



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116438221 A

(43) 申请公布日 2023.07.14

(21) 申请号 202180074782.1

(22) 申请日 2021.11.04

(30) 优先权数据

20205810.3 2020.11.05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/080680 2021.11.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/096599 EN 2022.05.12

(71) 申请人 亨斯迈国际有限责任公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 B·范罗延 H·韦贝克

B·詹森斯 K·梵罗伊

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 王长青

(51) Int.Cl.

C08G 18/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

具有改进机械性能的包含聚氨酯-聚脲的弹性水发泡泡沫

(57) 摘要

一种包含聚氨酯-聚脲的水发泡泡沫,其按ISO 845测量的表观密度为30-700kg/m³,和拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比为至少10kPa·m³/kg。这些泡沫非常适用于鞋类和汽车,尤其适用于旨在消费者舒适的用途。

1. 一种包含聚氨酯-聚脲的弹性水发泡泡沫,其按ISO 845测量的表观密度为30-700kg/m³,和拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比为至少10kPa·m³/kg,和其中所述泡沫具有:

任选地,由D当量的含有羟基官能团和分子量<500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性物质所形成的氨基甲酸酯硬嵌段物质,和

任选地,由E当量的含有胺官能团和分子量<500g/mol的形成脲的异氰酸酯反应性物质所形成的脲硬嵌段物质,和

由C当量的形成脲的水所形成的脲硬嵌段物质,

从而由D当量的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性物质和E当量的形成脲的异氰酸酯反应性物质所形成的氨基甲酸酯和脲硬嵌段物质的总数相比于由C当量水形成的脲硬嵌段

物质的总数按 $\frac{D+E}{C}$ 计算小于1.4。

2. 权利要求1所述的泡沫,其拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度(ISO 845)的比为至少10.5kPa·m³/kg、至少11kPa·m³/kg、至少11.5kPa·m³/kg、至少12kPa·m³/kg、至少12.5kPa·m³/kg、至少13kPa·m³/kg、至少13.5kPa·m³/kg、至少14kPa·m³/kg。

3. 前述权利要求任一项所述的泡沫,其中由D当量的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性物质和E当量的形成脲的异氰酸酯反应性物质所形成的氨基甲酸酯和脲硬嵌段物质的总数大于0。

4. 前述权利要求任一项所述的泡沫,其中按ISO 845测量,所述表观密度为30-600kg/m³或30-500kg/m³。

5. 前述权利要求任一项所述的泡沫,其中按ISO 845测量,所述表观密度为85-700kg/m³、100-600kg/m³、120-500kg/m³、130-500kg/m³、140-500kg/m³、150-500kg/m³。

6. 前述权利要求1-4任一项所述的泡沫,其中所述泡沫具有由D当量的分子量<500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性物质、E当量的分子量<500g/mol的非水的形成脲的异氰酸酯反应性物质形成的氨基甲酸酯和脲硬嵌段物质和C当量的选自水(C)的脲硬嵌段物质,其中按 $\frac{D+E}{C}$ 计算的比小于1.2、小于1.1、小于1、小于0.9。

7. 前述权利要求1-4任一项所述的泡沫,其中所述泡沫具有由D当量的分子量<500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性物质、E当量的分子量<500g/mol的非水的形成脲的异氰酸酯反应性物质形成的氨基甲酸酯和脲硬嵌段物质和C当量的选自水(C)的脲硬嵌段物质,其中按 $\frac{D+E}{C}$ 计算的比大于0、大于0.05、大于0.1、大于0.13。

8. 前述权利要求1-4任一项所述的泡沫,其中所述泡沫具有由D当量的分子量<500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性物质、E当量的分子量<500g/mol的非水的形成脲的异氰酸酯反应性物质形成的氨基甲酸酯和脲硬嵌段物质和C当量的选自水(C)的脲硬嵌段物质,其中按 $\frac{D+E}{C}$ 计算的比为0.55-1.2、0.6-1.1、0.65-1.0、0.7-0.9。

9. 前述权利要求任一项所述的泡沫,其中所述泡沫为喷射泡沫、模塑泡沫、注塑泡沫、自由上升泡沫、自由上升的块状泡沫或喷射泡沫。

10. 前述权利要求任一项所述的泡沫,其中所述泡沫具有热塑性性能。

11. 前述权利要求任一项所述的泡沫在鞋底、鞋底夹层、矫形产品中的用途,用作人造革、床垫、泡沫密封件和垫圈、弹性车轮和轮胎、汽车座椅、室内装饰用途、地板覆盖物、自行车鞍座、轻质合成纤维、运动服装、把手、手柄和微孔泡沫用途。

12. 用于回收和/或重新熔融权利要求10的热塑性泡沫为非发泡的热塑性材料的方法,其中在高于弹性体泡沫的热塑性材料的熔融温度下通过热和/或压缩方法进行。

13. 用于回收和/或重新熔融权利要求10的热塑性泡沫的方法,其中在挤出机中在高于热塑性材料的熔融温度下进行。

14. 用于回收和/或重新熔融权利要求13的弹性体泡沫的方法,其中在挤出机中在高于热塑性材料的熔融温度下和在发泡剂的存在下进行,从而形成发泡的回收热塑性泡沫。

15. 由前述权利要求12-14任一项获得的热回收泡沫,其密度为前述权利要求1-10任一项的热塑性弹性体泡沫的原始密度的至少1.5倍,更优选为泡沫原始密度的2倍,更优选为泡沫原始密度的3倍,最优选为泡沫原始密度的4倍。

具有改进机械性能的包含聚氨酯-聚脲的弹性水发泡泡沫

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含聚氨酯-聚脲的水发泡泡沫,其按ISO 845测量的表观密度为30-700kg/m³,和拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比为至少10kPa·m³/kg。

[0002] 所述泡沫具有弹性行为和改进的机械性能如拉伸强度和球回弹性,这使得它们非常适用于鞋类和汽车,和尤其适用于旨在消费者舒适的用途。

背景技术

[0003] 密度在200-300kg/m³范围内的现有技术弹性柔软泡沫的机械性能如拉伸强度和球回弹性相当令人失望。这些弹性柔软泡沫的典型实例可以在US2012/0095122A1中找到。

[0004] 另外,常规的低密度弹性柔软聚氨酯泡沫通常应用官能度高于2和水含量极高的异氰酸酯反应性化合物生产,从而在发泡期间保持稳定性和达到所需的机械性能和密度。已知的是应用官能度大于2的异氰酸酯反应性化合物将产生交联的聚氨酯基质。这使得常规的低密度柔性聚氨酯泡沫表现为热固性材料而不是热塑性材料。另外,用于形成所述泡沫的典型化合物的组合导致材料具有非常低的拉伸强度。低密度泡沫的典型实例可以在CA2337913A1中找到。

[0005] 为解决上述问题,需要生产一种弹性柔软泡沫,所述泡沫对于给定密度具有改进的机械性能如拉伸强度和球回弹性。为解决这个问题而提供的解决方案仍允许配制者有很大的自由度。任选地,可以制备特定版本的弹性体聚氨酯柔性泡沫,其为热塑性的和由此在经过其使用寿命后可以热回收(例如通过挤出)和/或熔融再加工。

