



(10) 授权公告号 CN 114364714 B

(45) 授权公告日 2024.11.05

(21) 申请号 202080063411.9

(22) 申请日 2020.09.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114364714 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(30) 优先权数据
62/898,230 2019.09.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/050039 2020.09.10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/050622 EN 2021.03.18

(73) 专利权人 路博润先进材料公司
地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 V·索鲁基博纳布 K·H·金
A·尚卡尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 徐国栋 唐秀玲

(51) Int.Cl.
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/69 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2019055342 A1, 2019.02.21
审查员 戢菁

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

热塑性聚氨酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种由热塑性聚氨酯组合物制成的制品,所述组合物具有高弯曲模量、低密度并且能够耐受反复循环变形。所述热塑性聚氨酯组合物由以下的反应产物形成:多元醇组分,所述多元醇组分包括聚醚多元醇,如聚(四亚甲基醚二醇)和聚丁二烯二醇的共混物;二异氰酸酯组分;和扩链剂组分。

1. 一种制品,其包含:

热塑性聚氨酯组合物,所述组合物具有根据ASTM D790测量的至少160MPa的弯曲模量,其根据ASTM D1052在-10°C下测量,能够耐受至少30,000次低温疲劳循环,

其中所述热塑性聚氨酯组合物包含多元醇组分、二异氰酸酯组分和扩链剂组分的反应产物,

其中所述多元醇组分包含重量比为80:20至40:60的聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇的混合物,

其中所述扩链剂选自1,4-丁二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、二丙二醇、新戊二醇和其混合物,

其中所述热塑性聚氨酯的硬链段含量为54重量%至75重量%,其中所述硬链段含量被定义为所述二异氰酸酯组分和所述扩链剂组分的组合重量。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述聚醚多元醇包含聚(四亚甲基醚二醇)或由其组成。

3. 根据权利要求1所述的制品,其中所述聚丁二烯多元醇包含聚丁二烯二醇或由其组成。

4. 根据权利要求2所述的制品,其中所述聚丁二烯多元醇包含聚丁二烯二醇或由其组成。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述多元醇组分包含重量比为80:20至60:40的聚醚多元醇和聚丁二烯二醇的混合物。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述热塑性聚氨酯根据ASTM D1052在-10°C下测量,能够耐受至少40,000次低温疲劳循环。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述热塑性聚氨酯为透明的。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述热塑性聚氨酯的根据ASTM D1003测量的雾度为22%或更低。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述制品为鞋底。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述制品为管子。

11. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述制品为电线或电缆。

12. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述制品包含运动设备,其选自单板滑雪板、双板滑雪板、登山设备、漂流设备、高尔夫设备、自行车设备、个人防护设备。

13. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述制品包含运动设备,其选自皮划艇、高尔夫球。

14. 根据权利要求12所述的制品,其中所述个人防护设备为护胫和头盔。

15. 根据权利要求1至4中任一项所述的制品,其中所述制品为个人电子装置的组件。

16. 一种制备权利要求1-5和7-15中任一项所述制品的方法,其包含:

模制、挤出或3D打印热塑性聚氨酯组合物以形成制品,所述组合物具有根据ASTM D790测量的至少160MPa的弯曲模量,其根据ASTM D1052在-10°C下测量,能够耐受至少30,000次低温疲劳循环。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述热塑性聚氨酯根据ASTM D1052在-10°C下测量,能够耐受至少40,000次低温疲劳循环。

热塑性聚氨酯组合物

背景技术

[0001] 在许多新行业中,热塑性聚氨酯材料用于各种应用的实用性正在受到重视。然而,通常很难找到具有适合于某些应用的特性组合的单一热塑性聚氨酯组合物和制品。举例来说,许多应用将需要高模量和硬度,并且还需要耐受循环变形和变化的温度范围的能力。聚酰胺-共聚醚通常用于这些应用,因为它们具有高弯曲模量、低密度和良好的低温抗疲劳性。然而,具有高弯曲模量的热塑性聚氨酯组合物缺乏低温循环疲劳性能并且不合期望地重。其一个原因是为了实现高弯曲模量,增加了热塑性聚氨酯的硬链段含量,这也提高了密度和玻璃化转变温度。当经受循环变形时,较高的密度和玻璃化转变温度导致不太理想的性能。因此,本发明的目的是提供一种制品,所述制品具有独特并且出人意料的性能组合,包括高模量、低密度和维持循环变形的能力。

