



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111094378 A

(43)申请公布日 2020.05.01

(21)申请号 201880060132.X

(22)申请日 2018.07.19

(30)优先权数据

17182344.6 2017.07.20 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/069622 2018.07.19

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/016313 DE 2019.01.24

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 J·C·吉尼根 N·罗伊

E·波瑟尔特 D·彼得罗维奇

P·古特曼 D·肯普弗特

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 苏萌 熊小琴

(51)Int.Cl.

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/61(2006.01)

C08G 18/40(2006.01)

C08G 18/73(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/24(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/08(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08J 9/12(2006.01)

C08J 9/16(2006.01)

C08G 101/00(2006.01)

权利要求书5页 说明书38页

(54)发明名称

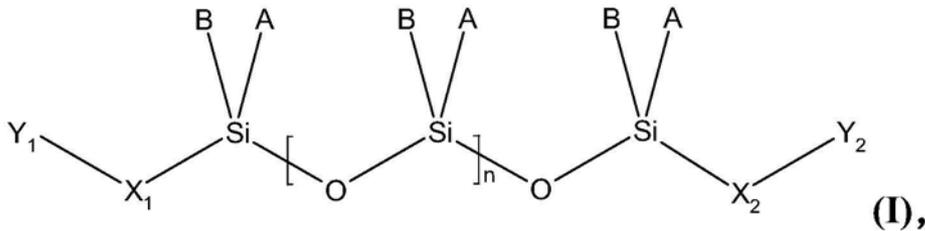
热塑性聚氨酯

(57)摘要

本发明涉及一种聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(ii)反应获得或可获得:(i)多异氰酸酯组合物;(ii)多元醇组合物,其包含(ii.1)至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇、(ii.2)至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷。本发明还涉及制备所述聚氨酯的方法、其用途以及包含所述聚氨酯的模制品。本发明还涉及由聚氨酯获得或可获得的基于聚氨酯的泡沫颗粒,涉及制备泡沫颗粒的方法并涉及颗粒泡沫及其用途。

1. 一种聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

- (i) 多异氰酸酯组合物;
- (ii) 多元醇组合物,其包含
 - (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,
 - (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C1-C20烷基,其中(ii.2)的聚硅氧烷的X₁为(CH₂-CH₂-O)_m基团或

(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团或(CH₂-CHCH₃-O)_m基团,(ii.2)的聚硅氧烷的X₂为(CH₂-CHCH₃-O)_m基团或(O-CH₂-CH₂)_m基团或(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为2至20的整数,以及Y₁和Y₂均为羟基;

(iii) 扩链剂组合物。

2. 根据权利要求1的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其根据DIN EN ISO 1133(2012年3月版本)测定并在190至220℃的温度和1至30kg的质量下测量的熔体质量流速为20至350g/10min。

3. 根据权利要求1或2的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中所述(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数n为3至50或100至240的整数。

4. 根据权利要求1至3中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的聚硅氧烷的A和B独立地选自C1至C5烷基,优选A和B各自相同并且选自C1至C5烷基,其中更优选A和B均为甲基。

5. 根据权利要求1至4中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中所述(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的存在比例为0.1重量%至50重量%,优选1重量%至30重量%,更优选为5重量%至20重量%,基于所有组分(ii.1)和(ii.2)的总重量计。

6. 根据权利要求1至5中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中聚氨酯的硬链段含量为10重量%至50重量%,优选17重量%至30重量%,基于所有组分(i)、(ii)、(iii)的总重量计。

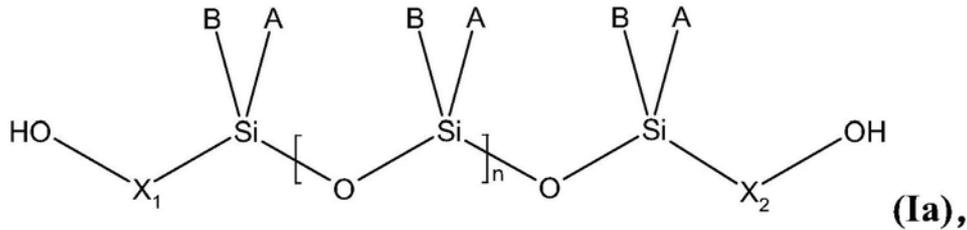
7. 根据权利要求1至6中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中所述聚氨酯的硬度为肖氏30A至98A或肖氏40D至64D,优选肖氏30A至95A,更优选70A至95A。

8. 根据权利要求1至7中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

- (i) 二异氰酸酯组合物,其包含至少4,4'-MDI或HDI;
- (ii) 多元醇组合物,其包含

(ii.1) 至少一种聚醚二醇,优选PTHF,或至少一种聚酯二醇,其中聚醚二醇或聚酯二醇的数均分子量为500至3000g/mol,

(ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



其中n为10至20的整数,A和B均为甲基,X₁为(CH₂-CH₂-O)_m基团,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为3至15的整数;

(iii) 扩链剂组合物,其包含至少一种二醇或二胺,所述二醇或二胺选自丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、乙烷-1,2-二醇和2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯。

9. 一种制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

(i) 多异氰酸酯组合物;

(ii) 多元醇组合物,其包含

(ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

(ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷

(I),

其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C₁-C₂₀烷基,

其中(ii.2)的聚硅氧烷的X₁为(CH₂-CH₂-O)_m基团或(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团或(CH₂-CHCH₃-O)_m基团,(ii.2)的聚硅氧烷的X₂为(O-CHCH₃-CH₂)_m基团或(O-CH₂-CH₂)_m基团或(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为2至20的整数,以及Y₁和Y₂均为羟基;

(iii) 扩链剂组合物。

10. 根据权利要求1至8中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,或通过权利要求9的方法获得或可获得的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,用于制备成型体、注塑产品、挤出产品或膜的用途。

11. 根据权利要求10的用途,其用于选自消费品的制品,优选选自穿着物品,特别是鞋类和鞋类部件,尤其是中底、外底和鞋带;珠宝和珠宝部件,尤其是用于智能设备或用于监测电子设备,优选选自腕带、腕带部件、挂带和挂带部件、人体背带和人体背带部件、眼镜和眼镜部件;运动器材的物品,尤其是运动带、阻力带;阻尼材料;泡沫珠粒;编织制品;无纺布制品;用于移动驾驶或飞行设备的清洁制品,尤其是刮水器;医学制品,特别是敷料制品、管子、透皮系统、透皮系统部件,尤其是膏药、膏药部件;家具部件;缓冲垫、缓冲垫部件;床垫、床垫部件;汽车配件,尤其是汽车电缆护套或导管;膜,尤其是地板膜、滑雪膜、保护膜;防护罩;电气组件的设计元件。

12. 一种制品,其包含权利要求1至8中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,或者通过权利要求9的方法获得或可获得的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯。

13. 基于聚氨酯的泡沫珠粒,其由聚氨酯,尤其是热塑性聚氨酯获得或可获得,其中所述聚氨酯通过使至少组分(i)至(ii)反应获得或可获得:

(i) 多异氰酸酯组合物;

(ii) 多元醇组合物,其包含

(ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

(ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷。

14. 根据权利要求13的基于聚氨酯的泡沫珠粒,其中所述聚氨酯通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

(i) 多异氰酸酯组合物;

(ii) 多元醇组合物,其包含

(ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

(ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷;

(iii) 扩链剂组合物。

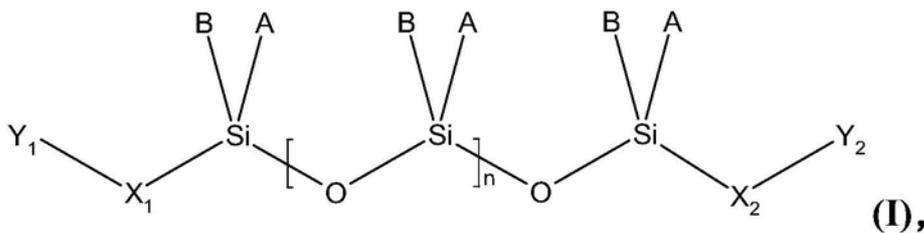
15. 根据权利要求13或14的基于聚氨酯的泡沫珠粒,其中所述聚氨酯通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

(i) 多异氰酸酯组合物;

(ii) 多元醇组合物,其包含

(ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

(ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C1-C20烷基,

X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团,X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、(O-CHCH₃-CH₂)_m基团、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、O-(CH₂)_m基团和-(CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为1至100的整数,以及Y₁和Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基;

(iii) 扩链剂组合物。

16. 根据权利要求13至15中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数n为3至50或100至240的整数。

17. 根据权利要求13至16中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒,其中(ii.2)的聚硅氧烷的A和B独立地选自C1至C5烷基,优选A和B各自相同并且选自C1至C5烷基,其中更优选地,A和B均为甲基。

18. 根据权利要求13至17中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒,其中(ii.2)的所述聚硅氧烷的X₁、X₂的指数m在每种情况下独立地为1至50、优选1至20、更优选1至15的整数。

19. 根据权利要求13至18中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒,其中(ii.2)的聚硅氧烷的Y₁和Y₂均为羟基或均为氨基。

20. 根据权利要求13至19中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒,其中(ii.2)的聚硅氧烷的X₁为(CH₂-CH₂-O)_m基团或(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团或(CH₂-CHCH₃-O)_m基团,(ii.2)的聚硅氧烷的X₂为(O-CHCH₃-CH₂)_m基团或(O-CH₂-CH₂)_m基团或(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m

在每种情况下独立地为2至20的整数；并且Y₁和Y₂均为羟基。

21. 根据权利要求13至20中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒，其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的存在比例为0.1重量%至50重量%，优选为1重量%至30重量%，更优选5重量%至20重量%，基于所有组分(ii.1)和(ii.2)的总重量计。

22. 根据权利要求13至21中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒，其中所述聚氨酯的硬链段含量为10重量%至50重量%，优选地为17重量%至30重量%，基于所有组分(i)、(ii)、(iii)的总重量计。

23. 根据权利要求13至22中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒，其中所述聚氨酯的硬度为肖氏30AA至98A或肖氏40D至64D，优选肖氏30A至95A，更优选肖氏70A至95A。

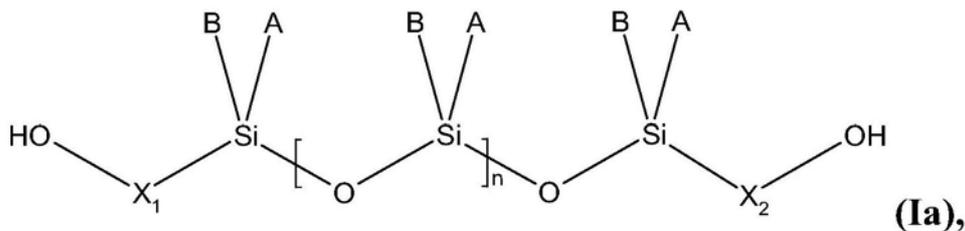
24. 根据权利要求13至23中任一项的基于聚氨酯的泡沫珠粒，其中所述聚氨酯通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得：

(i) 包含至少4,4'-MDI或HDI的二异氰酸酯组合物；

(ii) 多元醇组合物，其包含

(ii.1) 至少一种聚醚二醇，优选PTHF，或至少一种聚酯二醇，其中该聚醚二醇或聚酯二醇的数均分子量为500至3000g/mol，

(ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



其中n为10至20的整数，A和B均为甲基；X₁为(CH₂-CH₂-O)_m基团，X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基团，其中对于X₁、X₂，m在每种情况下独立地为3至15的整数；

(iii) 扩链剂组合物，其包含至少一种选自丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、乙烷-1,2-二醇和2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯的二醇或二胺。

25. 根据权利要求13至24中任一项的泡沫珠粒，其中所述聚氨酯、特别是热塑性聚氨酯的硬度为肖氏30A至98A或肖氏40D至64D，优选肖氏30A至95A，更优选肖氏70A至95A。

26. 制备权利要求13至25中任一项的泡沫珠粒的方法，其中将权利要求1至8中任一项的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯熔融，与发泡剂混合，并且将含发泡剂的熔体在发泡的同时造粒，在1至15bar的压力下，优选在5至15bar的压力下造粒。

27. 制备权利要求13至25中任一项的泡沫珠粒的方法，其中在发泡剂的存在下，在1至15bar，优选1至5bar的压力下使权利要求13至25中任一项的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯膨胀。

28. 一种珠粒泡沫，其利用水蒸气或用电磁辐射照射，通过使权利要求13至25中任一项的泡沫珠粒或通过权利要求26或27的方法获得或可获得的泡沫珠粒熔合而获得。

29. 一种珠粒泡沫，其可通过使用粘合剂将权利要求13至25中任一项的泡沫珠粒或通过权利要求26或27的方法获得或可获得的泡沫珠粒胶黏粘合而获得。

30. 权利要求13至25中任一项的泡沫珠粒或通过权利要求26的方法获得或可获得的泡沫珠粒或权利要求28或29的珠粒泡沫在运动、服装、建筑、汽车、电子产品的领域中的用途。

31. 权利要求13至25中任一项的泡沫珠粒、或通过权利要求26或27的方法获得或可获得的泡沫珠粒、或权利要求28或29的珠粒泡沫用于制品中的用途,所述制品选自消费品,优选选自穿着物品,特别是鞋类和鞋类部件,尤其是中底和外底;珠宝和珠宝部件,尤其是用于智能设备或用于监测电子设备,优选选自腕带、腕带部件、挂带和挂带部件、人体背带和人体背带部件、眼镜和眼镜部件;运动器材的物品,尤其是运动带、阻力带;阻尼材料;用于移动驾驶或飞行设备的清洁制品,尤其是刮水器;医学制品、家具部件;缓冲垫、缓冲垫部件;床垫、床垫部件;汽车配件,尤其是汽车电缆护套或导管;膜,尤其是地板膜、滑雪膜、保护膜;防护罩;电气组件的设计元件。

热塑性聚氨酯

[0001] 本发明涉及一种聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(ii)反应获得或可获得:(i)多异氰酸酯组合物;(ii)多元醇组合物,其包含(ii.1)至少一种聚酯二醇或聚醚二醇,其中所述聚酯二醇或聚醚二醇的数均分子量为500至3000g/mol,(ii.2)至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯-反应性官能团的聚硅氧烷。

[0002] 本发明还涉及该聚氨酯的制备方法、其用途以及包含该聚氨酯的成型体。此外,本发明涉及基于聚氨酯的泡沫珠粒、由聚氨酯获得或可获得的泡沫珠粒,涉及制备泡沫珠粒的方法,还涉及珠粒泡沫及其用途。

[0003] 用于各种应用的热塑性聚氨酯原则上是在现有技术已知的。通过原料的改变,可以获得不同的特性分布。

[0004] 聚氨酯和硅酮弹性体的性能在很大范围内是互补的。聚氨酯以其出色的机械强度、弹性、非常好的附着力、耐磨性以及通过熔体挤出的简单加工性而著称。相比之下,硅酮弹性体具有超常的温度、UV和风化稳定性。它们在相对低的温度下保持其弹性,因此也没有脆化的趋势。除此之外,它们还具有特殊的防水和抗粘表面性能。氨基甲酸酯和硅酮聚合物的组合使材料具有良好的机械性能,同时与硅酮相比大大简化了加工选项,而仍然具有硅酮的良好性能。然而,在所有情况下对于聚合物共混物都不能获得足够的相容性,此外,聚合物共混物的性能通常与原始聚合物的性能明显不同。另一个缺点是不相容的硅氧烷经常“起霜”或相迁移。

[0005] 根据应用的种类,聚氨酯的性质可以通过原料的性质和所使用的定量比率来改变。例如,对于用作管材料或用作电缆护套,有利的是即使在相对高的温度下,也可保持所使用的热塑性聚氨酯的机械性能。对于贴身的应用,例如腕带或珠宝部件,以及各种保护应用,例如保护膜、保护罩,通常希望具有出色的触觉性能和良好的疏水性,以及改善的机械性能,尤其是断裂伸长率和拉伸强度。

[0006] 因此,本发明的一个目的是提供具有改善的触觉性能、良好的疏水性以及良好的机械性能,尤其是断裂伸长率和拉伸强度的材料。本发明的另一个目的是提供改进的材料,即使在高温下,其机械性能也得以保留。

[0007] 根据本发明,所述目的通过一种聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯来实现,该聚氨酯通过使至少组分(i)至(ii)反应获得或可获得:

[0008] (i)多异氰酸酯组合物;