发明内容

[0006] 目标是获得一种弹性体聚氨酯柔性泡沫,相比于现有技术的弹性体聚氨酯泡沫,该泡沫对给定密度来说具有更高的拉伸强度(按DIN 53504测量)和更高的球回弹性(按ISO 8307测量,也称为回弹性)。特别是对200-300kg/m³范围内的泡沫,需要开发具有更高拉伸强度和更高球回弹性同时保持其硬度和直角撕裂性的泡沫。

[0007] 最终目标是开发一种弹性体聚氨酯柔性泡沫,更具体为密度为200-300kg/m³的热塑性弹性体聚氨酯柔性泡沫,但其拉伸强度、球回弹和/或压缩形变对于密度为300-500kg/m³的现有技术弹性体热塑性聚氨酯柔性泡沫来说是典型的。

[0008] 在本说明书中,本发明的在给定密度下具有更高拉伸强度的泡沫的改进性能由拉伸强度与表观密度的比表示。

[0009] 进一步的目标是开发一种适用于制备弹性体聚氨酯柔性泡沫的反应性混合物,所述弹性体聚氨酯柔性泡沫按ISO 845测量的表观密度为30-700kg/m³和拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比为至少10kPa·m³/kg。

[0010] 此外,目标是开发一种弹性体热塑性聚氨酯柔性泡沫,其在使用寿命后可热回收(例如通过挤出)和/或可熔融再加工。

[0011] 定义和术语

[0012] 在本发明的上下文中,如下术语具有如下含义:

[0013] 1) 这里所称的“NCO值”或“异氰酸根值”为异氰酸酯、改性异氰酸酯或异氰酸酯预聚物化合物中反应性异氰酸根(NCO)基团的重量百分比。

[0014] 2) 本文中用于计算异氰酸酯指数的术语“异氰酸酯-反应性氢原子”指在反应性组合中存在的羟基和胺基中的活性氢原子的总量;这意味着为了计算实际聚合过程中的异氰酸酯指数,认为一个羟基包含一个反应性氢,一个伯胺基团包含一个反应性氢,和一个水分子包含两个活性氢。

[0015] 3) 这里所称的“异氰酸酯指数”或“NCO指数”或“指数”为反应性混合物中可获得的NCO当量与反应性混合物中存在的异氰酸酯反应性氢原子的可获得当量之和的比,以百分比表示:

[0016]
$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氢}]}$$
(%)

[0017] [活性氢]

[0018] 换句话说,NCO-指数表示相对于与制剂(反应性混合物)中应用的异氰酸酯反应性氢的量反应理论上所需的异氰酸酯的量,制剂(反应性混合物)中实际应用的异氰酸酯的百分比。在反应性混合物中应用异氰酸酯预聚物的特定情况下,很明显部分NCO-当量和异氰酸酯-反应性氢原子当量不再能参与反应。因此,在计算异氰酸酯指数时,不应考虑用于生产异氰酸酯预聚物的这些“消耗的”当量。

[0019] 4) 在本文中术语“化合物的平均标称官能度”(或者简称为“官能度”)用于指组合物中每个分子的平均官能团数。该值反映了化学结构的真实和实际/分析可确定的数均官能度。当提到“平均标称羟基官能度”(或者简称为“羟基官能度”)时,其用于表示多元醇或多元醇组合物的数均羟基官能度(每个分子的羟基数),假定这是真实和实际/分析可确定的数均官能度。在某些情况下这种官能度低于有时在其制备中应用的引发剂的理论确定的官能度(每个分子的活性氢原子数)。

[0020] 5) 在本文中术语“组合物的平均标称官能度”(或者简称为“组合物官能度”)用于指组合物中每个分子的官能团的数均值。这反映了组合物的真实和实际/分析可确定的数均官能度。在材料混合物(异氰酸酯混合物、多元醇混合物、反应性泡沫混合物)的情况下,混合物的“平均标称官能度”等同于通过统计基准混合物的总分子数计算的“分子数均官能度”。因此需要应用混合物中每种化合物的真实和实际/分析可确定的数均官能度。在反应性泡沫制剂的情况下,应考虑整个反应性组合物的分子数均官能度(因此包括所有异氰酸酯和异氰酸酯反应性化合物,从而指对当量数A、B、C、D和/或E有贡献的化合物,如本说明书中进一步解释/应用的)。

[0021] 6) 术语“硬嵌段”指多异氰酸酯+分子量小于500g/mol的异氰酸酯-反应性化合物的量(以pbw计)(其中不考虑在多异氰酸酯中包含的分子量大于500g/mol的异氰酸酯-反应性化合物)与所应用的所有多异氰酸酯和所有异氰酸酯-反应性化合物的量(以pbw计)的比乘以100。硬嵌段的含量以%表示。

[0022] 7) 术语“脲硬嵌段”指由分子量小于500g/mol的形成脲的异氰酸酯-反应性化合物反应形成的“硬嵌段”部分。脲硬嵌段含量以%表示。

[0023] 8) 术语“氨基甲酸酯硬嵌段”指由分子量小于500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯-反应性化合物反应形成的“硬嵌段”部分。氨基甲酸酯硬嵌段的含量以%表示。

[0024] 9) 除非另有说明, 否则术语“平均”指数均。

[0025] 10) 正如这里所应用, 术语“热塑性”在广义上用于指在高温下可再加工的材料, 而“热固性”指表现出高温稳定性但在高温下没有这种可再加工性的材料。热固性材料通常在熔融前降解, 使得它们在熔融温度下几乎没有可再加工性。

[0026] 11) 按ASTM D1566确定的术语“弹性体材料”或“弹性体”指在室温下在去除变形力后能够基本恢复其形状和尺寸的材料。

[0027] 12) 本文中应用的术语“双官能”指平均标称官能度约为2。双官能多元醇(也称为二元醇)指平均标称羟基官能度为约2(包括1.9-2.1的值)的多元醇。双官能异氰酸酯指平均标称异氰酸根官能度为约2(包括1.9-2.1的值)的异氰酸酯组合物。

[0028] 13) 本文所应用的术语“聚氨酯”不限于仅包含氨基甲酸酯或聚氨酯键的那些聚合物。对于制备聚氨酯领域的普通技术人员来说, 很清楚的是所述聚氨酯聚合物除了氨基甲酸酯键之外, 还可以包括脲基甲酸酯、碳二亚胺、尿丁啶二酮和其它键。

[0029] 14) 术语“反应体系”、“反应性泡沫制剂”、“反应性制剂”和“反应性混合物”在本文中可以互换使用, 和均指用于制备本发明的包含聚氨酯的泡沫的反应性化合物的组合, 其中在反应前所述多异氰酸酯化合物通常与异氰酸酯-反应性化合物分开保存在一个或多个容器中。

[0030] 15) 术语“室温”指约20°C的温度, 这意味着指18-25°C的温度。该温度包括18°C、19°C、20°C、21°C、22°C、23°C、24°C和25°C。