发明内容

[0002] 本发明为由具有独特并且出人意料的性能的热塑性聚氨酯组合物制成的制品。制品包含热塑性聚氨酯组合物,所述组合物具有根据ASTM D790测量的至少160MPa的弯曲模量,其根据ASTM D1052在-10°C下测量,可耐受至少30,000次,或甚至40,000次低温疲劳循环。此外,期望具有这些性能的制品为透明的。这类制品可由新型热塑性聚氨酯组合物制成,所述组合物包含多元醇组分和二异氰酸酯组分的反应产物,其中多元醇组分包含聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇的混合物。聚醚多元醇的实例包括聚(四亚甲基醚二醇)、聚丙二醇、聚乙二醇和聚甲醛。聚丁二烯多元醇可包括不饱和聚丁二烯多元醇或二醇或聚丁二烯二醇。在一个实施例中,多元醇组分包含聚(四亚甲基醚二醇)和聚丁二烯多元醇的混合物或由其组成。在另一个实施例中,多元醇组分包含聚(四亚甲基醚二醇)和不饱和聚丁二烯多元醇的混合物或由其组成。在再另一个实施例中,多元醇组分包含聚醚组分,其为聚(四亚甲基醚二醇)以及环氧乙烷封端的聚(丙二醇)和聚丁二烯多元醇的共混物。热塑性聚氨酯组合物可任选地包括扩链剂组分。本发明还包括由本发明的热塑性聚氨酯组合物制成的制品。

具体实施方式

[0003] 热塑性聚氨酯组合物通常由多元醇组分、二异氰酸酯组分和任选地扩链剂组分的反应产物形成。在本发明的热塑性聚氨酯组合物中,多元醇组分为多元醇的共混物,其中共混物包括聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇。

[0004] 多元醇组分

[0005] 本发明的热塑性聚氨酯组合物中使用的多元醇组分为多元醇的共混物,其中共混物含有聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇。

[0006] 聚醚多元醇通常衍生自具有总共2至15个碳原子的二醇或多元醇,在一些实施例中,与包含具有2至6个碳原子的环氧烷(通常环氧乙烷或环氧丙烷或其混合物)的醚反应的烷基二醇(diol)或二醇(glycol)。例如,可以先将丙二醇与环氧丙烷反应,再与环氧乙烷反

应,产生羟基官能聚醚。环氧乙烷产生的伯羟基比仲羟基反应性更强,并因此是优选的。适用的市售聚醚多元醇包括聚(乙二醇)(包含与乙二醇反应的环氧乙烷)、聚(丙二醇)(包含与丙二醇反应的环氧丙烷)、聚(四亚甲基醚乙二醇)(包含与四氢呋喃反应的水,其也可以被描述为聚合四氢呋喃,且通常被称为PTMEG)。合适的聚醚多元醇还包括环氧烷的聚酰胺加合物,并且可以包括,例如,包含乙二胺和环氧丙烷反应产物的乙二胺加合物,包含二亚乙基三胺与环氧丙烷反应产物的二亚乙基三胺加合物,和类似的聚酰胺类型聚醚多元醇。在所述组合物中也可以使用共聚醚。典型的共聚醚包括THF和环氧乙烷或THF和环氧丙烷的反应产物。这些可以购自BASF,如嵌段共聚物PolyTHF®B和无规共聚物PolyTHF®R。

[0007] 在一个实施例中,用于本发明的聚醚多元醇如通过末端官能团测定来确定的数均分子量(Mn)为约700至约10,000,例如约1,000至约5,000,或甚至约1,000至约3,000,或甚至1000至约2500,或甚至约2000至约2500。在一个实施例中,用于本发明的聚醚多元醇的数均分子量小于3000。

