



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202323412 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：111132180

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08J9/12 (2006.01) C08G18/66 (2006.01)

(30)優先權：2021/08/27 中國大陸 202110997574.0

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72)發明人：梁振鵬 LIANG, ZHEN PENG (CN)；奚邦為 XI, BANG WEI (CN)；劉英豪 LIU, YINGHAO (CN)；金鑫 JIN, XIN (CN)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

一種聚氨酯彈性體泡沫的製備方法

(57)摘要

本發明提供一種聚氨酯彈性體泡沫的製備方法、由該方法製備的聚氨酯彈性體泡沫及該聚氨酯彈性體泡沫的用途。

The invention provides a process of preparing a polyurethane elastomer foam, a polyurethane elastomer foam prepared by the same, and use of the polyurethane elastomer foam.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 一種聚氨酯彈性體泡沫的製備方法

【英文發明名稱】 Process of Preparing Polyurethane Elastomer Foam

【中文】

本發明提供一種聚氨酯彈性體泡沫的製備方法、由該方法製備的聚氨酯彈性體泡沫及該聚氨酯彈性體泡沫的用途。

【英文】

The invention provides a process of preparing a polyurethane elastomer foam, a polyurethane elastomer foam prepared by the same, and use of the polyurethane elastomer foam.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 一種聚氨酯彈性體泡沫的製備方法

【英文發明名稱】 Process of Preparing Polyurethane Elastomer Foam

【技術領域】

【0001】 本發明涉及聚氨酯彈性體發泡技術領域，具體涉及一種聚氨酯彈性體發泡材料的製備方法及其製品。

【先前技術】

【0002】 利用發泡技術使聚氨酯（PU）材料內部形成大量氣泡，形成多孔結構的聚氨酯泡沫材料，是實現製品輕量化，節約材料的有效手段。大量泡孔的存在，還可以賦予材料優良的隔熱保溫、阻尼緩衝、降噪吸音等特性。

【0003】 傳統聚氨酯發泡主要包括三種工藝：（1）預聚物法，即將多元醇（白料）和異氰酸酯（黑料）先混合製成預聚物，而後在預聚物中加入發泡劑、催化劑、表面活性劑、其餘添加劑等在高速攪拌下混合發泡，固化後在一定溫度下熟化以得到成品；（2）半預聚物法，即將多元醇（白料）和異氰酸酯（黑料）先混合製成預聚物，而後將另一聚醚或聚酯多元醇和異氰酸酯、水、催化劑、表面活性劑、其餘添加劑等加入，在高速攪拌下混合發泡；及（3）一步法，即將聚醚或聚酯多元醇（白料）和多異氰酸酯（黑料）、水、催化劑、表面活性劑、發泡劑、其餘添加劑等材料一步加入，在高速攪拌下混合發泡。

【0004】 然而這類工藝下生產的聚氨酯泡沫很難同時兼顧低密度和良好的機械性能，因為高度發泡倍率通常會導致機械性能降低和較惡劣的表皮品質。

【0005】 連續擠出法以及注塑成型法是連續發泡成型的重要方式，然而上述的發泡方法需要以熔融態的原料聚合物進行發泡，難以適用於工業化量產。固

態發泡工藝能夠有效解決熔體強度低的聚合物材料發泡的問題。在固態發泡過程中，填充有發泡劑的聚合物基體被加熱到接近熔點的軟化區進行發泡。例如，當使用超臨界 N_2 、 CO_2 等物理發泡劑時，超臨界流體溶解於聚合物基體內，在溫度快速升高後流體達到過飽和狀態，卸壓後誘導泡孔成核、促使泡孔生長，實現聚合物材料發泡。固態發泡通過控制溫度能夠實現對泡孔尺寸的控制，適用於生產微孔泡沫等特殊孔徑的聚合物發泡材料。

【0006】 CN105829417A公開了一種膨脹熱塑性彈性體珠粒的製備方法，包括浸漬步驟、膨脹步驟以及視需要選用的熔合步驟，製得的熱塑性彈性體珠粒具有不間斷表皮、低密度和均勻的孔分佈，且珠粒膨脹及成形部分製備可在一個操作中及一個設備中進行。

【0007】 CN110126171A公開了一種聚合物粒子一體化發泡成型工藝，包括如下步驟：1) 製備由低熔點高分子樹脂包覆高熔點高分子樹脂的聚合物粒子；2) 將所述聚合物粒子一步發泡成型得到發泡製品。通過製備低熔點高分子樹脂包覆高熔點高分子樹脂的核殼結構的聚合物粒子，在發泡過程中，發泡溫度處於核部樹脂的熔點以下，使得粒子核部可以形成發泡珠粒，而發泡溫度高於殼部樹脂的熔點，表面處於熔融態，粒子發生膨脹並互相擠壓的時候，處於熔融態的殼部樹脂使粒子熔接在一起；同時發泡過程中粒子處於流化狀態，所有粒子溫度一致，確保粒子不會發生提前黏結，發生膨脹時內部熔接均勻一致，避免引起填充缺陷。