[0031] 16) 除非另有表述, 否则组合物中组分的“重量百分比”(以%wt或wt%表示)指组分的重量除以其存在于其中的组合物的总重量和以百分比表示。

[0032] 17) 除非另有表述, 否则组合物中组分的“重量份数”(pbw)指组分的重量除以其存在于其中的组合物的总重量和以pbw表示。

[0033] 18) 除非另有指定, 否则“CLD硬度”和“CLD 40”指按ISO 3386-1/2测量在40%压缩时的压缩载荷挠度。

[0034] 19) “回弹性”(也称为球回弹性)按ISO 8307测量和以%表示, 前提是在未压碎的样品上测量回弹性。

[0035] 20) 本文所指的“撕裂强度”和“直角撕裂强度”按ISO 34-1(不应用切口)测量和以N/m表示。撕裂强度通常和更具体的直角撕裂强度测量泡沫抵抗撕裂或粉碎的能力。这对于其中必须经常处理泡沫的用途(例如室内装饰)来说很重要。

[0036] 21) 本文所指的“拉伸强度”和“伸长率”按DIN 53504测量和以MPa(拉伸强度)和%(伸长率)表示。应用S1样品类型和100mm/min的测试速度实施测试。

[0037] 22) 泡沫“密度”指通过切割泡沫平行六面体、称重并测量其尺寸对泡沫样品测量的表观密度。表观密度为按ISO 845测量的重量与体积的比和以 kg/m^3 表示。如果表观密度用于计算拉伸强度/表观密度的比, 则表观密度指用于测量拉伸强度的部分(如模塑泡沫)的密度。

[0038] 23) 术语“双官能多元醇”指平均羟基官能度为约2、优选为1.9-2.1的多元醇。本发明的双官能多元醇(二元醇)组合物不允许具有大于2.2的平均羟基官能度, 和不允许具有小于1.8的平均羟基官能度。

[0039] 24) 本文中的“物理发泡剂”指永久性气体如 CO_2 、 N_2 和空气以及在聚氨酯形成过程

中通过蒸发而使聚氨酯聚合物膨胀的挥发性化合物(低沸点惰性液体)。合适的挥发性化合物的实例包含但不限于氯氟碳化合物(CFCs)、氢氟碳化合物(HFCs)、氢氯氟碳化合物(HCFCs)、氢氟烯烃(HFO's)、氢氯氟烯烃(HCFO's)和烃类如戊烷、异戊烷和环戊烷。气泡/泡沫的制备过程是不可逆和吸热的,即其需要热量(例如来自化学反应的放热)来蒸发(低沸点)液体发泡剂。

[0040] 25)“化学发泡剂”包括在加工条件下分解并通过副产物产生的气体使聚氨酯聚合物膨胀的化合物。

[0041] 26)在这里应用的“原位聚合”和“原位发泡”指将至少两种液体组合物(通常为异氰酸酯组合物与异氰酸酯反应性组合物)混合形成反应性混合物并使其发泡的方法。原位聚合可以应用注塑(包括压塑)、块状发泡(在开放式的模具中自由发泡)、喷射发泡等来实施。

[0042] 27)“PU/PUR泡沫”、“聚脲/聚氨酯泡沫”和“含聚脲/聚氨酯的泡沫”指在其基质中具有聚氨酯和聚脲结构嵌段的泡沫。

[0043] 28)这里的“高分子量异氰酸酯反应性化合物”和“高MW异氰酸酯反应性化合物”指具有异氰酸酯反应性官能团和官能度为1.8-2.5的分子量 $>500\text{g/mol}$ 的异氰酸酯反应性化合物。实例有分子量 $>500\text{g/mol}$ 的多元醇、胺或其它异氰酸酯反应性化合物。这些化合物具有至少1个异氰酸酯反应性氢原子。

[0044] 29)这里的“低分子量氨基甲酸酯形成化合物”和“低MW氨基甲酸酯形成化合物”指分子量 $<500\text{g/mol}$ 、具有至少1个氨基甲酸酯形成当量的羟基官能团和羟基官能度为1-8的化合物。这些化合物也指分子量 $<500\text{g/mol}$ 的多元醇扩链剂化合物和/或多元醇交联剂化合物和/或单醇化合物。

[0045] 30)这里的“低分子量脲形成化合物”和“低MW脲形成化合物”指分子量 $<500\text{g/mol}$ 、具有至少1个脲形成当量的胺官能团和官能度为1-8的化合物。这些化合物也指分子量 $<500\text{g/mol}$ 的胺扩链剂化合物和/或胺交联剂化合物和/或单胺化合物。

[0046] 31)“脲形成当量”和“氨基甲酸酯形成当量”分别指形成1当量脲或1当量氨基甲酸酯的当量数。在水的情况下,反应过程中消耗2当量异氰酸酯,但只形成1当量脲化合物。在特定情况下,化学结构包含可形成脲和氨基甲酸酯的两种异氰酸酯反应性基团(如链烷醇胺)。当由各反应性基团计算当量时,这对脲和氨基甲酸酯形成当量都有贡献。这个定义允许如本发明所述计算C、D和E当量数。

[0047] 32)“注塑”和“反应性注塑”(RIM)指将两种液体组合物混合形成反应性混合物并立即注入预先形成的模具中的过程(通常包括高压冲击)。这些组分发生化学反应形成聚氨酯泡沫,所述泡沫具有模具形状。

[0048] 33)这里的“水发泡泡沫”指至少应用水作发泡剂发泡的泡沫。以所应用的所有发泡剂的总重量计,在水发泡泡沫中应用的水量优选为20-100wt%。除了用作发泡剂的水外,还可以向反应性混合物中加入其它发泡剂,所述附加发泡剂可以选自化学和/或物理发泡剂,但以所应用发泡剂(包括水)的总量计不超过80wt%、优选不超过60wt%、优选不超过40wt%、更优选不超过20wt%。

具体实施方式

[0049] 本发明公开了一种包含聚氨酯-聚脲的弹性水发泡泡沫,其具有令人惊奇的良好机械性能(如拉伸强度和球回弹性)和在应用后可容易地熔融再加工和回收。这些柔性聚氨酯泡沫是原位聚合和发泡的热塑性聚氨酯(TPU)泡沫,其可以在使用寿命(应用)后通过在高于热塑性聚氨酯材料熔融温度下的热处理进行回收。所述泡沫按ISO 845测量的表观密度为30-700kg/m³和拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比为至少10kPa·m³/kg。

[0050] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫的拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度(ISO 845)的比为至少10kPa·m³/kg、至少10.5kPa·m³/kg、至少11kPa·m³/kg、至少11.5kPa·m³/kg、至少12kPa·m³/kg、至少12.5kPa·m³/kg、至少13kPa·m³/kg、至少13.5kPa·m³/kg、至少14kPa·m³/kg。

[0051] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫按ISO 845测量的表观密度为30-700kg/m³、30-600kg/m³或30-500kg/m³。