[0008] 在一个实施方案中,用于本发明的多元醇组分的聚醚多元醇包含聚(四亚甲基醚二醇)或由其组成。在另一个实施例中,用于多元醇组分的聚醚多元醇为聚醚多元醇的共混物。举例来说,聚醚多元醇的共混物包含聚(四亚甲基醚二醇)和环氧乙烷封端的聚(丙二醇)或由其组成。

[0009] 本发明的多元醇组分还包括聚丁二烯多元醇。在一个实施例中,聚丁二烯多元醇为不饱和的。在一个实施例中,聚丁二烯多元醇包含聚丁二烯二醇或由其组成,如本文所用,其还指羟基终止的聚丁二烯。用于形成本发明的热塑性聚氨酯的聚丁二烯多元醇的分子量取决于期望制备的制品的特性。适合于形成根据本发明的热塑性聚氨酯组合物的聚丁二烯多元醇的分子量可为约100至约10,000,例如约300至约5,000,进一步例如约1,000至约3,000,例如2,000。在一些实施例中,聚丁二烯多元醇的OH官能度为2.0至3.0,例如2.0至2.6。

[0010] 在一个实施例中,聚丁二烯多元醇为不饱和的,使得聚丁二烯多元醇含有沿丁二烯链的双键。

[0011] 适用于本发明的市售聚丁二烯多元醇包括购自克雷威利(Cray Valley)的KRASOL™ LBH P-2000、KRASOL™ LBH 2000和KRASOL™ HLBH P-2000,以及购自日本曹达公司(Nippon Soda Co.)的NISSO™ PB G 2000、NISSO™ PB-G1400、NISSO™ PB-GI1000和NISSO PB-GI2000。

[0012] 多异氰酸酯组分

[0013] 本文所描述的的热塑性聚氨酯组合物使用多异氰酸酯组分制备。多异氰酸酯和/或多异氰酸酯组分可包括一种或多种多异氰酸酯。在一些实施例中,多异氰酸酯组分包括一种或多种二异氰酸酯。

[0014] 合适的多异氰酸酯包括芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯或其组合。在一些实施例中,多异氰酸酯组分包括一种或多种芳香族二异氰酸酯。在一些实施例中,多异氰酸酯组分基本上不含或甚至完全不含脂肪族二异氰酸酯。在其它实施例中,多异氰酸酯组分包括一种或多种脂肪族二异氰酸酯。在一些实施例中,多异氰酸酯组分基本上不含或甚至完全不含芳香族二异氰酸酯。

[0015] 适用的多异氰酸酯的实例包括芳香族二异氰酸酯,如4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸

酯) (MDI)、间二甲苯二异氰酸酯(XDI)、3,3'-二甲氧基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、亚苯基-1,4-二异氰酸酯(PDI)、亚苯基-1,3-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯(TODI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI),和甲苯二异氰酸酯(TDI);以及脂肪族二异氰酸酯,如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,4-环己基二异氰酸酯(CHDI)、癸烷-1,10-二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯(LDI)、1,4-丁烷二异氰酸酯(BDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(PDI)、己烷二异氰酸酯(HDI)、1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷(1,4-H6XDI),和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(H12MDI)。可以使用两种或更多种多异氰酸酯的混合物。在一个实施例中,用于本发明的二异氰酸酯包含MDI或由其组成。

[0016] 扩链剂组分

[0017] 本发明的热塑性聚氨酯组合物任选地使用扩链剂组分制备。合适的扩链剂包括相对较小的多羟基化合物,例如具有2至20个或2至12个或2至10个碳原子的低碳数脂肪族或短链二醇。合适的实例包括乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇(BDO)、1,6-己二醇(HDO)、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷(HEPP)、六亚甲基二醇、庚二醇、壬二醇、十二烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、乙二胺、丁二胺、己二胺和羟乙基间苯二酚(HER)、戊螺二醇(pentaspiro glycol, PSG)、对苯二酚双(2-羟乙基)醚对苯二酚(HQEE)、二丙二醇(DPG)、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPD)等,以及其混合物。在一些实施例中,扩链剂包括BDO、HDO、3-甲基-1,5-戊二醇或其组合。