【0008】 超臨界發泡工藝常見於發泡熱塑性彈性體，例如熱塑性聚氨酯彈性體（TPU），然而如上述公開的專利申請案所述，該方法通常需要將熱塑性聚氨酯彈性體先通過擠出機或其他工藝製備成粒子後再進行發泡成型工藝，整體工藝步驟多，工藝複雜。

【0009】 因此需要一種新的發泡工藝，能兼顧聚氨酯發泡產品的高性能要

求，以及生產工藝的簡單高效化需求。

【發明內容】

【0010】 本發明提供一種聚氨酯發泡工藝，能克服上述先前技術中的存在的技術問題，並生產出具有良好物理性能的低密度聚氨酯泡沫產品，同時兼具生產工藝簡單高效。

【0011】 為此，本發明採用了如下技術方案：

【0012】 本發明提供一種聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，包括如下步驟：

a) 將多元醇與視需要選用的添加劑預混合以獲得混合組分A；

b) 將包含異氰酸酯的組分B與組分A混合並加入至模具中，閉合模具，使其反應獲得聚氨酯胚體；

c) 聚氨酯胚體置於密閉腔體內，向所述密閉腔體內通入流體直至所述密閉腔體達到壓力P，並同時升溫至第一溫度T1，使腔體內達到超臨界或臨近超臨界狀態的流體對所述聚氨酯胚體進行浸漬，其中溫度T1為80 °C～190 °C，較佳90 °C～160 °C，壓力P為5 MPa～50 MPa，浸漬時間為3分鐘～6小時；與

d) 達到浸漬時間後將所述密閉腔體卸壓，由所述聚氨酯胚體得到聚氨酯彈性體泡沫材料，其中卸壓速率為3 MPa/s～500 MPa/s。

【0013】 較佳地，上述步驟a)中組分A中的多元醇可以是聚醚多元醇、聚酯多元醇、或者這兩者的混合物。

【0014】 用於製備聚氨酯的聚醚多元醇通過已知方法獲得，例如通過在加入至少一種包含2-8個，較佳2-6個結合形式的反應性氫原子的起始劑分子下在催化劑存在下陰離子聚合氧化烯而獲得。作為催化劑，可使用鹼金屬氫氧化物如氫氧化鈉或氫氧化鉀，或鹼金屬醇鹽如甲醇鈉、乙醇鈉、乙醇鉀或異丙醇鉀，或者在陽離子聚合的情況下，使用路易斯酸如五氯化銻、三氟化硼醚合物或漂白土作

為催化劑。此外，稱為DMC催化劑的雙金屬氰化物也可作為催化劑。

【0015】 作為氧化烯，較佳使用一種或多種在亞烷基中具有2-4個碳原子的化合物，例如氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、四氫呋喃、1,2-或2,3-氧化丁烯，在每種情況下單獨或呈混合物的形式，較佳為氧化乙烯和/或1,2-氧化丙烯。

【0016】 可能的起始劑分子例如為乙二醇（MEG）、二甘醇、甘油、三羥甲基丙烷（TMP）、季戊四醇、糖衍生物如蔗糖、糖醇如山梨醇、甲胺、乙胺、異丙胺、丁胺、苯胺、甲苯胺、甲苯二胺、萘胺、乙二胺、二亞乙基三胺、4,4'-亞甲基二苯胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺以及其他二元或多元醇、或單官能或多官能胺。

【0017】 在一個較佳方案中，聚醚多元醇還包含聚四氫呋喃。

【0018】 聚酯多元醇通常通過具有2-12個碳原子的多元醇，例如乙二醇、二甘醇、丁二醇（BDO）、三羥甲基丙烷、甘油或季戊四醇，與具有2-12個碳原子的多元羧酸，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、馬來酸、富馬酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二甲酸的異構物或所述酸的酐縮合而製備。多元羧酸還包括二羧酸的其他源，例如對苯二甲酸二甲酯（DMT）、聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）等。

【0019】 本發明使用的多元醇進一步還包括生物基的聚醚和聚酯多元醇。包括但不限於蓖麻油、棕櫚油、橄欖油、豆油等製得的聚醚多元醇，海藻、木質素等為原料的聚醚多元醇，以及生物基的二元酸，例如癸二酸、丁二酸、生物基多元醇，例如乙二醇、丁二醇、丙二醇等為原料製得的聚酯多元醇。

