



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101583656 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200880002361. 2

(22) 申请日 2008. 01. 09

(30) 优先权数据

07100613. 4 2007. 01. 16 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 07. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/050172 2008. 01. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02008/087078 DE 2008. 07. 24

(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 F·普里索克 M·舒特 F·布劳恩

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(56) 对比文件

WO 2005023920 A1, 2005. 03. 17, 全文.

WO 02077083 A2, 2002. 10. 03, 全文.

US 2003181536 A1, 2003. 09. 25, 全文.

WO 2006015440 A1, 2006. 02. 16,

CN 1266073 A, 2000. 09. 13, 全文.

审查员 苗文俊

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006. 01)

C08J 9/236 (2006. 01)

C08J 9/35 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

含有发泡热塑性弹性体和聚氨酯的混杂体系

(57) 摘要

本发明涉及一种混杂材料, 其含有聚氨酯的基体和包含在此基体中的热塑性聚氨酯发泡粒子, 还涉及生产这种混杂材料的方法。本发明还涉及所述混杂材料作为自行车座椅、踏板和鞋底的使用。

1. 一种混杂材料,其含有聚氨酯的基体和包含在此基体中的热塑性聚氨酯发泡粒子,其中发泡粒子具有封闭的表面壳,其中发泡粒子具有 0.5mm 至 5cm 的直径和具有 0.005-0.50g/cm<sup>3</sup> 的密度。

2. 权利要求 1 的混杂材料,其中发泡粒子是球形或椭圆形的。

3. 权利要求 1 或 2 的混杂材料,其中发泡粒子的热塑性聚氨酯是基于数均分子量为 600-2500g/mol 的聚四氢呋喃。

4. 权利要求 1 或 2 的混杂材料,其中发泡粒子的热塑性聚氨酯是基于数均分子量为 500-2500g/mol 的聚酯醇。

5. 权利要求 1 或 2 的混杂材料,其中聚氨酯的基体是泡沫材料、压实的弹性体系或凝胶。

6. 权利要求 5 的混杂材料,其中基体是压实材料,并且基体与发泡粒子的重量比是 1 : 1 至 1 : 20。

7. 权利要求 5 的混杂材料,其中基体是密度为 0.03-0.8g/cm<sup>3</sup> 的泡沫材料。

8. 权利要求 1 或 2 的混杂材料,其中通过基于 ASTM D3574F 的方法检测,此混杂材料在 0.4-0.5g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度下具有大于 2.5N/mm 的抗撕裂传播性,在 0.3 至 < 0.4g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度下具有大于 2.2N/mm 的抗撕裂传播性,在 0.2 至 < 0.3g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度下具有大于 2.0N/mm 的抗撕裂传播性,以及在 0.1 至 < 0.2g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度下具有大于 1.0N/mm 的抗撕裂传播性。

9. 权利要求 1-8 中任一项的混杂材料作为鞋底、自行车座椅或室内装饰品的用途。

10. 权利要求 5 的混杂材料作为地面覆盖物的用途。

11. 权利要求 10 的用途,用于运动场、运动跑道、体育馆、儿童游戏场和踏板。

12. 一种生产混杂材料的方法,所述混杂材料含有聚氨酯基体和包含在此基体中的热塑性聚氨酯发泡粒子,此方法包括:

将 a) 多异氰酸酯,与

b) 具有对异氰酸酯有反应性的氢原子的化合物、

c) 含有分散或溶解形式的发泡剂的热塑性聚氨酯的可发泡性粒子 (c'),

和任选地与

d) 扩链剂和 / 或交联剂,

e) 催化剂,

f) 发泡剂,和

g) 其它添加剂混合,并使混合物反应形成混杂材料,其中反应在会导致可发泡性粒子 (c') 发泡的条件下进行,使得发泡粒子具有封闭的表面壳,其中发泡粒子具有 0.5mm 至 5cm 的直径和具有 0.005-0.50g/cm<sup>3</sup> 的密度。

13. 权利要求 12 的生产混杂材料的方法,其中,可发泡性粒子 (c') 具有 A44 至 A84 的肖氏硬度。

14. 权利要求 12 或 13 的生产混杂材料的方法,其中在以 20K/ 分钟的加热速率进行 DSC 检测时,可发泡性粒子 (c') 的熔融范围从低于 130℃ 开始,并且热塑性聚氨酯根据 DIN EN ISO1133 在 190℃ 在 21.6kg 重量下的熔体流速 (MFR) 不超过 250g/10 分钟。

15. 权利要求 12 或 13 的生产混杂材料的方法,其中可发泡性粒子 (c') 具有 0.1-10mm

的平均直径。

16. 权利要求 12 或 13 的生产混杂材料的方法,其中可发泡性粒子(c')具有 1-50 重量%的发泡剂含量,基于可发泡性粒子(c')的总重量计。

17. 权利要求 12 或 13 的生产混杂材料的方法,其中反应在 100-140°C 的反应混合物温度下进行。

18. 一种生产混杂材料的方法,所述混杂材料含有聚氨酯基体和包含在此基体中的热塑性聚氨酯发泡粒子,此方法包括:

将 a) 多异氰酸酯,与

b) 具有对异氰酸酯有反应性的氢原子的化合物、

c) 热塑性聚氨酯的发泡粒子(c''),

和任选地与

d) 扩链剂和 / 或交联剂,

e) 催化剂,

f) 发泡剂,和

g) 其它添加剂混合,并使混合物反应形成混杂材料,其中发泡粒子具有封闭的表面壳,其中发泡粒子具有 0.5mm 至 5cm 的直径和具有 0.005-0.50g/cm<sup>3</sup> 的密度。

19. 权利要求 18 的生产混杂材料的方法,其中发泡粒子(c'')是球形或椭圆形的。

20. 权利要求 18 的生产混杂材料的方法,其中发泡粒子(c'')具有 1mm 至 2cm 的直径。

21. 权利要求 18 或 19 的生产混杂材料的方法,其中发泡粒子具有压实的外壳。

22. 权利要求 18 或 19 的方法,其中不使用发泡剂。

23. 权利要求 22 的方法,其中先从多异氰酸酯 a)、具有对异氰酸酯有反应性的氢原子的化合物 b)、以及任选的扩链剂和 / 或交联剂 d)、催化剂 e) 和其它添加剂 f) 制备 NCO 含量为 1-20 重量%的异氰酸酯预聚物,然后将异氰酸酯预聚物与热塑性聚氨酯的发泡粒子(c'')混合,并通过水的作用使复合材料固化。

24. 权利要求 23 的方法,其中组分(a)、(b)和(d)-(g)与组分(c'')之间的重量比是 1 : 1 至 1 : 20。

## 含有发泡热塑性弹性体和聚氨酯的混杂体系

[0001] 本发明涉及一种混杂材料,其含有聚氨酯的基体和包含在基体中的热塑性聚氨酯发泡粒子,以及涉及一种生产这种混杂材料的方法和这些混杂材料作为地面覆盖材料、自行车座、室内装饰品和鞋底的使用。

[0002] 本发明的其它实施方案如权利要求、说明书和实施例所述。毫无疑问的是,上面提到的和下面将要解释的本发明主题特征可以不仅在每种情况下组合使用,而且在不超过本发明范围的情况下作为其它组合使用。

[0003] 聚氨酯目前应用于许多应用,这是因为它们具有宽的性能分布。聚氨酯可以以压实形式和发泡形式使用,可以具有从对于压实体而言大于  $1.00\text{g}/\text{cm}^3$  到对于发泡体而言至多约  $0.01\text{g}/\text{cm}^3$  的宽密度范围。聚氨酯可以例如以热固性材料、弹性体、热塑性弹性体(TPU)、微孔弹性体、整体泡沫材料、软质泡沫材料、硬质泡沫材料或半硬质泡沫材料的形式存在。关于此方面的详细描述可以参见“Kunststoffhandbuch,第7卷, Polyurethane”, Carl Hanser Verlag,第3版,1993,5-8章和10-12章。

[0004] 聚氨酯与其它材料的组合也使得有可能生产复合材料,这进一步扩展了聚氨酯材料的应用领域。因此,将发泡粒子引入聚氨酯基体中使得有可能获得具有降低的密度和特定性能的混杂材料,和/或降低材料成本。

