



(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 202128805 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：109139505

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 12 日

(51) Int. Cl. :

*C08G18/10 (2006.01)**C08G18/16 (2006.01)**C08G18/32 (2006.01)**C08G18/42 (2006.01)**C08G18/48 (2006.01)**C08G18/66 (2006.01)**C08G18/76 (2006.01)**C08L75/04 (2006.01)**C08K5/02 (2006.01)**C08J9/04 (2006.01)**C08J11/06 (2006.01)**C08G101/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2019/11/12

歐洲專利局

19208441.6

(71) 申請人：美商亨茲曼國際公司 (美國) HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (US)

美國

(72) 發明人：范登布羅埃克 簡 VANDENBROECK, JAN (BE)；伍德 史堤夫 安卓

WOUTTERS, STEVE ANDRE (BE)；蓋詹德瑞 瑞杰旭 庫瑪 GAJENDRAN,

RAJESH KUMAR (IN)；朵西 馬丁諾 DOSSI, MARTINO (IT)；科林 瑞恩 亞

歷山卓 KLEIN, RENE ALEXANDER (NL)；布倫南 馬克 約瑟夫 BRENNAN,

MARK JOSEPH (IE)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 44 頁

(54) 名稱

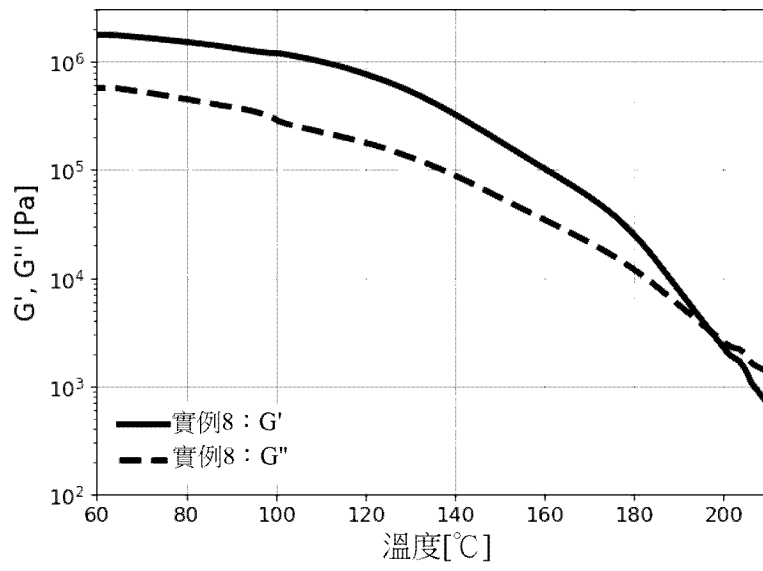
低密度熱塑性聚氨酯可撓性發泡體之原位形成

(57) 摘要

本發明係關於一種用於製造熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體之反應混合物以及方法，該熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體具有主要開孔結構(按該發泡體之總體積計算且根據 ASTM D6226-10 量測，開孔含量 50 體積%)及低於  $200 \text{ kg/m}^3$  之表觀密度。

A reactive mixture and method for making a thermoplastic polyurethane (TPU) flexible foam having a predominantly open-cell structure (open-cell content of 50 % by volume calculated on the total volume of the foam and measured according to ASTM D6226-10) and an apparent density below  $200 \text{ kg/m}^3$ .

指定代表圖：



【圖1】

202128805



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

低密度熱塑性聚氨酯可撓性發泡體之原位形成

### 【英文發明名稱】

IN-SITU FORMATION OF LOW DENSITY THERMOPLASTIC  
POLYURETHANE FLEXIBLE FOAMS

### 【中文】

本發明係關於一種用於製造熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體之反應混合物以及方法，該熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體具有主要開孔結構(按該發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10量測，開孔含量 $\geq 50$ 體積%)及低於 $200 \text{ kg/m}^3$ 之表觀密度。

### 【英文】

A reactive mixture and method for making a thermoplastic polyurethane (TPU) flexible foam having a predominantly open-cell structure (open-cell content of  $\geq 50$  % by volume calculated on the total volume of the foam and measured according to ASTM D6226-10) and an apparent density below  $200 \text{ kg/m}^3$ .

### 【指定代表圖】

圖1

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

低密度熱塑性聚氨酯可撓性發泡體之原位形成

### 【英文發明名稱】

IN-SITU FORMATION OF LOW DENSITY THERMOPLASTIC  
POLYURETHANE FLEXIBLE FOAMS

### 【技術領域】

**【0001】** 本發明係關於用於形成低密度熱塑性聚氨酯發泡體，更特定言之具有主要開孔結構且較佳具有彈性特性之熱塑性可撓性發泡體的方法。

**【0002】** 本發明進一步係關於用於製造根據本發明之低密度熱塑性發泡體的反應混合物。

**【0003】** 本發明係關於熱塑性低密度聚氨酯發泡體，其具有主要開孔結構、在15至65%之範圍內的硬嵌段含量、根據ISO 845量測的 $<200$  kg/m<sup>3</sup>之表觀密度及經改良之機械特性(諸如撕裂強度)。

### 【先前技術】

**【0004】** 具有開孔結構之習知可撓性聚氨酯發泡體通常使用官能度高於2之異氰酸酯反應性化合物產生，以便在發泡期間具有穩定性且獲得所需機械特性。眾所周知，使用官能度高於2之異氰酸酯反應性化合物將產生交聯聚氨酯基質。此外，大部分此等發泡體係使用水以化學方式發泡，從而產生降解溫度更低或接近其熔化溫度的脲硬嵌段。習知可撓性聚氨酯發泡體之此等兩種特質呈現其熱固性材料而非熱塑性材料，此意謂習知(通常水吹)可撓性聚氨酯發泡體無法在使用壽命之後熔化且如熱塑性材

料一樣經回收。通常，此類型之習知可撓性聚氨酯發泡體通常經撕碎且接合在一起，以在其使用壽命之後製造低品質發泡體產物。

【0005】 US 3769245揭示使用二羧酸作為(化學)發泡劑來產生熱塑性聚氨酯(TPU)發泡體。獲得具有醯胺硬嵌段結構之高密度發泡體(400 kg/m<sup>3</sup>)。

【0006】 CN10592461描述可用於產生具有高密度及抗熱性之閉孔擠壓之TPU發泡體(亦稱為經膨脹TPU或eTPU)的熱塑性聚氨酯(TPU)。製程自TPU丸粒開始且使用涉及TPU丸粒之熔化加工的發泡體擠壓製程獲得蜂巢式結構。CN10592461中之經膨脹TPU發泡體之密度係在400與600 kg/m<sup>3</sup>之範圍內。此外，用於產生此等eTPU之技術提供閉孔發泡體，進而限制其在若干領域中之應用。膨脹TPU以形成eTPU亦為繁瑣的製程，其中若干中間製程需要過剩能量。

【0007】 此外，具有主要開孔結構的當前最先進的習知低密度(例如，具有低於100 kg/m<sup>3</sup>之密度)可撓性聚氨酯發泡體具有相當低之撕裂強度，通常在150-250 N/m之範圍內。

【0008】 為解決上述難題，需要產生具有主要開孔結構及經改良之機械特性(諸如撕裂強度)的低密度(低於200 kg/m<sup>3</sup>)可撓性聚氨酯發泡體，該等聚氨酯發泡體可在其使用壽命之後熔化及回收，進而顯著增加其再加工、回收可能性及應用領域。

#### 【發明內容】

【0009】 最終目標將為獲得低密度聚氨酯可撓性發泡體，其

- 原位聚合且發泡，及
- 具有主要開孔結構(至少50%開孔含量)，及

- 具有根據ISO 845量測的低於 $200 \text{ kg/m}^3$ 之表觀密度，及
- 可熱回收(例如，經由擠壓)為具有TPU基質之材料，該材料類似於或等同於使用最先進的TPU製造製程製得之TPU材料，及
- 在其使用壽命之後可熔化再加工。

【0010】 本發明之另一目標為研發一種反應混合物以及一種用於製造可撓性聚氨酯發泡體之方法，該等聚氨酯發泡體具有主要開孔結構及顯著改良之機械特性(諸如撕破強度)，其在使用壽命(使用)之後容易熔化再加工且可回收。

### 【0011】

#### 定義及術語

在本發明之情形下，以下術語具有以下含義：

1) 如本文中所提及之「**NCO值**」或「**異氰酸酯值**」為異氰酸酯、經修飾之異氰酸酯或異氰酸酯預聚物化合物中之反應性異氰酸酯(NCO)基團之重量百分比。

2) 如本文中所提及之「**異氰酸酯指數**」或「**NCO指數**」或「**指數**」為NCO等效物與存在於調配物中之異氰酸酯反應性氫原子之等效物之總和的比率，以百分比給出：

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氫}]} \quad (\%)$$

[活性氫]

換言之，NCO指數表示實際上用於調配物中之異氰酸酯相對於理論上用於與一定量的用於調配物中之異氰酸酯反應性氫反應所需的異氰酸酯量之百分比。

3) 出於計算異氰酸酯指數之目的，如本文中所使用之表述「**異氰酸**

**酯反應性氫原子**」係指存在於反應性組合物中之羥基與胺基中的活性氫原子之總和；此意謂出於計算實際聚合製程下之異氰酸酯指數之目的，認為一個羥基包含一個反應性氫，認為一個一級胺基包含一個反應性氫且認為一個水分子包含兩個活性氫。

4) 術語「**平均標稱官能度**」(或簡而言之「官能度」)在本文中用於指示組合物中每分子之官能基的數目平均值。

5) 術語「**平均標稱羥基官能度**」(或簡而言之「官能度」)在本文中用於指示多元醇或多元醇組合物之數目平均官能度(每分子之羥基數目)，假設此為用於其製備中之一或多種引發劑的數目平均官能度(每分子之活性氫原子數目)，但實際上其通常會由於部分端基不飽和而略微較小。

6) 術語「**硬嵌段**」係指聚異氰酸酯+分子量少於500 g/mol的異氰酸酯反應性材料(其中未考慮併入於聚異氰酸酯中的分子量超過500 g/mol之多元醇)的量(以pbw為單位)相對於所有聚異氰酸酯+所使用之所有異氰酸酯反應性材料的量(以pbw為單位)的100倍比率。硬嵌段含量係以%表述。

7) 除非另外指示，否則字組「**平均**」係指數目平均。

8) 「**液體**」意謂具有根據ASTM D445-11a在20°C下量測的低於10 Pa.s之黏度。

9) 如本文中所使用，術語「**熱塑性**」以其廣泛含義使用以表示由部分結晶及以化學方式未交聯之聚合物表徵的材料。在其固體狀態中，熱塑性材料之儲存(或彈性)模數( $G'$ )高於損耗(或黏性)模數( $G''$ )。在此區域中，其可展示橡膠彈性平線區，亦即 $G'$ 及 $G''$ 維持隨著溫度的穩定值。在較高溫度下，大分子之間的熱可逆相互作用變為暫時無效且個別分子可逐漸地自由移動。因此，熱塑性材料逐漸變得更黏稠；此反映於 $G'$ 及 $G''$ 隨

