顺序进行。催化剂,特别是如上所述的催化剂,也可以引入反应器中。

[0207] 反应器可以是间歇式反应器、搅拌反应器、静态混合机、内部混合机、开放式磨机、挤出机(诸如单螺杆挤出机或对转式或共转式双螺杆挤出机)、连续共捏合机或它们的组合。优选地,反应器是挤出机,更优选地是双螺杆挤出机。

[0208] 优选地,合成热塑性聚氨酯的步骤(在包含胺链端的聚酰胺和任选的含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物存在下)在高于或等于160℃、优选160℃至300℃、更优选180℃至270℃的温度下进行。这些温度范围允许包含胺链端的聚酰胺与热塑性聚氨酯之间的最佳反应,因此允许两种聚合物的更好相容性。

[0209] 该方法可包括将一种或多种添加剂引入反应器中,并在反应器中将其与热塑性聚氨酯、包含胺链端的聚酰胺和任选的含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物混合。

[0210] 优选地,制备方法包括将组合物成形为颗粒或粉末形式,更优选地成形为颗粒形式的步骤。该组合物可以以上面关于制备方法的第一个变体所描述的方式成形为粉末。

[0211] 在这些制备方法中,上面关于包含胺链端的聚酰胺、热塑性聚氨酯和含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物描述的所有特征(特别是其性质、其量等)可以以类似的方式应用。

[0212] 通常,在组合物的制备期间,可以通过如下降低组合物在23℃下的拉伸模量:

[0213] -通过增加TPU(和/或如果存在,PEBA)的柔性嵌段的数均摩尔质量;

[0214] -通过使用具有较低拉伸模量的材料作为TPU(和/或如果存在,PEBA)的柔性嵌段;

[0215] -通过减小TPU(和/或如果存在,PEBA)的刚性嵌段相对于柔性嵌段的重量比;

[0216] -通过诱导包含胺链端的PA的至少一部分和TPU的至少一部分之间的反应。

[0217] 本发明还涉及通过或能够通过如上所述的制备方法获得的组合物。以上所述的特征,特别是在“TPU和PA组合物”部分中所述的特征可以以类似的方式应用于该组合物。

[0218] 应用

[0219] 根据本发明的组合物可用于制造运动设备,诸如运动鞋底、滑雪靴、鞋中底、鞋垫,或鞋底的各个部件(例如脚后跟或足弓)中插入物形式的功能性鞋底组件,或鞋面结构中增强物或插入物形式、或保护物形式的鞋面组件。

[0220] 它还可以用于生产球、运动手套(例如足球手套)、高尔夫球组件、球拍、防护元件(夹克、头盔的内部部件、外壳等)。

[0221] 根据本发明的组合物也可用于生产各种部件:

[0222] -在光学行业:眼镜框架、鼻托或鼻架(nosepieces)的组件,框架上的保护元件;这是因为本发明的组合物具有柔软-丝滑的触感,通过包覆成型(overmolding)良好地粘附至聚酰胺并且更具体地粘附至透明聚酰胺,并且耐皮脂;

[0223] -在汽车行业:内部装饰元件;这是因为本发明的组合物具有柔软的触感,良好的触觉性质,通过包覆成型而完美地粘附,耐皮脂且耐磨;

[0224] -在制造行业:传动或传送带、静音齿轮;这是因为本发明的组合物耐热、耐磨,并且易于通过包覆成型进行加工;

[0225] -在医疗部门:贴片、生物反馈贴片、药物递送系统、传感器、导管;

[0226] -在电子行业:耳机组件、耳机、Bluetooth®首饰和表、显示屏、连接的表、连接的

眼镜、交互式游戏组件和设备、GPS、连接的鞋、生物活性监测器和传感器、交互式带和手镯、儿童或宠物跟踪器、口袋扫描仪或掌上电脑、位置传感器、跟踪器或视觉装置；

[0227] -在运输行业:铁路轨垫片；

[0228] -在玩具行业；

[0229] -在珠宝行业:表带。

[0230] 由如上所述的组合物组成的制品或组件可以通过注射模塑来生产。

[0231] 实施例

[0232] 以下实施例说明了本发明而不限制本发明。

[0233] 使用了以下聚合物：

[0234] -TPU:TPU,其具有基于4,4'-MDI和1,6-HDO(1,6-己二醇)的刚性嵌段和基于己二酸和丁二醇的聚酯柔性嵌段,具有95的肖氏A硬度。

[0235] PA 1号:聚酰胺11,每个分子平均含有一个胺链端,并且具有0.476meq/g的NH_2官能团浓度。

[0236] PA 2号:包含胺链端的聚酰胺6/6.6/12(40/25/35,按重量计),并且具有0.305meq/g的NH_2官能团浓度。

[0237] PEBA 1号:PEBA共聚物,其包含数均摩尔质量为1000g/mol的PA 11的刚性嵌段和数均摩尔重量为1000g/mol的PTMG的嵌段。

[0238] PEBA 2号:PEBA共聚物,其包含数均摩尔质量为4000g/mol的PA 11的刚性嵌段和数均摩尔重量为1000g/mol的PTMG的柔性嵌段。