[0009] (ii)多元醇组合物,其包含

[0010] (ii.1)至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

[0011] (ii.2)至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷。

[0012] 本发明还涉及聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

[0013] (i)多异氰酸酯组合物;

[0014] (ii)多元醇组合物,其包含

[0015] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇，

[0016] (ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷；

[0017] (iii) 扩链剂组合物。

[0018] 在此，将聚硅氧烷掺入基质中，其结果是抑制了起霜或相迁移等负面效果。令人惊讶地，具有掺入基质中的聚硅氧烷的本发明热塑性聚氨酯(Si-TPU)具有改善的触觉性能和与纯硅酮塑料相当的疏水性。此外，本发明的Si-TPU具有改善的热老化稳定性，例如特别是在肖氏硬度为25A至70A、尤其是55至70A的相对软的Si-TPU的情况下，在加速测试中的热老化方面取得了非常令人惊讶的显著改善的结果；同样，对于相对软的TPU，与不含硅氧烷的TPU相比，其机械性能显著改善，尤其是在磨损、断裂伸长率和拉伸强度方面。对于相对硬的Si-TPU(肖氏硬度为85A至64D、尤其是85A至95A)，即使在长期测试中，在热老化方面同样令人惊讶地获得改善的结果。

[0019] 聚氨酯，尤其是热塑性聚氨酯，根据DIN EN ISO 1133(2012年3月版)测定的熔体质量流速(MFR)为28至350g/10min，其在温度为190至220°C和质量为1至30kg下测量。MFR可在190至200°C的温度下测量，因此该材料能够流动。优选地，聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯在质量为5至35kg下且在温度为190至220°C下的MFR为20至350g/10min。更优选地，聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，在质量为10至25kg下且在温度为190至220°C下的MFR为40至330g/10min，更优选地，在质量为20至25kg且温度为190°C下的MFR为40至85g/10min。

[0020] (ii.2)的至少一种聚硅氧烷具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团，也就是说其平均官能度为1.8至2.3，优选1.9至2.2，尤其是2。根据本发明使用的至少一种聚硅氧烷优选仅具有伯羟基。

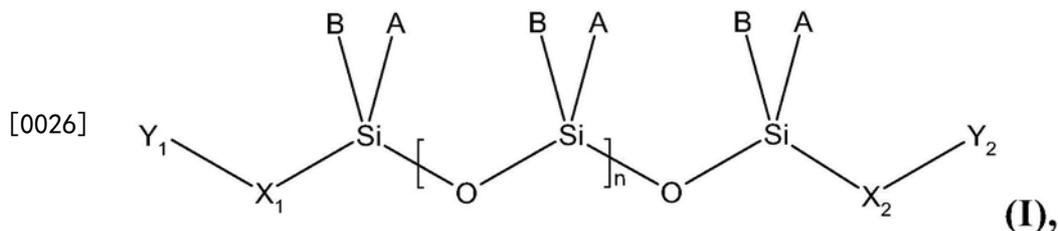
[0021] 本发明还涉及聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得：

[0022] (i) 多异氰酸酯组合物；

[0023] (ii) 多元醇组合物，其包含

[0024] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇，

[0025] (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



[0027] 其中n为1至250的整数，A和B独立地选自C₁-C₂₀烷基；X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、

[0028] (CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团；X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、(O-CHCH₃-CH₂)_m基团、

[0029] (O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、O-(CH₂)_m基团和-(CH₂)_m基团，其中对于X₁、X₂，m在每种情况下独立地为1至100的整数；Y₁、Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基；

[0030] (iii) 扩链剂组合物。

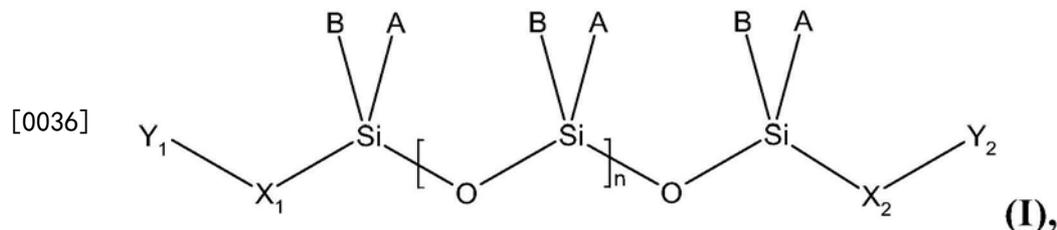
[0031] 在一个实施方案中,聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

[0032] (i) 二异氰酸酯组合物;

[0033] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0034] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的二元聚酯二醇或聚醚二醇,

[0035] (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



[0037] 其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C₁-C₂₀烷基;X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、

[0038] (CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团;X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、(O-CHCH₃-CH₂)_m基团、

[0039] (O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、O-(CH₂)_m基团和-(CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为1至100的整数;Y₁、Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基;

[0040] (iii) 扩链剂组合物。

[0041] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个优选实施方案中,(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数n为3至50的整数或100至240的整数。

[0042] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个优选实施方案中,(ii.2)的聚硅氧烷的A和B独立地选自C₁至C₅烷基,优选A和B各自相同且选自C₁至C₅烷基,其中更优选A和B均为甲基。

[0043] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个优选实施方案中,对于(ii.2)的聚硅氧烷的X₁、X₂,指数m在每种情况下独立地为1至50、优选1至20、更优选1至15的整数。

[0044] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个优选实施方案中,(ii.2)的聚硅氧烷的Y₁和Y₂均为羟基或均为氨基。

[0045] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个优选实施方案中,(ii.2)的聚硅氧烷的X₁为(CH₂-CH₂-O)_m基团或(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团或(CH₂-CHCH₃-O)_m基团;(ii.2)的聚硅氧烷的X₂为(O-CHCH₃-CH₂)_m基团或(O-CH₂-CH₂)_m基团或(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为2至20的整数;Y₁和Y₂均为羟基。

[0046] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个特别优选的实施方案中,(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数n为3至50的整数,优选5至40的整数,更优选10至20的整数;(ii.2)的聚硅氧烷的X₁为(CH₂-CH₂-O)_m基团,(ii.2)的聚硅氧烷的X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为2至20的整数,更优选3至15的整数;Y₁和Y₂均为羟基。

[0047] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的另一个特别优选的实施方案中,(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数n为100至240的整数,优选110至235的整数;(ii.2)的聚硅氧烷的X₁和X₂均为(CH₂)_m基团,其中m为1至50的整数,更优选为2至10的整数,更优选为2至5的整数,更优选为3,并且(ii.2)的聚硅氧烷的Y₁、Y₂均为氨基。

[0048] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的另一个特别优选的实施方案中,(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数n为3至50的整数,更优选20至40的整数;(ii.2)的聚硅氧烷的 X_1 和 X_2 均为 $(CH_2)_m$ 基团,其中m为1至50的整数,更优选2至10的整数,更优选2至5的整数,更优选为3,并且(ii.2)的聚硅氧烷的 Y_1 、 Y_2 均为氨基。

[0049] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的另一个特别优选的实施方案中,(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数n为3至50的整数,优选为10至30的整数;(ii.2)的聚硅氧烷的 X_1 和 X_2 均为 $(CH_2)_m$ 基团,其中m为0或1至20的整数,优选为1至10的整数,更优选为1,并且(ii.2)的聚硅氧烷的 Y_1 、 Y_2 均为羟基。

[0050] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个优选实施方案中,(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的存在比例为0.1重量%至50重量%,优选1重量%至30重量%,更优选为5重量%至20重量%,基于所有组分(ii.1)和(ii.2)的总重量计。因此,本发明还涉及如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的存在比例为0.1重量%至50重量%,优选重量1重量%至39重量%,更优选1重量%至30重量%,更优选7重量%至30重量%,更优选5重量%至20重量%,基于所有组分(ii.1)和(ii.2)的总重量计。

[0051] 在一个优选的实施方案中,聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,具有的硬链段含量为10重量%至60重量%,优选10重量%至50重量%,更优选15重量%至40重量%,更优选17重量%至30重量%,基于所有组分(i)、(ii)、(iii)的总重量计。

[0052] 因此,在另一个实施方案中本发明涉及如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其硬链段含量为10重量%至60重量%,优选10重量%至50重量%,更优选15重量%至40重量%,更优选为17重量%至30重量%,基于所有组分(i)、(ii)、(iii)的总重量计。

[0053] 在一个优选的实施方案中,聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其硬度为肖氏30A至98AA或肖氏40D至64D,优选肖氏30A至95A,更优选肖氏70A至肖氏95A。在用于泡沫珠粒的情况下,特别优选70A至95A的肖氏硬度。

[0054] 在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个特别优选的实施方案中,(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的存在比例为0.1重量%至60重量%,优选1重量%至60重量%,更优选1重量%至50重量%,更优选1重量%至30重量%,更优选5重量%至45重量%,更优选5重量%至20重量%,基于所有组分(ii.1)和(ii.2)的总重量计;并且聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其硬链段含量为10重量%至50重量%,优选15重量%至40重量%,更优选17重量%至30重量%,基于所有组分(i)、(ii)、(iii)的总重量计。因此,本发明还涉及如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的存在比例为0.1重量%至60重量%,优选0.1重量%至50重量%,更优选1重量%至30重量%,更优选5重量%至45重量%,更优选5重量%至20重量%,基于所有组分(ii.1)和(ii.2)的总重量计;并且其硬链段含量为10重量%至50重量%,优选15重量%至40重量%,更优选17重量%至30重量%,基于所有组分(i)、(ii)、(iii)的总重量计。

[0055] 根据本发明,使用(iii)扩链剂组合物。在聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的一个实施方案中,(iii)的扩链剂组合物包含至少一种具有至少两个异氰酸酯反应性官能团、优选两个异氰酸酯反应性官能团的化合物,其中异氰酸酯反应性官能团优选选自羟基、氨基和巯基。根据本发明,扩链剂应理解是指分子量 M_w 小于300g/mol的化合物。在本发明的范围内,本文中(ii)的多元醇组合物不含有此类化合物。根据本发明,可以使用已知用于制备聚

氨酯的扩链剂。可能的低分子量扩链剂记载在例如“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”[塑料手册, 第7卷, 聚氨酯], Carl Hanser Verlag, 第3版1993, 第3.2和3.3.2节中。在聚氨酯, 特别是热塑性聚氨酯的一个优选的实施方案中, 至少一种具有异氰酸酯反应性官能团的化合物选自乙烷-1, 2-二醇、丁烷-1, 4-二醇、己烷-1, 6-二醇和2, 4-二氨基-3, 5-二(甲硫基) 甲苯, 并且优选丁烷-1, 4-二醇。

[0056] 根据本发明, 使用(ii.1)至少一种聚酯二醇或聚醚二醇, 即至少一种二元聚酯多元醇或聚醚多元醇。二醇基本上是本领域技术人员已知的, 并记载于例如“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”[塑料手册, 第7卷, 聚氨酯], Carl Hanser Verlag, 第3版1993, 第3.1节中。根据本发明使用聚酯二醇或聚醚二醇。也可以使用聚碳酸酯。在本发明的上下文中也可使用共聚物。根据本发明使用的二醇的数均分子量 M_n 为 $0.5 \times 10^3 \text{g/mol}$ 至 $3 \times 10^3 \text{g/mol}$, 优选 $0.8 \times 10^3 \text{g/mol}$ 至 $3 \times 10^3 \text{g/mol}$ 。

[0057] 所述至少一种聚酯二醇或聚醚二醇是二元的, 也就是说其平均官能度为1.8至2.3, 优选为1.9至2.2, 特别是2。根据本发明使用的聚酯二醇或聚醚二醇优选仅具有伯羟基。

[0058] 在聚氨酯, 特别是热塑性聚氨酯的一个优选实施方案中, (ii.1)的聚酯二醇或聚醚二醇选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚己二酸酯、聚碳酸酯/聚碳酸酯二醇和聚己内酯以及聚四氢呋喃(PTHF), 优选选自聚酯二醇和PTHF, 其中聚酯二醇优选由己二酸、丁烷-1, 4-二醇和己烷-1, 6-二醇来制备; 更优选为PTHF, 其中优选PTHF的数均分子量 M_n 为500至3000g/mol, 优选1000至2000g/mol。

[0059] 根据本发明, 使用(i)多异氰酸酯组合物。本文中的多异氰酸酯组合物包含至少一种多异氰酸酯。根据本发明, 多异氰酸酯组合物还可包含两种或更多种多异氰酸酯。在本发明的上下文中, 优选的多异氰酸酯为二异氰酸酯, 尤其是脂族或芳族二异氰酸酯。

[0060] 另外, 在本发明的上下文中, 所使用的异氰酸酯组分可以是预反应的预聚物, 其中一些OH组分在先前的反应步骤中已经与异氰酸酯反应。这些预聚物在随后的步骤——实际的聚合物反应中——与其余的OH组分反应, 然后形成热塑性聚氨酯。预聚物的使用提供了也使用具有仲醇基的OH组分的选项。

[0061] 所用的脂族二异氰酸酯是常规的脂族和/或脂环族二异氰酸酯, 例如三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯和/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-乙基四亚甲基1, 4-二异氰酸酯、六亚甲基1, 6-二异氰酸酯(HDI)、五亚甲基1, 5-二异氰酸酯、亚丁基1, 4-二异氰酸酯、三甲基六亚甲基1, 6-二异氰酸酯、1-异氰酸酯基-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯, IPDI)、1, 4-双(异氰酸酯基甲基)环己烷和/或1, 3-双(异氰酸酯基甲基)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、亚甲基二环己基4, 4'-、2, 4'-和/或2, 2'-二异氰酸酯(H12MDI)。合适的芳族二异氰酸酯特别是萘1, 5-二异氰酸酯(NDI)、甲苯2, 4-和/或2, 6-二异氰酸酯(TDI)、3, 3'-二甲基-4, 4'-二异氰酸酯基联苯(TODI)、对苯二异氰酸酯(PDI)、二苯基乙烷4, 4'-二异氰酸酯(EDI)、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, 2-二异氰酸酯和/或二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。

[0062] 在聚氨酯, 特别是热塑性聚氨酯的一个优选实施方案中, (i)的多异氰酸酯组合物

包含至少一种选自二异氰酸酯的多异氰酸酯,优选选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯(2,2'-MDI)、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯(2,4'-MDI)、二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI)、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)和亚甲基二环己基4,4'-、2,4'-和2,2'-二异氰酸酯(H12MDI)。

[0063] 根据本发明,(i)的多异氰酸酯组合物还可包含一种或多种溶剂。合适的溶剂是本领域技术人员已知的。合适的实例为非反应性溶剂,例如乙酸乙酯、甲乙酮和烃。

[0064] 根据本发明,组分(i)至(iii)以如下比例使用:使所用的多元醇组合物(ii)、尤其是(ii.1)的聚酯二醇或聚醚二醇与(ii.2)聚硅氧烷以及扩链剂组合物(iii)的官能度之和与所用的多异氰酸酯组合物(i)的官能度之和的摩尔比为1:0.8至1:1.3。优选该比值为1:0.9至1:1.2,更优选1:0.965至1:1.05,特别优选1:0.98至1:1.03。

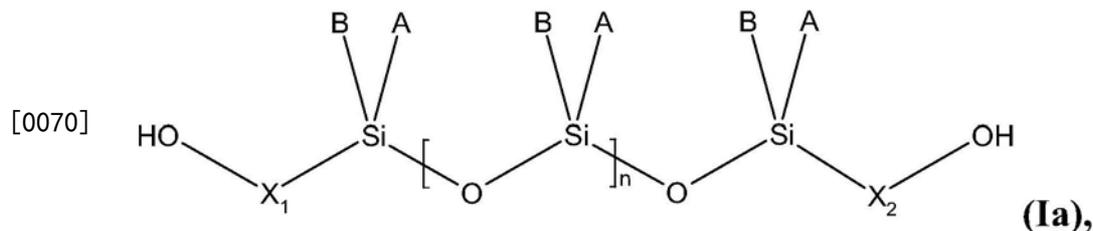
[0065] 在一个特别优选的实施方案中,本发明涉及聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

[0066] (i) 包含至少4,4'-MDI或HDI的二异氰酸酯组合物;

[0067] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0068] (ii.1) 至少一种聚醚二醇、优选PTHF,或至少一种聚酯二醇,其中该聚醚二醇或聚酯二醇的数均分子量为500至3000g/mol,