【0020】 此外，本發明所用的聚醚多元醇或聚酯多元醇具有約20至約270 mg KOH/g，較佳約28至約200 mg KOH/g，更佳約28至約150 mg KOH/g，甚至更佳約28至約100 mg KOH/g，最佳約28至約80 mg KOH/g的羥值。

【0021】 聚醚多元醇或聚酯多元醇的分子量為約500至約10000，較佳為約

600至約6000，更佳為約1000至約2500。此外，聚醚多元醇或聚酯多元醇的多分散指數處於特定的範圍內，例如約0.8至約1.3，較佳約0.9至約1.2，更佳約0.95至約1.1。

【0022】 組分A中可進一步包含交聯劑和/或擴鏈劑。

【0023】 作為交聯劑和/或擴鏈劑，使用兩官及兩官以上的胺或醇或者兩者混合物，特別使用例如雙官能或三官能的胺和醇，特別是二元醇、三元醇或二者的混合物，在每種情況下其分子量小於350，較佳為60-300，特別為60-250。此處，雙官能化合物稱為擴鏈劑，而三官能或更高官能的化合物稱為交聯劑。可使用例如具有2-14個，較佳2-10個碳原子的脂族，脂環族和/或芳族二元醇，例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,10-癸烷二醇、1,2-二羥基環己烷、1,3-二羥基環己烷、1,4-二羥基環己烷、二甘醇和三甘醇、二丙二醇和三丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和雙(2-羥基乙基)氫醌。三元醇，例如1,2,4-三羥基環己烷、1,3,5-三羥基環己烷、甘油和三羥甲基丙烷，以及基於氧化乙烯和/或1,2-氧化丙烯以及上述二元醇和/或三元醇作為起始劑分子的含羥基的低分子量聚氧化烯。

【0024】 擴鏈劑可為單獨的化合物或混合物。擴鏈劑較佳包括丙二醇、二丙二醇、三丙二醇和/或2,3-丁二醇，單獨或者視需要呈彼此的混合物或與其他擴鏈劑的混合物的形式。

【0025】 交聯劑較佳為1,2,4-三羥基環己烷、1,3,5-三羥基環己烷、甘油和/或三羥甲基丙烷，單獨或者視需要呈彼此的混合物。

【0026】 根據本發明，形成聚氨酯的反應在催化劑存在下進行，催化劑可根據需要任意地加入A組分或B組分中。

【0027】 作為催化劑，可使用促進異氰酸酯-多元醇反應的所有化合物。該類化合物是已知的並且描述於例如“Kunststoff handbuch，第七卷，PU”，Carl

Hanser-Verlag，第三版，1993年，第3.4.1章中這些包括基於胺的催化劑和基於有機金屬化合物的催化劑。

【0028】 作為基於有機金屬化合物的催化劑，可使用例如有機錫化合物，例如有機羧酸的錫（II）鹽如乙酸錫（II）、辛酸錫（II）、乙基己酸錫（II）和月桂酸錫（II），和有機羧酸的二烷基錫（IV）鹽如二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、馬來酸二丁基錫和二乙酸二辛基錫，以及羧酸鋇（III）、2-乙基己酸鋇和辛酸鋇，或羧酸的鹼金屬鹽如乙酸鉀或甲酸鉀。

【0029】 基於胺的催化劑，可使用雙（2-二甲氨基乙基）醚、N,N,N',N'',N''-五甲基二亞乙基三胺、2-（2-二乙基氨基乙氧基）乙醇、二甲基環己胺、二甲基苄胺、三乙胺、三亞乙基二胺、五甲基二亞丙基三胺、二甲基乙醇胺、N-甲基咪唑、N-乙基咪唑、四甲基六亞甲基二胺、三（二甲氨基丙基）六氫三嗪、二甲氨基丙胺、N-乙基嗎啉、二氮雜雙環十一碳烯和二氮雜雙環壬烯。

【0030】 本發明組分A中，本領域技術人員還可根據需要添加任意的助劑和/或添加劑，包括但不限於孔調節劑、填料、顏料、染料、抗氧化劑、水解穩定劑、抗靜電劑、殺菌劑和抑菌劑等。

【0031】 本發明步驟b）中包含異氰酸酯的組分B包括二異氰酸酯或多異氰酸酯，可選用已知用於製備聚氨酯的任何脂族、脂環族或芳族異氰酸酯，包括但不限於二苯甲烷2,2'-、2,4'-和4,4'-二異氰酸酯、單體型二苯甲烷二異氰酸酯（MDI）與具有更多環數的二苯甲烷二異氰酸酯同系物（聚合MDI）的混合物、異佛爾酮二異氰酸酯（IPDI）或其低聚物、甲苯二異氰酸酯（TDI），例如甲苯二異氰酸酯異構物如甲苯2,4-或2,6-二異氰酸酯或其混合物、四亞甲基二異氰酸酯或其低聚物、六亞甲基二異氰酸酯（HDI）或其低聚物、萘二異氰酸酯（NDI）、或其混合物。