[0052] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫按ISO 845测量的表观密度为85-700kg/m³、100-600kg/m³、120-500kg/m³、130-500kg/m³、140-500kg/m³、150-500kg/m³。

[0053] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫具有由分子量<500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性物质形成的氨基甲酸酯硬嵌段物质和由分子量<500g/mol的形成脲的异氰酸酯反应性物质形成的脲硬嵌段物质。

[0054] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫具有由如下物质形成的氨基甲酸酯和脲硬嵌段物质:D当量的分子量<500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性化合物、E当量的分子量<500g/mol的非水的形成脲的异氰酸酯反应性化合物和C当量的选自水的形成脲的化合物,其中按 $\frac{D+E}{C}$ 计算的比小于或等于1.4、小于1.2、小于1.1、小于1、小于0.9。

[0055] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫具有由如下物质形成的氨基甲酸酯和脲硬嵌段物质:D当量的分子量<500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性化合物、E当量的分子量<500g/mol的非水的形成脲的异氰酸酯反应性化合物和C当量的选自水的形成脲的化合物,其中按 $\frac{D+E}{C}$ 计算的比大于0、大于0.05、大于0.1、大于0.13。

[0056] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫具有由如下物质形成的氨基甲酸酯和脲硬嵌段物质:D当量的分子量<500g/mol的形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性化合物、E当量的分子量<500g/mol的非水的形成脲的异氰酸酯反应性化合物和C当量的选自水的形成脲的化合物,其中按 $\frac{D+E}{C}$ 计算的比大于0.5和低于1.4、0.55-1.2、0.6-1.1、0.65-1.0、0.7-0.9。

[0057] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫为注塑泡沫。

[0058] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫为自由上升泡沫或块状泡沫(在例如开放模具或传送带中预先形成)。

[0059] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫为应用现有技术的用于聚氨酯发泡的喷射技术的喷射泡沫。

[0060] 由于其良好的动态性能,本发明的弹性PU/PUR泡沫可用于:

- [0061] • 鞋类、鞋底、鞋底夹层
- [0062] • 矫形产品
- [0063] • 人造革
- [0064] • 床垫
- [0065] • 泡沫密封件和垫圈
- [0066] • 弹性车轮和轮胎
- [0067] • 汽车悬架、座椅
- [0068] • 一般室内装饰用途和地板覆盖物
- [0069] • 自行车鞍座
- [0070] • 轻质合成纤维
- [0071] • 通用和运动服装
- [0072] • 座椅和家具泡沫
- [0073] • 把手和手柄
- [0074] • 微孔泡沫用途

[0075] 本发明进一步提供制备包含聚氨酯-聚脲的弹性水发泡泡沫的方法和反应性混合物。本发明的用于制备所述泡沫的反应性混合物主要用水作为发泡剂进行发泡。

[0076] 应用本发明的反应性混合物将导致微相分离的聚合物形态,更具体地,形成独特的结晶硬嵌段相和软嵌段相。与现有技术的弹性体柔性泡沫相比,这种相分离有助于所述泡沫的优越性能。

[0077] 因此,本发明公开一种制备包含聚氨酯-聚脲的弹性水发泡泡沫(本文中随后称为“PU/PUR泡沫”)的方法,所述泡沫按ISO 845测量的表观密度为30-700kg/m³和拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比为至少10kPa·m³/kg,所述方法包括在异氰酸酯指数为75-125下原位混合至少如下组分以形成反应性泡沫制剂:

[0078] -含A当量异氰酸酯化合物的异氰酸酯组合物,所述异氰酸酯组合物的NCO值为3-50和数均异氰酸根官能度为1.8-2.5,和

[0079] -B当量的分子量>500g/mol和官能度为1.8-2.5的异氰酸酯反应性化合物(称作高MW异氰酸酯反应性化合物),和

[0080] -C当量的形成脲的水,和

[0081] -任选地,D当量的形成氨基甲酸酯的低分子量(MW)形成氨基甲酸酯的异氰酸酯反应性化合物,其含有羟基官能团、分子量<500g/mol和羟官能度为1-8,和

[0082] -任选地,E当量的形成脲的低分子量(MW)形成脲的异氰酸酯反应性化合物,其含有胺官能团、分子量<500g/mol和官能度为1-8,和

[0083] -至少一种催化剂化合物,和

[0084] -任选地,其它添加剂、水以外的附加发泡剂和/或填料,

[0085] 其中:

[0086] -基于100克反应性泡沫制剂计,C为0.02-0.08,和

[0087] -基于100克反应性泡沫制剂计,D为0-0.07,和

[0088] -D+E大于0,和

[0089] $-\frac{D+E}{C}$ 小于1.4, 和

[0090] -异氰酸酯指数为75-125。

[0091] 按照一些实施方案,本发明的含聚氨酯-聚脲的弹性水发泡泡沫按ISO 845测量的表观密度为30-700kg/m³,拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比为至少10kPa·m³/kg,和伸长率(按DIN 53504测量)大于400%。

[0092] 按照一些实施方案,D当量的含有羟基官能团、分子量<500g/mol和羟官能度为1-8的低分子量(MW)氨基甲酸酯形成化合物(下文称作低MW氨基甲酸酯形成化合物)指所应用的形成氨基甲酸酯的多元醇扩链剂化合物和/或多元醇交联剂化合物和/或单醇化合物当量的总和。

[0093] 按照一些实施方案,E当量的含有胺官能团、分子量<500g/mol和官能度为1-8的低分子量(MW)脲形成化合物的(下文称作低MW脲形成化合物)指所应用的形成脲的胺扩链剂化合物和/或胺交联剂化合物和/或单胺化合物当量的总和。

[0094] 按照一些实施方案,首先将所需B-E当量的化合物组合(形成所谓的“B侧”),然后与多异氰酸酯组合物反应。

[0095] 按照一些实施方案,反应性泡沫制剂的异氰酸酯指数为75-125、80-120、85-120、88-120、90-120、90-110、92-110、95-110、95-105、98-105、98-102。

[0096] 按照一些实施方案,本发明用于制备弹性PU/PUR泡沫的方法包括至少如下步骤:

[0097] i. 使高MW异氰酸酯反应性化合物、低MW氨基甲酸酯形成化合物、低MW脲形成化合物、催化剂化合物、水和其它添加剂、水以外的附加发泡剂和/或填料预混合,然后

[0098] ii. 使异氰酸酯组合物与步骤i)获得的组合物混合,以形成反应性泡沫制剂,和

[0099] iii. 使步骤ii)获得的反应性泡沫制剂发泡,然后

[0100] iv. 任选地,在高温下使步骤iii)获得的弹性PU/PUR泡沫固化和/或退火。

[0101] 按照一些实施方案,应用2组分混合系统实施多异氰酸酯组合物与步骤i)获得的预混组合物的混合步骤以形成反应性泡沫制剂。按照一些实施方案,混合系统为压力混合系统。按照一些实施方案,压力混合系统为应用冲击来混合物料的高压混合系统。