[0069] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0071] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基; X_1 为 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团, X_2 为 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中对于 X_1 、 X_2 ,m在每种情况下独立地为3至15的整数。

[0072] (iii) 扩链剂组合物,其包含至少一种选自丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、乙烷-1,2-二醇和2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯的二醇或二胺。

[0073] 在另一个特别优选的实施方案中,本发明涉及聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

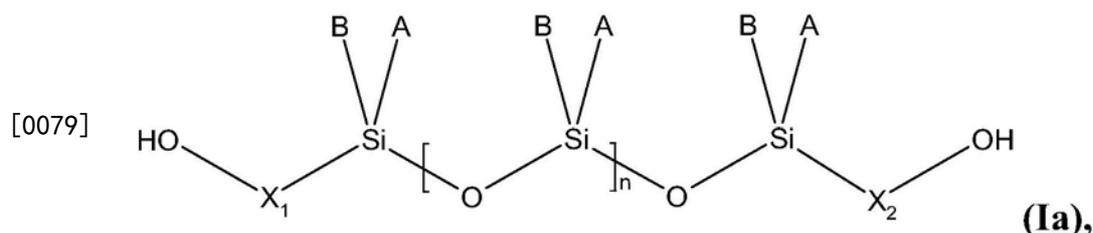
[0074] (i) 包含至少MDI的二异氰酸酯组合物;

[0075] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0076] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚醚二醇,优选

[0077] PTHF,

[0078] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0080] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁为(CH₂-CH₂-O-)_m基团,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m是相同的并为3至15的整数。

[0081] (iii) 包含至少己烷-1,6-二醇的扩链剂组合物。

[0082] 在该实施方案中,聚氨酯特别是热塑性聚氨酯的熔体质量流速优选为20至350g/10min,优选为35至90g/10min,更优选40至85g/10min,根据DIN EN ISO 1133(2012年3月版)测定并且在190°C的温度和21.6kg下测量。

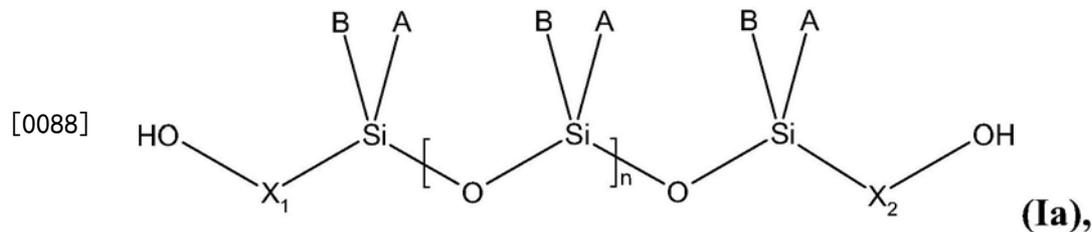
[0083] 在另一个特别优选的实施方案中,本发明涉及聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

[0084] (i) 包含至少HDI的二异氰酸酯组合物;

[0085] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0086] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇,

[0087] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0089] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁为(CH₂-CH₂-O-)_m基团,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m是相同的并为3至15的整数。

[0090] (iii) 包含至少己烷-1,6-二醇的扩链剂组合物。

[0091] 在该实施方案中,聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯优选具有20至350g/10min,优选28至220g/10min,更优选28至215g/10min的熔体质量流速,根据DIN EN ISO1133(2012年3月版)测定并在190°C的温度和3.8kg下测量。

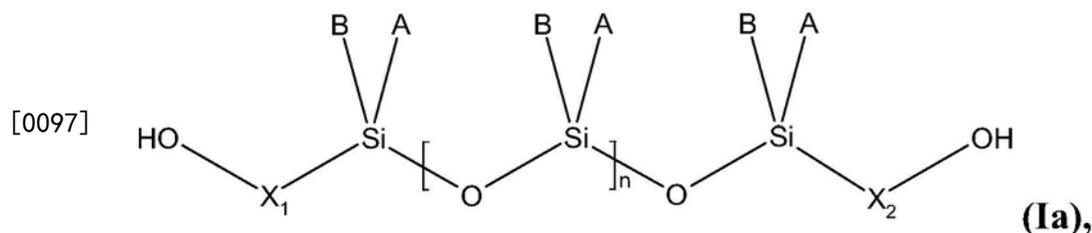
[0092] 在另一个特别优选的实施方案中,本发明涉及聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

[0093] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0094] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0095] (ii.1) 至少一种数均分子量M_n为500至3000g/mol的聚酯二醇,

[0096] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0098] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁为(CH₂-CH₂-O-)_m基团,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m是相同的并为3至15的整数。

[0099] (iii) 包含至少丁烷-1,4-二醇的扩链剂组合物。

[0100] 在该实施方案中,聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯优选具有20至350g/10min,优选60至120g/10min,更优选65至105g/10min的熔体质量流速,在220°C的温度和2.16kg下测量。

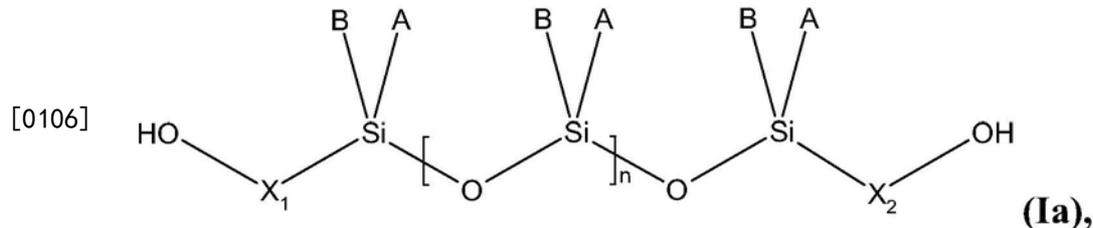
[0101] 在另一个特别优选的实施方案中,本发明涉及聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

[0102] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0103] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0104] (ii.1) 至少一种数均分子量 M_n 为500至3000g/mol的聚醚二醇,优选PTHF,

[0105] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0107] 其中 n 为10至20的整数,A和B均为甲基; X_1 为 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团, X_2 为 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中,对于 X_1 、 X_2 , m 是相同的并为3至15的整数;

[0108] (iii) 扩链剂组合物,其包含至少乙烷-1,2-二醇或2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯,优选2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯。

[0109] 在该实施方案中,聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯优选具有20至350g/10min,优选75至350g/10min,更优选85至340g/10min的熔体质量流速,根据DIN EN ISO1133(2012年3月版)测定并在190°C的温度和10kg下测量。

[0110] 根据本发明,可在组分(i)至(iii)的反应期间添加其他添加物(additive),例如催化剂或助剂和添加剂(addition)。添加剂和助剂本身是本领域技术人员已知的。根据本发明,也可以使用两种或更多种添加物的组合。

[0111] 在本发明的上下文中,术语“添加物”特别应理解是指催化剂、助剂和添加剂,尤其是稳定剂、成核剂、填料如硅酸盐或交联剂如多官能铝硅酸盐。

[0112] 在另一个实施方案中,本发明因此涉及如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中热塑性聚氨酯包含至少一种添加物。

[0113] 助剂和添加剂的实例包括表面活性物质、阻燃剂、成核剂、氧化稳定剂、抗氧化剂、润滑剂和脱模助剂、染料和颜料、稳定剂(例如抗水解、光、热或褪色的稳定剂)、无机和/或有机填料、增强剂和增塑剂。合适的助剂和添加剂可参见例如Kunststoffhandbuch[塑料手册],第7卷,出版商Vieweg and **Höchtlen**,Carl Hanser Verlag,Munich1966(第103-113页)。

[0114] 合适的催化剂原则上也是现有技术中已知的。合适的催化剂例如为选自有机锡、有机钛、有机锆、有机钪、有机铋、有机锌、有机铝和有机铁的有机金属化合物,例如有机锡化合物,优选二烷基锡,例如二甲基锡或二乙基锡;或脂族羧酸的有机锡化合物,优选二乙酸锡、二月桂酸锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡;铋化合物如烷基铋化合物等;或铁化合物,优选乙酰丙酮铁(II);或羧酸的金属盐,例如异辛酸锡(II)、二辛酸锡、钛酸酯或新癸酸铋(III)。

[0115] 在一个优选的实施方案中,催化剂选自锡化合物和铋化合物,更优选烷基锡化合物或烷基铋化合物。异辛酸锡(II)和新癸酸铋特别适合。

[0116] 催化剂的用量通常为0至2000ppm,优选1ppm至1000ppm,更优选2ppm至500ppm,最

优选5ppm至300ppm。

[0117] 合适的抗氧化剂原则上也是现有技术中已知的。在一个实施方案中,聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,通过至少组分(i)至(ii)和任选地(iii)以及额外的(iv)反应获得或可获得:

[0118] (iv) 抗氧化剂组合物,其中抗氧化剂组合物包含至少一种抗氧化剂,所述抗氧化剂选自空间受阻酚,优选选自至少在与OH基相邻的邻位上具有叔丁基的空间受阻酚,更优选选自亚乙基双(氧化亚乙基)双(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯)(Irganox 245FF,CAS号36443-68-2)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(Irganox1076,CAS号2082-79-3)、3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸辛基酯(Irganox 1135,CAS号125643-61-0)、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)](Irganox 1098,CAS号23128-74-7)、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(Irganox 1010,CAS号6683-19-8)和3,5-双(叔丁基)-4-羟基甲苯(BHT,CAS号128-37-0),更优选选自季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]、以及季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)和N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]的混合物。

[0119] 在另一方面,本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(ii)的反应:

[0120] (i) 多异氰酸酯组合物;

[0121] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0122] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

[0123] (ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷。

[0124] 在另一方面,本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0125] (i) 多异氰酸酯组合物;

[0126] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0127] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

[0128] (ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷;

[0129] (iii) 扩链剂组合物。

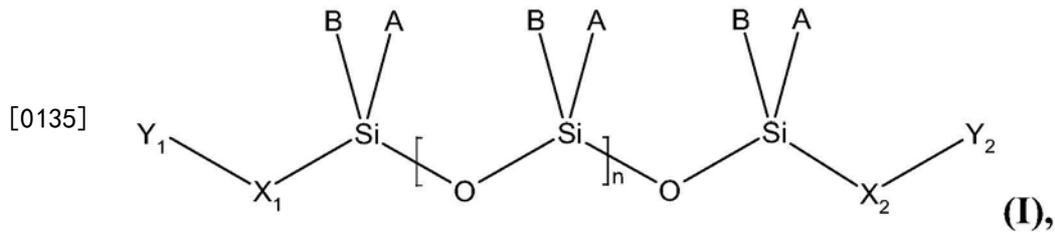
[0130] 本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0131] (i) 多异氰酸酯组合物;

[0132] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0133] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

[0134] (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



[0136] 其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C1-C20烷基基团;

[0137] X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、

[0138] (CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团,X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、(O-CHCH₃-CH₂)_m基团、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、-O-(CH₂)_m基团和-(CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m分别独立地为1至100的整数;Y₁、Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基;

[0139] (iii) 扩链剂组合物。

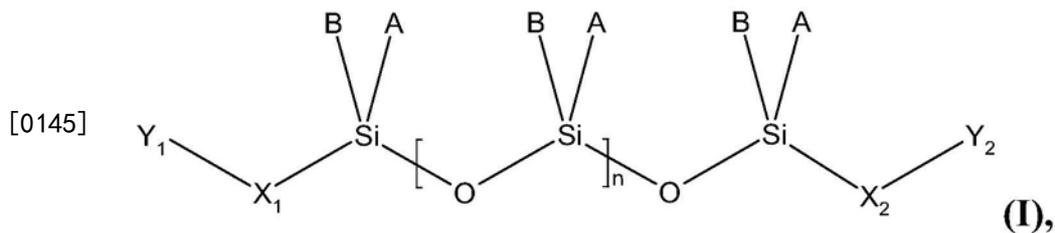
[0140] 在一个优选的实施方案中,本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0141] (i) 二异氰酸酯组合物;

[0142] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0143] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的二元聚酯二醇或聚醚二醇,

[0144] (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



[0146] 其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C1-C20烷基;X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、

[0147] (CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团,X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、O-CHCH₃-CH₂)_m基团、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、-O-(CH₂)_m基团和(CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为1至100的整数;并且Y₁、Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基;

[0148] (iii) 扩链剂组合物。

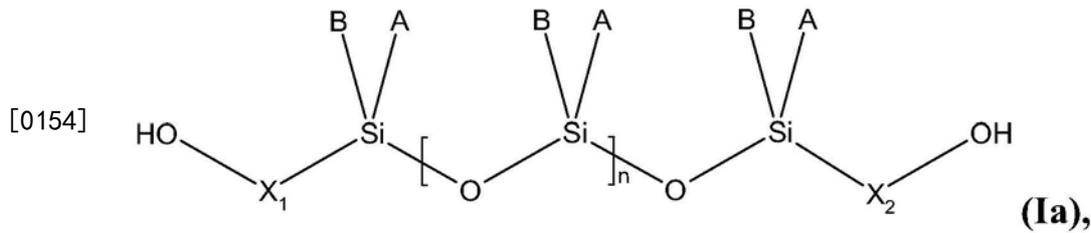
[0149] 在另一个优选的实施方案中,本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0150] (i) 包含至少4,4'-MDI或HDI的二异氰酸酯组合物;

[0151] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0152] (ii.1) 至少一种聚醚二醇,优选为PTHF,或聚酯二醇,其中该聚醚二醇或聚酯二醇的数均分子量为500至3000g/mol,

[0153] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0155] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁为(CH₂-CH₂-O-)_m基团,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为3至15的整数。

[0156] (iii) 扩链剂组合物,其包含至少一种选自丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、乙烷-1,2-二醇和2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯的二醇或二胺。

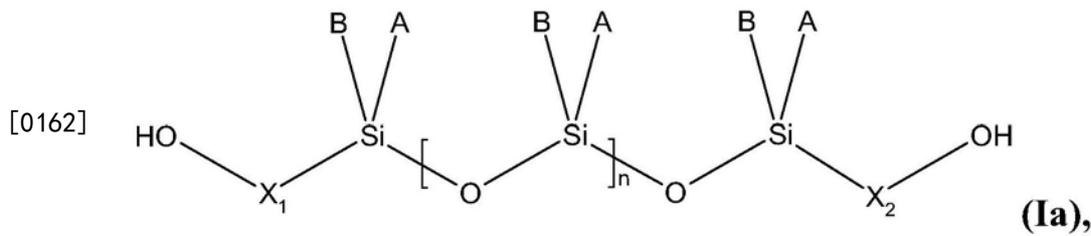
[0157] 在另一个优选的实施方案中,本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0158] (i) 包含至少MDI的二异氰酸酯组合物;

[0159] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0160] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚醚二醇,优选PTHF,

[0161] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0163] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁为(CH₂-CH₂-O-)_m基,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基,其中对于X₁、X₂,m是相同的并为3至15的整数。

[0164] (iii) 包含至少丁烷-1,4-丁二醇的扩链剂组合物。

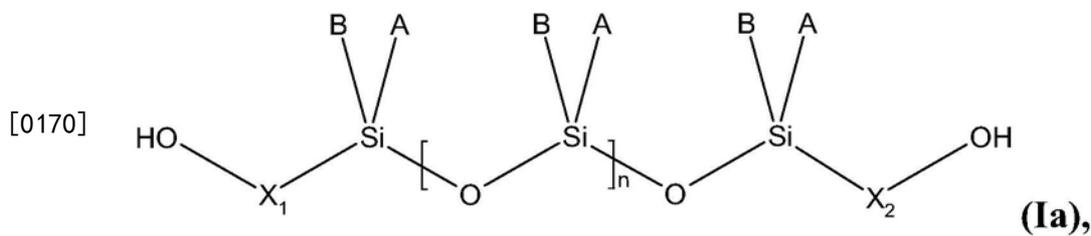
[0165] 在另一个优选的实施方案中,本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0166] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0167] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0168] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚醚二醇,优选PTHF,

[0169] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0171] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁是(CH₂-CH₂-O-)_m基团,X₂是(O-CH₂-CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m是相同的并为3至15的整数;