[0018] 在本发明的一个实施例中,扩链剂包含1,4-丁二醇或由其组成。在另一个实施例中,扩链剂组分包含2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇或由其组成。在另一个实施方案中,扩链剂组分包含二丙二醇或由其组成。在再另一个实施例中,扩链剂包含新戊二醇或由其组成。在另一个实施例中,扩链剂组分包含选自以下的扩链剂的混合物:1,4-丁二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、二丙二醇和新戊二醇。

[0019] 热塑性聚氨酯组合物的硬链段含量被定义为二异氰酸酯组分和扩链剂组分的总重量百分比。在本发明的一些实施例中,本文的热塑性聚氨酯的硬链段含量为49重量%至80重量%,例如54重量%至75重量%。

[0020] 在本发明的一个实施例中,热塑性聚氨酯包含以下的反应产物:聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇;二异氰酸酯组分;和任选地扩链剂组分。在另一个实施例中,热塑性聚氨酯包含多元醇组分和二异氰酸酯的反应产物,其中多元醇组分包含聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇的混合物,其中聚醚多元醇为多元醇组分的至少50重量%。在一个这类实施例中,聚醚多元醇大于多元醇组分的50重量%。在另一个实施例中,多元醇组分包含重量比为90:10至40:60,例如80:20至60:40,甚至进一步例如70:30至60:40的聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇的混合物。

[0021] 在本发明的另一个实施例中,热塑性聚氨酯包含多元醇组分和二异氰酸酯组分的反应产物,其中多元醇组分包含以下或由以下组成:聚(四亚甲基醚二醇)和不饱和聚丁二烯二醇的混合物,和二异氰酸酯组分。在这类实施例中,多元醇组分可包含重量比为90:10至40:60,例如80:20至60:40,甚至进一步例如70:30至60:40的聚(四亚甲基醚二醇)和聚丁二烯二醇的混合物。

[0022] 本发明的热塑性聚氨酯组合物可使用现在已知或以后开发的任何方法制备。举例

来说,在一个实施例中,可使用“一次完成”方法,其中反应物(多元醇组分、二异氰酸酯,和任选地扩链剂组分)被添加到挤出机反应器并且反应。在另一个实施例中,热塑性聚氨酯可利用预聚物方法制备。在预聚物方法中,多元醇中间体通常与当量过量的一种或多种二异氰酸酯反应,以形成其中具有游离或未反应的二异氰酸酯的预聚物溶液。随后,以通常等于异氰酸酯端基以及任何游离或未反应的二异氰酸酯化合物的当量添加如上文所指出的扩链剂。通常,预聚物途径可以在包括挤出机在内的任何常规装置中进行。

[0023] 任选地,可能需要利用催化剂,如亚锡和其它金属羧酸盐以及叔胺。尤其促进二异氰酸酯的NCO基团与多元醇和扩链剂的羟基之间反应的合适催化剂的实例为现有技术中已知的常规叔胺,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、二氮杂二环[2.2.2]辛烷等,并且也尤其为有机金属化合物,如钛酯、铁化合物(例如乙酰丙酮铁(ferric acetylacetonate))、锡化合物(例如二乙酸亚锡、二辛酸亚锡、二月桂酸亚锡)或脂肪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)、苯基汞丙酸盐、辛酸铅、乙酰丙酮铁(iron acetylacetonate)、乙酰丙酮镁,或铋化合物(诸如辛酸铋、月桂酸铋等)。

[0024] 在聚合反应期间可存在有各种类型的任选的组分,和/或将所述组分并入上文所描述的TPU弹性体中。这些包括但不限于抗氧化剂、杀生物剂、增容剂、电耗散抗静电添加剂、填料/增强剂、阻燃剂、杀真菌剂、抗冲改性剂、颜料、着色剂、增塑剂、聚合物、流变改性剂、助滑添加剂和UV稳定剂。上述所有添加剂都可以以这些物质的一般有效量来使用。