[0005] DE 2007248 描述了将交联的聚苯乙烯粒子与聚氨酯反应混合物一起发泡。DE 2122482 描述了将热塑性聚合物发泡,例如乙烯基聚合物、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚醚和甲基丙烯酸甲酯,在聚氨酯泡沫材料中含有发泡剂,所述聚氨酯泡沫材料优选是基于聚醚的并且主要是开孔的。这些材料主要用作室内装饰品材料。

[0006] 这些公知材料的缺点是聚氨酯基体与发泡粒子之间的粘合性差,所以应用受到限制。这些复合材料例如不适用于其中复合材料必须以弹性方式反应以再次出现应力的情况。公知的混杂材料的另一个缺点是不属于同一种类型的材料的循环利用仅仅达到有限的程度。此外,使用具有高玻璃化转变温度的材料例如聚苯乙烯作为包含在基体材料中的发泡粒子会导致混杂材料的弹性低于此玻璃化转变温度。

[0007] WO 2006/015440 公开了含有聚氨酯基体和包含在基体中的发泡聚氨酯粒子(例如循环材料)的混杂材料。这些含有聚氨酯和循环的聚氨酯泡沫材料的复合材料的缺点仅仅是循环的发泡粒子与基体材料之间的粘合性差。此外,这种材料的机械性能再改进。

[0008] 所以,本发明的目的是提供一种混杂材料,其显示在基体材料和发泡粒子之间的改进的粘合性。

[0009] 本发明的另一个目的是提供一种混杂材料,其具有非常好的机械性能,例如与具有相同总体密度的类似材料相比,具有改进的弹性和更高的最终拉伸强度。

[0010] 本发明的目的通过一种混杂材料实现,其含有聚氨酯的基体和包含在此基体中的热塑性聚氨酯发泡粒子,其中发泡粒子具有封闭的表面壳。所述基体可以完全或部分地包围发泡粒子。

[0011] 其中发泡材料被基体材料封闭的材料将称为本发明的混杂材料。在这里,基体材料可以是压实的材料或也是泡沫材料。

[0012] 为了本发明目的,术语聚氨酯包括所有已知的弹性多异氰酸酯加聚产物。这些尤其包括大的多异氰酸酯加聚产物,例如粘弹性凝胶或热塑性聚氨酯,以及基于多异氰酸酯加聚产物的弹性泡沫材料,例如软质泡沫材料、半硬质泡沫材料或整体泡沫材料。此外,为了本发明目的,含有聚氨酯和其它聚合物的弹性聚合物共混物以及由这些聚合物共混物组成的泡沫材料也在术语聚氨酯的范围内。基体优选是已固化的压实聚氨酯基料、弹性聚氨酯泡沫材料或粘弹性凝胶。

[0013] 为了本发明目的,聚氨酯基料是含有至少 50 重量%、优选至少 80 重量%、尤其至少 95 重量%的具有异氰酸酯基团的预聚物的混合物,此预聚物在下文中简称为异氰酸酯预聚物。本发明的聚氨酯基料的粘度优选是 500-4000mPa. s,特别优选 1000-3000mPa. s,根据 DIN 53 018 在 25°C 检测。

[0014] 为了本发明目的,聚氨酯泡沫材料是按照 DIN 7726 的泡沫材料。本发明的软质聚氨酯泡沫材料具有根据 DIN 53 421/DIN EN ISO 604 检测的在 10% 形变时的压缩应力或压缩强度为  $\leq 15\text{kPa}$ , 优选 1-14kPa, 特别是 4-14kPa。本发明的半硬质聚氨酯泡沫材料具有根据 DIN 53 421/DIN EN ISO604 检测的在 10% 形变时的压缩应力为  $> 15\text{kPa}$  至  $< 80\text{kPa}$ 。本发明的半硬质聚氨酯泡沫材料和软质聚氨酯泡沫材料优选具有根据 DIN ISO 4590 的开孔比例为大于 85%, 特别优选大于 90%。关于软质聚氨酯泡沫材料和半硬质聚氨酯泡沫材料的其它细节可以参见“Kunststoffhandbuch, 第 7 卷, Polyurethane”, Carl Hanser Verlag, 第 3 版, 1993, 第 5 章。

[0015] 为了本发明目的,弹性聚氨酯泡沫材料是根据 DIN 7726 的聚氨酯泡沫材料,其在根据 DIN 53 577 达到 50% 厚度的简短形变后在 10 分钟后不再有大于 2% 初始厚度的剩余形变。此泡沫材料可以是半硬质聚氨酯泡沫材料或软质聚氨酯泡沫材料。

[0016] 整体聚氨酯泡沫材料是按照 DIN 7726 的聚氨酯泡沫材料,由于成型工艺,其具有密度高于芯的表面区域。在芯和表面区域上的平均的整体泡沫密度优选大于  $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。整体聚氨酯泡沫材料也可以是本发明的半硬质聚氨酯泡沫材料或软质聚氨酯泡沫材料。关于本发明的整体聚氨酯泡沫材料的其它细节可以参见“Kunststoffhandbuch, 第 7 卷, Polyurethane”, CarlHanser Verlag, 第 3 版, 1993, 第 7 章。

[0017] 基体材料的密度优选是  $1.2-0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。基体材料特别优选是密度为  $0.8-0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、尤其  $0.6-0.3\text{g}/\text{cm}^3$  的弹性泡沫材料或整体泡沫材料,或是压实材料,例如固化的聚氨酯基料。

[0018] 发泡粒子含有发泡的热塑性聚氨酯材料。这些发泡粒子优选具有 0.1mm 至 10cm 的直径,优选 0.5mm 至 5cm,特别优选 1mm 至 2cm,并且优选是半球形或椭圆形的。在非球形的情况下,例如椭圆形粒子,直径是按照长轴考虑的。发泡粒子具有优选  $0.005-0.50\text{g}/\text{cm}^3$  的密度,特别优选  $0.01-0.3\text{g}/\text{cm}^3$ , 尤其是  $0.02-0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。发泡粒子优选具有压实的外壳。在这里,压实的外壳表示在发泡粒子的外部区域中的泡孔小于在内部区域中的泡孔。特别优选发泡粒子的外部区域不具有孔。

[0019] 发泡粒子优选基于使用聚四氢呋喃制备的热塑性聚氨酯。所用的聚四氢呋喃的分子量优选是 600-2500g/mol。在另一个优选实施方案中,分子量为 500-2500g/mol、优选 600-900g/mol 的聚酯多元醇用于生产发泡粒子。

[0020] 含有聚氨酯基体和包含在此基体中的热塑性聚氨酯发泡粒子的混杂材料优选如

下制备:将(a)多异氰酸酯与(b)具有对异氰酸酯反应性的氢原子的化合物、(c')含有分散或溶解形式的发泡剂的热塑性聚氨酯的可发泡性粒子和任选的(d)扩链剂和/或交联剂、(e)催化剂、(f)发泡剂和(g)其它添加剂混合,并使混合物反应形成混杂材料,其中反应在会导致可发泡性粒子(c')发泡的条件下进行。

[0021] 在另一个本发明实施方案中,本发明的混杂材料优选如下制备:将(a)多异氰酸酯与(b)具有对异氰酸酯反应性的氢原子的化合物、(c'')热塑性聚氨酯的发泡粒子和任选的(d)扩链剂和/或交联剂、(e)催化剂、(f)发泡剂和(g)其它添加剂混合,并使混合物反应形成混杂材料。

[0022] 用于制备本发明聚氨酯复合材料的有机和/或改性的多异氰酸酯(a)包括从现有技术已知的脂族、脂环族和芳族的双官能或多官能异氰酸酯(组分(a-1)) and 任何它们的混合物。例子是二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯,二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯,单体二苯基甲烷二异氰酸酯和具有多于两个环的二苯基甲烷二异氰酸酯同系物(聚合物MDI)的混合物,四亚甲基二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯(HDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),甲苯2,4-或2,6-二异氰酸酯(TDI),以及这些异氰酸酯的混合物。