【0032】 所用的二異氰酸酯或多異氰酸酯較佳包括基於二苯甲烷二異氰

酸酯的異氰酸酯，特別是包括聚合MDI。二異氰酸酯或多異氰酸酯的官能度較佳為2.0~2.9，特別較佳為2.1~2.8。

【0033】 二異氰酸酯和多異氰酸酯也可以以預聚合物的形式使用。這些預聚合物可通過使過量的上述二異氰酸酯和/或多異氰酸酯與具有至少兩個對異氰酸酯具有反應性的基團的化合物在例如30~100 °C，較佳80 °C的溫度下反應得到預聚合物而獲得。本發明的二異氰酸酯預聚合物和/或多異氰酸酯預聚合物的NCO含量較佳為10~33重量%的NCO，特別較佳為15~28重量%的NCO。

【0034】 在本發明中，組分A和組分B中均不含額外添加的發泡劑。

【0035】 在本發明步驟b)中，聚氨酯胚體可通過注射或澆注成型。A組分和B組分的混合物通過注射或澆注的方式加入至模具中。相比較熱塑性聚氨酯的造粒工藝，本發明所用聚氨酯胚體由液體混合後直接模具成型，加工工藝更靈活簡單，生產效率更高。

【0036】 在本發明的一個較佳方案中步驟b)中製得的聚氨酯胚體的硬度不大於80 Shore A，較佳10至80 Shore A，更佳20至80 Shore A，進一步較佳45至75 Shore A。

【0037】 在本發明的步驟c)中，較佳的密閉腔體為耐高溫高壓的壓力容器，例如高壓釜反應器。所需的壓力以及必要的溫度取決於使用的聚氨酯胚體、使用的輔助材料、使用的流體、和組分之間的混合比。

【0038】 本領域技術人員已知的任何流體可用於浸漬，較佳惰性氣體如氬氣、氮氣或二氧化碳，特別較佳使用二氧化碳或氮氣或其混合物。

【0039】 用作發泡劑的流體特別較佳CO₂與N₂的混合物。原則上CO₂與N₂的任何混合比例皆可。例如，較佳採用包括50重量%至100重量%的二氧化碳和0重量%至50重量%的氮氣的混合發泡劑。特別較佳發泡劑僅包含CO₂、N₂或此兩種氣體的混合物且無其他發泡劑。或者，較佳採用包括50重量%至100重量%的

氮氣和0重量%至50重量%的二氧化碳的混合發泡劑。

【0040】 本發明中的步驟c)中，溫度設定為80 °C～190 °C，壓力P為5 MPa～50 MPa，使腔體內達到超臨界或臨近超臨界狀態的流體對所述聚氨酯胚體進行浸漬。流體對聚氨酯胚體的浸漬可以達到飽和。浸漬飽和是指在具有高壓流體氛圍下浸漬至高壓流體和聚氨酯胚體達到溶解平衡。浸漬時間通常為3分鐘至6小時。

【0041】 在一個較佳方案中，壓力P設置為10 MPa至18 MPa，浸漬時間為3分鐘～2小時，較佳為30分鐘～90分鐘。

【0042】 本發明中的步驟d)中，通過卸壓使得胚體發泡成型，卸壓速率為3 MPa/s至500 MPa/s。較佳的速率為4 MPa/s至100 MPa/s，更佳為5 MPa/s至30 MPa/s。

【0043】 可選的，在所述步驟d)中卸壓之後，還包括於0至25 °C溫度下冷卻的步驟e)。

【0044】 可選的將在步驟d)或e)中得到的聚氨酯彈性體泡沫材料，置於模具中進一步熱壓定型。

【0045】 可選的將在步驟d)或e)中得到的聚氨酯彈性體泡沫材料進一步切割成所需尺寸。

【0046】 在所述方法的一個較佳實施方案中，在步驟d)中聚氨酯胚體的發泡為部分的，其意指在第一溫度T1下的壓力下降至高於環境壓力的壓力，以及部分發泡聚氨酯胚體的密度大於可通過減壓至環境壓力獲得的聚氨酯彈性體泡沫密度。

【0047】 較佳地，在進一步的發泡步驟d2)中，部分發泡聚氨酯胚體隨後在第二溫度T2下完全膨脹，為此使第二溫度T2下的壓力減小直到獲得所需密度。所需密度更佳在第二溫度T2下的壓力減小至環境壓力時獲得。發泡步驟d2)可