[0025] 可以将这些额外添加剂并入到制备TPU树脂的组分中或反应混合物中,或者在制备TPU树脂之后并入。在另一种工艺中,所有材料都可以与TPU树脂混合然后熔化,或者其都可以直接并入TPU树脂的熔体中。

[0026] 本发明提供表现出独特性能组合的制品。制品包含热塑性聚氨酯组合物,所述组合物具有根据ASTM D790测量的至少160MPa的弯曲模量,同时表现出根据ASTM D1052在-10℃下测量,耐受至少30,000次低温疲劳循环的能力。在一些实施例中,本发明的制品包含热塑性聚氨酯组合物,所述组合物的弯曲模量为至少160MPa或甚至200MPa并且表现出耐受至少40,000次低温疲劳循环的能力。与本发明的本发明热塑性聚氨酯相关联的另一个出乎意料特性是这类材料的透明度。在一个实施例中,本发明的制品还包括另外示出透明度的热塑性聚氨酯。在一个实施例中,用这类热塑性聚氨酯制成的制品表现出22%或更低的雾度,如根据ASTM D1003在75密耳注射模制板上测量。这类制品可通过用于通过已知方法,如模制、挤出或3D打印制备这类制品的已知方法制备。

[0027] 本发明的热塑性聚氨酯组合物可用于多种应用,包括但不限于工业应用,包括软管和管以及电线和电缆如高压管、电线和电缆涂层/绝缘材料、鞋类应用如跑鞋、防滑鞋、冬季和夏季运动设备,如单板滑雪板、双板滑雪设备、登山设备、皮划艇和漂流设备、高尔夫设备、高尔夫球、自行车设备、个人防护设备,如护胫、头盔和在个人电子组件中的应用。

[0028] 一系列热塑性聚氨酯样品组合物通过使表1中列出的组分反应而形成。所有样品的异氰酸酯组分都是MDI。

[0029] 表1

	多元醇组分	共混比	扩链剂	硬链段 (%) ¹	硬度 (D) ²	弯曲模量 (MPa) ³	低温疲劳 (循环数) ⁴	雾度 (%) 75 密耳厚度 ⁵	
	1	PTMEG:PBD	60:40	BDO	80		1852		
	2	PTMEG:PBD	60:40	BDO	75		1805		
	3	PTMEG:PBD	60:40	BDO	66	74	1140	40K+	
	4	PTMEG:PBD	60:40	BDO	64	64	1007	40K+	
	5	PTMEG:PBD	20:80	BDO	59		144		
	6	PTMEG:PBD	40:60	BDO	59		595		
	7	PTMEG:PBD	60:40	BDO	59	66	699	40K+	
	8	PTMEG:PBD	70:30	BDO	59	63	543	40K+	22
	9	PTMEG:PBD	80:20	BDO	59		587		
	10	PTMEG:PBD	90:10	BDO	59		153		
	11	PTMEG:PBD	60:40	BDO	54	55	444	40K+	
	12	PTMEG:PBD	60:40	BDO	49		91		
	13	PTMEG:PBD6	60:40	BDO	59		383		
	14	PTMEG:PBD7	60:40	BDO	59		370		
	15	PPG:PBD	60:40	BDO	59		350		
	16	PTMEG:EO 封 端的 PPG:PBD	35:15:50	BDO	64		938		
[0030]	17	PTMEG:PBD	60:40	BDO:BEPD (30:70)	54	58	228	40K+	5.3
	18	PTMEG:PBD	60:40	BDO:DPG (20:80)	54	59	172	40K+	
	19	PTMEG:PBD	60:40	DPG	54	60	160	40K+	
	20	PTMEG:PBD	60:40	BEPD	54	62	289	40K+	
	21	PTMEG:PBD	60:40	BDO:NPG:BEPD (30:20:50)	59		605		
	22	PTMEG:PBD	60:40	BDO:BEPD (30:70)	59	67	553	40K+	
	23	PTMEG:PBD	60:40	BDO:DPG (20:80)	59	64	362	40K+	
	24	PTMEG:PBD	60:40	NPG	59		719		
	25	PTMEG:PBD	60:40	BDO:NPG (10:90)	59		691		
	C1	PTMEG	100	BDO	80		1951		
	C2	PTMEG	100	BDO	75		1214		
	C3	PTMEG	100	BDO	69	75	970	6K	2.4
	C4	PTMEG	100	BDO	66		484		
	C5	PTMEG	100	BDO:DPG (87:13)	66	70	423	15K	1.5
	C6	PTMEG	100	BDO	64		345		
	C7	PTMEG	100	BDO	62		320		
	C8	PTMEG	100	BDO	59		120		
	C9	PTMEG	100	BDO	58	65	116	40K+	5.9
	C10	PTMEG	100	BDO	49		低 ⁸		
	C11	PBD	100	BDO	80		792		100
	C12	PBD	100	BDO	64		71		100
	C13	PBD	100	BDO	59		低 ⁸		100
[0031]	C14	PBD	100	BEPD	64		71		
	C15	PBD	100	DPG	64		165		
	C16	聚己内酯	100	BDO	-	65	306	20K	42.5
	C17	Sebacis:BDO	100	BDO:DPG (93:7)	-	55	115	40K+	11.2