[0023] 优选使用4,4'-MDI。优选使用的4,4'-MDI可以含有0-20重量%的2,4'-MDI和少量的最多约10重量%的被脲基甲酸酯或脲基亚胺改性的多异氰酸酯。也可以使用少量的聚亚苯基聚亚甲基多异氰酸酯(聚合物MDI)。这些高官能度多异氰酸酯的总量应当不超过所用异氰酸酯的5重量%。

[0024] 多异氰酸酯组分(a)优选以多异氰酸酯预聚物的形式使用。这些多异氰酸酯预聚物可以通过使上述多异氰酸酯(a-1)例如在30-100°C、优选约80°C的温度与多元醇(a-2)反应形成预聚物而获得。优选一起使用4,4'-MDI和被脲基亚胺改性的MDI和基于聚酯的商品多元醇来生产本发明使用的预聚物,例如从己二酸或聚醚衍生的那些,例如从环氧乙烷和/或环氧丙烷衍生的那些。

[0025] 多元醇(a-2)是本领域技术人员熟知的,例如参见“Kunststoffhandbuch,第7卷, Polyurethane”, Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.1章。

[0026] 基于醚的预聚物优选是通过使多异氰酸酯(a-1)、特别优选4,4'-MDI与双官能至三官能的聚氧丙烯多元醇和/或聚氧乙烯-聚氧丙烯多元醇反应获得的。它们通常通过公知的环氧丙烷或环氧丙烷与环氧乙烷的混合物进行碱催化加成到H-官能的、尤其OH-官能的起始物质上来获得。所用的起始物质是例如水、乙二醇或丙二醇,以及甘油或三羟甲基丙烷。此外,多金属氰化物也可以用作催化剂,称为DMC催化剂。例如,在下面(b)中描述的聚醚可以用作组分(a-2)。

[0027] 当使用环氧丙烷/环氧乙烷的混合物时,环氧乙烷的用量优选是10-50重量%,基于环氧烷的总量计。环氧烷可以以嵌段形式引入,或作为无规混合物引入。特别优选引入环氧乙烷末端嵌段(“EO封端”),从而提高更活泼的伯羟基端基的含量。多元醇(a-2)的数均分子量优选是1750-4500g/mol。

[0028] 如果合适的话,将常规的扩链剂或交联剂加入在异氰酸酯预聚物的制备中提到的多元醇中。这些物质在下面(c)中描述。特别优选使用双丙甘醇或三丙二醇作为扩链剂或交联剂。

[0029] 具有至少两个对异氰酸酯基团有反应性的氢原子的较高分子量化合物b)可以例

如是聚醚多元醇或聚酯多元醇。

[0030] 聚醚多元醇是通过公知方法制备的,例如从一种或多种具有 2-4 个碳原子的亚烷基的环氧烷通过使用碱金属氢氧化物或碱金属醇盐作为催化剂并且添加至少一种以键合形式含 2-8 个活泼氢原子的起始分子进行阴离子聚合而制备,或通过使用路易斯酸例如五氯化锑或氟化硼醚合物作为催化剂进行阳离子聚合而制备。合适的环氧烷是例如四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-或 2,3-环氧丁烷,优选环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷。此外,多金属氟化物(称为 DMC 催化剂)也可以用作催化剂。环氧烷可以单独使用,交替使用或作为混合物使用。优选 1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的混合物,其中环氧乙烷以 10-50% 的量用作环氧乙烷末端嵌段(“EO 封端”),使得所形成的多元醇具有大于 70% 的伯羟基端基。

[0031] 可能的起始分子是水或双官能和三官能的醇,例如乙二醇,1,2-和 1,3-丙二醇,二甘醇,双丙甘醇,1,4-丁二醇,甘油,或三羟甲基丙烷。

[0032] 聚醚多元醇、优选聚氧丙烯-聚氧乙烯多元醇具有 2-3 的官能度,并且分子量为 1000-8000g/mol,优选 2000-6000g/mol。

[0033] 聚酯多元醇可以例如由具有 2-12 个碳原子的有机二羧酸、优选具有 4-6 个碳原子的脂族二羧酸与具有 2-12 个、优选 2-6 个碳原子的多元醇制备。可能的二羧酸是例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸可以单独使用或者作为彼此的混合物使用。代替游离二羧酸,也可以使用相应的二羧酸衍生物,例如具有 1-4 个碳原子的醇的二羧酸酯,或二羧酸酐。优选使用琥珀酸、戊二酸和己二酸的二羧酸混合物,其重量比例例如为 20-35 : 35-50 : 20-32,特别是己二酸。二元醇和多元醇、特别是二醇的例子是乙二醇、二甘醇、1,2-或 1,3-丙二醇、双丙甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、甘油和三羟甲基丙烷。优选使用乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和 1,6-己二醇。还可以使用由内酯(例如  $\epsilon$ -己内酯)或羟基羧酸(例如  $\omega$ -羟基己酸)衍生的聚酯多元醇。

[0034] 为了制备聚酯多元醇,有机多羧酸、例如芳族和优选脂族的多羧酸和/或其衍生物与多元醇可以在不存在催化剂下或优选在酯化催化剂的存在下进行缩聚,这有利地在惰性气体气氛例如氮气、一氧化碳、氦气、氩气等中进行,温度是 150-250°C、优选 180-220°C 的熔融温度,如果合适的话在减压下进行,从而达到所需的酸值,酸值有利地小于 10,特别优选小于 2。在优选实施方案中,酯化反应混合物在上述温度下在大气压下、随后在小于 500 毫巴、优选 50-150 毫巴的压力下缩聚到 80-30、优选 40-30 的酸值。可能的酯化催化剂是例如金属、金属氧化物或金属盐形式的铁、镉、钴、铅、锌、锑、镁、钛和锡催化剂。但是,缩聚反应也可以在液相中在稀释剂和/或夹带剂例如苯、甲苯、二甲苯或氯苯的存在下进行,从而能共沸蒸馏出缩合产生的水。为了制备聚酯多元醇,有机多羧酸和/或其衍生物与多元醇有利地按照 1 : 1-1.8、优选 1 : 1.05-1.2 的摩尔比进行缩聚。

[0035] 所获得的聚酯多元醇优选具有 2-4、特别是 2-3 的官能度,分子量为 480-3000g/mol,优选 1000-3000g/mol。

[0036] 优选使用聚醚多元醇和聚酯多元醇的混合物作为较高分子量化合物 b)。

[0037] 其它合适的多元醇是被聚合物改性的多元醇,优选被聚合物改性的聚酯多元醇或聚醚多元醇,特别优选接枝聚酯多元醇或接枝聚醚多元醇,特别是接枝聚醚多元醇。它们在

每种情况下是这样的聚合物多元醇,其通常具有优选 5-60 重量%、优选 10-55 重量%、特别优选 30-55 重量%、尤其 40-50 重量%的热塑性聚合物含量。这些聚合物聚酯多元醇例如描述在 W005/098763 和 EP-A-250 351 中,通常通过合适烯属单体的自由基聚合反应制备,例如苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和 / 或丙烯酰胺,其中聚酯多元醇用作接枝基底。侧链通常通过将自由基从正在增长的聚合物链转移到聚酯多元醇或聚醚多元醇来形成。除了接枝共聚物之外,聚合物多元醇还主要含有分散在未改变的聚酯多元醇或聚醚多元醇中的烯烃均聚物。

[0038] 在优选的实施方案中,丙烯腈、苯乙烯以及丙烯腈和苯乙烯用做单体,特别优选仅仅苯乙烯用做单体。单体在合适时在其它单体、大单体、调节剂和自由基引发剂的存在下在作为连续相的聚酯多元醇或聚醚多元醇中进行聚合,自由基引发剂通常是偶氮化合物或过氧化物。此方法例如参见 DE111 394、US 3 304 273、US 3 383 351、US 3 523 093、DE 1 152 536 和 DE 1 152 537。

[0039] 在自由基聚合期间,大单体被引入共聚物链中。这导致形成具有聚酯或聚醚嵌段和聚丙烯腈-苯乙烯嵌段的嵌段共聚物,其在连续相和分散相的界面上起到相容剂的作用,并抑制聚合物聚酯多元醇颗粒的聚集。大单体的比例通常是 1-20 重量%,基于用于制备聚合物多元醇的单体的总重量计。