[0102] 按照一些实施方案,应用2组分动态混合系统实施多异氰酸酯组合物与步骤i)获得的预混组合物的混合步骤以形成反应性泡沫制剂。

[0103] 按照一些实施方案,应用冲击和动态混合的组合实施多异氰酸酯组合物与步骤i)获得的预混组合物的混合步骤以形成反应性泡沫制剂。

[0104] 按照一些实施方案,优选不向反应性泡沫制剂中加入外部热量,反应放热足以获得发泡结构。

[0105] 按照一些实施方案,使步骤ii)中获得的反应性泡沫制剂发泡的步骤在模具中实施,和可以改变模具温度以影响表皮性能。高模具温度也可以防止过量的热损失,从而有助于聚合过程中的转化/分子量积累。

[0106] 按照一些实施方案,本发明的制备弹性PU/PUR泡沫的方法在如下异氰酸酯指数下实施:75-125、80-120、85-120、88-120、90-120、90-110、92-110、95-110、95-105、98-105、98-102。

[0107] 按照一些实施方案,以100克反应性泡沫制剂计算,形成脲的水的当量数C小于

0.08、小于0.07、小于0.06、小于0.055、小于0.05、小于0.045、小于0.04、0.02-0.04。

[0108] 按照一些实施方案,以100克反应性泡沫制剂计算,低MW氨基甲酸酯形成化合物的当量数D小于或等于0.07,和其中低MW氨基甲酸酯形成化合物的当量数D大于0、大于0.005、大于0.008、大于0.01、大于0.012、大于0.015、大于0.017、大于0.02或大于0.025。

[0109] 按照一些实施方案,以100克反应性泡沫制剂计算,低MW氨基甲酸酯形成化合物的当量数D小于0.06、小于0.055、小于0.05、小于0.045、小于0.04或小于0.035。

[0110] 按照一些实施方案,以100克反应性泡沫制剂计,形成脲的含有胺官能团的低分子量(MW)脲形成化合物的当量数E大于0(非任选)。以反应性制剂中低MW脲形成化合物和低MW氨基甲酸酯形成化合物的总量计,低MW脲形成化合物的量可以为至少5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%或30wt%。增加反应性制剂中低MW脲形成化合物的量,可能有助于降低泡沫的自由上升密度。

[0111] 按照一些实施方案,反应性泡沫制剂中 $\frac{D+E}{C}$ 的比小于1.4、小于1.3、小于1.2、小于1.1、小于1或小于0.9。

[0112] 按照一些实施方案,反应性泡沫制剂中 $\frac{D+E}{C}$ 的比大于0、大于0.05、大于0.1、大于0.13。

[0113] 按照一些实施方案,以所应用的所有发泡剂的总重量计,发泡剂组合物包含至少20wt%、优选>40wt%、更优选>60wt%、更优选>80wt%、更优选>90wt%的水。

[0114] 在优选的实施方案中,可以向用于制备本发明弹性PU/PUR泡沫的反应性泡沫制剂中加入物理发泡剂。加入物理发泡剂可能有助于进一步减小泡沫制剂的密度,同时保持最优 $\frac{D+E}{C}$ 比。

[0115] 按照一些实施方案,合适的物理发泡剂可以选自异丁烯、甲酸甲酯、二甲醚、二氯甲烷、丙酮、叔丁醇、氩、氮、氙、氯氟碳化合物(CFCs)、氢氟碳化合物(HFCs)、氢氯氟碳化合物(HCFCs)、氢氟烯烃(HFO's)、氢氯氟烯烃(HCFO's)和烃如戊烷、异戊烷、环戊烷和它们的混合物。按照优选的实施方案,物理发泡剂至少选自CO₂和/或N₂。

[0116] 按照优选的实施方案,物理发泡剂可以选自HFO发泡剂和/或HCFO发泡剂和/或烃如环戊烷。HFO发泡剂可以选自3,3,3-三氟丙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯、顺和/或反-1,3,3,3-四氟丙烯和/或2,3,3,3-四氟丙烯、和/或1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯、和/或1-氯-3,3,3-三氟丙烯、和/或2-氯-3,3,3-三氟丙烯和它们的混合物。商购的合适HFO发泡气的优选实例为Honeywell HF0-1234ze (Honeywell用于反式-1,3,3,3-四氟丙烯的商品名)或**Opteon**[®] 1100 (Chemours用于顺-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯CF₃CH=CHCF₃的商品名)。商购的合适HCFO发泡气的优选实例为Honeywell**Solstice**[®] 1233zd (Honeywell用于反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯CHCl=CHCF₃的商品名)或**Forane**[®] 1233zd (Arkema用于反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯CHCl=CHCF₃的商品名)。

[0117] 按照一些实施方案,可以基于例如泡沫产品的预期应用和用途以及希望的泡沫硬度和密度改变在反应性泡沫制剂中应用的发泡剂量。

[0118] 按照一些实施方案,为了生产密度<500kg/m³的低密度柔性泡沫,如密度为50-

500kg/m³的低密度泡沫,在反应性泡沫制剂中应用的水和任选的其它发泡剂的量为每100重量份异氰酸酯反应性化合物(多元醇)0.1-25重量份,更优选为0.25-15pbw。

[0119] 按照一些实施方案,用于制备本发明PU/PUR泡沫的异氰酸酯组合物的分子数均异氰酸根官能度为1.8-2.4、1.8-2.2、更优选为1.9-2.1、更优选为1.95-2.05、更优选为1.95-2.02、更优选为1.95-2.015、更优选为1.95-2.012、甚至更优选为1.98-2.01和最优选为1.98-2.005。

[0120] 按照一些实施方案,所述异氰酸酯组合物的NCO值为3-50、NCO值为5-33.56、NCO值为8-30、NCO值为10-26或NCO值为13-23。

[0121] 按照一些实施方案,以异氰酸酯组合物中所有异氰酸酯化合物的总重量计,用于制备本发明PU/PUR泡沫的异氰酸酯组合物包含至少80wt%、至少85wt%、至少90%、至少95wt%的双官能异氰酸酯化合物。以异氰酸酯组合物的总重量计,所述异氰酸酯组合物最优选包含至少80wt%、至少85wt%、至少90wt%、至少95wt%和最优选至少98wt%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0122] 按照一些实施方案,双官能异氰酸酯(二异氰酸酯)可以选自脂族的二异氰酸酯(如选自六亚甲基二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、亚甲基二环己基二异氰酸酯和环己烷二异氰酸酯)和/或芳族二异氰酸酯(如选自甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯和特别是二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI))。

[0123] 按照一些实施方案,在本发明方法中应用的异氰酸酯组合物主要包含纯4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,以多异氰酸酯组合物的总重量计,至少95wt%、更优选至少98wt%。

[0124] 按照一些实施方案,在本发明方法中应用的异氰酸酯组合物包含4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与一种或多种其它有机二异氰酸酯(特别是其它二苯基甲烷二异氰酸酯,例如任选与2,2'-异构体组合的2,4'-异构体)的混合物。