著溫度的急劇下降及 $G''$ 與 $G'$ 之比率的增加，直至發生材料熔化為止，在區域中， $G''$ 變得高於 $G'$ 。此聚合物之特性使得熱塑性材料可在高溫下再加工。相反地，術語「**熱固性**」在本文中用於表示由交聯聚合物表徵之材料。在其固體狀態中，熱固性材料展示熱塑性材料之類似流變特性， $G'$ 保持高於有可能具有橡膠彈性平線區之 $G''$ 。與熱塑性材料中發生之情況不同，當加熱時，熱固性材料之個別分子牢固地嵌入於由強化學鍵形成之三維網狀物中且因此不可自由移動。因此，材料可軟化至一定程度，但其不熔化，亦即 $G'$ 及 $G''$ 略微地隨著溫度降低而不大幅度地改變其斜率。只要溫度過高且材料開始降解，熱固性材料之化學鍵保持穩定。因此，鑒於熱固性材料在熔化溫度下幾乎沒有可再加工性，熱固性材料通常在熔化之前降解。

10) 如本文中所使用，術語「**可撓性發泡體**」以其廣泛含義使用以表示對有限及可逆之壓縮具有抗性的低密度孔材料(表觀密度 $<200\text{ kg/m}^3$ )。

11) 如根據ASTM D1566測定之術語「**彈性材料**」或「**彈性體**」表示在室溫下能夠在移除變形力之後在形狀及大小方面大體上恢復的材料。

12) 如本文中所使用之術語「**雙官能**」意謂平均標稱官能度為約2。雙官能多元醇(亦稱為二醇)係指平均標稱羥基官能度為約2 (包括在1.9至2.1之範圍內的值)的多元醇。雙官能異氰酸酯係指平均標稱異氰酸酯官能度為約2 (包括在1.9至2.1之範圍內的值)的異氰酸酯組合物。

13) 如本文所使用，術語「**聚氨酯**」不限於彼等僅包括胺甲酸酯鍵或聚氨酯鍵之聚合物。一般熟習製備聚氨酯之技術者充分瞭解，除胺甲酸酯鍵之外，聚氨酯聚合物亦可包括脲甲酸酯、碳二亞胺、尿丁啶二酮

(uretidinedione)及其他鍵。

14) 如本文中所使用之表述「**反應系統**」、「**反應性發泡體調配物**」及「**反應混合物**」係指用於製造熱塑性聚氨酯的反應性化合物之組合，該熱塑性聚氨酯包含其中聚異氰酸酯化合物通常保存於一或多個與異氰酸酯反應性化合物分開之容器中的發泡體。

15) 術語「**室溫**」係指約20°C之溫度，此意謂指代在18°C至25°C之範圍內的溫度。此等溫度將包括18°C、19°C、20°C、21°C、22°C、23°C、24°C及25°C。

16) 除非另外表述，否則組合物中之組分之「**重量百分比**」(指示為**%wt**或**wt%**)係指組分相對於其所存在之組合物總重量的重量且表示為百分比。

17) 除非另外表述，否則組合物中之組分之「**重量份**」(**pbw**)係指組分相對於其所存在之組合物總重量的重量且表示為**pbw**。

18) 發泡體之「**密度**」係指如藉由切割發泡體之平行六面體、將其稱重且量測其尺寸而在發泡體樣品上量測的表觀密度。表觀密度為如根據ISO 845量測之重量與體積比且以kg/m<sup>3</sup>表示。

19) 除非另外指定，否則「**CLD硬度**」及「**CLD 40**」係指根據ISO 3386/1量測的40%壓縮下的壓縮負載撓度(Compression Load Deflection)。

20) 「**彈性**」(亦稱為鋼球回跳)係根據ISO 8307量測且以%表示，其限制條件為在未擠壓樣品上量測彈性。

21) 如本文中所提及之「**撕裂強度**」及「**褲形撕裂強度(Trouser tear strength)**」係根據DIN 53356量測且以N/m表示。通常撕裂強度且更

特定言之褲形撕裂強度量測發泡體抵抗撕裂或撕碎之能力。此在發泡體必須經頻繁處置的應用中(諸如室內裝璜中)非常重要。

22) 術語「**雙官能多元醇**」係指平均羥基官能度為約2，較佳在1.9-2.1之範圍內的多元醇。不准許根據本發明之雙官能多元醇(二醇)組合物具有超過2.2之平均羥基官能度且不准許其具有小於1.8之平均羥基官能度。

23) 術語「**開孔發泡體**」係指具有未由壁膜完全封閉且直接地或藉由與其他孔互連而向發泡體之表面開放以使得液體及空氣可容易地行進通過發泡體之孔的發泡體。如本文中所使用，術語開孔發泡體係指按發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10 (藉由比重計進行之開孔含量(Open-cell Content by Pycnometer))量測的開孔含量為至少50體積% (諸如60至99體積%或75至99體積%)之發泡體。

24) 「**物理發泡劑**」在本文中係指永久氣體，諸如CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>及空氣，以及藉由在聚氨酯形成期間蒸發而使聚氨酯聚合物膨脹的揮發性化合物(低沸點惰性液體)。適合揮發性化合物之實例包括(但不限於)氯氟碳(chloro fluoro carbon ; CFC)、氫氟碳(hydro fluoro carbon ; HFC)、氫氯氟碳(hydro chloro fluoro carbon ; HCFC)、氫氟烯烴(HFO)、氫氯氟烯烴(HCFO)及烴，諸如戊烷、異戊烷及環戊烷。鼓泡/發泡體製造製程為不可逆的及吸熱的，亦即其需要熱量(例如，來自化學反應放熱)來揮發(低沸點)液體發泡劑。

25) 「**化學發泡劑**」包括在處理條件下分解且藉由作為副產物產生之氣體而使聚氨酯聚合物膨脹的化合物。

26) 「**非反應性化學發泡劑**」將在本文中解釋為不具有異氰酸酯反應性基團之化學發泡劑。非反應性化學發泡劑之適合實例包括(但不限於)

1,1'-偶氮二甲醯胺、碳酸氫鈉、對甲苯磺基醯肼、4,4'-氧基雙(苯磺醯基)肼及對甲苯磺醯基胺基脲。

27) 「**反應性化學發泡劑**」將在本文中解釋為具有異氰酸酯反應性基團之化學發泡劑。反應性化學發泡劑之一實例為將在處理條件下分解且藉由作為副產物自異氰酸酯及水之反應產生之 $\text{CO}_2$ 而使聚氨酯聚合物膨脹的水。

28) 如本文中所使用之「**原位聚合**」及「**原位發泡**」係指其中至少兩種液體組合物(通常為異氰酸酯組合物與異氰酸酯反應性組合物)混合以形成反應混合物且使其發泡的方法。原位聚合可使用注射模製(包含壓縮模製)、板材(在開放模具中自由發泡)、噴霧發泡等進行。

29) 「**注射模製**」及「**反應性注射模製**」(RIM)係指其中將兩種液體組合物混合以形成反應混合物且緊接注入至預成型模具中的方法(通常涉及高壓沖射)。組分以化學方式反應以形成採用模具之形狀的聚氨酯發泡體。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0012】

圖1說明對應於使用在反應混合物中不具有添加水之反應混合物製得的根據本發明之發泡體之聚合物的溫度相依流變特性( $G'$ 及 $G''$ ) (實例8)。

圖2說明對應於使用按反應混合物之總重量計算具有0.5 wt%水之反應混合物製得的不根據本發明之發泡體之聚合物的溫度相依流變特性( $G'$ 及 $G''$ ) (實例9)。

圖3說明對應於使用按反應混合物之總重量計算具有1 wt%水之反應混合物製得的不根據本發明之發泡體之聚合物的溫度相依流變特性( $G'$ 及

G") (實例10)。

### 【實施方式】

【0013】 本發明揭示具有主要開孔結構(至少50體積%之開孔含量)之低密度( $<200 \text{ kg/m}^3$ )可撓性聚氨酯發泡體，其在使用之後容易熔化再加工且可回收。此等可撓性聚氨酯發泡體為熱塑性聚氨酯(TPU)發泡體，其經原位聚合且發泡並且其可在使用壽命(使用)之後回收為TPU起始材料，該等TPU起始材料類似於使用最先進的TPU製造製程，藉助於高於熱塑性聚氨酯材料之熔化溫度進行之熱處理製得的TPU材料。

【0014】 本發明揭示一種用於製造具有主要開孔結構之熱塑性可撓性聚氨酯發泡體的方法及反應混合物。用於製造該發泡體的本發明之反應混合物係使用非反應性發泡劑，較佳物理發泡劑發泡。在物理發泡劑為揮發性化合物(低沸點惰性液體)之情況下，發泡劑係使用發泡反應之熱量蒸發且活化。

【0015】 使用根據本發明之反應混合物將產生微相分離之聚合物形態，更特定言之形成獨特結晶硬嵌段相及軟嵌段相。此微相分離可有助於發泡體之孔開放，可產生與最先進可撓性發泡體相比的發泡體優良特性且可限制聚氨酯基質在回收及/或再熔化製程期間的劣化。

【0016】 因此，本發明揭示一種用於製造低密度熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體之反應混合物，該可撓性發泡體具有低於 $200 \text{ kg/m}^3$ 之表觀密度及主要開孔結構(按發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10量測，開孔含量 $\geq 50$ 體積%)，該反應混合物包含以90與110之間的異氰酸酯指數原位混合的形成反應混合物之至少以下成分：

a) 聚異氰酸酯組合物，按聚異氰酸酯組合物中所有異氰酸酯化合物

之總重量計算，其包含至少75重量%雙官能異氰酸酯化合物，及

b)異氰酸酯反應性組合物，按異氰酸酯反應性組合物中所有異氰酸酯反應性化合物之總重量計算，其包含至少75重量%雙官能異氰酸酯反應性化合物，且其中該等雙官能異氰酸酯反應性化合物係選自至少一種分子量在500-20000 g/mol之範圍內的線性高分子量雙官能多元醇及至少一種分子量<500 g/mol的低分子量雙官能增鏈劑，及

c)至少一種聚氨酯形成催化劑，及

d)發泡劑組合物，其中至少90 wt%之發泡劑係選自物理發泡劑及/或不具有異氰酸酯反應性基團之非反應性化學發泡劑，及

e)視情況選用之其他添加劑，諸如界面活性劑、阻燃劑、填充劑、顏料及/或穩定劑

且其中按反應混合物之總重量計算，反應混合物含有少於0.1 wt%水。

**【0017】** 根據實施例，將成分b)至e)首先合併(以形成所謂的「b側」)且接著與聚異氰酸酯組合物反應。

**【0018】** 根據實施例，根據本發明之低密度熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體為注射模製之發泡體。

**【0019】** 根據實施例，根據本發明之低密度熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體為自由上升發泡體或板材發泡體(在例如開放模具或傳送帶中進行)。

**【0020】** 根據實施例，根據本發明之低密度熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體為使用用於聚氨酯發泡之最先進的噴塗技術之噴塗發泡體。

**【0021】** 根據實施例，用於製造根據本發明之低密度TPU可撓性發

泡體之方法至少包含以下步驟：

- i. 預混合異氰酸酯反應性組合物、至少一種聚氨酯形成催化劑、發泡劑組合物及視情況選用之其他添加劑，且接著
- ii. 將聚異氰酸酯組合物與步驟i)中獲得之組合物混合以形成反應混合物，及
- iii. 使步驟ii)中獲得之反應混合物發泡，且接著
- iv. 視情況在高溫下固化及/或退火步驟iii)中獲得之熱塑性彈性體聚氨酯發泡體。