[0040] 如果在较高分子量化合物 b) 中包含聚合物多元醇,则其优选与其它多元醇一起存在,例如聚醚多元醇、聚酯多元醇,或聚醚多元醇和聚酯多元醇的混合物。聚合物多元醇的比例特别优选大于 5 重量%,基于组分 (b) 的总重量计。聚合物多元醇可以例如是基于组分 (b) 总重量计的 7-90 重量%或 11-80 重量%。聚合物多元醇特别优选是聚合物聚酯多元醇或聚合物聚醚多元醇。

[0041] 作为含有分散或溶解形式的发泡剂的热塑性聚氨酯的可发泡性粒子 (c'), 可以使用例如被发泡剂浸渍的热塑性聚氨酯粒子。这些粒子和它们的制备方法例如参见 W094/20568 和 W02007/082838。

[0042] 可发泡性粒子 (c') 特别优选使用热塑性聚氨酯 (也称为 TPU) 制备,此热塑性聚氨酯在以 20K/ 分钟的加热速率进行 DSC 检测时的熔融范围是从低于 130°C 开始的,特别优选低于 120°C,并且根据 DIN EN ISO 1133 在 190°C 在 21.6kg 重量下的熔体流速 (MFR) 不超过 250g/10 分钟,特别优选小于 200g/10 分钟。含有发泡剂的热塑性聚氨酯优选具有 0.1-10mm 的平均直径。

[0043] 这种热塑性聚氨酯优选基于多元醇,特别优选聚醚二醇。特别优选聚四氢呋喃。TPU 特别优选基于分子量为 600-2500g/mol 的聚四氢呋喃。多元醇可以单独使用或作为彼此的混合物使用。

[0044] 作为另一种选择,可以使用基于聚酯醇、优选聚酯二醇的 TPU 达到良好的结果,优选基于己二酸和 1,4-丁二醇的聚酯二醇,分子量为 500-2500g/mol,特别优选 600-900g/mol。

[0045] 本发明使用的热塑性聚氨酯是例如通过异氰酸酯 (c1) 与对异氰酸酯有反应性且分子量为 500-10000 的化合物 (c2) 和任选的分子量为 50-499 的扩链剂 (c3) 任选地在催化剂 (c4) 和 / 或常规助剂和 / 或添加剂 (c5) 的存在下反应制备的。

[0046] 作为有机异氰酸酯 (c1), 可以使用公知的脂族、脂环族、芳脂族和 / 或芳族的异氰



酸酯,优选二异氰酸酯,例如三-、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-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI),1,4-和/或1,3-二(异氰酸甲酯基)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),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,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。

[0047] 作为对异氰酸酯有反应性的化合物(c2),可以使用公知的对异氰酸酯有反应性的化合物,例如聚酯多元醇、聚醚多元醇和/或聚碳酸酯二醇,这些通常归类在术语“多元醇”中,且数均分子量为500-8000g/mol,优选600-6000g/mol,特别是800-4000g/mol,和优选具有1.8-2.3、优选1.9-2.2、特别是2的平均官能度,以及它们的混合物。

[0048] 在一个特别优选的实施方案中,对异氰酸酯有反应性的化合物(c2)是数均分子量为600-2500g/mol的聚四氢呋喃。

[0049] 在另一个特别优选的实施方案中,对异氰酸酯有反应性的化合物(c2)是聚酯醇,优选聚酯二醇,优选基于己二酸和1,4-丁二烷的那些,且数均分子量为500-2500g/mol,特别优选600-900g/mol。

[0050] 作为扩链剂(c3),可以使用公知的分子量为50-499的脂族、芳脂族、芳族和/或脂环族的化合物,优选双官能化合物,例如具有2-10个碳原子的亚烷基的二胺和/或链烷二醇,尤其是1,4-丁二醇、1,6-己二醇,和/或具有3-8个碳原子的二亚烷基二醇、三亚烷基二醇、四亚烷基二醇、五亚烷基二醇、六亚烷基二醇、七亚烷基二醇、八亚烷基二醇、九亚烷基二醇和/或十亚烷基二醇,优选相应的低聚丙二醇和/或聚丙二醇,也可以使用扩链剂的混合物。

[0051] 作为特别能促进二异氰酸酯(c1)的NCO基团与结构组分(c2)和(c3)的羟基之间的反应的合适催化剂(c4),可以使用现有技术公知的叔胺,例如三乙胺、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、二氮杂双环[2.2.2]辛烷等,以及特别是有机金属化合物,例如钛酸酯,铁化合物例如乙酰丙酮酸铁(III),锡化合物例如二乙酸锡、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。催化剂的用量通常是0.0001-0.1重量份/100重量份多羟基化合物(c2)。

[0052] 除了催化剂(c4)之外,也可以向结构组分(c1)至(c3)加入常规助剂和/或添加剂(c5)。可以提到的例子是发泡剂、表面活性物质、填料、阻燃剂、成核剂、氧化稳定剂、润滑剂和脱模剂,染料和颜料;任选地,除根据本发明的稳定剂混合物之外的其它稳定剂,例如对水解、光、热或脱色有抵抗性的稳定剂;无机和/或有机的填料,增强材料,以及增塑剂。

[0053] 与上述组分(c1)和(c2)以及任选的(c3)、(c4)和(c5)一起,也可以使用链调节剂,链调节剂通常具有31-499的分子量。这些链调节剂是具有仅仅一个对异氰酸酯有反应性的官能团的化合物,例如单官能醇、单官能胺和/或单官能多元醇。这些链调节剂能以目标方式设定流动性能,特别在TPU的情况下。链调节剂的用量通常是0-5重量份,优选0.1-1

重量份,基于 100 重量份的组分 (c2) 计,并且链调节剂的定义在组分 (c3) 中描述。

[0054] 此反应可以在常规指数下进行,优选 60-120 的指数,特别优选 80-110 的指数。指数定义为在反应中所用的组分 (c1) 的异氰酸酯基团总量与组分 (c2) 和 (c3) 中的对异氰酸酯有反应性的基团(即活泼氢原子)之比。当指数为 100 时,按组分 (c1) 的每个异氰酸酯基团计,有组分 (c2) 和 (c3) 的一个活泼氢原子,即,一个对异氰酸酯有反应性的基团。当指数低于 100 时,存在比羟基更多的异氰酸酯基团。

[0055] TPU 的生产可以通过公知的方法进行,连续工艺是例如使用反应挤出机或通过一步法或预聚物法进行的带式工艺,或间歇地通过公知的预聚物法进行。在这些方法中,要反应的组分 (c1) 和 (c2) 以及任选的组分 (c3)、(c4) 和 / 或 (c5) 可以接连混合或彼此同时混合,导致反应立即开始。

[0056] 在挤出机工艺中,将结构组分 (c1) 和 (c2) 以及任选的组分 (c3)、(c4) 和 / 或 (c5) 单独或作为混合物加入挤出机中,并在例如 100-280°C、优选 140-250°C 的温度反应,所得的 TPU 进行挤出、冷却和造粒。可以有利地将所得的 TPU 在 80-120°C、优选 100-110°C 的温度挤出 1-24 小时,然后进一步加工。

[0057] 为了生产热塑性聚氨酯的可发泡性粒子 (c'), 本发明的 TPU 优选在悬浮工艺或挤出工艺中负载发泡剂。

[0058] 在悬浮工艺中,热塑性聚氨酯用做粒料,并与水、悬浮助剂和发泡剂一起在封闭的反应器中被加热到高于软化温度。在此过程中,聚合物粒子被发泡剂浸渍。浸渍温度优选高于 100°C,特别优选是 100-150°C,尤其是 110-145°C。在浸渍条件下,发泡剂扩散到聚合物粒料中。浸渍时间通常是 0.5-10 小时。热悬浮液随后被冷却,导致在包含发泡剂的情况下固化粒子,并将反应器解压。这得到可发泡性 TPU 粒子,它们能最后按照常规方式从悬浮液分离出去。附着的水一般通过干燥除去,例如在流动干燥器中。如果必要的话,附着的悬浮助剂可以在用合适的试剂处理这些粒子之前和 / 或之后除去。例如,这些粒子可以用酸例如硝酸、盐酸或硫酸处理,从而除去可溶于原子的助剂,例如金属碳酸盐或磷酸三钙。