[0172] (iii) 包含至少己烷-1,6-二醇的扩链剂组合物。

[0173] 在另一个优选实施方案中,本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方

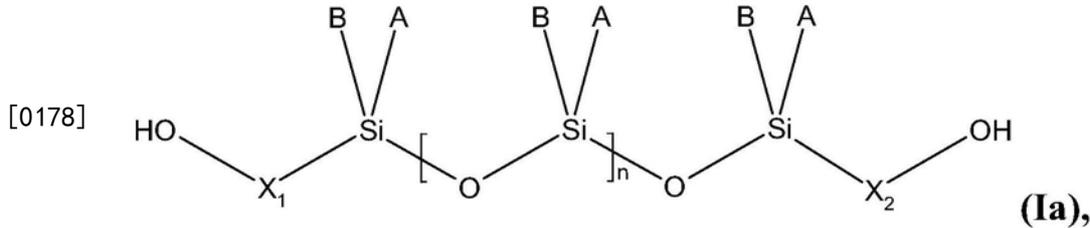
法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0174] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0175] (ii) 多元醇组合物,包括

[0176] (ii.1) 至少一种数均分子量 M_n 为500至3000g/mol的聚酯二醇,

[0177] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0179] 其中 n 为10至20的整数, A 和 B 均为甲基; X_1 是 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团, X_2 是 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中对于 X_1 、 X_2 , m 是相同的并为3至15的整数;

[0180] (iii) 包含至少丁烷-1,4-二醇的扩链剂组合物。

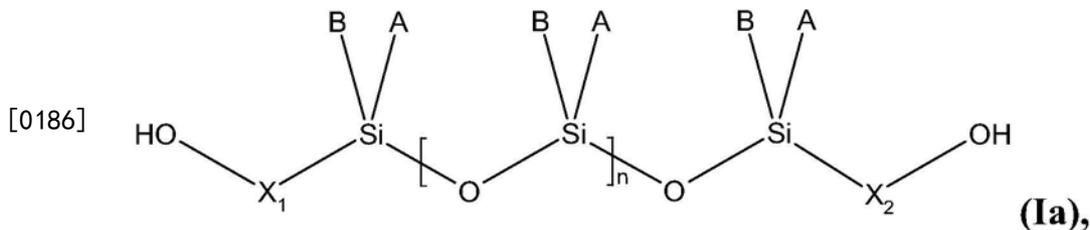
[0181] 在另一个优选实施方案中,本发明还涉及制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0182] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0183] (ii) 多元醇组合物,包括

[0184] (ii.1) 至少一种数均分子量 M_n 为500至3000g/mol的聚醚二醇,优选PTHF,

[0185] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0187] 其中 n 为10至20的整数, A 和 B 均为甲基; X_1 为 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团, X_2 为 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中,对于 X_1 、 X_2 , m 是相同的并为3至15的整数;

[0188] (iii) 扩链剂组合物,其包含至少乙烷-1,2-二醇或2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯,优选2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯。

[0189] 在制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法的一个优选实施方案中,该方法包括组分(i)至(iii)以及额外的(iv)的反应:

[0190] (iv) 抗氧化剂组合物,其中抗氧化剂组合物包含至少一种抗氧化剂,所述抗氧化剂选自空间受阻酚,优选选自至少在与OH基相邻的邻位上具有叔丁基的空间受阻酚,更优选选自亚乙基双(氧化亚乙基)双(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯)(Irganox 245FF,CAS号36443-68-2)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(Irganox1076,CAS号2082-79-3)、3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸辛基酯(Irganox 1135,CAS号125643-61-0)、 N,N' -己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺](Irganox 1098,CAS号23128-74-7)、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(Irganox 1010,CAS号6683-19-8)和3,5-双(叔丁基)-4-羟基甲苯(BHT,CAS号128-37-0),更优选选自季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、 N,N' -己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-

羟基苯基丙酰胺]以及季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)与N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]的混合物。

[0191] 关于该方法的优选实施方案、合适的原料或混合比,请参考上述相应适用的说明。

[0192] 组分(i)至(iii)的反应原则上可以在本身已知的反应条件下进行。在这种情况下,反应可以不连续地或连续地进行,例如在带式方法或反应性挤出方法中进行。合适的方法例如记载在EP0922552A1或

[0193] W02006/082183A1中。在一个优选的实施方案中,组分(i)至(iii)的反应在高于室温的温度下进行。根据本发明,加热可以本领域技术人员已知的任何合适方式进行。根据本发明,该方法还可以包括其他步骤,例如组分的预处理或所获得的聚氨酯特别是热塑性聚氨酯的后处理,例如热处理。

[0194] 因此,本发明还涉及如上所述的聚氨酯、特别是热塑性聚氨酯、或通过本发明的方法获得或可获得的聚氨酯、特别是热塑性聚氨酯用于制备成型体、注塑产品、挤出产品或膜的用途。

[0195] 本发明的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的性能使其适合于各种领域中的应用。例如,本发明的热塑性聚氨酯具有改进的触觉性能和与纯硅酮塑料相当的疏水性,这使得它们特别适合用于消费品,优选选自穿着物品,特别是鞋类和鞋类部件,尤其是中底、外底和鞋带;珠宝和珠宝部件,尤其是用于智能设备或用于监测电子设备(尤其是用于监测身体功能例如心跳、体温),优选选自腕带、腕带部件、挂带和挂带部件、人体背带和人体背带部件、眼镜和眼镜部件;运动器材的物品,尤其是运动带、阻力带;阻尼材料;泡沫珠粒;编织制品;无纺布制品;用于移动驾驶或飞行设备的清洁制品,尤其是刮水器;医学制品,特别是敷料制品或管子。在上下文中,智能设备是与另一个设备或网络进行无线网络连接或可无线网络连接的电子设备,例如用于消费品电子产品、电话、智能手表的设备。

[0196] 与不包含任何聚硅氧烷并且具有相当的肖氏A硬度的标准TPU相比,本发明的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,还表现出显著改善的机械性能,特别是改善的断裂伸长率、撕裂强度和拉伸强度,并且磨损也得以显著降低。这使得它们同样特别适用于上述指定的消费品,例如腕带,而且适用于防护制品,例如保护膜和防护罩,尤其是手机套、电气组件的设计元件,例如笔记本电脑罩、iPad罩、扬声器、便携式扬声器。

[0197] 根据本发明,特别优选本发明的聚氨酯、特别是热塑性聚氨酯的用途为用于腕带、腕带部件、挂带和挂带部件、人体背带和人体背带部件,特别是用于智能设备或用于监测电子设备。同样特别优选用于防护制品,优选防护罩或保护膜,更优选手机套的用途。

[0198] 此外,本发明的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,具有显著改善的耐热性,因此,即使在相对高的温度下应用较长的时间,其机械性能例如断裂伸长率也仅轻微受损,这使得它们特别适于暴露于热的各种类型的制品,例如电缆护套或导管,例如用于汽车配件中,尤其是汽车电缆护套或导管。在此特别相关的是,即使在相对长期的热作用下,该材料也保持尺寸稳定,并且即使在暴露于热之后,其绝对断裂伸长率也至少为50%。甚至是具有低肖氏A硬度(55A)的本发明的聚氨酯,尤其是热塑性聚氨酯,在热老化过程中仅出现断裂伸长率的轻微恶化——肖氏A硬度低于80A的普通热塑性聚氨酯在热老化过程中会在几分钟内熔化。

[0199] 因此,本发明还涉及如上所述用于制品的用途,所述制品选自鞋类,鞋类部件,家具部件,缓冲垫,缓冲垫部件,床垫,床垫部件,透皮系统,透皮系统的部件,尤其是敷药、敷

药部件,汽车配件,尤其是汽车电缆护套或导管,珠宝,珠宝部件,尤其是腕带,膜,特别是地板膜、滑雪膜或保护膜,以及防护罩。

[0200] 本发明进一步涉及制品,其包含如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,或通过如上所述的方法获得或可获得的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯。

[0201] 本发明进一步提供基于本发明的聚氨酯的颗粒泡沫、由如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯获得或可获得的颗粒泡沫。基于热塑性聚氨酯或其他弹性体的颗粒泡沫(或珠粒泡沫、颗粒泡沫)以及由其制备的成型体是已知的(例如,W094/20568 A1、W0 2007/082838 A1、W0 2017/030835A1、W0 2013/153190 A1、W0 2010/010010 A1),并具有多种可能的用途。

[0202] 在本发明的上下文中,颗粒泡沫或珠粒泡沫是指珠粒形式的泡沫。因此,本发明同样涉及基于聚氨酯的泡沫珠粒,由如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯获得或可获得的泡沫珠粒。

[0203] 在本发明的上下文中,术语“颗粒泡沫”、“珠粒泡沫”和“泡沫珠粒”在使用时同义。

[0204] 颗粒泡沫/泡沫珠粒的平均直径为0.2至20mm,优选0.5至15mm,特别是1至12mm。对于非球形的,例如拉长的或圆柱形的颗粒泡沫,直径是指最长的尺寸。

[0205] 本发明的颗粒泡沫通常的堆积密度为50g/l至200g/l,优选60g/l至180g/l,特别优选80g/l至150g/l。堆积密度以类似于DIN ISO697的方法测量,其中,与标准的相比,上述值的确定涉及使用容积为10l的容器而不是容积为0.5l的容器,因为特别是对于密度低和质量高的泡沫珠粒,仅使用0.5l容积进行测量是太不精确的。

[0206] 在一个实施方案中,本发明范围内,术语“泡沫珠粒”是指直径大于1mm的发泡和/或膨胀的球粒。

[0207] 为了制备泡沫珠粒,优选使用如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其硬度为肖氏30A至98A或肖氏40D至64D,优选硬度为肖氏30A至95A,更优选肖氏70A至95A。

[0208] 泡沫珠粒可以通过在悬浮液/高压釜中用发泡剂浸渍如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,或通过用发泡剂对熔融的热塑性聚氨酯进行熔融浸渍并随后造粒而获得。合适的制备基于热塑性弹性体的泡沫珠粒的方法记载例如在W02005/023920A1、W02007/082838A1、

[0209] W02013/153190A1和W02014/198779A1中。

[0210] 颗粒泡沫可以通过现有技术中已知的标准方法制备:

[0211] i. 提供如上所述的本发明的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯;

[0212] ii. 在压力下用发泡剂浸渍如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯;

[0213] iii. 通过减压使如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯膨胀。

[0214] 发泡剂的量优选为0.1至40重量份,特别是0.5至35重量份,并且特别优选1至30重量份,基于如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的用量100重量份计。

[0215] 上述方法的一个实施方案包括

[0216] i. 提供球粒形式的如上所述的本发明的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯;

[0217] ii. 在压力下用发泡剂浸渍球粒;

[0218] iii. 通过减压使球粒膨胀。

[0219] 上述方法的另一个实施方案包括另一个步骤:

- [0220] i. 提供球粒形式的如上所述的本发明的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯;
- [0221] ii. 在压力下用发泡剂浸渍球粒;
- [0222] iii. 将压力降低至标准压力而不使球粒发泡,任选地通过事先降低温度实现;
- [0223] iv. 通过升高温度使球粒发泡。
- [0224] 此处球粒的平均最小直径优选为0.2-10mm(通过球粒的3D评估确定,例如使用购自Microtrac的PartAn 3D光学测量设备通过动态图像分析确定)。
- [0225] 单个球粒的平均质量通常为0.1至50mg,优选4至40mg,以及特别优选7至32mg。球粒的平均质量(颗粒重量)确定为通过分别对10个球粒的三次称重操作获得的算术平均值。
- [0226] 上述方法的一个实施方案包括在压力下用发泡剂浸渍球粒,然后在步骤(ii)和(iii)中使球粒膨胀:
- [0227] ii. 在合适的密闭反应容器(例如高压釜)中在高温下在压力下,在发泡剂存在下浸渍球粒。
- [0228] iii. 突然降压而不冷却。
- [0229] 此处步骤(ii)中的浸渍可以在水和任选的悬浮助剂的存在下进行,或者仅在发泡剂的存在下而没有水的情况下进行。
- [0230] 合适的悬浮助剂为,例如不溶于水的无机稳定剂,例如磷酸三钙、焦磷酸镁、金属碳酸盐;和聚乙烯醇和表面活性剂,例如十二烷基芳基磺酸钠。基于如上所述的本发明的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯计,这些通常以0.05重量%至10重量%的量使用。
- [0231] 根据选择的压力,浸渍温度为100-200℃,反应容器中的压力为2-150bar,优选5至100bar,特别优选20至60bar,浸渍时间通常为0.5至10小时。
- [0232] 在悬浮液中进行该方法是本领域技术人员已知的,并且已经被全面地记载于例如W02007/082838A1中。
- [0233] 当在没有发泡剂的情况下进行该方法时,必须注意避免聚合物球粒的聚集。
- [0234] 用于在合适的密闭反应容器中进行该方法的合适的气泡剂为,例如在加工条件下呈气态的有机液体和气体,例如烃或无机气体,或者有机液体或气体与无机气体的混合物,其中这些也可以组合。
- [0235] 合适的烃的实例为卤代或非卤代的饱和或不饱和脂族烃,优选非卤代的饱和或不饱和脂族烃。
- [0236] 优选的有机发泡剂为饱和的脂族烃,特别是具有3至8个碳原子的那些,例如丁烷或戊烷。
- [0237] 合适的无机气体是氮气、空气、氨气或二氧化碳,优选氮气或二氧化碳,或上述气体的混合物。
- [0238] 在另一个实施方案中,在步骤(ii)和(iii)中,在压力下用发泡剂浸渍球粒并随后使球粒膨胀包括:
- [0239] ii. 在挤出机中在高温和压力下,在发泡剂的存在下浸渍球粒;
- [0240] iii. 在防止不受控制的发泡的条件下,将从挤出机出来的组合物造粒。
- [0241] 在该方法中,合适的气泡剂是挥发性有机化合物,其在标准压力1013mbar下的沸点为-25至150℃,特别是-10至125℃。具有良好适用性的材料是烃(优选不含卤素),特别是C4-10烷烃,例如丁烷、戊烷、己烷、庚烷和辛烷的异构体,特别优选异戊烷。而且,其他可能

的发泡剂为在空间上要求更苛刻的化合物或官能化的烃,例如醇、酮、酯、醚和有机碳酸酯。

[0242] 在这种情况下,在步骤(ii)中在挤出机中,将如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,在熔融的同时在压力下与发泡剂混合,所述发泡剂被供应至挤出机中。将包含发泡剂的混合物在压力下挤出并造粒,优选使用控制在中等水平的反压力(例如水下造粒)。熔融线料在该过程中起泡,并且由造粒产生颗粒泡沫。

[0243] 通过挤出进行本方法是本领域技术人员已知的,并且已经被全面地记载于例如W02007/082838A1以及W02013/153190A1中。

[0244] 可以使用的挤出机是任何常见的基于螺杆的装置,特别是单螺杆和双螺杆挤出机(例如购自Werner&Pfleiderer的ZSK型)、共捏合机、Kombiplast机、MPC捏合混合机、FCM混合机、KEX捏合螺杆挤出机和剪切辊式挤出机,如已记载在例如Saechtling(编辑),

[0245] Kunststoff-Taschenbuch[塑料手册],第27版,Hanser-Verlag,Munich1998,第3.2.1和3.2.4节中。挤出机通常在材料以熔体形式存在的温度下,例如在120°C至250°C、特别是150至210°C下,并且在添加发泡剂之后的压力为40至200bar、优选60至150bar、特别优选80至120bar下操作,以确保发泡剂与熔体均质化。

[0246] 本文中的方法可以在一个挤出机中或在由一个或多个挤出机组成的排列中进行。因此,例如,可以在第一挤出机中将组分熔融和共混,并注入发泡剂。在第二挤出机中,将浸渍的熔体均质化并调节温度和/或压力。例如,如果将三个挤出机彼此组合,则组分的混合和发泡剂的注入也可以在两个不同的工艺段之间分配。如果按照优选仅使用一台挤出机,则所有工艺步骤——熔融、混合、发泡剂的注入、均质化和温度和/或压力的调节——都在一个挤出机中进行。

[0247] 作为替代方案并且根据W02014/150122A1或W02014/150124A1中记载的方法,可以直接由球粒制备相应的颗粒泡沫,其任选地甚至是已经被着色的,因为相应的球粒经超临界液体饱和,并且从超临界液体中移出,然后