**【0022】** 根據實施例，將聚異氰酸酯組合物與步驟i)中獲得之預混(異氰酸酯反應性)組合物混合以形成反應混合物的步驟係使用2組分高壓混合系統執行。

**【0023】** 根據實施例，將聚異氰酸酯組合物與步驟i)中獲得之預混(異氰酸酯反應性)組合物混合以形成反應混合物的步驟係使用2組分動態混合系統執行。

**【0024】** 根據實施例，無外部熱量較佳添加至反應混合物中，反應放熱足以獲得發泡結構。

**【0025】** 根據實施例，使步驟ii)中獲得之反應混合物發泡的步驟係在模具中執行且可改變模具溫度以影響表皮特性。提昇的模具溫度亦可防止過量的熱量損耗，由此有助於聚合期間的轉化/分子量堆積。

**【0026】** 根據實施例，用於製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的方法係以90與110之間、較佳90至105、更佳98至102的異氰酸酯指數執行。

**【0027】** 根據實施例，用於形成根據本發明之反應混合物的成分係

以90與110之間的異氰酸酯指數，較佳以90至105之異氰酸酯指數，更佳以98至102之異氰酸酯指數合併。

【0028】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的開孔含量為 $\geq 50$ 體積%，較佳為 $\geq 60$ 體積%，更佳為 $\geq 75$ 體積% (按發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10量測)。

【0029】 根據實施例，按發泡劑組合物之總重量計，發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳 $> 95$  wt%，更佳 $> 98$  wt%之物理發泡劑及/或不具有異氰酸酯反應性基團之非反應性化學發泡劑。

【0030】 根據實施例，按發泡劑組合物之總重量計，發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳 $> 95$  wt%，更佳 $> 98$  wt%之物理發泡劑。

【0031】 根據實施例，按發泡劑組合物之總重量計，發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳 $> 95$  wt%，更佳 $> 98$  wt%之物理發泡劑，進而避免使用反應性化學發泡劑。

【0032】 根據實施例，按發泡劑組合物之總重量計算，發泡劑組合物包含少於5 wt%，較佳少於1 wt%之反應性化學發泡劑。在反應性組合物包含水之情況下，按反應混合物之總重量計算，含水量應該少於0.1 wt%，較佳少於0.075 wt%，更佳少於0.050 wt%且最佳少於0.025 wt%。

【0033】 在較佳實施例中，無具有異氰酸酯反應性基團之反應性化學發泡劑添加至用於製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的反應混合物中。

【0034】 根據實施例，適合的物理發泡劑可選自CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、異丁烯、甲酸甲酯、二甲醚、氯化甲烷、丙酮、第三丁醇、氫氣、氮氣、氫氣、氯氟碳(CFC)、氫氟碳(HFC)、氫氯氟碳(HCFC)、氫氟烯烴(HFO)、

氫氯氟烯烴(HCFO)及烴(諸如戊烷、異戊烷及環戊烷)以及其混合物。

**【0035】** 根據較佳實施例，物理發泡劑至少選自CO<sub>2</sub>及/或N<sub>2</sub>。

**【0036】** 根據實施例，發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳>95 wt%，更佳>98 wt%選自CO<sub>2</sub>及/或N<sub>2</sub>的物理發泡劑。

**【0037】** 根據實施例，發泡劑組合物僅包含選自CO<sub>2</sub>及/或N<sub>2</sub>之物理發泡劑。

**【0038】** 根據較佳實施例，發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳>95 wt%，更佳>98 wt%選自CO<sub>2</sub>及/或N<sub>2</sub>之物理發泡劑，且按反應混合物之總重量計算，反應性組合物包含少於0.1 wt%水，較佳少於0.075 wt%水，更佳少於0.050 wt%水且最佳少於0.025 wt%水。

**【0039】** 根據較佳實施例，發泡劑組合物僅包含選自CO<sub>2</sub>及/或N<sub>2</sub>之物理發泡劑，且按反應混合物之總重量計算，反應性組合物包含少於0.1 wt%水，較佳少於0.075 wt%水，更佳少於0.050 wt%水且最佳少於0.025 wt%水。

**【0040】** 根據較佳實施例，物理發泡劑至少選自HFO發泡劑及/或HCFO發泡劑及/或烴(諸如環戊烷)。

**【0041】** 根據較佳實施例，物理發泡劑至少包含HFO發泡劑及/或HCFO發泡劑及/或烴(諸如環戊烷)。

**【0042】** 根據實施例，發泡劑至少包含3,3,3-三氟丙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯、順式-及/或反式-1,3,3,3-四氟丙烯及/或2,3,3,3-四氟丙烯，及/或1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯，及/或1-氯-3,3,3-三氟丙烯，及/或2-氯-3,3,3-三氟丙烯以及其混合物。

**【0043】** 可商購的適合HFO發泡氣體之較佳實例為Honeywell

HFO-1234ze (Honeywell針對反式-1,3,3,3-四氟丙烯之商標名)或Opteon® 1100 (Chemours針對順式-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯之商標名,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ )。

【0044】可商購的適合HCFO發泡氣體之較佳實例為Honeywell Solstice® 1233zd (Honeywell針對反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯之商標名,  $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ )或Forane® 1233zd (Arkema針對反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯之商標名,  $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ )。

【0045】非反應性化學發泡劑之適合實例包括(但不限於) 1,1'-偶氮二甲醯胺、碳酸氫鈉、對甲苯磺基醯肼、4,4'-氧基雙(苯磺醯基)肼及對甲苯磺醯基胺基脲。

【0046】在較佳實施例中，不將水添加至用於製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的反應混合物中。

【0047】根據實施例，按反應混合物之總重量計算，用於製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的反應混合物包含少於0.1 wt%水，較佳少於0.075 wt%水，更佳少於0.050 wt%水且最佳少於0.025 wt%水。

【0048】根據實施例，按反應混合物之總重量計算，添加至用於製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的反應混合物中之水的量係在0至0.1 wt%水之範圍內，較佳在0至0.075 wt%水之範圍內，更佳在0至0.050 wt%水之範圍內，最佳在0至0.025 wt%水之範圍內。

【0049】根據實施例，用於反應混合物中之發泡劑之量可基於例如發泡體產物之預期用途及應用以及所需發泡體硬度及密度而變化。

【0050】根據實施例，用於反應混合物中之發泡劑之量係在每一百重量份異氰酸酯反應性化合物(多元醇)的5至60重量份之範圍內，更佳為

10至30 pbw，以便產生密度 $<100\text{ kg/m}^3$ 之低密度可撓性發泡體，例如密度在 $10\text{-}100\text{ kg/m}^3$ 之範圍內的低密度發泡體。

**【0051】** 根據實施例，按聚異氰酸酯組合物中所有異氰酸酯化合物之總重量計算，用於製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的聚異氰酸酯組合物包含至少75重量%、至少85重量%、至少95重量%雙官能異氰酸酯化合物。

**【0052】** 根據實施例，雙官能異氰酸酯(二異氰酸酯)可選自：脂族二異氰酸酯，其選自六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基二環己基二異氰酸酯及環己烷二異氰酸酯；及/或芳族二異氰酸酯，其選自甲苯二異氰酸酯(TDI)、萘二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯、甲苯胺二異氰酸酯及特定言之二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)。

**【0053】** 較佳的聚異氰酸酯組合物為含有至少50 wt%、更佳至少70 wt%、最佳至少85 wt%之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯或其氫化衍生物的彼等聚異氰酸酯組合物。

**【0054】** 根據實施例，用於本發明之方法中之聚異氰酸酯組合物基本上含有(按聚異氰酸酯組合物之總重量計算，至少95重量%，更佳至少98重量%)純4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。

**【0055】** 根據實施例，用於本發明之方法中之聚異氰酸酯組合物含有4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯與一或多種其他有機二異氰酸酯(尤其係其他二苯基甲烷二異氰酸酯)之混合物，例如2,4'-異構體視情況與2,2'-異構體結合。

**【0056】** 根據實施例，聚異氰酸酯組合物中之聚異氰酸酯化合物亦

可為衍生自含有至少95 wt% 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之聚異氰酸酯組合物的MDI變體。MDI變體為此項技術中所熟知的且根據本發明使用，特定言之包括藉由將碳化二亞胺基團引入至該聚異氰酸酯組合物中及/或藉由與一或多種多元醇反應而獲得之液體產物。

**【0057】** 根據實施例，聚異氰酸酯組合物中之聚異氰酸酯化合物亦可為異氰酸酯封端之預聚物，其係藉由過量聚異氰酸酯與適合雙官能多元醇之反應製備，以便獲得具有所指示NCO值之預聚物。製備預聚物之方法已描述於此項技術中。聚異氰酸酯及多元醇之相對量視其等效重量且視所需NCO值而定且可容易地由熟習此項技術者測定。異氰酸酯封端之預聚物之NCO值較佳為高於5 wt%，更佳高於10 wt%，最佳高於15 wt%。

**【0058】** 根據實施例，用於製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的異氰酸酯反應性組合物具有1.9至2.1之範圍內的平均羥基官能度。

**【0059】** 根據實施例，按異氰酸酯反應性組合物中所有異氰酸酯反應性化合物之總重量計算，異氰酸酯反應性組合物包含至少75重量%雙官能多元醇，更佳至少85重量%雙官能多元醇，最佳至少90重量%雙官能多元醇。

**【0060】** 根據實施例，按異氰酸酯反應性組合物中所有異氰酸酯反應性化合物之總重量計算，異氰酸酯反應性組合物包含至少90重量%雙官能多元醇，更佳至少95重量%雙官能多元醇，最佳至少98重量%雙官能多元醇。

**【0061】** 根據實施例，異氰酸酯反應性組合物中雙官能多元醇係選自至少一種分子量在500-20000 g/mol之範圍內的線性高分子量雙官能多元醇及至少一種分子量<500 g/mol的低分子量雙官能增鏈劑，且按異氰酸

酯反應性組合物之總重量計算，線性高分子量雙官能多元醇之量為至少80 wt%，更佳為至少85 wt%，最佳為至少90 wt%。

**【0062】** 根據實施例，低密度聚氨酯發泡體之硬嵌段含量在30%至65%之範圍內，較佳在40%至65%之範圍內，更佳在40%至55%之範圍內，且異氰酸酯反應性組合物中之雙官能多元醇係選自至少一種分子量在500-20000 g/mol之範圍內的線性高分子量雙官能多元醇及至少一種分子量<500 g/mol的低分子量雙官能增鏈劑，且按異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，線性高分子量雙官能多元醇之量係在50-95 wt%之範圍內，更佳在60-90 wt%之範圍內。