[0059] 合适的 TPU 粒料是例如优选平均直径为 0.2-10mm、尤其 0.5-5mm 的微粒。这些通常圆柱形或圆形的微粒是通过将 TPU 和任选的其它添加剂从挤出机挤出、如果合适的话冷却和造粒而制备的。在圆柱形微粒的情况下,长度优选是 0.2-10mm,尤其是 0.5-5mm。

[0060] 作为用于悬浮工艺的发泡剂,优选使用有机液体或无机气体或它们的混合物。卤代烃可以用做有机液体,但是优选饱和的脂族烃,尤其是具有 3-8 个碳原子的那些,例如丁烷和戊烷。合适的无机气体是氮气、空气、氨或二氧化碳。也可以使用上述发泡剂的混合物。发泡剂的用量优选是 0.1-40 重量份,尤其是 0.5-35 重量份,特别优选 1-30 重量份,基于 100 重量份的 TPU 计。

[0061] 合适的悬浮助剂是水不溶性无机稳定剂,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。它们的用量通常是 0.05-10 重量%,基于热塑性聚氨酯计。

[0062] 在挤出工艺中,将热塑性聚氨酯在挤出机中熔融,并与加入挤出机的发泡剂混合。将含有发泡剂的混合物输送并在不会导致膨胀的压力和温度下造粒。工业有利的方法是在温度低于 100°C 且处于至少 2 巴绝对压力下的水浴中进行水下造粒。温度必须不能过低,否则熔体会在模板处固化;温度也不能过高,否则熔体会膨胀。发泡剂的沸点越高和发泡剂的

用量越低,水的温度就可以越高且水的压力可以越低。在特别优选的发泡剂戊烷或丁烷的情况下,最佳的水浴温度是 30-60℃,最佳的水压力是 8-12 巴绝对压力。也可以使用其它合适的冷却介质代替水。也可以使用水环造粒。在这里,包封切割间隔,使得造粒装置能在超大气压下操作。这得到热塑性聚氨酯的可发泡性粒子,它们随后从水分离出来,并在合适时干燥。

[0063] 可能的挤出机是所有常规的螺杆机器,尤其是单螺杆挤出机和双螺杆挤出机(例如型号 ZSK,来自 Werner & Pfleiderer),Ko-Knetters, Kombiplast 机器, MPC 捏合混合器, FCM 混合器, KEX 捏合螺杆挤出机和剪切辊式挤出机,例如参见 Saechtling(编辑), Kunststoffs-Taschenbuch, 第 27 版, Hanser-Verlag Munich 1998, 3. 2. 1 章和 3. 2. 4 章。挤出机通常在 TPU 以熔体形式存在的温度下操作,例如 150-250℃,尤其是 180-210℃。按照公知的方式选择挤出机螺杆的旋转速度、长度、直径和设计、加入挤出机的物料量,使得添加剂均匀地分布在挤出的 TPU 中。

[0064] 在挤出机工艺中,在 1013 毫巴气氛压力下沸点为 -25℃至 150℃、尤其 -10℃至 125℃的挥发性有机化合物用作发泡剂。合适的发泡剂是优选不含卤素的烃,尤其是 C<sub>4-10</sub> 链烷,例如丁烷、戊烷、己烷、庚烷和辛烷的异构体,特别优选 s- 戊烷。其它合适的发泡剂是体积较大的化合物,例如醇、酮、酯、醚和有机碳酸盐。也可以使用上述发泡剂的混合物。这些发泡剂的用量优选是 0. 1-40 重量份,特别优选 0. 5-35 重量份,尤其是 1-30 重量份,基于 100 重量份的热塑性聚氨酯计。

[0065] 如果在制备本发明混杂材料的方法中使用已经预先发泡的热塑性聚氨酯粒子(c'')代替热塑性聚氨酯的可发泡性粒子(c'),则这些发泡粒子优选是通过将可发泡性粒子(c')发泡而获得的,例如当已浸渍的粒料在悬浮工艺中在比热塑性聚氨酯的软化温度更高的温度下解压时,或当在挤出工艺中来自挤出机的出料不冷却时。

[0066] 本发明的混杂材料可以在同时使用或不使用扩链剂和/或交联剂(d)的情况下制备。但是,扩链剂、交联剂或任选其混合物的添加证明对于改进机械性能而言是有利的,例如硬度。扩链剂和/或交联剂是分子量优选小于 400g/mol、特别优选为 60-400g/mol 的物质,其中扩链剂具有 2 个对异氰酸酯有反应性的氢原子,交联剂具有 3 个对异氰酸酯有反应性的氢原子。它们可以单独使用或以混合物的形式使用。优选使用分子量小于 400g/mol、优选 60-300g/mol、特别是 60-150g/mol 的二醇和/或三醇。可能的扩链剂/交联剂是例如具有 2-14 个、优选 2-10 个碳原子的脂族、脂环族和/或芳脂族二醇,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,10-癸二醇,邻-、间-、对-二羟基环己烷,二甘醇、双丙甘醇,优选 1,4-丁二醇、1,6-己二醇和二(2-羟基乙基)氢醌;三醇,例如 1,2,4-、1,3,5-三羟基环己烷,甘油,三羟甲基丙烷,以及低分子量的含羟基的基于环氧乙烷和/或 1,2-环氧丙烷的聚氧化烯,以及上述作起始分子的二醇和/或三醇。

[0067] 如果使用扩链剂、交联剂或它们的混合物,则其用量有利地是 1-60 重量%,优选 1. 5-50 重量%,特别是 2-40 重量%,基于组分(b)和(d)的重量计。

[0068] 如果催化剂(e)用于制备本发明的混杂材料,则优选使用能强烈加速含有羟基的化合物组分(b)和任选(c)与有机的、任选改性的多异氰酸酯(a)发生反应的那些化合物。可以提到的是例如脒,例如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶;叔胺,例如三乙胺、三丁胺、二甲苯基胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,

N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、二(二甲基氨基乙基)醚、二(二甲基氨基丙基)脲、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷和优选1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷;和链烷醇胺化合物,例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺。也可以使用有机金属化合物,优选有机锡化合物,例如有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II),以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡,羧酸铋,例如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋或它们的混合物。有机金属化合物可以单独使用,或者优选与强碱性胺组合使用。如果组分(b)是酯,则优选仅仅使用胺催化剂。

[0069] 优选使用0.001-5重量%、特别是0.05-2重量%的催化剂或催化剂混合物,基于组分(b)的重量计。

[0070] 此外,发泡剂(f)在聚氨酯泡沫材料的制备中作为基体材料存在。如果合适的话,这些发泡剂包含水(称为组分(f-1))。除了水(f-1)之外,可以额外使用常规的化学和/或物理作用化合物作为发泡剂(f)(这些其它化学发泡剂称为组分(f-2),其它物理发泡剂称为组分(f-3))。为了本发明目的,化学发泡剂是能与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物,例如甲酸。物理发泡剂是能在用于生产聚氨酯的原料中溶解或乳化并且在聚氨酯形成条件下能蒸发的化合物。这些例如是烃,卤代烃,以及其它化合物例如全氟化链烷,例如全氟己烷,氯氟烃和醚、酯、酮和/或缩醛,例如具有4-8个碳原子的(环)脂族烃,或氟化烃例如 **Solkane®** 365mfc。在优选的实施方案中,这些发泡剂的含水混合物用作发泡剂,水特别优选用作唯一的发泡剂。如果不使用水作为发泡剂,则优选完全使用物理发泡剂。

[0071] 在优选的实施方案中,水(f-1)的含量是0.1-2重量%,优选0.2-1.5重量%,特别优选0.3-1.2重量%,尤其是0.4-1重量%,基于组分(a)至(g)的总重量计。

[0072] 在进一步优选的实施方案中,在组分(a)、(b)和任选(d)之间的反应中,含物理发泡剂的中空微球用作额外的发泡剂。中空微球也可以作为与水(f-1)、上述化学发泡剂(f-2)和/或物理发泡剂(f-3)的混合物使用。