[0032] ¹硬链段为多异氰酸酯组分和扩链剂组分的总重量百分比。

[0033] ²硬度是根据ASTM D2240使用硬度计测量的。

[0034] ³弯曲模量是根据ASTM D790测量的。

[0035] ⁴低温疲劳是根据ASTM D1052在-10°C下测量的。弯曲角度为60°,频率为1.7Hz。40K循环后停止测试

[0036] ⁵雾度是根据ASTM D1003在75密耳注射模制板上测量的

[0037] ⁶PBD⁶是平均摩尔质量为2900g/mol,OH官能度为2.4(大约)的聚丁二烯多元醇。1,2-乙烯基、1,4-反式和1,4-顺式的异构体比率分别约为22%、58%和20%。商品名称为Polyvest HT

[0038] ⁷PBD⁷是平均摩尔质量为2800g/mol,OH官能度为2.4-2.6(大约)的聚丁二烯多元醇。1,2-乙烯基、1,4-反式和1,4-顺式异构体的比率分别约为20%、60%和20%。商品名称为Poly bd R45LT0。

[0039] ⁸对于可靠的弯曲模量测试,样品太软(低弯曲模量)。

[0040] 表1中的结果示出,聚(四亚甲基醚二醇)和聚丁二烯二醇的组合在弯曲模量和耐受循环变形的能力方面提供了出乎意料的协同效应。通常预期将聚丁二烯二醇添加到包括聚醚多元醇的热塑性聚氨酯组合物中将降低弯曲模量,但如表1中的数据说明,含有所述组合的热塑性聚氨酯的弯曲模量出乎意料地更高。此外,本发明实例能够耐受高循环变形次数。

[0041] 如本文所使用的,与“包括(including)”、“含有(containing)”或“特征在于(characterized by)”同义的过渡术语“包含(comprising)”是包括性的或开放式的,并且不排除另外的、未叙述的要素或方法步骤。然而,在本文中对“包含”的每一次叙述中,所述术语也旨在作为替代实施例包括短语“基本上由……组成”和“由……组成”,其中“由……组成”排除了未指定的任何要素或步骤,而“基本上由……组成”允许包括不实质性影响所考虑的组合物或方法的基本和新颖特征的其它未叙述的要素或步骤。

[0042] 尽管已经针对本发明的优选实施例对本发明进行了说明,但是应当理解,对本领域技术人员而言,在阅读说明书后,其各种修改将变得显而易见。因此,应当理解,本文公开的发明旨在覆盖落入所附权利要求的范围内的这种修改。