**【0063】** 根據實施例，用於異氰酸酯反應性組合物中之高分子量雙官能多元醇的分子量在500 g/mol與20000 g/mol之間，較佳在500 g/mol至10000 g/mol之範圍內，更佳在500 g/mol至5000 g/mol之範圍內，最佳在650 g/mol至4000 g/mol之範圍內。適合高分子量雙官能多元醇的分子量為650 g/mol、1000 g/mol及2000 g/mol。

**【0064】** 根據實施例，高分子量雙官能多元醇係選自線性聚酯多元醇、聚醚多元醇及/或聚醚-聚酯多元醇(包括特色聚酯二醇，諸如聚己內酯二醇)。該等多元醇之混合物可以使得至少75 wt%之總多元醇組合物為雙官能的比率使用。

**【0065】** 根據實施例，高分子量雙官能多元醇可包含及/或可選自基於二氧化矽之二醇，諸如二羥基封端之聚二甲矽氧烷(PDMS-二醇)、二羥基封端之聚丁二烯(HTPB-二醇)、基於脂肪酸二聚體之聚酯二醇及其混合物。

**【0066】** 根據實施例，可使用選自聚酯二醇之主要高分子量雙官能

多元醇製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體。此等熱塑性彈性體聚氨酯發泡體將與PVC及其他極性塑膠具有優良的相容性。

**【0067】** 根據實施例，可使用選自聚醚二醇之主要高分子量雙官能多元醇製造根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體。此等熱塑性彈性體聚氨酯發泡體將具有優良的低溫可撓性及抗水解性，從而使得其適用於水為考慮因素之應用。

**【0068】** 可用於異氰酸酯反應性組合物中之高分子量雙官能多元醇包括藉由在存在(若需要)雙官能引發劑之情況下聚合環氧化物，例如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷或四氫呋喃而獲得之產物。適合的引發劑化合物含有2個活性氫原子且包括水、丁二醇、乙二醇、丙二醇、二伸乙甘醇、三伸乙甘醇、二伸丙甘醇、1,3-丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-戊二醇及其類似者。可使用引發劑及/或環氧化物之混合物。

**【0069】** 可用於異氰酸酯組合物中之適合聚酯二醇包括二元醇的羥基封端之反應產物，該等二元醇諸如乙二醇、丙二醇、二伸乙甘醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇或環己烷二甲醇或此等二元醇之混合物，及二羧酸或其酯形成衍生物，例如丁二酸、戊二酸及己二酸或其二甲酯、癸二酸、鄰苯二甲酸酐、四氯鄰苯二甲酸酐或對苯二甲酸二甲酯或其混合物。亦應考慮聚己內酯及不飽和聚酯多元醇。可藉由將胺基醇(諸如乙醇胺)夾雜於聚酯化混合物中來獲得聚酯醯胺。

**【0070】** 聚酯二醇、聚醚二醇及聚碳酸酯二醇為本發明中之較佳高分子量雙官能多元醇。

**【0071】** 根據實施例，異氰酸酯反應性組合物中之至少一種低分子

量雙官能異氰酸酯反應性化合物(增鏈劑)具有<500 g/mol之分子量，較佳在45至500 g/mol之範圍內，更佳在50至250 g/mol之範圍內的分子量。

【0072】 異氰酸酯組合物中之適合雙官能增鏈劑包括二醇，諸如脂族二醇，如乙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-戊二醇、2-乙基-丁二醇、1,2-己二醇、1,2-辛二醇、1,2-癸二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、3-氯-丙二醇、1,4-環己二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、二伸乙甘醇、二伸丙甘醇及三伸丙甘醇及1,4'-伸丁二醇以及環己烷二甲醇。

【0073】 其他適合的雙官能增鏈劑包括胺基醇(諸如乙醇胺、N-甲基二乙醇胺及其類似者)、二胺、胍、三吡(諸如癸醯胍胺 (caprinoguanamine) (6-壬基-1,3,5-三吡-2,4-二胺)及醯胍及其混合物。

【0074】 根據實施例，雙官能增鏈劑係選自1,6己二醇、1,4-丁二醇或乙二醇。1,4-丁二醇為最佳的。

【0075】 對苯二甲酸與具有2至4個碳原子之二醇的二酯(例如對苯二甲酸雙(乙二醇)或雙-1,4-丁二醇)及氫醌之羥基伸烷基醚及分子量<500 g/mol之聚四氫呋喃二醇(polyoxytetramethylene glycol)亦為適合的雙官能增鏈劑。

【0076】 根據實施例，雙官能增鏈劑係選自1,6-己二醇、1,4-丁二醇及/或乙二醇，最佳為1,4-丁二醇，按異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，其量為至少2 wt%。更佳地，按異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，增鏈劑之量係在2-20重量份之範圍內。

【0077】 根據實施例，雙官能增鏈劑係選自至少90 wt%的有益於相分離之第1類型之增鏈劑化合物。較佳地，該增鏈劑化合物係選自1,6-己二醇、1,4-丁二醇或乙二醇，最佳為1,4-丁二醇，按異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，其量為至少2 wt%。更佳地，按異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，增鏈劑之量係在2-10 wt%之範圍內。

【0078】 根據實施例，雙官能增鏈劑可選自0.5-2 wt%癸醯胍胺(6-壬基-1,3,5-三吡啶-2,4-二胺)以及6-8 wt%之1,6-己二醇、1,4-丁二醇及/或乙二醇。尤其對於在15至60 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的低密度可撓性發泡體，除低分子量二醇增鏈劑(諸如1,4-丁二醇)以外，存在少量之癸醯胍胺(按異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，0.5-2 wt%)可對所獲得發泡體之穩定性有益。

【0079】 根據實施例，異氰酸酯反應性組合物可進一步包含固體聚合物顆粒，諸如基於苯乙烯之聚合物顆粒。苯乙烯聚合物顆粒之實例包括所謂的苯乙烯-丙烯腈之「SAN」顆粒。替代地，少量之聚合物多元醇可作為額外多元醇添加於異氰酸酯反應性組合物中。可商購的聚合物多元醇之一實例為HYPERLITE® Polyol 1639，其為經固體含量為大約41 wt%的苯乙烯-丙烯腈聚合物(SAN)修飾之聚醚多元醇(亦稱為聚合物多元醇)。

【0080】 根據實施例，反應混合物及/或異氰酸酯反應性組合物可包含填充劑，諸如木片、木塵、木薄片、木板；撕碎或分層的紙張及卡紙板；砂石、蛭石、黏土、水泥及其他矽酸鹽；研磨橡膠、研磨熱塑性物、研磨熱固性材料；任何材料之蜂巢，如卡紙板、鋁、木頭及塑膠；金屬顆粒及平板；呈粒子形式或在層中之軟木；天然纖維，如亞麻、大麻及劍麻纖維；合成纖維，如聚醯胺、聚烯烴、芳族聚醯胺、聚酯及碳纖維；礦物

纖維，如玻璃纖維及岩綿纖維；礦物填充劑，如BaSO<sub>4</sub>及CaCO<sub>3</sub>；奈米顆粒，如黏土、無機氧化物及碳；玻璃珠、磨砂玻璃、空心玻璃珠；膨脹的或可膨脹的珠粒；未處理或處理之廢棄物，如經研磨的、短切的、碾碎的或研磨的廢棄物，且特定言之，飛灰；編織及非編織紡織物；以及兩種或更多種此等材料之組合。

**【0081】** 根據實施例，其他習知成分(添加劑及/或助劑)可用於製造根據本發明之熱塑性彈性發泡體。此等包括界面活性劑、阻燃劑、填充劑、顏料、穩定劑及其類似者。

**【0082】** 根據實施例，所使用之界面活性劑係選自矽界面活性劑。適合之可商購界面活性劑之實例為Tegostab<sup>®</sup> B8494、Tegostab<sup>®</sup> B8466及Tegostab<sup>®</sup> B8416。

**【0083】** 根據實施例，適合之催化劑加速特定言之二異氰酸酯a)之NCO基團與組分b)及c)之羥基之間的反應，且係選自先前技術中已知之彼等催化劑，諸如金屬鹽催化劑，諸如有機錫；及胺化合物，諸如三伸乙基二胺(TEDA)、N-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、N-甲基咪啉、N-乙基咪啉、三乙胺、N,N'-二甲基哌啶、1,3,5-參(二甲胺基丙基)六氫三吡啶、2,4,6-參(二甲胺基甲基)苯酚、N-甲基二環己胺、五甲基二伸丙基三胺、N-甲基-N'-(2-二甲胺基)-乙基-哌啶、三丁胺、五甲基二伸乙基三胺、六甲基三伸乙基四胺、七甲基四伸乙基五胺、二甲胺基環己胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、雙(二甲胺基乙基)醚、參(3-二甲胺基)丙胺或其酸封閉衍生物及其類似者，以及其任何混合物。按所使用之所有反應性成分之總重量計，催化劑化合物應以通常約0重量%至5重量%、較佳0重量%至1重量%的催化有效量存在於反應性組合物中。

【0084】 所有反應物可同時反應或可以依序方式反應。藉由預先混合，獲得全部或部分異氰酸酯反應性化合物溶液或懸浮液或分散液。用於製造本發明之組合物的各種組分可實際上以任何次序添加。製程可選自成批製程，無論分批抑或連續製程，包括澆築製程。

【0085】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有主要開孔結構之低表觀密度TPU可撓性發泡體，按發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10量測，較佳開孔含量為至少50體積%，更佳為至少65體積%，更佳為至少75體積%。

【0086】 根據實施例，低密度熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體之表觀密度在100-200 kg/m<sup>3</sup>之範圍內。

【0087】 根據實施例，低密度熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體之表觀密度低於100 kg/m<sup>3</sup>，較佳在10-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，更佳在15-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，最佳在25-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內。

【0088】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為低表觀密度發泡體，其具有主要開孔結構、在15至65%之範圍內的硬嵌段含量、根據ISO 845量測的在100-200 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的表觀密度。

【0089】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有開孔結構的核心表觀密度低於100 kg/m<sup>3</sup>之低表觀密度發泡體。此等發泡體之實例之核心密度為約70 kg/m<sup>3</sup>、約80 kg/m<sup>3</sup>、約45 kg/m<sup>3</sup>及約35 kg/m<sup>3</sup>。

【0090】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為低密度發泡體，其硬嵌段含量在15至65%之範圍內，較佳在20%至60%之範圍內，更佳在30%至65%之範圍內，最佳在40%至65%之範圍內且甚至最