[0073] 中空微球通常包含热塑性聚合物的壳和被基于链烷的低沸点液体物质填充的芯。这些中空微球的生产方法例如描述在US 3615972中。这些中空微球通常具有5-50微米的直径。合适中空微球的例子可以以商品名 **Exapncell®**从Akzo Nobel获得。

[0074] 这些中空微球的用量一般是0.5-5重量%,基于组分(b)、(d)和(f)的总重量计。

[0075] 如果合适的话,助剂和/或添加剂(g)也可以加入用于制备本发明混杂材料的反应混合物中。可以提到的例子是表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、脱模剂、填料、染料、颜料、水解抑制剂、气味吸收物质、抑霉物质和抑菌物质。

[0076] 可能的表面活性物质是例如用于帮助原料均化的化合物,也可以适用于调节泡孔结构。可以提到的例子是乳化剂,例如蓖麻油硫酸钠盐或脂肪酸钠盐,以及脂肪酸与胺形成的盐,例如油酸二乙胺、硬脂酸二乙醇胺、蓖麻酸二乙醇胺;磺酸的盐,例如十二烷基苯二磺酸或二萘基甲烷二磺酸和蓖麻油酸的碱金属盐或铵盐;泡沫稳定剂,例如硅氧烷-氧亚烷基共聚物和其它有机聚硅氧烷、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇、石蜡油、蓖麻油或蓖麻油酸酯、土耳其红油和花生油;以及泡孔调节剂,例如石蜡、脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。具有聚氧亚烷基和氟代烷基团作为侧基的低聚聚丙烯酸酯也适用于改进乳化作用、泡孔结构和

/ 或稳定泡沫体。表面活性物质的用量通常是 0.01-5 重量份, 基于 100 重量份的组分 (b) 计。

[0077] 合适的脱模剂是例如: 脂肪酸酯与多异氰酸酯的反应产物, 含氨基的聚硅氧烷和脂肪酸的盐, 具有至少 8 个碳原子的饱和或不饱和(环)脂族羧酸与叔胺形成的盐; 特别是内脱模剂, 例如羧酸酯和 / 或羧酸酰胺, 其通过褐煤酸与至少一种具有至少 10 个碳原子的脂族羧酸通过至少双官能链烷醇胺、多元醇和 / 或分子量 60-400 的多胺进行酯化或酰胺化反应制备 (EP-A-153 639), 有机胺、硬脂酸的金属盐和有机单羧酸和 / 或二羧酸或其酸酐的混合物 (DE-A 3 607 447), 或亚氨基化合物、羧酸金属盐和任选羧酸的混合物 (US 4 764 537)。

[0078] 为了本发明目的, 填料、特别是增强填料是常规公知的有机和无机填料、增强材料、增重剂、用于改进油漆中摩擦行为的试剂、涂饰剂等。可以提到的具体例子是: 无机填料, 例如含硅矿物, 例如片状硅酸盐, 例如叶蛇纹石、蛇纹石、角闪石、闪石、硅镁石、滑石; 金属氧化物, 例如高岭土、氧化铝、氧化钛、氧化锌和氧化铁; 金属盐, 例如白垩、重晶石; 以及无机颜料, 例如硫化镉、硫化锌和玻璃等。优选使用高岭土(粘土)、硅酸铝, 以及硫酸钡和硅酸铝的共沉淀物, 以及天然和合成的纤维材料, 例如硅灰石, 金属纤维, 和特别是各种长度的任选被上浆剂涂覆的玻璃纤维。可能的有机填料是例如碳黑、蜜胺、松香、环戊二烯基树脂和接枝聚合物, 以及基于芳族和 / 或脂族二羧酸酯的纤维素纤维、聚酰胺、聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维、聚酯纤维, 特别是碳纤维。

[0079] 无机和有机填料可以单独使用, 或作为混合物使用, 在反应混合物中的有利用量是 0.5-50% 总量, 优选 1-40 重量%, 基于组分 (a) 到 (c) 的总重量计, 虽然天然和合成纤维的垫、非织造物和织造织物的含量可以达到最高 80 重量%。

[0080] 当要制备压实材料、热塑性聚氨酯、粘弹性凝胶、软质泡沫材料、半硬质泡沫材料或整体泡沫材料作为本发明的聚氨酯时, 用于生产本发明混杂材料的具体原料 (a) 至 (g) 的品质和用量仅仅稍微不同。因此, 例如没有发泡剂用于制备大型聚氨酯。此外, 本发明的聚氨酯的弹性和硬度可以例如通过具有至少两个活泼氢原子的较高分子量化合物的官能度和链长度来变化。粘弹性聚氨酯凝胶可以还含有分散介质, 例如水或有机溶剂, 这导致聚氨酯溶胀形成聚氨酯凝胶。这些改进是本领域技术人员公知的。

[0081] 用于生产压实聚氨酯的原料和方法例如参见 EP 0989146 或 EP1460094, 特别是在 DE 2 156 225、DE 2 215 893、DE 2021 682、DE 2 821 001 和 PCT/EP2007/062187 中描述的生产用于制备片状聚氨酯材料的聚氨酯基料, 在 PCT/EP2005/010124 和 EP 1529792 中描述了用于生产软质泡沫材料和半硬质泡沫材料的原料和方法, 在 EP 511570 和 DE10024097 中描述了用于生产聚氨酯凝胶的原料和方法, 以及在 EP 364854, US 5506275 或 EP 897402 中描述了用于生产整体泡沫材料的原料和方法。可发泡性粒子 (c') 或已发泡的粒子 (c'') 则在每种情况下加入到这些文献所述的原料中, 在每种情况下优选不改变其它原料之间的比率。

[0082] 在本发明的混杂材料中, 热塑性聚氨酯的发泡粒子的体积比例是优选 20 体积% 或更大, 特别优选 50 体积% 或更大, 更优选 80 体积% 或更大, 尤其是 90 体积% 或更大, 在每种情况下基于本发明混杂体系的体积计。

[0083] 在优选的实施方案中, 本发明的混杂材料是整体泡沫材料。为此, 多异氰酸酯 (a)

与具有对异氰酸酯有反应性的氢原子的化合物 (b)、发泡剂 (f)、含有溶解或分散形式的发泡剂的热塑性聚氨酯的可发泡性粒子 (c') 或者热塑性聚氨酯的发泡粒子 (c'')、以及任选的扩链剂和 / 或交联剂 (d)、催化剂 (e) 和其它添加剂 (g) 反应,使得多异氰酸酯 (a) 的 NCO 基团与组分 (b) 和任选组分 (d) 和 (f) 的活泼氢原子总数之间的当量比是 1 : 0.8 至 1 : 1.25, 优选 1 : 0.9 至 1 : 1.15。

[0084] 整体泡沫材料优选通过一步法制备,其中在高压技术或低压技术的帮助下在闭合的、优选加热的模具中进行。所述模具通常含有金属,例如铝或不锈钢。这些方法例如参见 Piechota 和 **Röhr**, " Integralschaumstoff ", Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1975, 或 Kunststoff-Handbuch, 第 7 卷, Polyurethane, 第 3 版, 1993, 第 7 章。

[0085] 为此,起始组分在 15-90°C、优选 20-35°C 的温度下混合,并且被引入封闭的模具中,如果合适的话在超大气压下引入。可以通过搅拌器或搅拌螺杆或在高压下通过逆流喷射法实施机械混合。模具温度有利地是 20-90°C, 优选 30-60°C。

[0086] 计算引入模具中的反应混合物的量,使得所获得的整体泡沫模塑材料具有 0.08-0.70g/cm<sup>3</sup>、尤其 0.12-0.60g/cm<sup>3</sup> 的密度。用于生产具有压实的表面区域和多孔芯的模塑品的压实度是 1.1-8.5, 优选 2.1-7.0。

[0087] 本发明方法能制备具有聚氨酯基体和包含在此基体中的热塑性聚氨酯发泡粒子的混杂材料,其中发泡粒子均匀地分布。特别当在制备本发明混杂材料的方法中使用可发泡性粒子 (c') 时,在将原料引入模具后不需要特定的助剂或装置以确保均匀的分布。此外,可发泡性粒子也能容易地用于本发明方法中,这是因为它们的尺寸小,能够自由流动,并且对工艺程序没有特殊要求。