[0248] (a) 将制品浸入加热的液体中或

[0249] (b) 用高能辐射(例如红外或微波辐射)照射制品。

[0250] 合适的超临界液体的实例为W02014/150122A1中记载的那些,例如二氧化碳、二氧化氮、乙烷、乙烯、氧或氮,优选二氧化碳或氮。

[0251] 本文中的超临界液体还可包括Hildebrand溶解度参数等于或大于9MPa^{1/2}的极性液体。

[0252] 本文中,超临界流体或加热的流体还可包含着色剂,从而获得着色的泡沫制品。

[0253] 在一个实施方案中,本发明涉及制备泡沫珠粒的方法,其中将如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯熔融,与发泡剂混合,并且将含发泡剂的熔体在发泡的同时进行造粒。这优选在1至15bar的压力下、更优选在5至15bar的压力下进行。优选使用挤出方法。在一个实施方案中,本发明还涉及制备泡沫珠粒的方法,其中在1至15bar的压力、优选1至5bar的压力下,在发泡剂的存在下,使如上所述的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯膨胀。该方法优选在密闭系统中进行,或者优选在高压釜中进行(罐式方法)。

[0254] 本发明进一步提供由本发明的颗粒泡沫制备的成型体。

[0255] 相应的成型体可以通过本领域技术人员已知的方法来制备。

[0256] 本文中优选的制备泡沫模制品的方法包括以下步骤:

- [0257] (x) 将本发明的颗粒泡沫引入合适的模具中，
- [0258] (y) 熔合来自步骤(x)的本发明的颗粒泡沫。
- [0259] 步骤(y)中的熔合优选在密闭的模具中进行，其中熔合可通过诸如水蒸气、热空气之类的气体(如EP1979401B1中所述)或高能辐射(微波或无线电波)进行。
- [0260] 颗粒泡沫的熔合过程中的温度优选低于或接近制备颗粒泡沫的聚合物的熔融温度。因此，对于常用的聚合物，用于熔合颗粒泡沫的温度为100℃至180℃，优选120℃至150℃。
- [0261] 本文中可单独确定温度分布/停留时间，例如以类似于
- [0262] US2015/0337102或EP2872309B1中所述的方法进行。
- [0263] 通过高能辐射进行的熔合通常在微波或无线电波的频率范围内进行，任选地在水或其他极性液体，例如具有极性基团的吸收微波的烃类(例如羧酸的酯和二醇或三醇的酯或二醇和液态聚乙二醇)的存在下进行，并且可以类似于EP3053732A1或W02016/146537A1中所述的方法进行。
- [0264] 在一个实施方案中，本发明涉及珠粒泡沫，其利用水蒸气或用1kHz至1THz范围内的高能辐射、优选电磁辐射、尤其是射频范围(9kHz至1THz)的辐射照射，通过将如上所述的泡沫珠粒或者通过如上所述的方法获得或可获得的泡沫珠粒进行熔合而获得。
- [0265] 本发明还涉及珠粒泡沫，其可通过使用粘合剂将如上所述的泡沫珠粒或通过如上所述的方法获得或可获得的泡沫珠粒胶黏粘合来获得。
- [0266] 如上所述，颗粒泡沫还可以包含着色剂。在本文中着色剂可以各种方式添加。
- [0267] 在一个实施方案中，所制备的颗粒泡沫可以在制备后着色。在这种情况下，使相应的颗粒泡沫与包含着色剂的载液接触，其中所述载液(CL)具有适于发生将载液吸附至颗粒泡沫中的极性。这可以类似于申请号17198591.4的EP申请中记载的方法来进行。
- [0268] 合适的着色剂的实例是无机或有机颜料。合适的天然或合成无机颜料的实例是炭黑、石墨、氧化钛、氧化铁、氧化锆、氧化钴化合物、氧化铬化合物、氧化铜化合物。合适的有机颜料的实例是偶氮颜料和多环颜料。
- [0269] 在另一个实施方案中，可在颗粒泡沫的制备过程中添加颜料。例如，可在通过挤出制备颗粒泡沫的过程中将着色剂加入挤出机中。
- [0270] 作为替代方案，已经着色的材料可以用作制备颗粒泡沫的起始材料，通过上述方法在密闭的容器中将所述颗粒泡沫挤出或膨胀。
- [0271] 另外，在W02014/150122A1中记载的方法中，超临界液体或加热的液体可包含着色剂。
- [0272] 所制备的成型体的密度和压缩性能之间存在联系。所制备的模制品的密度有利地为75至375kg/m³，优选为100至300kg/m³，特别优选为150至200kg/m³(DIN EN IS0845,2009年10月)。
- [0273] 在本文中，模制品的密度与本发明的颗粒泡沫的堆积密度之比通常为1.5至2.5，优选为1.8至2.0。
- [0274] 本发明的泡沫珠粒/珠粒泡沫的性质使它们适于各种领域的应用。
- [0275] 在一个实施方案中，本发明提供本发明的颗粒泡沫用于制备成型体的用途，所述成型体用于鞋中底、鞋内底、鞋组合底、自行车车座、自行车轮胎、阻尼元件、缓冲垫、床垫、

衬垫、手柄、保护膜、用于汽车内外的组件、球和运动器材中或用作特别是运动场地地面、田径场地地面、体育馆、儿童游乐场和道路的地面覆盖物。

[0276] 在一个实施例中，泡沫珠粒用于运动、服装、建筑、汽车、电子领域的应用中。例如，根据本发明的泡沫珠粒/珠粒泡沫具有改善的防污性，这使其特别适用于消费品，优选选自穿着物品，特别是鞋类和鞋类部件，尤其是中底和外底；珠宝和珠宝部件，特别是用于智能设备或监测电子设备（尤其是用于监测身体功能，例如心跳、体温），优选选自腕带、腕带部件、挂带和挂带部件、人体背带和人体背带部件、眼镜和眼镜部件；运动器材的物品，特别是运动带、阻力带；阻尼材料；用于移动驾驶或飞行设备的清洁制品，尤其是刮水器；医疗制品。在上下文中，智能设备是与另一个设备或网络进行无线网络连接或可无线网络连接的电子设备，例如用于消费电子产品、电话、智能手表的设备。

[0277] 通过以下实施方案和实施方案的组合更详细地说明本发明，这些实施方案和实施方案的组合从相应的从属性参引和其他参引中显而易见。特别地，应该注意的是，在其中提及实施方案的范围的每一种情况下，例如在诸如“根据实施方案1至4中任一项的方法”这样的表达的内容中，该范围内的每个实施方案都被认为是对本领域技术人员清楚公开的，即本领域技术人员应理解该表达的措词与“根据实施方案1、2、3和4中任一项的方法”同义。

[0278] 1. 聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其通过使至少组合物(i)至(ii)反应获得或可获得：

[0279] (i) 多异氰酸酯组合物；

[0280] (ii) 多元醇组合物，其包含

[0281] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇，

[0282] (ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷。

[0283] 2. 聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其通过使至少组合物(i)至(iii)反应获得或可获得：

[0284] (i) 多异氰酸酯组合物；

[0285] (ii) 多元醇组合物，其包含

[0286] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇，

[0287] (ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷；

[0288] (iii) 扩链剂组合物。

[0289] 3. 根据实施方案1或2的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其根据DIN EN ISO 1133 (2012年3月版)确定的并在190至220℃的温度和1至30kg的质量下测量的熔体质量流速为20至350g/10min。

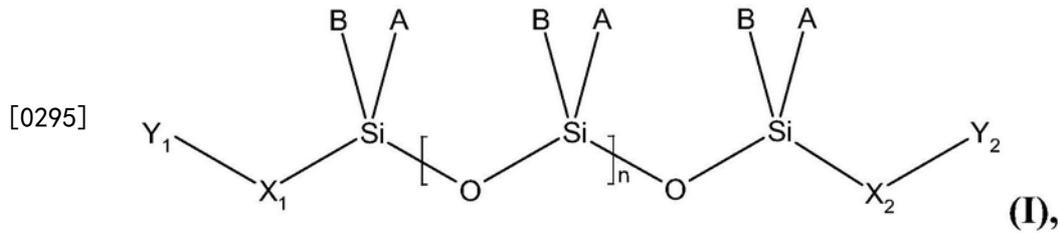
[0290] 4. 根据实施方案1至3中任一项的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得：

[0291] (i) 多异氰酸酯组合物；

[0292] (ii) 多元醇组合物，其包含

[0293] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇，

[0294] (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



[0296] 其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C1-C20烷基;X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、

[0297] (CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团;X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、(O-CHCH₃-CH₂)_m基团、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、O-(CH₂)_m基团和-(CH₂)_m基团,其中,对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为1至100的整数;Y₁、Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基;

[0298] (iii) 扩链剂组合物。

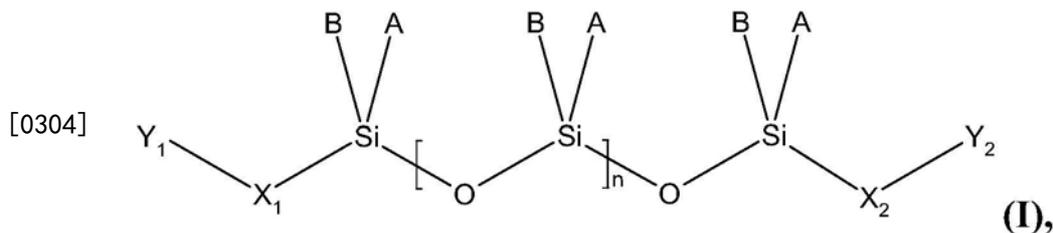
[0299] 5. 根据实施方案1至4中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得:

[0300] (i) 二异氰酸酯组合物;

[0301] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0302] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的二元聚酯二醇或聚醚二醇,

[0303] (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



[0305] 其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C1-C20烷基;X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、

[0306] (CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团;X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、(O-CHCH₃-CH₂)_m基团、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、O-(CH₂)_m基团和-(CH₂)_m基团,其中,对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为1至100的整数;Y₁、Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基;

[0307] (iii) 扩链剂组合物。

[0308] 6. 根据实施方案4或5的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数n为3至50或100至240的整数。

[0309] 7. 根据实施方案4至6中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的聚硅氧烷的A和B独立地选自C1至C5烷基,优选A和B各自相同并且选自C1至C5烷基,其中更优选A和B均为甲基。

[0310] 8. 根据实施方案4至7中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中对于(ii.2)的聚硅氧烷的X₁、X₂,指数m在每种情况下独立地为1至50、优选1至20、更优选1至15的整数。

[0311] 9. 根据实施方案4至8中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的聚硅氧烷的Y₁和Y₂均为羟基或均为氨基。

[0312] 10. 根据实施方案4至9中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的聚

硅氧烷的 X_1 为 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团或 $(CH_2-CH_2-CH_2-O)_m$ 基或 $(CH_2-CHCH_3-O)_m$ 基团, (ii.2)的聚硅氧烷的 X_2 为 $(O-CHCH_3-CH_2)_m$ 基或 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团或 $(O-CH_2-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中对于 X_1 、 X_2 , m 在每种情况下独立地为2至20的整数; Y_1 和 Y_2 均为羟基。

[0313] 11. 根据实施方案4至10中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数 n 为3至50、优选为5至40、更优选10至20的整数;(ii.2)的聚硅氧烷的 X_1 为 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团, (ii.2)的聚硅氧烷的 X_2 为 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中对于 X_1 、 X_2 , m 在每种情况下独立地为2至20的整数,更优选3至15的整数;并且 Y_1 和 Y_2 均为羟基。

[0314] 12. 根据实施方案4至10中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数 n 为100至240、优选为110至235的整数;(ii.2)的聚硅氧烷的 X_1 和 X_2 均为 $(CH_2)_m$ 基团,其中 m 为1至50的整数,更优选为2至10的整数,更优选为2至5的整数,更优选为3;并且(ii.2)的聚硅氧烷的 Y_1 、 Y_2 均为氨基。

[0315] 13. 根据实施方案4至10中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数 n 为3至50、更优选为20至40的整数;(ii.2)的聚硅氧烷的 X_1 和 X_2 均为 $(CH_2)_m$ 基团,其中 m 为1至50的整数,更优选为2至10的整数,更优选为2至5的整数,更优选为3;并且(ii.2)的聚硅氧烷的 Y_1 、 Y_2 均为氨基。

[0316] 14. 根据实施方案4至10中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的指数 n 为3至50、优选为10至30的整数;(ii.2)的聚硅氧烷的 X_1 和 X_2 均为 $(CH_2)_m$ 基团,其中 m 为1至20的整数,优选1至10的整数,更优选为1,并且(ii.2)的聚硅氧烷的 Y_1 、 Y_2 均为羟基。

[0317] 15. 根据实施方案2至14中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(iii)的扩链剂组合物包含至少一种具有至少两个异氰酸酯反应性官能团、优选两个异氰酸酯反应性官能团的化合物,其中异氰酸酯反应性官能团优选选自羟基、氨基和巯基。

[0318] 16. 根据实施方案15的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中所述至少一种具有异氰酸酯反应性官能团的化合物选自乙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇和2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯,并且优选为丁烷-1,4-二醇。

[0319] 17. 根据实施方案1至16中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.2)的至少一种聚硅氧烷的存在比例为0.1重量%至50重量%,优选为1重量%至30重量%,更优选为5重量%至20重量%,基于所有组分(ii.1)和(ii.2)的总重量计。

[0320] 18. 根据实施方案1至17中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(ii.1)的聚酯二醇或聚醚二醇选自二元聚酯二醇和聚醚二醇,优选选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚己二酸酯、聚碳酸酯/聚碳酸酯二醇和聚己内酯以及聚四氢呋喃(PTHF),优选选自聚酯二醇和PTHF,其中聚酯二醇优选由己二酸、丁烷-1,4-二醇和己烷-1,6-二醇形成;更优选为PTHF,其中优选PTHF的数均分子量 M_n 为500至3000g/mol,优选1000至2000g/mol。

[0321] 19. 根据实施方案1至18中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中(i)的多异氰酸酯组合物包含至少一种选自二异氰酸酯的多异氰酸酯,优选选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯(2,2'-MDI)、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯(2,4'-MDI)、二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI)、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)和亚甲基二环己基4,4'-、2,4'-和2,2'-二异氰酸酯(H12MDI)。

[0322] 20. 根据实施方案2至19中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其中聚氨酯的

硬链段含量为10重量%至50重量%，优选17重量%至30重量%，基于所有组分(i)、(ii)、(iii)的总重量计。

[0323] 21. 实施方案2至20中任一项的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其中聚氨酯的硬度为肖氏30AA至98A或肖氏40D至64D，优选肖氏30A至95A，更优选70A至95A。

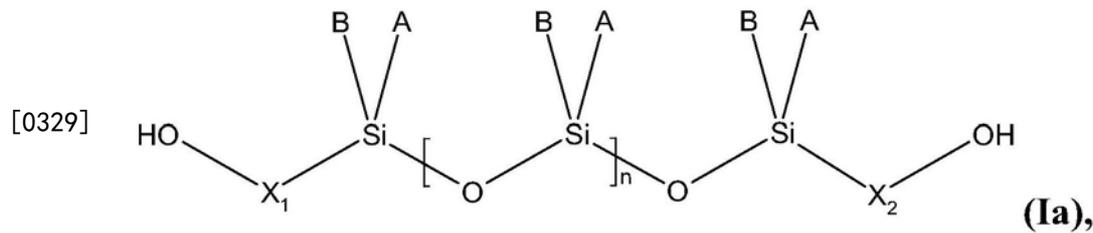
[0324] 22. 根据实施方案1至21中任一项的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得：

[0325] (i) 包含至少4,4'-MDI或HDI的二异氰酸酯组合物；

[0326] (ii) 多元醇组合物，其包含

[0327] (ii.1) 至少一种聚醚二醇，优选PTHF，或至少一种聚酯二醇，其中该聚醚二醇或聚酯二醇的数均分子量 M_n 为500至3000g/mol，

[0328] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0330] 其中n为10至20的整数，A和B均为甲基； X_1 为 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团， X_2 为 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团，其中对于 X_1 、 X_2 ，m在每种情况下独立地为3至15的整数。

[0331] (iii) 扩链剂组合物，其包含至少一种选自丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、乙烷-1,2-二醇和2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯的二醇或二胺。