佳在40%至55%之範圍內。

【0091】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有開孔結構之低表觀密度發泡體，根據ASTM D6226-10量測，其開孔含量為至少60體積%，諸如至少75體積%，諸如60至99體積%或75至99體積%。

【0092】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為表觀密度低於100 kg/m<sup>3</sup>，較佳在10-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，更佳在15-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，最佳在25-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的具有主要開孔結構之低密度發泡體，根據ISO 3386/1量測，其CLD 40硬度在0.05至500 kPa之範圍內，更佳在1至100 kPa之範圍內。

【0093】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為密度低於100 kg/m<sup>3</sup>，較佳在10-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，更佳在15-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，最佳在25-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的具有主要開孔結構之低密度發泡體，根據ISO 3386/1量測，在40%壓縮下，其CLD 40硬度≤100 kPa，較佳在1至50 kPa之範圍內且最佳在2至25 kPa之範圍內。適合的根據本發明之低表觀密度TPU可撓性發泡體可具有7 kPa、10 kPa、11 kPa、15 kPa、20 kPa及25 kPa之CLD。

【0094】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為密度在100-200 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的具有主要開孔結構之低密度發泡體，其硬嵌段含量在15至65%之範圍內且根據ISO 3386/1量測，在40%壓縮下，其CLD硬度在2至2000 kPa之範圍內，例如根據ISO 3386/1量測，在40%壓縮下，CLD 40硬度為300 kPa。

【0095】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為密

度在100-200 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的具有主要開孔結構之低密度發泡體，其硬嵌段含量在30%至65%之範圍內，較佳在40%至65%之範圍內且根據ISO 3386/1量測，在40%壓縮下，其CLD硬度在10至1000 kPa之範圍內。

【0096】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為密度在100-200 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的具有主要開孔結構之低密度發泡體，其硬嵌段含量在40%至55%之範圍內且根據ISO 3386/1量測，在40%壓縮下，其CLD硬度在10至500 kPa之範圍內。

【0097】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為密度在100-200 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的具有主要開孔結構之低密度發泡體，其硬嵌段含量>50%且根據ISO 3386/1量測，在40%壓縮下，其CLD硬度在10至2000 kPa之範圍內，較佳為25至1000 kPa，更佳為50至1000 kPa。

【0098】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有主要開孔結構之低表觀密度熱塑性彈性體發泡體，其具有

- 在15至65%之範圍內，較佳在20%至60%之範圍內，更佳在30%至65%之範圍內，最佳在40%至55%之範圍內的硬嵌段含量，及
- 根據ISO 845量測的在100-200 kg/m<sup>3</sup>之範圍內之表觀密度，及
- 根據ASTM D6226-10量測的至少50體積%，較佳至少65體積%，更佳至少75體積%之開孔含量，及
- 根據DIN 53356量測的>1000 N/m，較佳>1500 N/m之褲形撕裂強度。

【0099】 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有主要開孔結構之低表觀密度熱塑性彈性體發泡體，其具有：

- 在15至65%之範圍內，較佳在20%至60%之範圍內，更佳在30%至

65%之範圍內，最佳在40%至55%之範圍內的硬嵌段含量，及

- 根據ISO 845量測的在10-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，較佳在15-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，更佳在25-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的**表觀密度**，及

- 根據DIN 53356量測的>100 N/m，較佳>250 N/m，更佳>500 N/m之褲形撕裂強度，及

- 根據ASTM D6226-10量測的至少50體積%，較佳至少65體積%，更佳至少75體積%之開孔含量。

**【0100】** 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為密度在35-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，更佳在50-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的具有主要開孔結構之低密度發泡體，根據DIN 53356量測，其褲形撕裂強度 > 1000 N/m，較佳>1500 N/m。根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體之一實例可具有在70至100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的密度；在30-65%之範圍內，較佳在40%至65%之範圍內的硬嵌段含量；及根據DIN 53356量測的>1500 N/m之褲形撕裂強度。

**【0101】** 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有主要開孔結構之低表觀密度熱塑性彈性體發泡體，根據ISO 8307量測，其彈性(回彈率)超過20%，較佳超過40%。

**【0102】** 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有主要開孔結構之低表觀密度熱塑性彈性體發泡體，如根據ISO 8307量測，其彈性(回彈率)小於40%，較佳小於20%。

**【0103】** 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有主要開孔結構之低表觀密度熱塑性彈性體發泡體，如根據ISO 8307量測，其彈性(回彈率)超過20%，較佳超過40%，更佳在40%至99%之範圍

內。

**【0104】** 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有開孔結構之低表觀密度熱塑性彈性體，如根據ISO 8307量測，其彈性(回彈率)在25%至99%之範圍內。適合的根據本發明之低表觀密度TPU可撓性發泡體可具有25%、40%、45%、50%、70%、75%、80%的彈性。

**【0105】** 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為具有開孔結構之低表觀密度熱塑性彈性體發泡體，根據ISO 8307量測，其彈性(回彈率) $< 40\%$ ，較佳 $< 20\%$ ，更佳 $< 10\%$ ，更佳 $< 5\%$ 。

**【0106】** 根據實施例，根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體為核心表觀密度在 $25-80 \text{ kg/m}^3$ 之範圍內的低表觀密度可撓性發泡體，其可用作傢俱及汽車座椅中及床墊中之緩衝材料，用作地毯背襯且用作封裝發泡體。由於根據本發明之低表觀密度TPU可撓性發泡體之熔化再加工性，有可能在發泡體中產生密度及/或硬度梯度。舉例而言，發泡體之上部部分(表面)可進行熱處理以使得獲得更稠密頂部層。此可能例如對使發泡體得到舒適設計或形狀為有益的。

**【0107】** 由於根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體之開孔結構，有可能將發泡體用於聲學應用，例如吸音。

**【0108】** 由於其良好動態特性(例如經調諧減振及彈性)，可產生與最先進的更厚(發泡體之厚度)汽車座椅相比具有類似及/或經改良動態特性的可用於汽車座椅及更薄座椅中之根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體。使用本發明之低表觀密度TPU可撓性發泡體使得有可能製造與最先進的更厚汽車座椅相比具有經改良或至少類似動態特性的更薄座椅(緩衝)。

**【0109】** 由於其良好動態特性，根據本發明之低密度TPU可撓性發

泡體可在鞋類中用作中底及鞋上部。藉助於熱處理向中底給予特定設計/形狀的可能性可能為有益的(例如，出於矯形原因)。

**【0110】** 根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體可用於熱線式切割(hot-wire cutting)。

**【0111】** 本發明進一步提供一種用於將根據本發明之熱塑性彈性發泡體回收及/或再熔化為與最先進的經回收及/或再熔化的熱塑性聚氨酯(TPU)材料相比未顯著劣化熱塑性聚合物基質之未發泡熱塑性材料的方法。

**【0112】** 根據實施例，根據本發明之熱塑性彈性發泡體之再熔化/回收係利用加熱及/或壓縮製程在高於彈性發泡體之熱塑性材料之熔化溫度之溫度下執行。

**【0113】** 根據實施例，根據本發明之熱塑性彈性發泡體之再熔化/回收係在擠壓機中在高於熱塑性材料之熔化溫度之溫度下執行。藉由在擠壓機中進一步添加發泡劑，可在閉孔之情況下獲得發泡的經回收TPU發泡體。

**【0114】** 使用以下實例來說明本發明。

**【0115】**

## 實例

**【0116】**

所使用之化學物質：

多元醇

- Caradol<sup>®</sup> ED56：聚丙二醇，羥基值為56.0 mg KOH/g。
- Terathane<sup>®</sup> 650：聚丁二醇，羥基值為172.6 mg KOH/g。多元醇係

藉由真空蒸餾脫水。

- Terathane<sup>®</sup> 1000：聚丁二醇，羥基值為112.2 mg KOH/g。多元醇係藉由真空蒸餾脫水。

- Terathane<sup>®</sup> 2000：聚丁二醇，羥基值為56.1 mg KOH/g。多元醇係藉由真空蒸餾脫水。

- Daltorez<sup>®</sup> P708：1,4-丁二醇及己二酸的羥基封端之反應產物，羥基值為50 mg KOH/g。多元醇係藉由真空蒸餾脫水。

#### 增鏈劑

- 1,4-丁二醇：二醇增鏈劑。藉由真空蒸餾進行脫水。
- 1,2-乙二醇：二醇增鏈劑。藉由真空蒸餾進行脫水。
- 癸醯胍胺(2,4-二胺基-6-壬基-1,3,5-三吡)。獲自Evonik。

#### 發泡劑

- Opteon<sup>®</sup> 1100：氫氟烯烴發泡劑，沸點為33°C。
- 蒸餾水

#### 異氰酸酯

- Suprasec<sup>®</sup> 1306：98重量%之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及2重量%之2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯的混合物。

- 預聚物：使用46.5 wt% Terathane<sup>®</sup> 2000及53.5 wt% Suprasec<sup>®</sup> 1306製備預聚物。

#### 催化劑

- 辛酸錫(II)：2-乙基己酸錫(II)，其溶解於己二酸二辛酯中，可應用於實例1至7中。

- 辛酸錫(II)：2-乙基己酸錫(II)

- Coscat<sup>®</sup> 83：三新癸酸鈹
- Dabco<sup>®</sup> S：1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷  
界面活性劑
- Tegostab<sup>®</sup> B8494：聚矽氧界面活性劑
- Tegostab<sup>®</sup> B8466：聚矽氧界面活性劑
- Tegostab<sup>®</sup> B8716：聚矽氧界面活性劑

### 【0117】

#### 測試方法

- 根據規範ISO 3386-1，在自發泡體膠塊之中心切開的具有10×10 cm表面及5 cm厚度之發泡體平板上量測40%張力(CLD 40)下的壓縮應力。
- 根據DIN 53356，在自發泡體膠塊之中心切開的發泡體平板上量測褲形撕裂強度。
- 在表觀密度低於100 kg/m<sup>3</sup>之發泡體之情況下，根據ISO 8307在自發泡體膠塊之中心切開的具有5 cm厚度之發泡體平板上測定發泡體之彈性。在厚度為至少15 mm之發泡體平板上量測表觀密度高於200 kg/m<sup>3</sup>之發泡體之彈性。
- 藉由用發泡體平板之質量除以其體積來測定表觀密度。藉由用測徑器或直尺量測發泡體平板肋片來測定發泡體平板之體積。
- 使用TA ARES-G2旋轉流變儀以及電加熱板溫度系統(包括環境罩及加熱的沖洗氣體)來量測流變性，以執行流變性測試。根據ASTM D4440-08 (2008)，使用小幅度振盪剪切模式且使樣品經受均勻正弦張力。迫使張力幅度在所有溫度掃描期間在1%處恆定且足夠小以使得反應