在相同或某個不同於發泡步驟d)的其他設備中進行。

【0048】 在本發明中，超臨界流體法發泡，通過將流體注入放有聚氨酯胚體物料的密閉腔體內，達到一定溫度和壓力後使其達到超臨界或近超臨界狀態，維持此狀態一定時間，將超臨界/近超臨界流體滲透到聚氨酯胚體內部，形成聚合物/流體均相體系，利用一定速率的降壓法，破壞材料內部聚合物/流體均相體系的平衡狀態，材料內部形成氣泡核並長大定型，得到發泡材料；其中，增加壓力可提升流體在聚合物中的溶解度，進而氣泡成核數量增加，泡孔密度增大；壓力降增大，氣泡成核的速率越快，氣泡核數量就越多；氣泡內外的流體濃度梯度或者內外的壓力差是驅動泡孔長大的動力，卸壓速率直接影響的是泡孔生長的加速度，增加卸壓速率有利於泡孔直徑的減少和泡孔密度的增加；玻璃化轉變溫度之上，飽和溫度越低，流體在聚合物中的溶解度越高，成核速率越高且成核密度也越大。最終產品可滿足輕量化要求，密度可為 0.05 g/cm^3 至 0.50 g/cm^3 ，較佳 0.10 g/cm^3 至 0.35 g/cm^3 。加工製得的泡沫硬度可為10至70 Asker C，較佳為10至65 Asker C，進一步較佳為10至50 Asker C，更進一步較佳20至45 Asker C。

【0049】 本發明還提供了聚氨酯彈性體泡沫的用途。

【0050】 較佳地，聚氨酯彈性體泡沫用於交通工具、傢俱、運動產品或鞋材領域中。

【0051】 較佳地，聚氨酯彈性體泡沫用於座椅。

【0052】 較佳地，聚氨酯彈性體泡沫用於鞋底。

【0053】 本發明採用上述製備方法，將聚氨酯彈性體胚體經超臨界流體發泡成型工藝製成發泡材料。製得的發泡材料在同等密度下，擁有比採用化學發泡劑發泡的聚氨酯泡沫更加優良的物理性能。可用在交通工具領域，如交通工具座椅、汽車內飾、扶手等，以及傢俱領域，如墊材、各種襯墊層壓複合材料，也可用作隔音材料、過濾材料、裝飾材料、防震材料、包裝材料和保溫隔熱材料等，

還可以用於運動品、鞋材等應用領域，如頭盔、護具、鞋底、鞋墊、運動輔助器材等。在用於製備鞋材製品中，尤其是鞋底材料時，使鞋具有較輕的重量，高回彈性和優良的物理性能，可給予鞋穿著者較好的舒適性體驗；同時，該製備方法相較於熱塑性聚氨酯先造粒後發泡工藝更簡單、條件溫和、生產流程短、效率高、並且綠色環保，適合大規模工業生產。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0054】 提供下述實施例是為了更好地進一步理解本發明，並不局限於所述最佳實施方式，不對本發明的內容和保護範圍構成限制。本發明的保護範圍依然延及本發明申請專利範圍中要求保護的技術方案以及在本發明所體現的任何與其相符合的調整與修改。

【0055】 在本發明的描述中，需要說明的是，術語「中心」、「上」、「下」、「左」、「右」、「豎直」、「水準」、「內」、「外」等指示的方位或位置關係為方位或位置關係，僅是為了便於描述本發明和簡化描述，而不是指示或暗示所指的裝置或元件必須具有特定的方位、以特定的方位構造和操作，因此不能理解為對本發明的限制。此外，術語「第一」、「第二」、「第三」僅用於描述目的，而不能理解為指示或暗示相對重要性。

【0056】 在本發明的描述中，需要說明的是，除非另有明確的規定和限定，術語「安裝」、「相連」、「連接」應做廣義理解，例如，可以是固定連接，也可以是可拆卸連接，或一體地連接；可以是機械連接，也可以是電連接；可以是直接相連，也可以通過中間媒介間接相連，可以是兩個元件內部的連通。對於本領域

的普通技術人員而言，可以具體情況理解上述術語在本發明中的具體含義。

【0057】 實施例中未注明具體實驗步驟或條件者，按照本領域內的文獻所描述的常規實驗步驟的操作或條件即可進行。所用原材料或儀器設備未注明生產廠商者，均為可以通過市購獲得的常規產品。