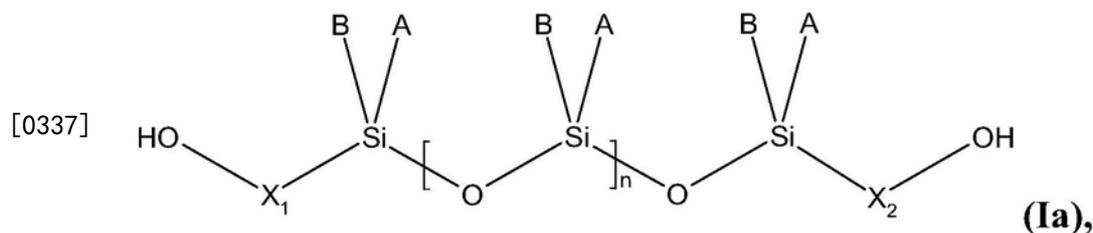
[0332] 23. 根据实施方案1至22中任一项的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其通过使至少组分(i)至(iii)反应获得或可获得：

[0333] (i) 包含至少MDI的二异氰酸酯组合物；

[0334] (ii) 多元醇组合物，其包含

[0335] (ii.1) 至少一种数均分子量 M_n 为500至3000g/mol的聚醚二醇，优选PTHF，

[0336] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0338] 其中n为10至20的整数，A和B均为甲基； X_1 是 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团， X_2 是 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团，其中对于 X_1 、 X_2 ，m是相同的并为3至15的整数；

[0339] (iii) 包含至少丁烷-1,4-二醇的扩链剂组合物。

[0340] 24. 根据实施方案23的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其根据DIN EN ISO 1133 (2012年3月版本)测定并在温度190℃和21.6kg下测量的熔体质量流速为20至350g/10min，优选35至90g/10min，更优选40至85g/10min。

[0341] 25. 根据实施方案1至22中任一项的聚氨酯，特别是热塑性聚氨酯，其通过使至少

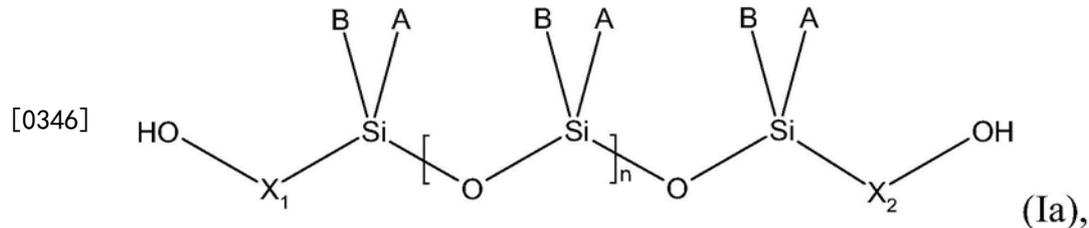
组分 (i) 至 (iii) 反应获得或可获得:

[0342] (i) 包含至少HDI的二异氰酸酯组合物;

[0343] (ii) 多元醇组合物, 包含

[0344] (ii.1) 至少一种数均分子量 M_n 为500至3000g/mol的聚醚二醇,

[0345] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0347] 其中 n 为10至20的整数, A和B均为甲基; X_1 为 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团, X_2 为 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团, 其中对于 X_1 、 X_2 , m 是相同的并为3至15的整数;

[0348] (iii) 包含至少己烷-1,6-二醇的扩链剂组合物。

[0349] 26. 根据实施方案25的聚氨酯, 特别是热塑性聚氨酯, 其根据DIN EN ISO 1133 (2012年3月版) 测定并在温度190°C和3.8kg下测量的熔体质量流速为20至350g/10min, 优选28至220g/10min, 更优选28至215g/10min。

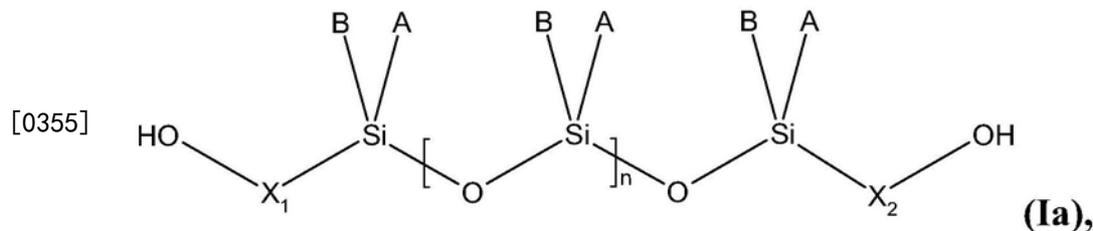
[0350] 27. 根据实施方案1至22中任一项的聚氨酯, 特别是热塑性聚氨酯, 其通过使至少组分 (i) 至 (iii) 反应获得或可获得:

[0351] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0352] (ii) 多元醇组合物, 其包含

[0353] (ii.1) 至少一种数均分子量 M_n 为500至3000g/mol的聚酯二醇,

[0354] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0356] 其中 n 为10至20的整数, A和B均为甲基; X_1 为 $(CH_2-CH_2-O)_m$ 基团, X_2 为 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团, 其中对于 X_1 、 X_2 , m 是相同的并为3至15的整数;

[0357] (iii) 包含至少丁烷-1,4-二醇的扩链剂组合物。

[0358] 28. 根据实施方案27的聚氨酯, 特别是热塑性聚氨酯, 其根据DIN EN ISO 1133 (2012年3月版) 测定并在温度220°C和2.16kg下测量的熔体质量流速为20至350g/10min, 优选60至120g/10min, 更优选为65至105g/10min。

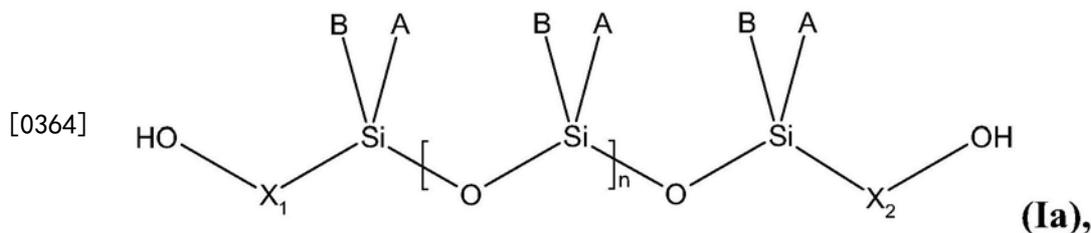
[0359] 29. 根据实施方案1至22中任一项的聚氨酯, 特别是热塑性聚氨酯, 其通过使至少组合物 (i) 至 (iii) 反应获得或可获得:

[0360] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0361] (ii) 多元醇组合物, 其包含

[0362] (ii.1) 至少一种数均分子量 M_n 为500至3000g/mol的聚醚二醇, 优选PTHF,

[0363] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0365] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁为(CH₂-CH₂-O)_m基,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基,其中对于X₁、X₂,m是相同的并为3至15的整数;

[0366] (iii) 扩链剂组合物,其包含至少乙烷-1,2-二醇或2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯,优选2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯。

[0367] 30. 根据实施方案29的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其根据DIN EN ISO 1133 (2012年3月版)测定并在温度190℃和10kg下测定的熔体质量流速为20至350g/10min,优选75至350g/10min,更优选85至340g/10min。

[0368] 31. 根据实施方案1至30中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,其通过使至少组分(i)至(iii)以及额外的(iv)反应获得或可获得:

[0369] (iv) 抗氧化剂组合物,其中抗氧化剂组合物包含至少一种抗氧化剂,所述抗氧化剂选自空间受阻酚,优选选自至少在与OH基相邻的邻位上具有叔丁基的空间受阻酚,更优选选自亚乙基双(氧化亚乙基)双(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯)(Irganox 245FF,CAS号36443-68-2)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(Irganox1076,CAS号2082-79-3)、3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸辛基酯(Irganox 1135,CAS号125643-61-0)、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)](Irganox 1098,CAS号23128-74-7)、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(Irganox 1010,CAS号6683-19-8)和3,5-双(叔丁基)-4-羟基甲苯(BHT,CAS号128-37-0),更优选选自季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]、以及季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)与N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]的混合物。

[0370] 32. 制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(ii)的反应:

[0371] (i) 多异氰酸酯组合物;

[0372] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0373] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

[0374] (ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷。

[0375] 33. 制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0376] (i) 多异氰酸酯组合物;

[0377] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0378] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

[0379] (ii.2) 至少一种具有两个选自巯基、羟基和氨基的末端异氰酸酯反应性官能团的聚硅氧烷;

[0380] (iii) 扩链剂组合物。

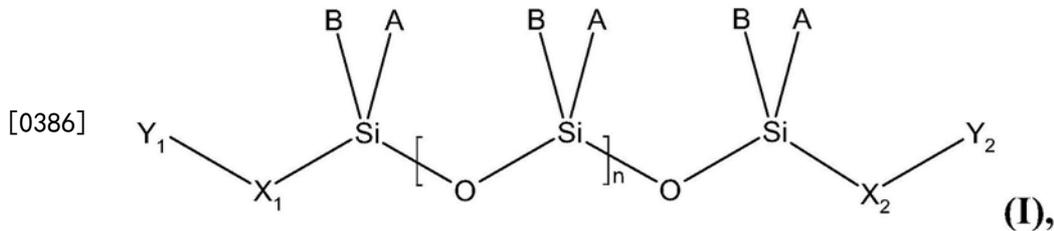
[0381] 34. 根据实施方案32或33的制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0382] (i) 多异氰酸酯组合物;

[0383] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0384] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚酯二醇或聚醚二醇,

[0385] (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



[0387] 其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C1-C20烷基;X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、

[0388] (CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团,X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、(O-CHCH₃-CH₂)_m基团、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、-O-(CH₂)_m基团和-(CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为1至100的整数;Y₁、Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基;

[0389] (iii) 扩链剂组合物。

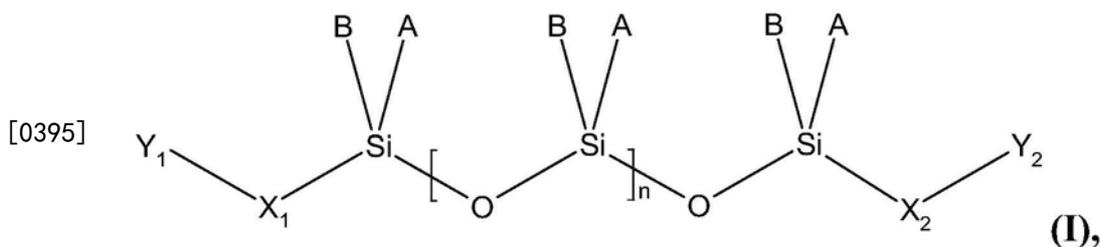
[0390] 35. 根据实施方案32至34中任一项的制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(ii)的反应:

[0391] (i) 二异氰酸酯组合物;

[0392] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0393] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的二元聚酯二醇或聚醚二醇,

[0394] (ii.2) 至少一种通式I的聚硅氧烷



[0396] 其中n为1至250的整数,A和B独立地选自C1-C20烷基;X₁选自(CH₂-CH₂-O)_m基团、(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m基团、

[0397] (CH₂-CHCH₃-O)_m基团、(CH₂)_m-O基团和(CH₂)_m基团,X₂选自(O-CH₂-CH₂)_m基团、(O-CHCH₃-CH₂)_m基团、(O-CH₂-CH₂-CH₂)_m基团、-O-(CH₂)_m基团和-(CH₂)_m基团,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为1至100的整数;Y₁、Y₂独立地选自巯基、羟基和氨基;

[0398] (iii) 扩链剂组合物。

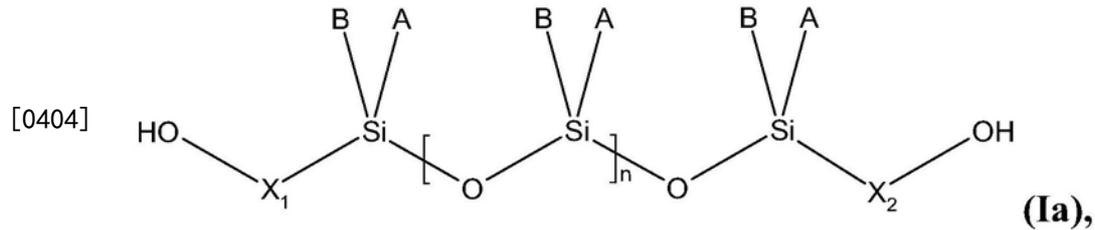
[0399] 36. 根据实施方案32至34中任一项的制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0400] (i) 包含至少4,4'-MDI或HDI的二异氰酸酯组合物;

[0401] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0402] (ii.1) 至少一种聚醚二醇, 优选为PTHF, 或至少一种聚酯二醇, 其中该聚醚二醇或聚酯二醇的数均分子量为500至3000g/mol,

[0403] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0405] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁为(CH₂-CH₂-O-)_m基,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基,其中对于X₁、X₂,m在每种情况下独立地为3至15的整数;

[0406] (iii) 扩链剂组合物,其包含至少一种选自丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、乙烷-1,2-二醇和2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯的二醇或二胺。

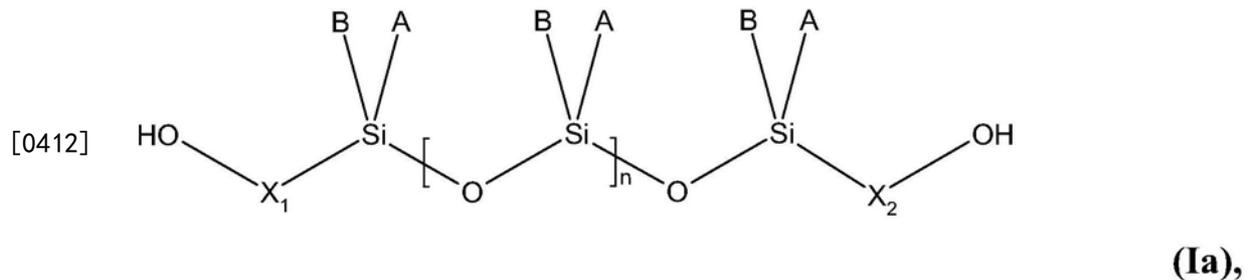
[0407] 37. 根据实施方案32至34中任一项的制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0408] (i) 包含至少MDI的二异氰酸酯组合物;

[0409] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0410] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚醚二醇,优选PTHF,

[0411] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0413] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基;X₁为(CH₂-CH₂-O-)_m基,X₂为(O-CH₂-CH₂)_m基,其中对于X₁、X₂,m是相同的并为3至15的整数;

[0414] (iii) 包含至少丁烷-1,4-二醇的扩链剂组合物。

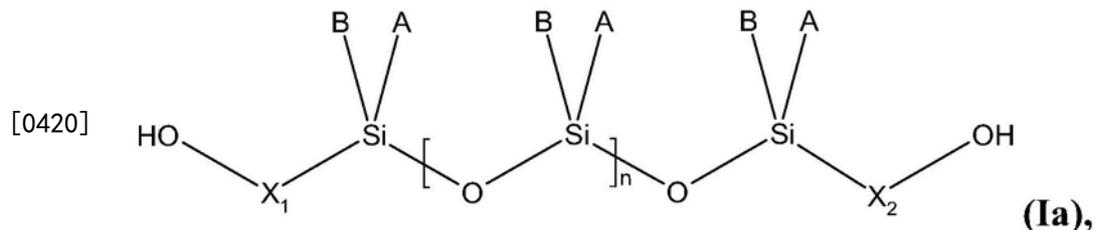
[0415] 38. 根据实施方案32至34中任一项的制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0416] (i) 包含至少HDI的二异氰酸酯组合物;

[0417] (ii) 多元醇组合物,其包含

[0418] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚醚二醇,优选PTHF,

[0419] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0421] 其中n为10至20范围内的整数,A和B均为甲基; X_1 是 $(CH_2-CH_2-O-)_m$ 基团, X_2 是 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中对于 X_1 、 X_2 ,m是相同的并为3至15的整数;

[0422] (iii) 包含至少己烷-1,6-二醇的扩链剂组合物。

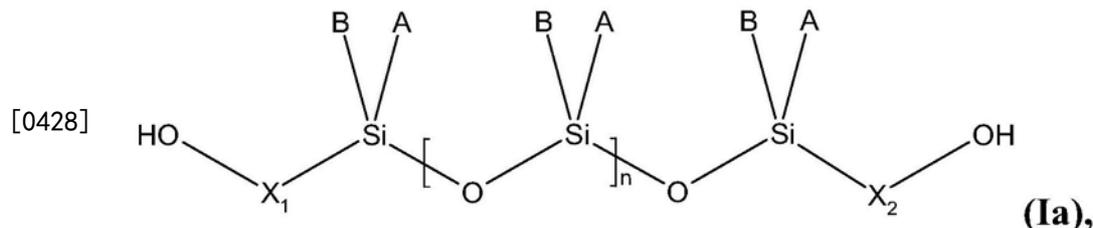
[0423] 39. 根据实施方案32至34中任一项的制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)的反应:

[0424] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0425] (ii) 多元醇组合物,包含

[0426] (ii.1) 至少一种数均分子量为 M_n 为500至3000g/mol的聚酯二醇,

[0427] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0429] 其中n为10至20范围内的整数,A和B均为甲基; X_1 是 $(CH_2-CH_2-O-)_m$ 基团, X_2 是 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中对于 X_1 、 X_2 ,m是相同的并为3至15的整数;

[0430] (iii) 包含至少丁烷-1,4-二醇的扩链剂组合物。

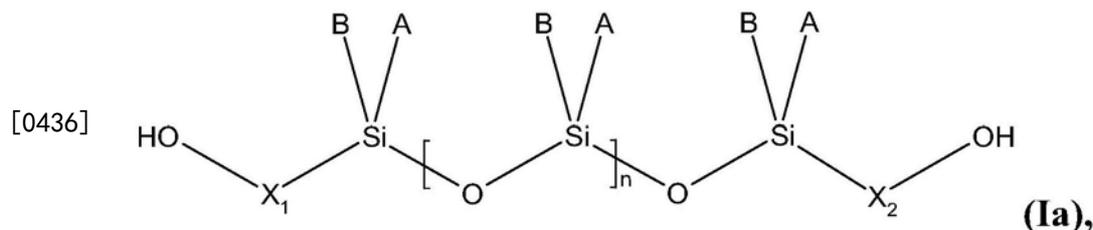
[0431] 40. 根据实施方案32至34中任一项的制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,包括组分(i)至(iii)的反应:

[0432] (i) 包含至少4,4'-MDI的二异氰酸酯组合物;

[0433] (ii) 多元醇组合物,包含

[0434] (ii.1) 至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚醚二醇,优选PTHF,

[0435] (ii.2) 至少一种通式Ia的聚硅氧烷



[0437] 其中n为10至20的整数,A和B均为甲基; X_1 是 $(CH_2-CH_2-O-)_m$ 基团, X_2 是 $(O-CH_2-CH_2)_m$ 基团,其中对于 X_1 、 X_2 ,m是相同的并为3至15的整数;

[0438] (iii) 扩链剂组合物,其包含至少乙烷-1,2-二醇或2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯,优选2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯。

[0439] 41. 根据实施方案32至40中任一项的制备聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的方法,其包括组分(i)至(iii)以及额外的(iv)反应:

[0440] (iv) 抗氧化剂组合物,其中抗氧化剂组合物包含至少一种抗氧化剂,所述抗氧化剂选自空间受阻酚,优选选自至少在与OH基相邻的邻位上具有叔丁基的空间受阻酚,更优选选自亚乙基双(氧化亚乙基)双(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯)(Irganox 245FF,CAS号36443-68-2)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(Irganox1076,CAS号2082-79-3)、3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸辛基酯(Irganox 1135,CAS号125643-

61-0)、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)](Irganox 1098,CAS号23128-74-7)、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(Irganox 1010,CAS号6683-19-8)和3,5-双(叔丁基)-4-羟基甲苯(BHT,CAS号128-37-0),更优选选自季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]、以及季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)与N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]的混合物。

[0441] 42. 根据实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,或通过实施方案32至41中任一项的方法获得或可获得的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯用于制备成型体、注塑产品、挤出产品或膜的用途。

[0442] 43. 根据实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,或通过实施方案32至41中任一项的方法获得或可获得的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯用于制品的用途,所述制品选自消费品,优选选自穿着物品,特别是鞋类和鞋类部件,尤其是中底、外底和鞋带;珠宝和珠宝部件,尤其是用于智能设备或用于监测电子设备,优选选自腕带、腕带部件、挂带和挂带部件、人体背带和人体背带部件、眼镜和眼镜部件;运动器材的物品,尤其是运动带、阻力带;阻尼材料;泡沫珠粒;编织制品;无纺布制品;用于移动驾驶或飞行设备的清洁制品,尤其是刮水器;医学制品,特别是敷料制品、管、透皮系统、透皮系统部件,尤其是膏药、膏药部件;家具部件;缓冲垫、缓冲垫部件;床垫、床垫部件;汽车配件,尤其是汽车电缆护套或导管;膜,尤其是地板膜、滑雪膜、保护膜;防护罩;电气组件的设计元件。

[0443] 44. 一种制品,其包含实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯,或通过实施方案32至41中任一项的方法获得或可获得的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯。

[0444] 45. 基于聚氨酯的泡沫珠粒,其由实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯获得或可获得。

[0445] 46. 根据实施方案45的泡沫珠粒,其中所述聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯的硬度为肖氏30A至98A或肖氏40D至64D,优选肖氏30A至95A,更优选70A至95A。

[0446] 47. 制备实施方案45或46的泡沫珠粒的方法,其中使实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯熔融,并与发泡剂混合,并且将含发泡剂的熔体在发泡的同时造粒,优选在1至15bar的压力下,更优选在5至15bar的压力下造粒。

[0447] 48. 制备实施方案45或46的泡沫珠粒的方法,其中在发泡剂的存在下,在1至15bar、优选1至5bar的压力下,使实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯膨胀。

[0448] 49. 一种珠粒泡沫,其可通过将实施方案45或46的泡沫珠粒或通过实施例47或48的方法获得或可获得的泡沫珠粒,利用水蒸气或用电磁辐射、特别是在射频范围(9kHz至1THz)内照射,进行熔合而获得。

[0449] 50. 珠粒泡沫,其可通过使用粘合剂将实施方案45或46的泡沫珠粒或通过实施方案47或48的方法获得或可获得的泡沫珠粒通过胶黏粘合而获得。

[0450] 51. 实施方案45或46的泡沫珠粒或通过实施方案47或48的方法获得或可获得的泡沫珠粒或实施方案49或50的珠粒泡沫在运动、服装、建筑、汽车、电子产品的领域中的用途。

[0451] 52. 实施方案45或46的泡沫珠粒或通过实施方案47或48的方法获得或可获得的泡沫珠粒或实施方案49或50的珠粒泡沫在消费品中的用途,所述消费品优选选自穿着物品,

特别是鞋类和鞋类部件,尤其是中底和外底;珠宝和珠宝部件,尤其是用于智能设备或用于监测电子设备(尤其是用于监测身体功能例如心跳、体温),优选选自腕带、腕带部件、挂带和挂带部件、人体背带和人体背带部件、眼镜和眼镜部件;运动器材的物品,尤其是运动带、阻力带;阻尼材料;用于移动驾驶或飞行设备的清洁制品,尤其是刮水器;医学制品。

[0452] 53.由聚氨酯制成的颗粒泡沫,其由实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯获得或可获得。

[0453] 54.根据实施方案53的颗粒泡沫,其中所述颗粒泡沫的平均直径为0.2至20mm。

[0454] 55.根据实施方案53或54的颗粒泡沫,其中该颗粒泡沫的平均直径为0.5至15mm。

[0455] 56.根据实施方案53至55中任一项的颗粒泡沫,其中所述颗粒泡沫的平均直径为1至12mm。

[0456] 57.制备实施方案53至56中任一项的颗粒泡沫的方法,其包括

[0457] i.提供实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯;

[0458] ii.在压力下用发泡剂浸渍实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯;

[0459] iii.通过减压使实施方案1至31中任一项的聚氨酯,特别是热塑性聚氨酯膨胀。

[0460] 58.制备成型体的方法,包括

[0461] (x)将实施方案53至56中任一项的颗粒泡沫引入合适的模具中,

[0462] (y)熔合来自步骤(x)的颗粒泡沫。

[0463] 59.根据实施方案58的方法,其中步骤(y)中的熔合在密闭模具中进行。

[0464] 60.根据实施方案58或59的方法,其中步骤(y)中的熔合通过水蒸气、热空气或高能辐射进行。

[0465] 61.通过实施方案58至60中任一项的方法获得或可获得的成型体,其中所述成型体的密度为75至375kg/m³。

[0466] 62.根据实施方案61的成型体,其中所述成型体是鞋中间底、鞋内底、鞋组合底、自行车车座、自行车轮胎、阻尼元件、缓冲垫、床垫、衬垫、手柄、保护膜、用于汽车内外的组件、球、地面覆盖物,特别是用于运动场地、田径场地、体育馆、儿童游乐场和道路的地面覆盖物。

[0467] 63.实施方案53至56中任一项的颗粒泡沫用于制备实施方案61或62的成型体的用途。

[0468] 引用的文献

[0469] “Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [塑料手册, 第7卷, 聚氨酯], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.1、3.2和3.3.2节, 第103-113页

[0470] EP 0 922 552 A1

[0471] WO 2006/082183 A1

[0472] WO 2005/023920 A1

[0473] WO 2007/082838 A1

[0474] WO 2013/153190 A1

[0475] WO 2014/198779 A1

[0476] WO 2010/076224 A1

- [0477] US 9097835 B2
- [0478] WO 94/20568 A1
- [0479] WO 2007/082838 A1
- [0480] W02017/030835 A1
- [0481] WO 2013/153190 A1
- [0482] WO 2010/010010 A1
- [0483] Saechtling (编辑), Kunststoff-Taschenbuch [塑料手册], 第27版, Hanser-Verlag Munich 1998, 第3.2.1和3.2.4节
- [0484] WO 2014/150122 A1
- [0485] WO 2014/150124 A1
- [0486] EP 1 979 401 B1
- [0487] US 2015/0337102 A
- [0488] EP 2 872 309 B1
- [0489] EP 3 053 732 A
- [0490] WO 2016/146537 A1
- [0491] EP 17198591.4
- [0492] 以下实施例用于说明本发明,但绝不以任何方式限制本发明的主题。

实施例

- [0493] 1. 化学物质

名称	化学名称
异氰酸酯 1	二苯甲烷 4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI)
异氰酸酯 2	六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)
扩链剂 1	丁烷-1,4-二醇(BDO)
扩链剂 2	己烷-1,6-二醇(1,6-HDO)
扩链剂 3	乙烷-1,2-二醇(MEG)
扩链剂 4	芳族二胺(>95 重量%的 2,4-二氨基-3,5-二(甲硫基)甲苯)
抗氧化剂 1	季戊四醇四[3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯
抗氧化剂 2	N,N'-1,6-己二基双[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酰胺
抗氧化剂 3	比例为 1:1 的抗氧化剂 1 和抗氧化剂 2 的混合物
抗氧化剂 3	抗氧化剂 1 和抗氧化剂 2 的混合物
[0494] 多元醇 1	OH 值为 109.5-115.1mgKOH/g 的聚四亚甲基醚二醇 (PTHF)
多元醇 2	由己二酸、丁烷-1,4-二醇和己烷-1,6-二醇形成的羟基值为 56mgKOH/g 的聚酯二醇; 数均分子量 M_n : 2000g/mol(ADS/BDO/HDO)
水解稳定剂	基于碳二亚胺和聚乙二醇醚的聚合物
增塑剂	O-乙酰基柠檬酸三丁酯
防结块剂	亚乙基双硬脂酰胺
催化剂 1	购自 Evonik 的 Kosmos®29 锡催化剂
硅多元醇 1	具有 59%PDMS 和 41%EO 含量且 OH 值为 62mgKOH/g 的双官能多元醇
硅多元醇 2	具有 55%PDMS 和 45%EO 含量且 OH 值为 57mgKOH/g 的双官能多元醇
硅多元醇 3	具有 72%PDMS 和 28%EO 含量且 OH 值为 65mgKOH/g 的双官能多元醇

[0495] PDMS: 聚二甲基硅氧烷

[0496] EO: 环氧乙烷

[0497] 2. 测量方法

[0498] 拉伸强度: DIN 53504

[0499] 断裂伸长率: DIN 53504

[0500] 撕裂强度: DIN ISO 34-1Bb

[0501] 抗撕裂传播性: DIN ISO 34-1 Bb

[0502] 肖氏硬度: DIN ISO 7619-1

[0503] 磨损测定: DIN ISO 4649

[0504] 耐热空气性: DIN 53508

[0505] 熔体质量流速 (MFR): DIN EN ISO 1133 (2012年3月版)

[0506] 硬链段含量 (硬质相含量) 根据 W02010/076224A1/US9097835B2 的公式确定:

$$[0507] \text{硬质相含量} = \left\{ \sum_{x=1}^n [(m_{KVx} / M_{KVx}) * M_{Iso} + m_{KVx}] \right\} / m_{ges}$$

[0508] 具有以下定义:

[0509] M_{kvx} : 扩链剂 x 的摩尔质量, 单位 g/mol

[0510] m_{KVx} : 扩链剂 x 的质量, 单位 g

[0511] M_{ISO} :所用的异氰酸酯的摩尔质量,单位为g/mol

[0512] m_{ges} :所有起始原料的总质量,单位为g

[0513] k :扩链剂的数量。

[0514] 3. 实施例1-制备包含芳族异氰酸酯的基于Si的热塑性聚氨酯(TPU)

[0515] 将660g的多元醇1和440g的Si多元醇3与72.28g的扩链剂1一起称重至2l的锡罐中,并用氮气大致覆盖。将罐子用合适的盖子密封,并在加热柜中加热至约90°C。罐中的液体组分通过螺旋桨搅拌器在实验室升降台(jack)上混合。随后加入8.1g抗氧化剂1和8.1g抗氧化剂2,并搅拌混合物。在80°C下加入433.61g的异氰酸酯1。全部制剂示于表1。异氰酸酯1的温度为45°C。利用螺旋桨搅拌器在200rpm下进行混合。一旦达至110°C,将反应混合物倒入聚四氟乙烯盘中。将聚四氟乙烯盘放在125°C的加热台上。10min后,将固体板坯从加热台上移出,然后在80°C的加热柜中热处理24h。将冷却的板坯在切割磨碎机中粉碎。将所得球粒在110°C下干燥3h。2mm和6mm的试样通过注射成型方法制成,并根据相应的DIN标准的要求使用。

[0516] 4. 实施例2至4-制备包含芳族异氰酸酯的基于Si的TPU

[0517] 类似于实施例1的方法,制备了其他具有芳族异氰酸酯的基于Si的TPU,其中各个组分的使用量列于表1(配方)中。

[0518] 表1:实施例1和实施例2至4的配方

[0519]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
多元醇1	660.00g	950.00g	900.00g	880.00g
Si多元醇3	440.00g	50.00g	100.00g	220.00g
扩链剂1	72.28g	67.82g	67.52g	73.61g
异氰酸酯1	433.61g	439.01g	432.60g	461.78g
抗氧化剂1	8.11g	7.61g	7.58g	8.26g
抗氧化剂2	8.11g	7.61g	7.58g	8.26g

[0520] 5. 包含芳族异氰酸酯的基于Si的TPU的机械性能的测定

[0521] 对于实施例1以及实施例2、3和4的试样,测量拉伸强度、断裂伸长率和肖氏硬度,并且确定了硬链段含量和磨损性。下表2示出试验结果。

[0522] 表2:对于实施例1以及实施例2、3和4的包含芳族异氰酸酯的基于Si的TPU,它们的机械研究的结果

	Si多元醇3	硬链段含量	拉伸强度	MFR(190°C/21.6kg) [g/10min]
[0523] 实施例1	40重量%	17重量%	不可注射成型	涌流经过
实施例2	5重量%	17重量%	>35MPa	40
实施例3	10重量%	17重量%	>35MPa	80.4
实施例4	20重量%	17重量%	>15MPa	涌流经过

[0524] 表2-续

	断裂伸长率	撕裂强度	肖氏硬度 (肖氏 A)	磨损
[0525] 实施例 1	不可注射成型	不可注射成型	不可注射成型	不可注射成型
实施例 2	>500%	>40kN/m	<75A	<15mm ³
实施例 3	>500%	>40kN/m	<75A	<15mm ³
实施例 4	>500%	>35kN/m	<75A	<15mm ³

[0526] 令人惊讶地发现,对于Si多元醇、特别是Si多元醇3的含量为5-30重量%、特别是5-20重量%的基于Si的TPU,与含量为40重量%的基于Si的TPU相比,机械性能(特别是拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度)得以显著改善。所有实施例的磨损均低于15mm³;与不包含任何聚硅氧烷且肖氏A硬度为70的标准TPU相比,这是令人惊讶的改进。