處於材料之線性狀態。在整個實驗中，將頻率固定至1 Hz。使用直徑等於25 mm之平行板幾何構形。將厚度約1.65 mm之熱塑性或熱固性聚氨酯聚合物之固體預成型盤置放於兩塊板之間。藉由壓縮兩塊經預加熱金屬板之間的發泡體塊來製備固體預成型盤。

### 【0118】

#### 根據本發明之實例1

將522.46 g之Caradol<sup>®</sup> ED56、94.05 g之1,4-丁二醇、1.91 g之Tegostab<sup>®</sup> B8466、2.86 g之Tegostab<sup>®</sup> B8716及74.71 g之Opteon<sup>®</sup> 1100稱重於一公升之塑膠杯中且輕緩地混合。向此摻合物中添加341.93 g之Suprasec<sup>®</sup> 1306及3.0 g催化劑溶液(10 wt%)。聚氨酯調配物具有45.5%之硬嵌段含量及103.6%之異氰酸酯指數。將反應混合物劇烈混合20秒且倒入其自由上升之木製模具中。隨後將發泡體膠塊在設定為120°C之烘箱中後固化65小時。

【0119】自發泡體膠塊之中心切開的發泡體平板具有84 kg/m<sup>3</sup>之表觀密度、根據ISO 3386/1量測的在40%壓縮下為11.7 kPa之CLD硬度及25%之彈性。

### 【0120】

#### 根據本發明之實例2

將350.0 g之Terathane<sup>®</sup> 650、42.66 g之1,2-乙二醇、1.40 g之Tegostab<sup>®</sup> B8466、2.10 g之Tegostab B8716及56.38 g之Opteon<sup>®</sup> 1100稱重於5公升之塑膠杯中且輕緩地混合。向此摻合物中添加319.53 g之Suprasec<sup>®</sup> 1306及0.25 g催化劑溶液(20 wt%)。聚氨酯調配物具有50.9%之硬嵌段含量及104.0%之異氰酸酯指數。將反應混合物劇烈混合10秒且

倒入其自由上升之木製模具中。隨後將發泡體膠塊在設定為120°C之烘箱中後固化18小時。

**【0121】** 自發泡體膠塊之中心切開的發泡體平板具有72 kg/m<sup>3</sup>之表觀密度、根據ISO 3386/1量測的在40%壓縮下為10.9 kPa之CLD硬度及25%之彈性。

### **【0122】**

#### **根據本發明之實例3**

將23.77 g癸醯胍胺及594.22 g之Terathane<sup>®</sup> 2000在玻璃瓶中加熱至110°C，隨後冷卻至室溫。將280.85 g之此摻合物稱重於1公升塑膠杯中，隨後稱重0.41 g之Tegostab<sup>®</sup> 8494、54.70 g之1,4-丁二醇及75.40 g之Opteon<sup>®</sup> 1100。在添加204.26 g之Suprasec<sup>®</sup> 1306及0.08 g之純辛酸錫(II)之前，輕緩地混合此摻合物。聚氨酯調配物具有50.0%之硬嵌段含量及102.0%之異氰酸酯指數。將反應混合物劇烈混合約5秒且倒入其自由上升之木製模具中。隨後將發泡體膠塊在設定為120°C之烘箱中後固化18小時。

**【0123】** 自發泡體膠塊之中心切開的發泡體平板具有38 kg/m<sup>3</sup>之表觀密度、根據ISO 3386/1量測的在40%壓縮下為11.81 kPa之CLD硬度及25%之彈性。

### **【0124】**

#### **根據本發明之實例4**

對於預聚物之合成，歷經2小時之時程在70與80°C之間的溫度下將983.29 g之Terathane<sup>®</sup> 2000緩慢添加至748.47 g之Suprasec<sup>®</sup> 1306中。在50°C下儲存隔夜之後，滴定NCO值為12.02 wt%。對於多元醇摻合物，將

9.54 g 癸醯胍胺及163.20 g Terathane<sup>®</sup> 1000稱重於250 ml玻璃燒瓶中且在設定為110°C之烘箱中加熱直至獲得均勻態樣為止。藉由在塑膠杯中稱重54.26 g多元醇摻合物、0.765 g之Tegostab<sup>®</sup> B8494溶液及12.7 g之Opteon<sup>®</sup> 1100來製備聚氨酯發泡體。在添加46.9 g預聚物及0.25 g催化劑溶液之前，輕緩地混合此等化學物質。接著將反應混合物劇烈混合約7秒且使其在杯中自由上升。隨後將發泡體膠塊在設定為90°C之烘箱中後固化16小時。

**【0125】** 聚氨酯調配物具有23.6%之硬嵌段含量及105.0%之異氰酸酯指數。

**【0126】** 自發泡體膠塊之中心切開的發泡體平板具有78 kg/m<sup>3</sup>之表觀密度、根據ISO 3386/1量測的在40%壓縮下為7.96 kPa之CLD硬度及72%之彈性。

**【0127】**

#### 根據本發明之實例5

在425 ml卡紙板杯中，稱重55.0 g Daltorez<sup>®</sup> P708、10.15 g 1,4-丁二醇、0.21 g Tegostab<sup>®</sup> B8466、0.31 g Tegostab<sup>®</sup> B8716及7.82 g Opteon<sup>®</sup> 1100且將其輕緩地混合。然後添加36.10 g之Suprasec<sup>®</sup> 1306，隨後添加0.15 g催化劑溶液。將反應混合物劇烈混合約20秒且倒入發泡體自由上升之1 L塑膠杯中。隨後將發泡體膠塊在設定為120°C之烘箱中後固化18小時。聚氨酯調配物具有46%之硬嵌段含量及103.6%之異氰酸酯指數。

**【0128】** 自發泡體膠塊之中心切開的發泡體平板具有81 kg/m<sup>3</sup>之表觀密度、根據ISO 3386/1量測的在40%壓縮下為15.51 kPa之CLD硬度及45%之彈性。

## 【0129】

## 根據本發明之實例6

在425 ml卡紙板杯中，稱重55.00 g Daltorez<sup>®</sup> P708、10.15 g 1,4-丁二醇、0.21 g Tegostab<sup>®</sup> B8466、0.31 g Tegostab<sup>®</sup> B8716及7.82 g Opteon<sup>®</sup> 1100且將其輕緩地混合。然後添加36.10 g之Suprasec<sup>®</sup> 1306，隨後添加0.15 g催化劑溶液。將反應混合物劇烈混合約20秒且倒入發泡體自由上升之1 L塑膠杯中。隨後將發泡體膠塊在設定為120°C之烘箱中後固化18小時。聚氨酯調配物具有46%之硬嵌段含量及103.5%之異氰酸酯指數。

【0130】自發泡體膠塊之中心切開的發泡體平板具有80.6 kg/m<sup>3</sup>之表觀密度、根據ISO 3386/1量測的在40%壓縮下為15.5 kPa之CLD硬度及45%之彈性。

## 【0131】

## 根據本發明之實例7

在1000 ml塑膠杯中，稱重275.62 g Terathane<sup>®</sup> 2000、49.99 g 1,4-丁二醇、1.00 g Tegostab<sup>®</sup> B8466、1.51 g Tegostab<sup>®</sup> B8716及38.20 g Opteon<sup>®</sup> 1100且將其輕緩地混合。然後添加178.84 g之Suprasec<sup>®</sup> 1306，隨後添加0.75 g催化劑溶液。將反應混合物劇烈混合約20秒且倒入發泡體自由上升之5 L塑膠桶中。隨後將發泡體膠塊在設定為120°C之烘箱中後固化18小時。聚氨酯調配物具有45%之硬嵌段含量及102%之異氰酸酯指數。

【0132】自發泡體膠塊之中心切開的發泡體平板具有72 kg/m<sup>3</sup>之表觀密度、根據ISO 3386/1量測的在40%壓縮下為23.85 kPa之CLD硬度、

33%之彈性及根據DIN 53356量測的1887 N/m之褲形撕裂強度。

### 【0133】

#### 根據本發明之實例8

藉由混合509.86 g Terathane<sup>®</sup> 2000、88.94 g 1,4-丁二醇及0.7501 g Tegostab<sup>®</sup> B8466來製備多元醇摻合物。藉由合併0.5027 g Dabco<sup>®</sup> S、4.9850 g Terathane<sup>®</sup> 2000、0.4953 g 辛酸錫(II)、1.0021 g Coscat<sup>®</sup> 83及13.4928 g 己二酸二辛酯來製備催化劑溶液。對於發泡體之製備，將47.95 g 多元醇摻合物、2.054 g 催化劑溶液及11.0 g Opteon<sup>®</sup> 1100混合於400 ml 卡紙板杯中。然後將52.38 g 預聚物添加至杯中，隨後劇烈混合約12秒。反應混合物不含有添加水。將反應混合物倒入發泡體自由上升之1 L 塑膠杯中。發泡體之聚氨酯調配物具有34.9%之硬嵌段含量及100.0%之異氰酸酯指數。

### 【0134】

#### 不根據本發明之實例9

藉由混合521.76 g Terathane<sup>®</sup> 2000、70.04 g 1,4-丁二醇、0.8184 g Tegostab<sup>®</sup> B8466及6.752 g 蒸餾水來製備多元醇摻合物。藉由合併0.5027 g Dabco<sup>®</sup> S、4.9850 g Terathane<sup>®</sup> 2000、0.4953 g 辛酸錫(II)、1.0021 g Coscat<sup>®</sup> 83及13.4928 g 己二酸二辛酯來製備催化劑溶液。對於發泡體之製備，將44.41 g 多元醇摻合物、1.997 g 催化劑溶液及5.55 g Opteon<sup>®</sup> 1100混合於400 ml 卡紙板杯中。然後將55.35 g 預聚物添加至杯中，隨後劇烈混合約12秒。按反應混合物之總重量計算，反應混合物含有0.5 wt%水。將反應混合物倒入發泡體自由上升之1 L 塑膠杯中。發泡體之聚氨酯調配物具有35.2%之硬嵌段含量及100.3%之異氰酸酯指數。

## 【0135】

## 不根據本發明之實例10

藉由混合535.96 g Terathane<sup>®</sup> 2000、48.04 g 1,4-丁二醇、0.87 g Tegostab<sup>®</sup> B8466及14.44 g蒸餾水來製備多元醇摻合物。藉由合併0.5027 g Dabco<sup>®</sup> S、4.9850 g Terathane<sup>®</sup> 2000、0.4953 g辛酸錫(II)、1.0021 g Coscat<sup>®</sup> 83及13.4928 g己二酸二辛酯來製備催化劑溶液。對於發泡體之製備，將41.48 g多元醇摻合物、2.033 g催化劑溶液及5.54 g Opteon<sup>®</sup> 1100混合於400 ml卡紙板杯中。然後將58.60 g預聚物添加至杯中，隨後劇烈混合約12秒。按反應混合物之總重量計算，反應混合物含有1 wt%水。將反應混合物倒入發泡體自由上升之1 L塑膠杯中。發泡體之聚氨酯調配物具有35.5%之硬嵌段含量及100.2%之異氰酸酯指數。