[0088] 如果热塑性聚氨酯的预先发泡的粒子 (c'') 用于制备整体聚氨酯泡沫材料或压实模塑品,则由于在尚未反应的基体材料与热塑性聚氨酯的发泡粒子 (c'') 之间的高密度差异,所用的工序是用发泡粒子填充闭合的模具,随后注入含有其它组分 (a)、(b) 和任选 (d)、(e)、(f) 和 (g) 的反应混合物。如果合适的话可以使用用于均匀分布发泡粒子 (c'') 的技术,例如模具的缓慢旋转,特别是在用发泡粒子 (c'') 填充的程度低时。

[0089] 本发明的混杂材料、尤其具有多孔聚氨酯基体的混杂材料显示出基体材料与热塑性聚氨酯发泡粒子之间的非常好的粘合性。本发明的混杂材料不会在基体材料与热塑性聚氨酯发泡粒子之间的界面上破裂。所以,与常规的具有相同密度的聚氨酯材料相比,可以生产具有改进的机械性能的混杂材料,例如抗撕裂传播性和弹性。因此,通过基于 ASTM D3574F 的方法检测,本发明的具有多孔基体的混杂材料在 0.4-0.5g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度下具有优选大于 2.5N/mm 的抗撕裂传播性,在 0.3 至 < 0.4g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度下具有优选大于 2.2N/mm 的抗撕裂传播性,在 0.2 至 < 0.3g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度下具有优选大于 2.0N/mm 的抗撕裂传播性,以及在 0.1 至 < 0.2g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度下具有优选大于 1.0N/mm 的抗撕裂传播性。具有多孔聚氨酯基体的混杂材料优选具有 0.05-0.60g/cm<sup>3</sup> 的混杂材料平均密度,特别优选 0.01-0.50g/cm<sup>3</sup>, 尤其是 0.02-0.30g/cm<sup>3</sup>。

[0090] 整体泡沫材料形式的本发明混杂材料的弹性根据 DIN 53512 优选大于 40%, 特别优选大于 50%。

[0091] 此外,本发明的基于整体泡沫材料的混杂材料显示在低密度下的高回弹性。所以,基于本发明混杂材料的整体泡沫材料尤其适合作为用于鞋底的材料。以此方式获得了具

有良好耐久性的轻质舒适的鞋。这些材料特别适合作为运动鞋的直通底。

[0092] 用于生产基于本发明混杂材料的整体泡沫材料的方法另一个优点是具有低平均密度的混杂材料、尤其整体泡沫材料可以在没有生产具有相同密度的常规泡沫材料中存在的缺点的情况下生产,所述缺点是例如出现脱离皮层的塌陷位置或区域。所以,废品率低,节省了成本。

[0093] 具有多孔基体的本发明混杂材料的其它应用是室内装饰品例如家具和垫子。

[0094] 具有粘弹性凝胶基体的混杂材料尤其显示提高的粘弹性和改进的弹性性能。这些材料也适合作为室内装饰品材料,例如用于座位,尤其是座椅,例如自行车座椅或摩托车座椅。

[0095] 在另一个优选实施方案中,本发明的混杂材料是片状材料,其可以用作地面覆盖物。它们是通过将发泡粒子(c'')和聚氨酯基料按 1-20 重量份、优选 3-10 重量份的发泡粒子(c'')/1 重量份聚氨酯基料的用量按已知的方式混合,任选地添加下述助剂和添加剂,例如在机械混合器中混合制备的。如果合适的话,一部分发泡粒子(c'')可以用其它颗粒聚合物代替,例如橡胶。

[0096] 用于生产本发明片状材料的多异氰酸酯预聚物可以通过使上述多异氰酸酯(a)例如在 30-100℃、优选约 80℃ 的温度与对异氰酸酯有反应性的化合物(b)以及任选的扩链剂和/或交联剂(d)反应得到预聚物而获得。多异氰酸酯(a)和对异氰酸酯有反应性的化合物(b)以及任选的扩链剂和/或交联剂(d)优选彼此按照异氰酸酯基团与对异氰酸酯有反应性的基团之间的比例为 1.5 : 1 至 15 : 1、优选 1.8 : 1 至 8 : 1 来混合。为了生产预聚物,多异氰酸酯和具有对异氰酸酯有反应性的基团的化合物和扩链剂和/或交联剂特别优选按照比率彼此混合,使得所生产的预聚物的 NCO 含量是 1.0-20 重量%,尤其是 2-15 重量%,基于所生产的异氰酸酯预聚物的总重量计。挥发性异氰酸酯随后优选分离出来,优选通过薄膜蒸馏进行。在这里,多异氰酸酯预聚物的粘度优选在 25℃ 是 1000-3000mPa. s。本发明的基于甲 苯二异氰酸酯的多异氰酸酯预聚物具有 1000-1500mPa. s 的粘度,而本发明的基于二苯基甲烷二异氰酸酯的多异氰酸酯预聚物具有 2000-3000mPa. s 的粘度,在每种情况下在 25℃ 检测。

[0097] 此外,具有异氰酸酯基团的预聚物的制备可以分步进行。为此,在第一步中,对异氰酸酯有反应性的化合物(b)和任选的扩链剂和/或交联剂(d)与 2,4- 甲苯二异氰酸酯和/或 2,6- 甲苯二异氰酸酯反应到 NCO 含量为 2-5 重量%,基于所得到的预聚物计。在第二步中,以此方式制得的预聚物与二苯基甲烷二异氰酸酯系列的异氰酸酯或其衍生物混合直到所生产的预聚物的 NCO 含量达到与上述值相应的值,所述衍生物是例如二苯基甲烷 2,4'- 二异氰酸酯和二苯基甲烷 4,4'- 二异氰酸酯,以及具有多于两个环的二苯基甲烷二异氰酸酯类似物(聚合物 MDI)和/或在室温下为液体的改性的二苯基甲烷二异氰酸酯,尤其是被碳二酰亚胺、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯、脲和/或缩二脲基团改性的二苯基甲烷二异氰酸酯。以此方式,摩尔质量小于 249g/mol 的单体异氰酸酯的含量保持低水平。这些通过分步方式制备的多异氰酸酯预聚物在 25℃ 具有 2000-3000mPa. s 的粘度。

[0098] 为了生产基料,可以向预聚物加入其它添加剂,例如表面活性物质、增塑剂,无机填料,例如沙子、高岭土、白垩、硫酸钡、二氧化硅;氧化抑制剂,染料和颜料;稳定剂,例如抵抗水解、光、热或脱色的稳定剂;无机和/或有机填料,乳化剂,阻燃剂,老化抑制剂,粘合

剂和增强材料。

[0099] 聚氨酯基料和发泡粒子(c”)的混合物的固化可以通过添加其它对异氰酸酯有反应性的化合物(b)和/或扩链剂或交联剂(d)来进行,这称为双组分工艺。作为一个选择,固化可以完全通过水的作用进行,这称为单组分工艺。固化优选完全通过水的作用进行,特别优选通过大气水分进行。加速的固化可以通过喷水或通过水蒸气处理来实现。如果本发明的片状材料是通过单组分工艺生产的,则优选不使用扩链剂或交联剂(d)来制备具有异氰酸酯基团的预聚物。固化工艺可以通过引入在聚氨酯化学中常规的催化剂(e)来加速。

[0100] 按照本发明生产的弹性片状结构体的物理性能,例如弹性、硬度、堆积密度和水渗透性,可以通过改变发泡粒子(c”)的尺寸、形状和性质、添加其它颗粒聚合物例如颗粒橡胶、通过基料含量、基料的平均NCO官能度、在基料中的异氰酸酯基团含量、压实度和固化条件而在宽范围内变化。

[0101] 本发明片状材料的成型通常通过用对于生产地面覆盖物和路面材料的而言公知的机械和工具倾倒、分布和稠化在每种情况下要按照所需层厚度涂在基材上的聚氨酯基料和颗粒聚合物的混合物来进行,基材例如是水泥、刮板或沥青,所述层厚度在所用领域的情况下通常是2-30mm。但是,成型也可以在任选加热的模具或压机中进行,其中片状结构体在固化后以板材的形式获得,然后可以按照公知的方式放置以生产所述的覆盖材料。在成型和固化中优选在加热的模具或压机中加入水、尤其优选水蒸气以加速固化。