【0058】 本發明所用測試方法如下：

密度（g/cm³）：ISO 1183-1

硬度（Asker C）：JIS S 6050

硬度（Shore A）：DIN ISO 7619-1

拉伸強度（MPa）：DIN 53504

（斷裂）伸長率（%）：DIN 53504

撕裂（kg/cm）：ISO 1183-1

分層撕裂（kg/cm）：SATRA TM 411

回彈（%）：ASTM D 2632

【0059】 所使用的原料中，異氰酸酯預聚合物如下：

表1

成分	異氰酸酯單體	多元醇	NCO重量%
異氰酸酯預聚合物1	MDI	聚酯多元醇1，聚酯多元醇2	18.9
異氰酸酯預聚合物2	MDI	聚醚多元醇1	18.2
異氰酸酯預聚合物3	MDI	聚醚多元醇1	26.2
異氰酸酯預聚合物4	MDI	聚酯多元醇1，聚酯多元醇2	12
異氰酸酯預聚合物5	MDI	聚醚多元醇1	29.5

【0060】 多元醇如下：

表2

成分	單體	重均分子量（g/mol）	官能度
聚酯多元醇1	二乙二醇，乙二醇，己二酸	1400	2
聚酯多元醇2	乙二醇，甘油，己二酸	2500	2.6
聚醚多元醇1	四氫呋喃	2000	2

【0061】 胺類催化劑為Dabco EG，購自Evonik。

【0062】 錫類催化劑為Fomrez UL-28，購自Huntsman。

【0063】 矽油為Dabco DC 193，購自Evonik。

實施例1

【0064】 組分A

表3

成分	份數（重量%）
聚酯多元醇1	85
聚酯多元醇2	10
BDO	4.5
胺類催化劑	0.495
錫類催化劑	0.005

【0065】 組分B：異氰酸酯預聚合物1

【0066】 組分A與組分B按照100：52重量百分比充分混合後，倒入模具，反應10分鐘後脫模，得到硬度55 Shore A的不發泡聚氨酯胚體。將所得到的聚氨酯胚體置於密閉腔體內，向所述密閉腔體內通入二氧化碳氣體直至達到10 MPa，並同時升溫至120 °C，使腔體內的超臨界狀態二氧化碳對所述聚氨酯胚體進行浸漬，浸漬時間為60分鐘。達到浸漬時間後卸壓，進行膨脹發泡成型，得到聚氨酯泡沫材料，其中卸壓速率為10 MPa/s。

對比例1

【0067】 組分A

表4

成分	份數（重量%）
聚酯多元醇1	83.6
聚酯多元醇2	9.9
BDO	4.4
水（發泡劑）	1.3
胺類催化劑	0.495
錫類催化劑	0.005
矽油	0.3

【0068】 組分B：異氰酸酯預聚合物1

【0069】 組分A與組分B按照100：83.1重量百分比充分混合後，倒入模具，反應10分鐘後脫模，得到聚氨酯泡沫材料。

表5		
	實施例1	對比例1
密度（g/cm ³ ）	0.19-0.21	0.19-0.22
硬度(Asker C)	20-28	20-28
拉伸強度（MPa）	3.5	0.8
伸長率（%）	460	160
撕裂（kg/cm）	12	5
分層撕裂（kg/cm）	3.2	0.5
回彈（%）	55	40

實施例2

【0070】 組分A

表6	
成分	份數（重量%）
聚醚多元醇1	97
MEG	2
胺類催化劑	1.0

【0071】 組分B：異氰酸酯預聚合物2

【0072】 組分A與組分B按照100：37.7重量百分比充分混合後，倒入模具，反應10分鐘後脫模，得到硬度63 Shore A的不發泡聚氨酯胚體。將所得到的聚氨酯胚體置於密閉腔體內，向所述密閉腔體內通入二氧化碳氣體直至達到12 MPa，並同時升溫至140℃，使腔體內的超臨界狀態二氧化碳對所述聚氨酯胚體進行浸漬，浸漬時間為60分鐘。達到浸漬時間後卸壓，進行膨脹發泡成型，得到聚氨酯泡沫材料，其中卸壓速率為10 MPa/s。

對比例2

【0073】 組分A

表7

成分	份數（重量%）
聚醚多元醇1	95.1
MEG	1.9
水（發泡劑）	1.7
胺類催化劑	1.0
矽油	0.3

【0074】 組分B：異氰酸酯預聚合物2

【0075】 組分A與組分B按照100：80.1重量百分比充分混合後，倒入模具，反應10分鐘後脫模，得到聚氨酯泡沫材料。

表8

	實施例2	對比例2
密度（g/cm ³ ）	0.15-0.16	0.15-0.16
硬度(Asker C)	40-41	40-41
拉伸強度（MPa）	3.2	1.5
伸長率（%）	470	390
撕裂（kg/cm）	11	6
分層撕裂（kg/cm）	2.5	1.3
回彈（%）	70	50
外觀	表皮好，無掉皮現象	掉皮