[0125] 按照一些实施方案,多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯化合物也可以为衍生自含至少95wt%4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的异氰酸酯组合物的MDI变体。MDI变体在本领域中是公知的,和用于本发明时,具体包括通过将碳二亚胺基团引入所述多异氰酸酯组合物和/或通过与一种或多种多元醇反应而获得的液体产品。

[0126] 按照一些实施方案,多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯化合物也可以为异氰酸酯封端的预聚物,其通过过量的含有至少80wt%、至少85wt%、至少90wt%、至少95%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的异氰酸酯与合适的双官能多元醇反应来制备,以获得具有所示NCO值的预聚物。制备预聚物的方法在本领域中已有描述。异氰酸酯和多元醇的相对量取决于它们的当量重量和想要的NCO值,和可以由本领域技术人员很容易地确定。异氰酸酯封端的预聚物的NCO值优选大于3%、优选大于5%、更优选大于8%和最优选大于10%。

[0127] 按照一些实施方案,反应性制剂中全部高MW异氰酸酯反应性化合物的分子数均官能度精确为1.8-2.4、为1.8-2.2、更优选为1.9-2.1、更优选为1.95-2.05、更优选为1.95-2.02、更优选为1.95-2.015、更优选为1.95-2.012、甚至更优选为1.98-2.01和最优选为1.98-2.005。

[0128] 按照一些实施方案,所有异氰酸酯反应性化合物的共混物的分子数均官能度为1.8-2.4、1.8-2.2、更优选为1.9-2.1、更优选为1.95-2.05、更优选为1.95-2.02、更优选为

1.95-2.015、更优选为1.95-2.012、甚至更优选为1.98-2.01和最优选为1.98-2.005。

[0129] 按照一些实施方案,所有反应性组分(包括所有的异氰酸酯和异氰酸酯反应性化合物)的共混物的分子数均官能度为1.8-2.4、1.8-2.2、更优选为1.9-2.1、更优选为1.95-2.05、更优选为1.95-2.02、更优选为1.95-2.015、更优选为1.95-2.012、甚至更优选为1.98-2.01和最优选为1.98-2.005。

[0130] 按照一些实施方案,在包含高MW异氰酸酯反应性化合物、低MW氨基甲酸酯形成化合物和低MW脲形成化合物的反应性泡沫制剂中,异氰酸酯反应性化合物选自以反应性混合物中所有异氰酸酯反应性化合物的总量计至少75wt%的双官能多元醇,更优选至少85wt%的双官能多元醇,最优选至少90wt%的双官能多元醇。

[0131] 按照一些实施方案,在包含高MW异氰酸酯反应性化合物、低MW氨基甲酸酯形成化合物和低MW脲形成化合物的反应性泡沫制剂中,异氰酸酯反应性化合物选自以反应性泡沫制剂中所有异氰酸酯反应性化合物的总量计至少90wt%的双官能多元醇,更优选至少95wt%的双官能多元醇,最优选至少98wt%的双官能多元醇。

[0132] 按照一些实施方案,分子量 $>500\text{g/mol}$ 的高MW异氰酸酯反应性化合物选自聚醚基多元醇,其中聚醚骨架至少50w%基于环氧丁烷多元醇,优选至少70w%基于环氧丁烷多元醇,更优选至少80w%基于环氧丁烷多元醇,和最优选至少90w%基于环氧丁烷多元醇。

[0133] 按照一些实施方案,分子量 $>500\text{g/mol}$ 的高MW异氰酸酯反应性化合物选自分子量为500-10000g/mol、优选为500-5000g/mol、更优选为650-4000g/mol的聚酯二元醇、聚醚多元醇和/或聚酯聚醚多元醇。

[0134] 按照一些实施方案,分子量 $>500\text{g/mol}$ 的高MW多元醇选自分子量为500-20000g/mol的至少一种直链的高分子量双官能多元醇,和以高MW多元醇的总重量计,所述直链的高分子量双官能多元醇的量为至少80wt%、更优选为至少85wt%、最优选为至少90wt%。所述双官能多元醇优选选自直链的聚酯多元醇、聚醚多元醇和/或聚醚-聚酯多元醇(包括特种聚酯二醇如聚己内酯二醇)。

[0135] 按照一些实施方案,所述高MW(双官能)多元醇可以包括和/或可以选自二氧化硅基二元醇,如二羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS-二元醇)、二羟基封端的聚丁二烯(HTPB-二元醇)、脂肪酸二聚物基聚酯二醇和它们的混合物。

[0136] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫可以主要应用选自聚酯二元醇的高分子量双官能多元醇来制备。这些弹性PU/PUR泡沫与PVC和其它极性塑料具有极好的相容性。

[0137] 按照一些实施方案,本发明的弹性PU/PUR泡沫可以主要应用选自聚醚二元醇的高分子量双官能多元醇来制备。这些弹性PU/PUR泡沫具有优异的低温柔韧性和抗水解性,使其适合于考虑水的用途。

[0138] 按照一些实施方案,所述低MW氨基甲酸酯形成化合物的分子量 $<500\text{g/mol}$ 、分子量优选为45-500g/mol,更优选为50-250g/mol,和选自1,6-己二醇、1,4-丁二醇、单乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丙二醇、1,-3-丁二醇、1,5-戊二醇、聚己内酯二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯二酚双(2-羟基乙基)醚(HQEE)、1,3-双(2-羟基乙基)间苯二酚(HER)、乙醇胺、甲基二乙醇胺和/或苯基二乙醇胺。低MW氨基甲酸酯形成化合物优选选自1,6己二醇、1,4-丁二醇或乙二醇。1,

4-丁二醇是最优选的。

[0139] 按照一些实施方案,低MW氨基甲酸酯形成化合物或低MW脲形成化合物的分子量为45-500g/mol,更优选为100-500g/mol,更优选为200-500g/mol,更优选为300-500g/mol,更优选为350-500g/mol,最优选为350-450g/mol。

[0140] 按照一些实施方案,低MW氨基甲酸酯形成化合物选自至少90wt%的有益于相分离的一类化合物。所述低MW氨基甲酸酯形成化合物优选选自1,6-己二醇、1,4-丁二醇或乙二醇,最优选为1,4-丁二醇。

[0141] 按照一些实施方案,反应性泡沫制剂的硬嵌段含量为12-65%,优选为12-50%,更优选为12-40%,更优选为14-35%,更优选为14-30%,更优选为14-27%,更优选为15-25%,最优选为17-22%。

[0142] 按照一些实施方案,水、低MW脲形成化合物(以及可能的低MW氨基甲酸酯形成化合物)在所获得的泡沫中在反应后将形成脲硬嵌段单元,和其中在所述脲硬嵌段中至少5%的理论当量源自水,更优选地,在所述脲硬嵌段中10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、75%的理论当量源自水。