[0527] 6. 实施例5-制备包含脂族异氰酸酯的基于Si的TPU

[0528] 根据实施例1的方法制备Si多元醇3含量为40重量%的基于Si的TPU,表3中示出所用的组分的量。代替对比实施例1的芳族异氰酸酯1,使用脂族异氰酸酯2。由于无法通过注射成型方法加工TPU,因此无法制备试样。

[0529] 7. 实施例6至8-制备包含脂族异氰酸酯的基于Si的TPU

[0530] 根据实施例1的方法,制备Si多元醇3的含量为5重量%至20重量%的基于Si的TPU,表3中示出所用的组分的量。代替实施例1的芳族异氰酸酯1,使用脂族异氰酸酯2。根据对比实施例1的方法,通过注射成型方法制备2mm和6mm的试样。

[0531] 表3:实施例5和实施例6至8的配方

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
[0532] 多元醇 1	600.00g	950.00g	900.00g	800.00g
Si 多元醇 3	400.00g	50.00g	100.00g	200.00g
扩链剂 2	96.51g	98.76g	98.45g	97.81g
异氰酸酯 2	279.21g	309.04g	304.85g	296.47g
50%己二酸二辛酯 (DOA)中的催化剂 1	688μl	704μl	702μl	697μl
抗氧化剂 1	6.95g	7.12g	7.58g	8.26g
抗氧化剂 2	6.95g	7.12g	7.58g	8.26g

[0533] 8. 测定包含脂族异氰酸酯的基于Si的TPU的机械性能

[0534] 测量实施例5和实施例6至8的试样的拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度和肖氏硬度,并确定硬链段含量。下表4示出试验的结果。

[0535] 表4:对于实施例5和实施例6至8的包含脂族异氰酸酯的基于Si的TPU,它们的机械研究的结果。

	Si 多元醇 3[重量%]	硬链段含量 [重量%]	拉伸强度	MFR (190°C/3.8 kg) [g/10min]
[0536] 实施例 5	40	17(不可注射成型)	n.m.	214.7
实施例 6	5	17	>20MPa	28.8
实施例 7	10	17	>20MPa	54.07
实施例 8	20	17	>15MPa	116.98

[0537] n.m.:无法测量

[0538] 表4-续

	断裂伸长率	撕裂强度	肖氏硬度(肖氏A)
[0539] 实施例5	n.m.	n.m.	n.m.
实施例6	>500%	>30kN/m	<90A
实施例7	>500%	>30kN/m	<90A
实施例8	>500%	>30kN/m	<90A

[0540] 对于Si多元醇含量为1重量%至30重量%，优选为5重量%至20重量%的包含脂族异氰酸酯的基于Si的TPU，其具有在每种情况下>15MPa的改善的拉伸强度和>30kN/m的撕裂强度。

[0541] 9.对比实施例1-制备不含Si多元醇的包含芳族异氰酸酯的TPU

[0542] 根据实施例1的方法制备不含Si多元醇的TPU，表5中示出所用的组分的量。根据实施例1的方法，通过注射成型方法制备2mm和6mm的试样。

[0543] 10.实施例9和10-制备包含芳族异氰酸酯和各种Si多元醇的基于Si的TPU

[0544] 根据对比实施例1的方法，制备Si多元醇2(实施例7,10重量%)或Si多元醇1(实施例8,20重量%)的含量为10重量%至20重量%的基于Si的TPU；表5示出所用的组分的量。根据实施例1的方法，通过注射成型方法制备2mm和6mm的试样。

[0545] 表5:对比实施例1以及实施例9和10的配方

	对比实施例1	实施例9	实施例10
[0546] 多元醇2	1000.00g	720.00g	640.00g
Si多元醇	--	2	1
Si多元醇的含量	0.00g	80.00g	160.00g
扩链剂1	164.3g	164.28g	164.62g
异氰酸酯1	560.00g	560.0g	560.0g
水解稳定剂	6.40g	6.4g	6.4g

[0547] 11.测定包含芳族异氰酸酯的基于Si的TPU的热稳定性(长期试验)

[0548] 将对实施例1以及实施例9和10的试样进行长期的热空气老化测试，并测试其对热空气的耐性。为此，将所有试样在空气中于165°C下储存3000小时，在此之前和之后确定断裂伸长率。结果示于表6。

[0549] 表6:在热老化之前和之后的每种情况下，对比实施例1以及实施例9和10的断裂伸

长率值(长期试验)

	热老化前肖氏硬度(肖氏 A)	热老化前断裂伸长率	热老化后断裂伸长率	MFR(220°C/2.16kg) [g/10min]
[0550] 对比实施例 1	95A	>500%	试样熔融	7.13
实施例 9	95A	>500%	>300%	65.7
实施例 10	95A	>500%	>300%	103.5

[0551] 可看出,对比实施例1的试样的热老化导致变形,并且在165°C下储存2000小时后,断裂伸长率已降至低于50%。与此相反,均包含10重量%至20重量%的Si多元醇的实施例9和10的试样示出热老化后的断裂伸长率大于热老化前的断裂伸长率的50%。因此,Si多元醇的掺入显然引起老化性能的改善。

[0552] 12.对比实施例2-制备不含Si多元醇的包含芳族异氰酸酯的TPU

[0553] 根据实施例1的方法制备不含Si多元醇的TPU,表7示出所用的组分的量。根据对比实施例1的方法,通过注射成型方法制备2mm和6mm的试样。

[0554] 13.实施例11和12-制备包含芳族异氰酸酯和各种Si多元醇以及各种扩链剂的基于Si的TPU

[0555] 根据对比实施例1的方法,制备Si多元醇2的含量为10重量%(实施例11)或20重量%(实施例12)的基于Si的TPU,表7示出所用的组分的量。根据实施例1的方法,通过注射成型方法制备2mm和6mm的试样。

[0556] 表7:对比实施例2以及实施例11和12的配方

	对比实施例2	实施例11	实施例12
多元醇1	900.00g	765.00g	680.00g
Si多元醇2	0.00g	85.00g	170.00g
扩链剂3(二醇)	33.26g	0	0
扩链剂4(二胺)	0.0g	118.62g	128.72g
增塑剂	335.5g	343.68	346.31g
异氰酸酯1	372.15g	351.48g	351.48g
防结块剂	9.73g	9.97g	10.04g
抗氧化剂1	8.11g	8.6g	8.66g
抗氧化剂2	8.11g	8.6g	8.66g

[0558] 14.测定包含芳族异氰酸酯的基于Si的TPU的热稳定性(加速试验)

[0559] 将对对比实施例2和实施例11和12的试样进行热空气加速老化测试,测试其对热空气的耐性。为此,将所有试样在空气中于200°C下保存6小时,在此之前和之后测定断裂伸长率。结果示于表8。

[0560] 表8:在热老化(加速试验)之前和之后的每种情况下,对比实施例2以及实施例11和12的断裂伸长率值

	热老化前肖氏硬度(肖氏 A)	热老化前断裂伸长率	热老化后断裂伸长率	MFR 190°C /10kg[g/10min]
[0561] 对比实施例 2	55A	>500%	熔化的	26.6
实施例 11	55A	>400%	>300%	89.0
实施例 12	55A	>500%	>300%	330

[0562] 即使在加速试验——试样在仅几分钟内熔融——中,热老化也会显著损害具有低肖氏A硬度(55A)且不含任何Si多元醇的TPU(对比实施例2)的机械性能。与此相反,本试验中包含Si多元醇2且尤其结合了扩链剂4的基于Si的TPU中,尽管它们的肖氏A硬度仅为55A,但热老化中其断裂伸长率仅小幅下降——即使6小时后,所述断裂伸长率仍然保持在高于300%;另外,实施例11和12的试样均保持尺寸稳定。由于标准情况下的标准TPU材料在高于180°C的温度下熔融,因此这是非常好的老化性能,这通过掺入Si多元醇、特别是与二胺扩链剂4结合而实现。

[0563] 15. 实施例13和对比实施例3-eTPU的制备

[0564] 15.1 制备TPU

[0565] 在反应挤出机上,实施例13和对比实施例3的TPU的制备如下。将下述混合物计量加入到加工长度为48D的购自Coperion-Werner&Pfleiderer的ZSK58双螺杆挤出机的第一桶中,所述混合物包含一方面在160°C的进料温度下的扩链剂3、多元醇1还有任选地Si多元醇3和催化剂,以及与此分离的在65°C的进料温度下的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯,以及酚类抗氧化剂3。双螺杆的速率是200rpm。下游方向的桶的设定温度值:在螺杆的前三分之一处为200至230°C,在螺杆的中间三分之一处为210至190°C,在螺杆的第三且最后三分之一处为190-200°C。输出量为200kg/h。在通过水下造粒和一体化离心干燥将熔体切碎之后,将球粒在约80至90°C下进行最终干燥。表9示出TPU的组成,所有成分的质量均以克为单位记录。

[0566] 表9:实施例13和对比实施例3的TPU的组成

组合物	实施例 13	对比实施例 3
多元醇 1[g]	900.00	1000
Si 多元醇 3[g]	100.00	-
异氰酸酯 1[g]	633.28	610.6
[0567] 扩链剂 1[g]	140.49	133.0
抗氧化剂 3[g]	17.880	18.0
指数	1000	985
2h/110°C后的 MFR(190°C /21.6kg)[g/10min]	70	63
肖氏硬度	85A	n.d.

[0568] n.d.: 未测量

[0569] 表10:实施例14和15的TPU的组成

组合物	实施例 14	实施例 15
[0570] 多元醇 1[g]	900.00	900.00
Si 多元醇 3[g]	100.00	100.00

[0571]	组合物	实施例 14	实施例 15
	异氰酸酯 1[g]	432.45	685.64
	扩链剂 1[g]	69.35	160.52
	抗氧化剂 3[g]	15.16	18.62
	指数	1000	1000
	肖氏硬度	70A	90A

[0572] 15.2制备eTPU

[0573] 将99重量份的干燥热塑性聚氨酯(TPU)和1重量份的TPU(已在单独的挤出过程中与平均官能度为2.05的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯混合)在螺杆直径为44mm和长径比为42的双螺杆挤出机中混合并熔融。

[0574] 熔融后,加入CO₂(2重量份)和N₂(0.2重量份)的混合物作为发泡剂。在通过挤出机剩余长度的过程中,发泡剂和聚合物熔体彼此混合,以形成均质的混合物。包含TPU和发泡剂的挤出机的总生产量为40kg/h,在单独的挤出工艺中已向TPU中加入平均官能度为2.05的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。将熔融混合物随后使用齿轮泵(GP)通过带有换网器(DV)的分流阀压入模板(DP)中,并在水下造粒系统(UWP)的切割室中切成球粒,并用控制温度且加压的水运输走并在所述过程中膨胀。在利用离心干燥机将膨胀的球粒从水中分离之后,膨胀的球粒在60℃下干燥3h。对于对比实施例3和实施例13,表11中列出了用于安装部件的温度。

[0575] 表11:对比实施例3和实施例13的安装部件的温度数据

	挤出机中的 温度范围 (°C)	GP 的温度 范围(°C)	DV 的温度范围(°C)	DP 的温度范围(°C)
[0576] 对比实施例 3	160-220	160-200	160-200	220
实施例 13	180-220	180	180	220

[0577] 表12中列出实施例13和对比实施例3中使用的水温和水压,以及膨胀球粒的所得的堆积密度。

[0578] 表12:实施例13和对比实施例3的水温和水压以及膨胀球粒的所得的堆积密度

	颗粒质量 (mg)	堆积密度 (g/l)	UWP 中的水压(bar)	UWP 中的水温(°C)
[0579] 对比实施例 3	26	180	15	45
实施例 13	26	190	15	50

[0580] 15.2.1制备基于具有不同肖氏硬度的TPU的eTPU

[0581] 将99重量份的干燥热塑性聚氨酯(TPU)和1重量份的TPU(已在单独的挤出过程中与平均官能度为2.05的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯混合)在螺杆直径为18mm和长径比为40的双螺杆挤出机中混合并熔融。

[0582] 熔融后,加入CO₂和N₂的混合物作为发泡剂。在通过挤出机剩余长度的过程中,将发泡剂和聚合物熔体彼此混合,以形成均质的混合物。包含TPU和发泡剂的挤出机的总生产量为1.75kg/h,在单独的挤出工艺中已向TPU中加入平均官能度为2.05的二苯基甲烷4,4'-二

异氰酸酯。将熔融混合物随后使用齿轮泵 (GP) 通过带有换网器 (DV) 的分流阀压入模板 (DP) 中,并在水下造粒系统 (UWP) 的切割室中切成球粒,并用控制温度且加压的水运输走并在所述过程中膨胀。在利用离心干燥机将膨胀的球粒从水中分离之后,膨胀的球粒在60℃下干燥3h。表13中列出发泡剂的用量以及安装部件的设定温度。

[0583] 表13:对比实施例3和实施例13的安装部件的温度数据

	CO ₂ 重量份	N ₂ 重量份	挤出机中的温度范围(°C)	GP 的温度范围(°C)	DV 的温度范围(°C)	DP 的温度范围(°C)
[0584] 实施例 14	1.6	0.3	170-215	185	200	200
90A 实施例 15	1.75	0.3	200-220	200	210	230

[0585] 表14列出实施例14和实施例15中使用的水温和水压,以及膨胀球粒的所得的堆积密度。

[0586] 表14:实施例14和对比实施例15的水温和水压以及膨胀球粒的所得的堆积密度

	球粒质量 (mg)	堆积密度 (g/l)	UWP 中的水压 (bar)	UWP 中的水温 (°C)
[0587] 实施例 14	3.3	136	15	40
90A 实施例 15	3.3	142	15	40

[0588] 16.eTPU的防污性和更易于清洁性

[0589] 在室温下于旋转盖瓶中,将实施例13和对比实施例3的膨胀球粒的样品于5g的陶土和50ml的自来水的悬浮液中,与污垢一起在不断搅拌下储存两周。玷污后,将样品在冷流水下冲洗1分钟,而无需使用额外的化学或机械清洁剂。目测评估污垢残余物,并列于表15。

[0590] 表15:清洁玷污储存后的样品后的污垢残余物(目测)。

	实施例 13 (含 Si 多元醇)	对比实施例 3(不含 Si 多元醇)
[0591] 清洁性	0	++

[0592] ++非常脏/+脏/0表面无残余物并且无变色

[0593] 对比实施例3示出清洁后表面明显污染。令人惊奇的是,实施例13的包含Si多元醇的膨胀球粒非常容易清洁并且即使在储存后也没有表面变色,这就是说,硅酮改性的eTPU的防污性明显更好。这在最终产品的制备中节省了额外的涂覆步骤。

[0594] 17.实施例16至18-制备包含芳族异氰酸酯和各种硬链段含量/各种Si多元醇含量的基于Si的TPU

[0595] 类似于实施例1的方法,制备其他包含芳族异氰酸酯的基于Si的TPU,其中各组分的使用量见表16(配方);在这种情况下,Si多元醇3和多元醇1总是始终以4:1的Si多元醇3:多元醇1重量比使用。

[0596] 表16:实施例16至18的配方

	实施例 16 [g]	实施例 17 [g]	实施例 18 [g]
[0597] 多元醇 1	200	160	130
Si 多元醇 3	800	640	520
扩链剂 1	102.55	164.08	199.98
异氰酸酯 1	446.77	585.24	660.61
抗氧化剂 1	7.82	7.82	7.63
抗氧化剂 2	7.82	7.82	7.63

[0598] 对于实施例16至18的试样,测量抗撕裂传播性、断裂伸长率和肖氏硬度A和D,并且确定硬链段含量。下表17示出试验结果。

[0599] 表17:对于实施例16至18的具有各种硬链段含量的基于Si的TPU,它们的机械研究的结果

	硬链段含 量[重量%]	肖氏 A	肖氏 D	拉伸强度 [MPa]	断裂伸长率 [%]	抗撕裂传播性 [kN/m]
[0600] 实施例 16	25	74	15	/	/	6
实施例 17	40	94	36	7	20	13
实施例 18	50	98	57	19	240	87

[0601] 令人惊讶地发现,对于实施例16-18中,具有基于多元醇含量计80重量%的高聚硅氧烷二醇含量的基于Si的TPU,机械性能(特别是拉伸强度、断裂伸长率和抗撕裂传播性)明显恶化。上述给出的实施例表明,对于宽范围的硬链段含量均可观察到这一点。