[0102] 与现有技术的片状材料相比,本发明的片状材料具有提高的耐久性和强度,这尤其反映在提高的拉伸强度和断裂伸长率方面。另外,本发明的片状材料具有低密度,这是因为可以使用较少的材料。此外,发泡粒子(c”)的压实外壳导致需要较少量的基料。最后,与公知的片状材料相比,通过用发泡粒子(c”)代替现有技术片状材料中的橡胶,来自本发明片状材料的对健康有害的气体释放得到降低。所以,本发明的片状材料特别适合作为游乐场、运动跑道、运动场和体育馆的表面材料。

[0103] 下面通过实施例说明本发明。

[0104] 生产可发泡性粒子

[0105] 从1mol的数均分子量为800g/mol并基于己二酸和1,4-丁二醇的聚酯多元醇开始,通过与0.44mol的1,4-丁二醇和1.44mol的4,4’-MDI反应来生产平均粒子重量为约2mg的热塑性聚氨酯粒料(TPU A)。另外,从1mol的数均分子量为1333g/mol的聚四氢呋喃开始,通过与0.97mol的1,4-丁二醇和1.97mol的4,4’-MDI反应来生产平均粒子重量也为约2mg的热塑性聚氨酯粒料(TPU B)。

[0106] 在高压釜中,100重量份的热塑性聚氨酯A(TPU A)或B(TPU B)各自与250份水、6.7份磷酸三钙和20份正丁烷在搅拌下混合,并加热到表1所示的温度。压力容器的内容物然后排出,并通过底部阀解压,其中通过注射另外的氮气或使用的发泡剂使容器中的压力保持恒定。通过用硝酸和水洗涤并在50°C干燥,从泡沫粒子脱除附着的助剂残余物。

[0107] 浸渍条件和所获得的发泡粒子的堆积密度列在表1中。

[0108] 表1

[0109]

TPU	正丁烷 [重量份]	温度 [°C]	堆积密度 [g/l]
TPU A	20	112	300
TPU A	20	114	170



TPU B	20	119	240
TPU B	20	120	190
TPU B	20	122	140
TPU B	20	125	120

[0110] 生产作为整体泡沫材料的混杂材料（实施例 1）

[0111] 使用已被加热到 50℃ 的尺寸为 20x20x4cm 的铝模具。先用 160g 的预先发泡的 TPU 珠填充模具到边缘，随后加入表 2 所示的 400g 反应混合物。实施例 1 的基体配料代表用于生产中等密度整体泡沫材料的常用聚氨酯混合物。C1 配料表示用于低密度体系的配料，其中加入聚合物多元醇以获得机械性能。关闭模具，并在 5 分钟后取出模具。

[0112] 泡沫材料的组成和机械性能列在表 2 中：

[0113] 表 2：混杂泡沫材料（1）和常规低密度泡沫材料（C1）的组成和机械性能

[0114]

	实施例 1	C1
多元醇 1	25.0	25.0
多元醇 2	57.0	32.9
多元醇 3	-	29.7
扩链剂	13.0	8.8
水	0.6	1.1
胺催化剂	3.0	1.6
锡催化剂	0.05	0.2
泡孔调节剂	0.4	-
ExTPU	+	-
B：异氰酸酯组分		
Iso 1	133.1	-
Iso 2	-	112.6
指数	98	100
机械性能		
密度 [g/l]	300	300
基体的密度 [g/l]	550	300
硬度 [Asker C]	56-58	56-58
撕裂 [N/mm]	3.8	2.4
回弹率 [%]	51	46

[0115] 异氰酸酯组分：所用的异氰酸酯组分是基于 MDI 和聚醚多元醇混合物的异氰酸酯预聚物，并具有 13.9% (Iso 1) 或 18% (Iso 2) 的 NCO 含量。

[0116] 多元醇 1 是基于环氧丙烷 / 环氧乙烷的聚醚多元醇，并具有 29mg KOH/g 的羟值和基于起始物质计为 2 的官能度。多元醇 2 是基于环氧丙烷 / 环氧乙烷的聚醚多元醇，并具有 27mg KOH/g 的羟值和基于起始物质计为 3 的官能度。多元醇 3 是聚合物聚醚多元醇，并具有 45% 的固含量和 20mg KOH/g 的羟值。扩链剂是 1,4- 丁二醇和乙二醇的混合物。作为胺催化剂，使用叔胺在二醇中的混合物。泡孔调节剂是表面活性硅氧烷聚合物。

[0117] 抗撕裂传播性（撕裂）的检测按照 ASTM D3574F 进行。回弹率的检测按照 DIN 53512 进行。

[0118] 表 2 显示了与 C1 泡沫材料相比，在相同的密度和相同的硬度下，实施例 1 的混杂材料显示出显著改进的抗撕裂传播性和改进的回弹率，所以十分适合用做鞋底。

[0119] 生产作为片状材料的混杂材料

[0120] 从 36 重量份的异氰酸酯 1（即，NCO 含量为 32.2% 的二苯基甲烷二异氰酸酯）、2

重量份的异氰酸酯 2(即, NCO 含量为 29.5% 的改性二苯基甲烷二异氰酸酯) 和 62 重量份的基于环氧丙烷并具有 56mgKOH/g 羟值的聚醚多元醇生产 NCO 含量为 10 重量% 的异氰酸酯预聚物。

[0121] 将所生产的 40g 异氰酸酯预聚物 (Prepo) 和 200g 的平均粒子直径为约 2mm 的已发泡的 TPU 珠 (ExTPU1) 在容量为 2.75L 的聚丙烯桶中用 Vollrath 搅拌器在 700 转 / 分钟下混合 2 分钟。随后将混合物引入尺寸为 20x20x1.5cm 的木制框架中, 并压实到约 1.5cm 的厚度。所获得的片状材料在通风橱中储存过夜, 在温度和湿度的标准条件 (23°C, 50% 相对大气湿度) 下再储存 24 小时后从模具取出, 并在温度和湿度的标准条件下再储存 5 天 (实施例 2)。

[0122] 实施例 3 按照与实施例 2 类似的方式进行, 其中用以苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR) 和异丁烯 - 异戊二烯橡胶的共混物为基础的工业再生橡胶 (橡胶) 代替 60 重量% 的所述已发泡的 TPU 珠。

[0123] 实施例 4 按照与实施例 2 类似的方式进行, 其中用平均粒子直径为约 7mm 的已发泡的 TPU 珠 (ExTPU2) 代替平均粒子直径为约 2mm 的已发泡的 TPU 珠。

[0124] 实施例 5 按照与实施例 4 类似的方式进行, 其中用以苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR) 和异丁烯 - 异戊二烯橡胶的共混物为基础的工业再生橡胶代替 40 重量% 的所述已发泡的 TPU 珠。

[0125] 对比例 2 按照与实施例 2 类似的方式进行, 其中用以苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR) 和异丁烯 - 异戊二烯橡胶的共混物为基础的工业再生橡胶代替所述已发泡的 TPU 珠。

[0126] 为了检测固化的泡沫板的机械性能, 将窄部分的宽度为 25mm 的四个拉伸棒压在每个泡沫板上。在这些拉伸棒上使用基于 DIN EN ISO 1856 的方法检测拉伸强度和断裂拉伸率, 窄部分的宽度为 25mm 并且 100mm/ 分钟的实验速度用作此标准的改进。随后计算每个板的结果平均值。这些检测结果和实验样品的密度列在表 3 中。

[0127] 表 3

[0128]

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	C2
Ex TPU1 [重量份]	100	40			
Ex TPU2 [重量份]			100	60	
橡胶 [重量份]		60		40	100
Prepo [重量份]	20	20	20	20	20
拉伸强度 [kPa]	967	282	278	348	251
断裂伸长率 [%]	235	95	82	107	22
密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	289.6	463.1	204.5	305.1	720.4

[0129] 表 3 显示与对比例 2 相比, 在更低的密度下, 实施例 2-5 的混杂材料具有改进的拉伸强度和改进的断裂伸长率。