實施例3

【0076】 組分A

表9

成分	份數（重量%）
聚醚多元醇1	91.5
MEG	4
PDO	3
TMP	0.45
胺類催化劑	1.0
錫類催化劑	0.05

【0077】 組分B：異氰酸酯預聚合物3

【0078】 組分A與組分B按照100：52.8重量百分比充分混合後，倒入模具，反應15分鐘後脫模，得到硬度80 Shore A的不發泡聚氨酯胚體。將所得到的聚氨酯胚體置於密閉腔體內，向所述密閉腔體內通入二氧化碳氣體直至達到12 MPa，

並同時升溫至140 °C，使腔體內的超臨界狀態二氧化碳對所述聚氨酯胚體進行浸漬，浸漬時間為60分鐘。達到浸漬時間後卸壓，進行膨脹發泡成型，得到聚氨酯泡沫材料，其中卸壓速率為10 MPa/s。

對比例3

【0079】 組分A

表10

成分	份數（重量%）
聚醚多元醇I	89
MEG	4
BDO	3
TMP	0.45
水	2.0
胺類催化劑	1.0
錫類催化劑	0.05
矽油	0.5

【0080】 組分B：異氰酸酯預聚合物3

【0081】 組分A與組分B按照100：91.5重量百分比充分混合後，倒入模具，反應15分鐘後脫模，得到聚氨酯泡沫材料。

表11

	實施例3	對比例3
密度（g/cm ³ ）	0.18-0.20	0.18-0.20
硬度(Asker C)	43-44	43-44
拉伸強度（MPa）	3.6	1.7
伸長率（%）	430	370
撕裂（kg/cm）	12	6.5
分層撕裂（kg/cm）	3.4	1.5
回彈（%）	65	40
外觀	表皮好，無掉皮現象	掉皮

實施例4

【0082】 組分A

表12

成分	份數（重量%）
聚酯多元醇1	88.5
聚酯多元醇2	10
BDO	1
胺類催化劑	0.495
錫類催化劑	0.005

【0083】 組分B：異氰酸酯預聚合物4

【0084】 組分A與組分B按照100：45重量百分比充分混合後，倒入模具，反應10分鐘後脫模，得到硬度25 Shore A的不發泡聚氨酯胚體。將所得到的聚氨酯胚體置於密閉腔體內，向所述密閉腔體內通入二氧化碳氣體直至達到10 MPa，並同時升溫至120 °C，使腔體內的超臨界狀態二氧化碳對所述聚氨酯胚體進行浸漬，浸漬時間為60分鐘。達到浸漬時間後卸壓，進行膨脹發泡成型，得到聚氨酯泡沫材料，其中卸壓速率為10 MPa/s。

對比例4

【0085】 組分A

表13

成分	份數（重量%）
聚酯多元醇1	86.8
聚酯多元醇2	9.9
BDO	1
水（發泡劑）	1.5
胺類催化劑	0.495
錫類催化劑	0.005
矽油	0.3

【0086】 組分B：異氰酸酯預聚合物4

【0087】 組分A與組分B按照100：100重量百分比充分混合後，倒入模具，反應10分鐘後脫模，得到聚氨酯泡沫材料。

表14

	實施例4	對比例4
密度 (g/cm ³)	0.19-0.21	0.19-0.22
硬度 (Asker C)	10-15	12-16
拉伸強度 (MPa)	3.5	0.8
伸長率 (%)	310	105
撕裂 (kg/cm)	6	2.5
分層撕裂 (kg/cm)	2.2	0.5
回彈 (%)	45	35

對比例5

【0088】 組分A

表15

成分	份數 (重量%)
聚醚多元醇1	89.5
MEG	7
BDO	2
TMP	0.45
胺類催化劑	1.0
錫類催化劑	0.05

【0089】 組分B：異氰酸酯預聚合物5

【0090】 組分A與組分B按照100：50重量百分比充分混合後，倒入模具，反應15分鐘後脫模，得到硬度90 Shore A的不發泡聚氨酯胚體。將所得到的聚氨酯胚體置於密閉腔體內，向所述密閉腔體內通入二氧化碳氣體直至達到12 MPa，並同時升溫至140 °C，使腔體內的超臨界狀態二氧化碳對所述聚氨酯胚體進行浸漬，浸漬時間為60分鐘。達到浸漬時間後卸壓，進行膨脹發泡成型，得到聚氨酯泡沫材料，其中卸壓速率為10 MPa/s。