[0143] 按照一些实施方案,反应性泡沫制剂可以进一步包含固体聚合物颗粒如苯乙烯基聚合物颗粒。苯乙烯基聚合物颗粒的实例包括所谓的苯乙烯-丙烯腈“SAN”颗粒。替代地,可以在异氰酸酯反应性组合中添加少量的聚合物多元醇作为附加多元醇。可商购的聚合物多元醇的实例有**HYPERLITE®**多元醇1639,其为固体含量为约41wt%的用苯乙烯-丙烯腈聚合物(SAN)改性的聚醚多元醇(也称为聚合物多元醇)。

[0144] 按照一些实施方案,反应性泡沫制剂可以包括:填料,如木屑、锯末、木片、木板;粉碎或分层的纸和纸板;沙子、蛭石、粘土、水泥和其它硅酸盐;粉碎的橡胶、粉碎的热塑性塑料、粉碎的热固性材料;蜂窝形状的任何材料,如纸板、铝、木材和塑料;金属颗粒和板;颗粒状或分层的软木;天然纤维,如亚麻、汉麻和剑麻纤维;合成纤维,如聚酰胺、聚烯烃、聚芳酰胺、聚酯和碳纤维;矿物纤维,如玻璃纤维和岩棉纤维;矿物填料,如BaSO₄和CaCO₃;纳米颗粒,如粘土、无机氧化物和碳;玻璃珠、碎玻璃、中空玻璃珠;膨胀的或可膨胀的珠;未经处理或处理的废物,如研磨、切碎、压碎或粉碎的废物,特别是飞灰;织造和非织造纺织品;以及这些材料中的两种或更多种的组合。

[0145] 按照一些实施方案,在制备本发明的弹性PU/PUR泡沫中可以应用其它常规的组分(添加剂和/或助剂)。它们包括表面活性剂、阻燃剂、填料、颜料、稳定剂等。

[0146] 按照一些实施方案,所应用的表面少活性剂优选选自硅表面活性剂。合适的可商购表面活性剂的实例有**Tegostab®** B8494、**Tegostab®** B8905、**Tegostab®** B8993、**Tegostab®** B8948、**Tegostab®** B8017、**Tegostab®** B8930、**Tegostab®** B8950、**Tegostab®** B8960、**Vorasurf®** DC193、**Vorasurf®** 5382、**Niax®** L1500、**Niax®** L1550、**Niax®** L1542、**Niax®** UAX 7061、**Niax®** UAX 6897、**Niax®** UAX 6639、**Niax®** UAX 7061、**Tegostab®** B8466和**Tegostab®** B8416。

[0147] 按照一些实施方案,合适的催化剂具体地使二异氰酸酯a)的NCO基团和异氰酸酯反应性化合物的羟基基团间的反应加速,和选自现有技术中已知的那些,如金属盐催化剂

如有机锡和胺化合物例如三亚乙基二胺 (TEDA)、N-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、三乙基胺、N,N'-二甲基哌嗪、1,3,5-三(二甲基氨基丙基)六氢三嗪、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、N-甲基二环己基胺、五甲基二亚丙基三胺、N-甲基-N'-(2-二甲基氨基)-乙基哌嗪、三丁基胺、五甲基二亚乙基三胺、六甲基三亚乙基四胺、七甲基四亚乙基五胺、二甲基氨基环己基胺、五甲基二亚丙基三胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、双(二甲基氨基乙基)醚、三(3-二甲基氨基)丙基胺或它们的酸封端衍生物等以及它们的混合物。催化剂化合物应该以催化有效量存在于反应性组合中,以所应用的所有反应性组分的总重量计,通常为约0-5wt%,优选为0-2wt%,最优选为0-1wt%。

[0148] 反应性泡沫制剂中的所有反应试剂可以一次反应,或是可以按顺序反应。通过预先混合,获得全部或部分异氰酸酯-反应性化合物的溶液或悬浮液或分散体。用于生产本发明组合物的各种组分实际上可以以任意顺序进行添加。所述方法可以选自间歇或连续的本体方法,包括浇铸方法。

[0149] 本发明的弹性体的泡沫还表现出热塑性,更具体地为热塑性可变形性能。

[0150] 本发明还提供一种回收和/或重新熔融具有热塑性行为的本发明弹性体泡沫的方法。与现有技术的回收和/或重新熔融热塑性聚氨酯(TPU)材料相比,所述方法将本发明的热塑性弹性体泡沫回收/重新熔融为非发泡热塑性材料,但不会明显劣化热塑性聚合物基质。

[0151] 按照一些实施方案,本发明的热塑性弹性体泡沫的回收和/或重新熔融在高于弹性体泡沫的热塑性材料的熔融温度下通过热和/或压缩过程来实施。

[0152] 按照一些实施方案,本发明的热塑性弹性体泡沫的重新熔融/回收在高于热塑性材料的熔融温度下在挤出机中实施。通过在挤出机中进一步添加发泡剂,可以获得具有闭孔的回收的发泡TPU泡沫。

[0153] 本发明还公开了一种基于本发明泡沫的热重塑材料。所述热重塑材料的密度至少>泡沫原始密度的1.5倍,更优选>泡沫原始密度的2倍,更优选>泡沫原始密度的3倍,最优选>泡沫原始密度的4倍。

[0154] 在某些情况下,优选的是在与原始泡沫应用领域相同的应用领域中应用热重塑/回收的泡沫材料。一个实例是将本发明的热塑性PU/PUR泡沫用作鞋底缓冲材料(鞋底夹层),和其中热重塑/回收的泡沫材料用作鞋外底材料。

[0155] 如下实施例将描述本发明。

[0156] 实施例

[0157] 所应用的化学品:

[0158]	Polymeg[®] 2000	聚四亚甲基醚二醇(PTMEG), 通过聚合来自 LyondellBasell 的四氢呋喃生产, OH 值为 56 mg KOH/g
	Bayflex[®] E2003	聚酯多元醇, OH 值为 56mg KOH/g, 官能度为 2, 可由 Bayer Material Science company limited 获得
	聚碳酸酯多元醇	多元醇, OH 值为 48 mg KOH/g, 官能度为 2.0 和数均 Mw 为 2000g/mol, 按 US2012/0095122A1 生产
	BDO	扩链剂, 1,4-丁二醇
	MEG	扩链剂, 单乙二醇
	TMP	交联剂, 三羟甲基丙烷
	水	发泡剂, 蒸馏水
	Dabco[®] Solid	催化剂, Dabco 晶体, 来自 Evonik 的 100% 固态三亚乙基二胺(TEDA)
	Bicat Z	催化剂, 来自 Everchem Specialty Chemicals 的新癸酸锌
	Tegostab[®] B 8993	来自 Evonik 的聚醚-聚二甲基硅氧烷共聚物表面活性剂
[0159]	VORASURF[®] DC 193	来自 DOW 的通用的有机硅表面活性剂
	异氰酸酯 1	作为 Suprasec [®] MPR 由 Huntsman 获得的 4,4'-MDI
	异氰酸酯 2	基于异氰酸酯 1 与 Polymeg [®] 2000 的异氰酸酯聚预物和 NCO 含量为 16%
	异氰酸酯 3	在 US2012/0095122A1 中描述的异氰酸酯预聚物, 基于异氰酸酯 1 与 Bayflex [®] E2003 和聚碳酸酯多元醇反应并与碳二亚胺化的 MDI 反混以获得 19.5% 的 NCO 含量
	CD-MDI	在 US2012/0095122A1 中描述的碳二亚胺化的-MDI