[0239] 制备了各种组合物。它们的成分的量以重量百分比表示于下表中。

[0240] [表1]

[0241]

组合物编号	1	2	3	4	5
TPU	85	45	40	35	45
PA 1号	15	10	20	30	
PA 2号					10
PEBA 1号		45	40	35	45
PEBA 2号					

[0242] [表2]

[0243]

组合物编号	6	7	8	9	10	11
TPU	40	35	40	100	50	50
PA 1号			20			
PA 2号	20	30				
PEBA 1号	40	35			50	
PEBA 2号			40			50

[0244] 使用18mm ZSK双螺杆挤出机(Coperion)生产所有上述组合物。桶的温度设定为210℃,并且螺杆速度为280rpm,产量为8kg/h。

[0245] 然后将组合物在80℃的减压下干燥,以获得小于0.04%的水分含量。

[0246] 通过注射模塑,使用Battenfeld BA800 CDC压机,使用未抛光模具来生产1A测试试样(根据ISO 527)和2mm片材。注射期间应用了以下参数：

[0247] -桶温度:180℃。

[0248] -喷嘴温度:200℃。

[0249] -模具温度:30℃。

[0250] -循环时间:60秒。

[0251] 组合物1号至8号是根据本发明的组合物,组合物9号、10号和11号是对比组合物。

[0252] 对这些组合物的各种性质进行了评估:

[0253] -23℃下的拉伸模量:根据标准ISO 527-1A测量;

[0254] -23℃下50%应变下的应力:根据标准ISO 527-1A测量;

[0255] -23℃下的断裂伸长率:根据标准ISO 527-1A测量;

[0256] -23℃下的断裂应力:根据标准ISO 527-1A测量;

[0257] -23℃下的密度:根据标准ISO 1183-1测量;

[0258] -23℃下的肖氏A硬度:根据标准ISO 7619-1在3秒后测量;

[0259] -23℃下的tanδ:根据2019年的标准ISO 6721,在0.1%的拉伸应变、1Hz的频率和2℃/min的加热速率下测量。

[0260] 所有这些评估都是在干燥(未调节)的测试试样上进行的。

[0261] 结果如下表所示。

[0262] [表3]

[0263]

组合物编号	1	2	3	4	5
拉伸模量(MPa)	296.0	179.4	257.0	453.6	81.5
50%下的应力(MPa)	12.8	10.7	12.5	-	8.5
断裂伸长率(%)	284.2	591.8	210.8	16.6	615.0
断裂应力(%)	15.8	22.2	12.0	16.0	25.0
密度	1.169	1.097	1.090	1.082	1.096
肖氏A硬度	97	95	95	96	95
23℃下的Tanδ	0.080	0.068	0.056	0.044	0.082

[0264]

[0265] [表4]

[0266]

组合物编号	6	7	8	9	10	11
拉伸模量(MPa)	89.2	121.2	362.6	115.8	69.8	185.4
50%下的应力(MPa)	8.3	8.2	19.7	9.7	7.7	15.1
断裂伸长率(%)	446.4	421.0	431.6	635.2	750.3	520.2
断裂应力(%)	21.0	20.1	26.6	55.1	41.0	40.4
密度	1.088	1.082	1.094	1.203	1.103	1.104
肖氏A硬度	95	95	96	94	93	95
23℃下的Tanδ	0.069	0.051	0.10	0.18	0.099	0.14

[0267] 发现1号组合物的tanδ远低于9号组合物的tanδ。类似地,2号、3号和4号组合物的

损失因子(tanδ)低于10号组合物,8号组合物的损耗因子(tanδ)低于11号组合物的损耗因子(tanδ)。因此,添加具有NH_2链端的聚酰胺使得可以增加组合物的弹性。

[0268] 此外,除了具有NH_2链端的聚酰胺之外,在组合物中还存在含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物,使得可以实现较低的密度。

[0269] 还观察到,包含PA 1号的组合物(其具有比PA 2号更高的NH_2官能团浓度)具有比包含PA 2号的组合物更低的tanδ(因此更具弹性)。