【0136】 圖1至圖3展示分別針對實例8、實例9及實例10的60°C至230°C的溫度相依流變特性G'及G''曲線。對應於使用按反應混合物之總重量計算具有0.5 wt%水(實例9)及1 wt%水(實例10)的反應混合物製得之發泡體，圖2及圖3清楚地展示化學交聯之聚合物(亦即，熱固性材料)之典型特性，其中G'及G''之穩定平線區高達120°C，隨後在高溫下模數之值逐漸減小。兩種材料並不展示任何熔化且樣品仍處於其固體狀態。實際上，G'始終比G''高三倍或更多倍(針對實例9)且比G''高七倍或更多倍(針對實例10)。相反地，對應於使用不具有添加水(實例8)的反應混合物製得之發泡體，圖1展示未交聯之部分結晶聚合物(亦即，熱塑性材料)之典型溫度相依特性，其中橡膠彈性平線區在60°C與120°C之間，隨後G'及G''兩者急劇降低且G''與G'之比率增加。另外，在210-220°C左右，聚合物如此黏稠以使得G''變得高於G'，亦即熔化區域。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種用於製造熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體之反應混合物，該熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體具有主要開孔結構(按該發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10量測，開孔含量 $\geq 50$ 體積%)及低於 $200 \text{ kg/m}^3$ 之表觀密度，該反應混合物包含以90與110之間的異氰酸酯指數原位合併的至少以下成分：

a) 聚異氰酸酯組合物，按該聚異氰酸酯組合物中所有異氰酸酯化合物之總重量計算，其包含至少75重量%雙官能異氰酸酯化合物，及

b) 異氰酸酯反應性組合物，按該異氰酸酯反應性組合物中所有異氰酸酯反應性化合物之總重量計算，其包含至少75 wt%雙官能異氰酸酯反應性化合物，且其中該等雙官能異氰酸酯反應性化合物係選自至少一種分子量在 $500\text{-}20000 \text{ g/mol}$ 之範圍內的線性高分子量雙官能多元醇及至少一種分子量 $< 500 \text{ g/mol}$ 的低分子量雙官能增鏈劑，及

c) 至少一種聚氨酯形成催化劑，及

d) 發泡劑組合物，其中至少90 wt%之該等發泡劑係選自物理發泡劑及/或不具有異氰酸酯反應性基團之非反應性化學發泡劑，及

e) 視情況選用之其他添加劑，諸如界面活性劑、阻燃劑、填充劑、顏料及/或穩定劑

且其中按該反應混合物之總重量計算，該反應混合物含有少於0.1 wt%水。

### 【請求項2】

如請求項1之反應混合物，其中該異氰酸酯指數係在90與110之間，

較佳為90至105，更佳為98至102。

**【請求項3】**

如前述請求項之反應混合物，其中根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的開孔含量為 $\geq 50$ 體積%，較佳為 $\geq 60$ 體積%，更佳為 $\geq 75$ 體積% (按該發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10量測)。

**【請求項4】**

如前述請求項之反應混合物，其中該等物理發泡劑至少選自 $\text{CO}_2$ 及/或 $\text{N}_2$ 。

**【請求項5】**

如前述請求項之反應混合物，其中該發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳 $>95$  wt%，更佳 $>98$  wt%選自 $\text{CO}_2$ 及/或 $\text{N}_2$ 的物理發泡劑。

**【請求項6】**

如前述請求項之反應混合物，其中按該發泡劑組合物之總重量計，該發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳 $>95$  wt%，更佳 $>98$  wt%的物理發泡劑及/或不具有異氰酸酯反應性基團之非反應性化學發泡劑，且其中該等發泡劑之量為每一百重量份異氰酸酯反應性化合物的5至60重量份，更佳為10至30 pbw。

**【請求項7】**

如前述請求項之反應混合物，其中按該反應混合物之總重量計算，該反應混合物包含少於0.075 wt%水，較佳少於0.050 wt%水，更佳少於0.025 wt%水。

**【請求項8】**

如前述請求項之反應混合物，其中該等物理發泡劑係選自異丁烯、

甲酸甲酯、二甲醚、氯化甲烷、丙酮、第三丁醇、氫氣、氮氣、氬氣、氯氟碳(chloro fluoro carbon ; CFC)、氫氟碳(hydro fluoro carbon ; HFC)、氫氯氟碳(hydro chloro fluoro carbon ; HCFC)、氫氟烯烴(HFO)、氫氯氟烯烴(HCFO)及諸如戊烷、異戊烷及環戊烷之烴以及其混合物。

**【請求項9】**

如前述請求項之反應混合物，其中按該聚異氰酸酯組合物中所有異氰酸酯化合物之總重量計算，該聚異氰酸酯組合物含有至少85重量%，更佳至少90重量%，最佳至少95重量%之雙官能異氰酸酯化合物。

**【請求項10】**

如前述請求項之反應混合物，其中按該聚異氰酸酯組合物之總重量計算，該聚異氰酸酯組合物含有至少95 wt%，且最佳至少98 wt%之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。

**【請求項11】**

如前述請求項之反應混合物，其中該聚異氰酸酯組合物中之該聚異氰酸酯組分為異氰酸酯封端之預聚物，其係藉由使具有至少85%之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯的過量聚異氰酸酯與雙官能多元醇反應來製備，且其中該異氰酸酯封端之預聚物之NCO值較佳高於5 wt%，更佳高於10 wt%，最佳高於15 wt%。

**【請求項12】**

如前述請求項之反應混合物，其中該等高分子量雙官能多元醇係選自聚酯二醇、聚醚多元醇及/或聚酯聚醚多元醇，其分子量在500 g/mol至10000 g/mol之範圍內，較佳在500 g/mol至5000 g/mol之範圍內，更佳在650 g/mol至4000 g/mol之範圍內。

**【請求項13】**

如前述請求項之反應混合物，其中按該異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，異氰酸酯反應性組合物包含至少85 wt%雙官能多元醇，較佳至少90 wt%雙官能多元醇，最佳至少95 wt%雙官能多元醇，最佳至少98重量%雙官能多元醇。

**【請求項14】**

如前述請求項之反應混合物，其中該等雙官能增鏈劑具有<500 g/mol之分子量，較佳在45 g/mol至500 g/mol之範圍內，更佳在50 g/mol至250 g/mol之範圍內的分子量，且係選自1,6-己二醇、1,4-丁二醇及/或乙二醇，按該異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，其量為2-10 wt%。

**【請求項15】**

一種用於形成如前述請求項中任一項之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體及使用如前述請求項中任一項之反應混合物的方法，該方法至少包含以下步驟：

- i. 預混合成分b)至e)，且接著
- ii. 將聚異氰酸酯組合物與步驟i)中獲得之該組合物原位混合以形成反應混合物，及
- iii. 使步驟ii)中獲得之該反應混合物發泡以獲得熱塑性彈性體聚氨酯發泡體，且接著
- iv. 視情況在高溫下固化及/或退火步驟iii)中獲得之該熱塑性彈性體聚氨酯發泡體。

**【請求項16】**

如請求項15之方法，其中該方法為模製製程且該發泡體為模製發泡

體，其中該方法為自由上升製程且該發泡體為自由上升發泡體或自由上升板材發泡體，或其中該方法為噴塗製程且該發泡體為噴塗發泡體。

【請求項17】

一種根據請求項15至16中任一項製得之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體，其具有

在15至65%之範圍內，較佳在20%至60%之範圍內，更佳在30%至65%之範圍內，最佳在40%至55%之範圍內的硬嵌段含量，及

根據ISO 845量測的在**100-200 kg/m<sup>3</sup>**之範圍內之表觀密度，及

根據ASTM D6226-10量測的至少50體積%，較佳至少65體積%，更佳至少75體積%之開孔含量，及

根據DIN 53356量測的>1000 N/m，較佳>1500 N/m之褲形撕裂強度(trousers tear strength)。

【請求項18】

一種根據請求項15至16中任一項製得之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體，其具有

在15至65%之範圍內，較佳在20%至60%之範圍內，更佳在40%至65%之範圍內，最佳在40%至55%之範圍內的硬嵌段含量，及

根據ISO 845量測的在**10-100 kg/m<sup>3</sup>**之範圍內，較佳在15-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，更佳在25-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的表觀密度，及

根據DIN 53356量測的>100 N/m，較佳>250 N/m，更佳>500 N/m之褲形撕裂強度，及

根據ASTM D6226-10量測的至少50體積%，較佳至少65體積%，更佳至少75體積%之開孔含量。

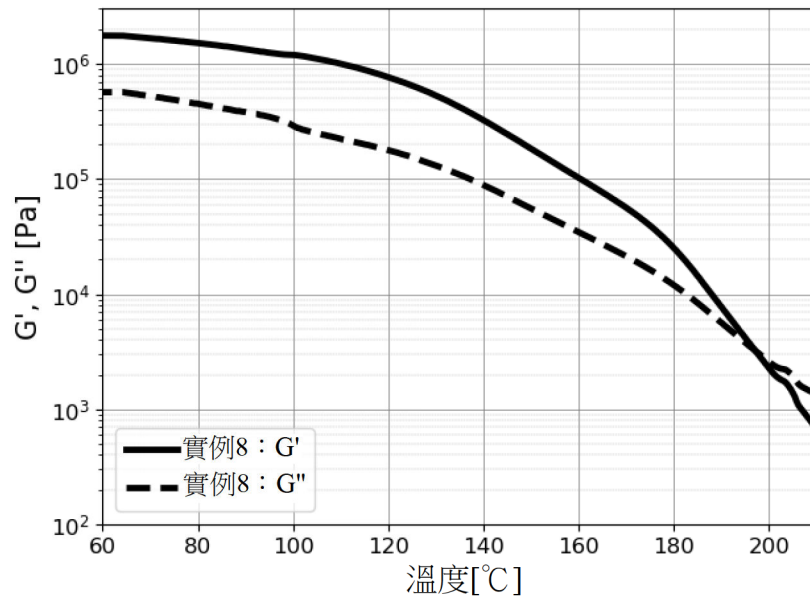
**【請求項19】**

一種根據請求項15至16中任一項製得之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體的用途，其用作傢俱及汽車座椅中、床墊中之緩衝材料，用作地毯背襯，用作封裝發泡體且用於隔音及吸音之聲學應用中。