表16

	對比例5
密度 (g/cm ³)	0.55
硬度 (Asker C)	65-75
發泡特點	發泡不良

【0091】 由表17可以觀察到實施例1至4中聚氨酯胚體硬度在80以下，發泡後得到的泡沫具有均勻的泡孔和較穩定的生產。而對比例5胚體硬度超過Shore A

80，其發泡性能差，泡孔不均勻，生產也不穩定。

表17

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	對比例5
胚體硬度（Shore A）	55	63	80	25	90
發泡密度（g/cm ³ ）	0.19-0.21	0.15-0.16	0.18-0.20	0.19-0.21	0.55
泡沫硬度（Asker C）	20-28	40-41	43-44	10-15	65-75
泡孔均勻度	均勻	均勻	均勻	均勻	不均勻
生產穩定性	較穩定	穩定	穩定	較穩定	不穩定

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，包括如下步驟：

a) 將多元醇與視需要選用的添加劑預混合以獲得混合組分A；

b) 將包含異氰酸酯的組分B與組分A混合並加入至模具中，閉合模具，使其反應獲得聚氨酯胚體；

c) 將聚氨酯胚體置於密閉腔體內，向所述密閉腔體內通入流體直至所述密閉腔體達到壓力P，並同時升溫至第一溫度T1，使腔體內達到超臨界或臨近超臨界狀態的流體對所述聚氨酯胚體進行浸漬，其中溫度T1為80 °C~190 °C，較佳90 °C~160 °C，壓力P為5 MPa~50 MPa，浸漬時間為3分鐘~6小時；與

d) 達到浸漬時間後將所述密閉腔體卸壓，由所述聚氨酯胚體得到聚氨酯彈性體泡沫材料，其中卸壓速率為3 MPa/s~500 MPa/s。

【請求項2】根據申請專利範圍第1項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於所述壓力P為10 MPa~18 MPa，浸漬時間為3分鐘~2小時，較佳為30分鐘~90分鐘。

【請求項3】根據申請專利範圍第1項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於所述卸壓速率為4 MPa/s~100 MPa/s，更佳為5 MPa/s~30 MPa/s。

【請求項4】根據申請專利範圍第1項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於所述流體包含氮氣及二氧化碳中的至少一種。

【請求項5】根據申請專利範圍第4項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於所述流體中氮氣為不少於50重量%。

【請求項6】根據申請專利範圍第1項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於A組分和B組分的混合物通過注射或澆注的方式加入至模具中。

【請求項7】根據申請專利範圍第1項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於組分A和組分B中均不含額外添加的發泡劑。

【請求項8】根據申請專利範圍第1項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於聚氨酯胚體的硬度為不大於80 Shore A，較佳10至80 Shore A，更佳20至80 Shore A，進一步較佳45至75 Shore A。

【請求項9】根據申請專利範圍第1至8項中任意一項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於在所述步驟d) 中卸壓之後，還包括於0~25 °C溫度下冷卻的步驟e)。

【請求項10】根據申請專利範圍第1至9項中任意一項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於將在步驟d) 或e) 中得到的聚氨酯彈性體泡沫材料置於模具中以進一步熱壓定型。

【請求項11】根據申請專利範圍第1至9項中任意一項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於將在步驟d) 或e) 中得到的聚氨酯彈性體泡沫材料進一步切割成所需尺寸。

【請求項12】根據申請專利範圍第1至11項中任意一項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於步驟d) 中不發泡聚氨酯胚體的發泡為部分的，其中第一溫度T1下的壓力下降至高於環境壓力的壓力，且部分發泡聚氨酯胚體的密度大於可通過減壓至環境壓力獲得的密度。

【請求項13】根據申請專利範圍第12項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於還包括進一步的發泡步驟d2)，其中部分發泡聚氨酯胚體隨後在第二溫度T2下膨脹，再將所述腔體內壓力降低至為此使第二溫度T2下的壓力減小直到獲得所需密度。

【請求項14】根據申請專利範圍第13項所述的聚氨酯彈性體泡沫的製備方法，其特徵在於發泡步驟d2) 在相同或某個不同於發泡步驟d) 的其他設備中進行。

【請求項15】一種由根據申請專利範圍第1至14項中任意一項所述的聚氨酯

彈性體泡沫製備方法製得的聚氨酯彈性體泡沫。

【請求項16】一種由根據申請專利範圍第15項所述的聚氨酯彈性體泡沫的用途。

【請求項17】根據申請專利範圍第16項所述的聚氨酯彈性體泡沫的用途，其中所述聚氨酯彈性體泡沫用於交通工具、傢俱、運動產品或鞋材領域中。

【請求項18】根據申請專利範圍第17項所述的聚氨酯彈性體泡沫的用途，其中所述聚氨酯彈性體泡沫用於座椅。

【請求項19】根據申請專利範圍第17項所述的聚氨酯彈性體泡沫的用途，其中所述聚氨酯彈性體泡沫用於鞋底。