[0160] 异氰酸酯封端的预聚物的制备:

[0161] 异氰酸酯2通过在60℃下向反应器装载53.5wt%的异氰酸酯1,加入0.001wt%的亚硫酸氯并搅拌混合物进行制备。反应器含有旋转的混合叶片、温度计,并通过应用进出口连续地用氮气冲洗。然后一边搅拌,一边在60℃下在30分钟内加入46.499w%的 **Polymeg[®] 2000**。加入所有组分(100w%)后,将混合物在2小时内加热至80℃,同时连续搅拌。然后将反应混合物冷却至室温,第二天测定NCO值为16%。

[0162] 异氰酸酯3的制备可在US2012/0095122A1中找到和作为参考在这里引入。它是通过向反应器中装载60w%的异氰酸酯1以及1.7w%2000g/mol的聚碳酸酯多元醇和32.3w%的 **Bayflex[®] 2003E**而制备的。反应器含有旋转的混合叶片、温度计,并通过应用进出口连续地用氮气冲洗。在70℃下搅拌所述材料,并使其反应2小时,然后冷却至65℃。随后向反应器加入6w%的碳二亚胺化的MDI,在65℃混合30分钟,从而获得完整的混合物(100w%)。然

后将反应混合物冷却至室温,并在第二天测定NCO值为19.5%。

[0163] 测试方法

[0164] 用于对比例1D的测试方法可以在US2012/0095122A1中找到,并作为参考在这里引入。

[0165] 所有其它实施例(1A-1C)应用如下所述方法测试/制备:

[0166] 材料按照本领域熟练技术人员的实际知识制备。这通过改变多元醇共混物和异氰酸酯共混物的混合比并应用压痕下陷试验确定哪种混合比在给定时间(在此工况中为70秒)后提供最强泡沫。然后应用实际的最佳条件制备样品1A、1B和1C,并根据所应用的混合比计算理论异氰酸酯指数。

[0167] 可以看出,实际的最佳值非常接近理论异氰酸酯指数100,这对于获得良好的弹性体性能很重要。乳化时间和上升结束时间分别作为混合物开始起泡的时间和泡沫达到其最高点的时间进行监测。自由上升密度和模塑密度均按定义部分所述来测量。

[0168] 通过“模塑密度”与“自由上升密度”的比计算过载系数(或比),其值>1.0。为了确保即使具有不同自由上升密度的实施例具有相似的模塑密度,我们改变了过载比。为了考虑实施例中任何可能的密度变化,计算了拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比。本文定义部分包括计算由C、D和E表示的“脲形成当量”和“氨基甲酸酯形成当量”的方法;而且还涵盖了表1中所示其它测试参数和所应用方法。

[0169] 实施例1A(本发明)和实施例1B和1C(对比例)

[0170] 实施例的制剂分成两个分开的共混物,称为“异氰酸酯共混物”和“异氰酸酯反应性共混物”。异氰酸酯反应性共混物(如实施例中所示)指除异氰酸酯外的所有其它组分,因此包含多元醇、交联剂、扩链剂、催化剂和表面活性剂(也可以包含在某些实施方案中描述的其它组分)。

[0171] 泡沫样品(自由上升和模塑)应用带有DVM2408混合头的2K PU浇铸Green机器制备。在实施浇铸前,利用机器使“异氰酸酯共混物”和“异氰酸酯反应性共混物”分别在 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $53 \pm 1^\circ\text{C}$ 下保持。实施例1A是本发明,而实施例1B和1C是对比例。

[0172] 实施例1D,对比例

[0173] 对比例1D的组合物和数据取自参考文献US2012/0095122A1,对应其中表2的实施例6。

[0174] 表1:实施例

[0175]

材料	制剂(重量份)			
	<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>1D</u>
Polymeg® 2000	95.7	95.7	88.7	

[0176]

Bayflex® E2003					91
TMP		0.2	0.2	0.2	
Bicat Z		0.1	0.1	0.1	
水		0.9	0.9	0.9	0.4
Tegostab® B 8993		1	1	1	
BDO		1.69	3.37	9.00	
Dabco® Solid		0.5	0.5	0.5	0.495
MEG					7.69
DC193					0.4
异氰酸酯 2		57.33	63.83	92.48	
异氰酸酯 3					79.33836
pbw 系统合计		157.42	165.60	192.88	180.82
材料.材料后的括号部分表示形成氨基甲酸酯/脲的当量重量以及它是否对 A、B、C、D 或 E 有贡献(见定义部分)		对于所应用的每种材料, 基于 100 克反应性泡沫制剂计形成氨基甲酸酯和脲的当量数			
Polymeg® 2000(1000 g/eq, B)		0.0608	0.0578	0.0460	
Bayflex® E2003(1000 g/eq,B)					0.0503
TMP(44.7 g/eq, D)		0.0028	0.0027	0.0023	
水(18 g/eq, C)		0.0318	0.0302	0.0259	0.0123
BDO(45 g/eq, D)		0.0238	0.0453	0.1036	
MEG(31 g/eq, D)					0.1370
DC193(748 g/eq, B)					0.0003
		基于 100 克反应性泡沫制剂计形成氨基甲酸酯和脲的当量数			
C		0.0318	0.0302	0.0259	0.0123
D		0.0266	0.0480	0.1059	0.1370
E		0.0	0.0	0.0	0.0
异氰酸酯指数		92	90	90	94
乳化时间		s	5	5	/
上升终止时间		s	22	22	21

[0177]

自由上升密度	kg/m ³	204	188	158	/
模塑密度	kg/m ³	364	367	337	550
过载因子		1.78	1.95	2.13	/
硬度	Asker C	50-52	47-49	53-55	66
直角撕裂	N/mm	11.43	10.91	10.99	/
拉伸强度	MPa	4.23	3.61	2.81	4.30
伸长率	%	572	568	419	431
D/C =(D+E)/C		0.839	1.588	4.087	11.146
计算的拉伸强度/密度(*)	kPa/m ³	11.64	9.84	8.34	7.82
球回弹性	%	63.2	59.6	58.7	/

[0178] (*) 表观密度=模塑密度

[0179] 表1中所示实验数据清楚地表明本发明的泡沫具有改进的拉伸强度和球回弹性。由计算的拉伸强度(按DIN 53504测量)与表观密度的比可以更清楚地看到这一点。因此,本发明允许在给定密度下生产明显更强的泡沫,或者制造具有类似拉伸强度但密度更低的泡沫。所述数据还清楚地表明,具有最佳D/C比(或(D+E)/C比)的实施例1A允许制造具有最高回弹性的最强泡沫。

[0180] 还测试了实施例1A的泡沫的可回收性,通过应用Fontijne Lab压机TP400在180°C的温度下应用20kN的压力进行2x 5分钟的压塑可以非常好地回收。