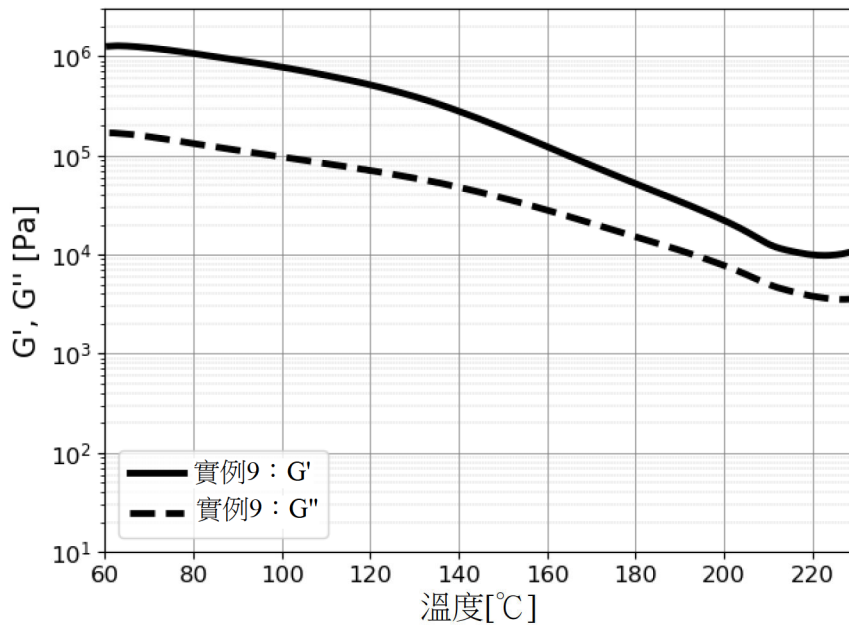
**【請求項20】**

一種用於熔化及/或回收根據請求項15至16中任一項製得之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體的方法，該方法係在高於熱塑性材料之熔化溫度之溫度下藉由加熱及/或壓縮製程進行。

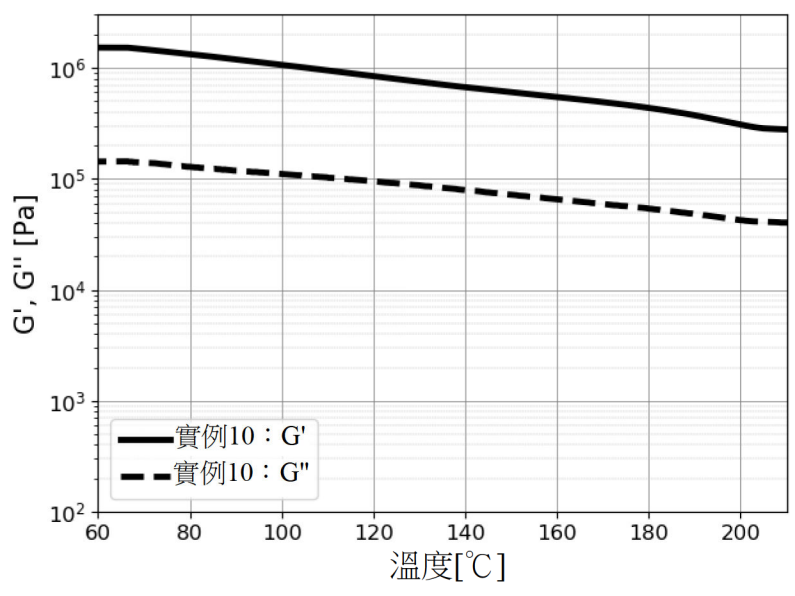
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種用於製造熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體之反應混合物，該熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體具有主要開孔結構(按該發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10量測，開孔含量 $\geq 50$ 體積%)及低於 $200 \text{ kg/m}^3$ 之表觀密度，該反應混合物包含以90與110之間的異氰酸酯指數**原位**合併的至少以下成分：

a) 聚異氰酸酯組合物，按該聚異氰酸酯組合物中所有異氰酸酯化合物之總重量計算，其包含至少75重量%雙官能異氰酸酯化合物，及

b) 異氰酸酯反應性組合物，按該異氰酸酯反應性組合物中所有異氰酸酯反應性化合物之總重量計算，其包含至少75 wt%雙官能異氰酸酯反應性化合物，且其中該等雙官能異氰酸酯反應性化合物係選自至少一種分子量在500-20000 g/mol之範圍內的線性高分子量雙官能多元醇及至少一種分子量 $< 500 \text{ g/mol}$ 的低分子量雙官能增鏈劑，及

c) 至少一種聚氨酯形成催化劑，及

d) 發泡劑組合物，其中至少90 wt%之該等發泡劑係選自物理發泡劑及/或不具有異氰酸酯反應性基團之非反應性化學發泡劑，及

e) 視情況選用之其他添加劑，諸如界面活性劑、阻燃劑、填充劑、顏料及/或穩定劑

且其中按該反應混合物之總重量計算，該反應混合物含有少於0.1 wt%水。

### 【請求項2】

如請求項1之反應混合物，其中該異氰酸酯指數係在90與110之間，

較佳為90至105，更佳為98至102。

**【請求項3】**

如請求項1或2之反應混合物，其中根據本發明之低密度TPU可撓性發泡體的開孔含量為 $\geq 50$ 體積%，較佳為 $\geq 60$ 體積%，更佳為 $\geq 75$ 體積% (按該發泡體之總體積計算且根據ASTM D6226-10量測)。

**【請求項4】**

如請求項1或2之反應混合物，其中該等物理發泡劑至少選自CO<sub>2</sub>及/或N<sub>2</sub>。

**【請求項5】**

如請求項1或2之反應混合物，其中該發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳 $>95$  wt%，更佳 $>98$  wt%選自CO<sub>2</sub>及/或N<sub>2</sub>的物理發泡劑。

**【請求項6】**

如請求項1或2之反應混合物，其中按該發泡劑組合物之總重量計，該發泡劑組合物包含至少90 wt%，較佳 $>95$  wt%，更佳 $>98$  wt%的物理發泡劑及/或不具有異氰酸酯反應性基團之非反應性化學發泡劑，且其中該等發泡劑之量為每一百重量份異氰酸酯反應性化合物的5至60重量份，更佳為10至30 pbw。

**【請求項7】**

如請求項1或2之反應混合物，其中按該反應混合物之總重量計算，該反應混合物包含少於0.075 wt%水，較佳少於0.050 wt%水，更佳少於0.025 wt%水。

**【請求項8】**

如請求項1或2之反應混合物，其中該等物理發泡劑係選自異丁烯、

甲酸甲酯、二甲醚、氯化甲烷、丙酮、第三丁醇、氫氣、氮氣、氫氣、氯氟碳(chloro fluoro carbon ; CFC)、氫氟碳(hydro fluoro carbon ; HFC)、氫氯氟碳(hydro chloro fluoro carbon ; HCFC)、氫氟烯烴(HFO)、氫氯氟烯烴(HCFO)及諸如戊烷、異戊烷及環戊烷之烴以及其混合物。

**【請求項9】**

如請求項1或2之反應混合物，其中按該聚異氰酸酯組合物中所有異氰酸酯化合物之總重量計算，該聚異氰酸酯組合物含有至少85重量%，更佳至少90重量%，最佳至少95重量%之雙官能異氰酸酯化合物。

**【請求項10】**

如請求項1或2之反應混合物，其中按該聚異氰酸酯組合物之總重量計算，該聚異氰酸酯組合物含有至少95 wt%，且最佳至少98 wt%之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。

**【請求項11】**

如請求項1或2之反應混合物，其中該聚異氰酸酯組合物中之該聚異氰酸酯組分為異氰酸酯封端之預聚物，其係藉由使具有至少85%之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯的過量聚異氰酸酯與雙官能多元醇反應來製備，且其中該異氰酸酯封端之預聚物之NCO值較佳高於5 wt%，更佳高於10 wt%，最佳高於15 wt%。

**【請求項12】**

如請求項1或2之反應混合物，其中該等高分子量雙官能多元醇係選自聚酯二醇、聚醚多元醇及/或聚酯聚醚多元醇，其分子量在500 g/mol至10000 g/mol之範圍內，較佳在500 g/mol至5000 g/mol之範圍內，更佳在650 g/mol至4000 g/mol之範圍內。

**【請求項13】**

如請求項1或2之反應混合物，其中按該異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，異氰酸酯反應性組合物包含至少85 wt%雙官能多元醇，較佳至少90 wt%雙官能多元醇，最佳至少95 wt%雙官能多元醇，最佳至少98重量%雙官能多元醇。

**【請求項14】**

如請求項1或2之反應混合物，其中該等雙官能增鏈劑具有<500 g/mol之分子量，較佳在45 g/mol至500 g/mol之範圍內，更佳在50 g/mol至250 g/mol之範圍內的分子量，且係選自1,6己二醇、1,4-丁二醇及/或乙二醇，按該異氰酸酯反應性組合物之總重量計算，其量為2-10 wt%。

**【請求項15】**

一種用於形成熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體及使用如請求項1至14中任一項之反應混合物的方法，該方法至少包含以下步驟：

- i. 預混合成分b)至e)，且接著
- ii. 將聚異氰酸酯組合物與步驟i)中獲得之該組合物原位混合以形成反應混合物，及
- iii. 使步驟ii)中獲得之該反應混合物發泡以獲得熱塑性彈性體聚氨酯發泡體，且接著
- iv. 視情況在高溫下固化及/或退火步驟iii)中獲得之該熱塑性彈性體聚氨酯發泡體。

**【請求項16】**

如請求項15之方法，其中該方法為模製製程且該發泡體為模製發泡體，其中該方法為自由上升製程且該發泡體為自由上升發泡體或自由上升

板材發泡體，或其中該方法為噴塗製程且該發泡體為噴塗發泡體。

**【請求項17】**

一種根據請求項15至16中任一項製得之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體，其具有

在15至65%之範圍內，較佳在20%至60%之範圍內，更佳在30%至65%之範圍內，最佳在40%至55%之範圍內的硬嵌段含量，及

根據ISO 845量測的在**100-200 kg/m<sup>3</sup>**之範圍內之**表觀密度**，及

根據ASTM D6226-10量測的至少50體積%，較佳至少65體積%，更佳至少75體積%之開孔含量，及

根據DIN 53356量測的>1000 N/m，較佳>1500 N/m之褲形撕裂強度 (trousers tear strength)。

**【請求項18】**

一種根據請求項15至16中任一項製得之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體，其具有

在15至65%之範圍內，較佳在20%至60%之範圍內，更佳在40%至65%之範圍內，最佳在40%至55%之範圍內的硬嵌段含量，及

根據ISO 845量測的在**10-100 kg/m<sup>3</sup>**之範圍內，較佳在15-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內，更佳在25-100 kg/m<sup>3</sup>之範圍內的**表觀密度**，及

根據DIN 53356量測的>100 N/m，較佳>250 N/m，更佳>500 N/m之褲形撕裂強度，及

根據ASTM D6226-10量測的至少50體積%，較佳至少65體積%，更佳至少75體積%之開孔含量。

**【請求項19】**

一種根據請求項15至16中任一項製得之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體的用途，其用作傢俱及汽車座椅中、床墊中之緩衝材料，用作地毯背襯，用作封裝發泡體且用於隔音及吸音之聲學應用中。

**【請求項20】**

一種用於熔化及/或回收根據請求項15至16中任一項製得之熱塑性聚氨酯(TPU)可撓性發泡體的方法，該方法係在高於熱塑性材料之熔化溫度之溫度下藉由加熱及/或壓縮製程進行。