

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 9/32

C08J 9/00

//C08L75/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01813058.5

[43] 公开日 2003 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 1443214A

[22] 申请日 2001.6.19 [21] 申请号 01813058.5

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 20 [33] EP [31] 00115634.8

[86] 国际申请 PCT/EP01/06897 2001.6.19

[87] 国际公布 WO02/08323 英 2002.1.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.20

[71] 申请人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

[72] 发明人 A·N·R·麦克莱兰

J·M·范德埃克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 邵红

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 泡沫热塑性聚氨基甲酸酯

[57] 摘要

制备泡沫热塑性聚氨基甲酸酯的方法,其特征为该热塑性聚氨基甲酸酯的发泡是在热可膨胀的微粒及增塑剂的存在下进行。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备泡沫热塑性聚氨基甲酸酯的方法，其特征为该热塑性聚氨基甲酸酯的发泡是在热可膨胀的微球及增塑剂的存在下进行，其中该增塑剂的量大于该热塑性聚氨基甲酸酯的 20 重量%。
- 5 2. 根据权利要求 1 的方法，其中该热可膨胀的微球包含烃。
3. 根据权利要求 2 的方法，其中该烃是脂族或环脂族烃。
4. 根据权利要求 1-3 的方法，其中该增塑剂是邻苯二甲酸酯。
5. 根据前述权利要求中任一项的方法，其中存在吸热性发泡剂。
6. 根据前述权利要求中任一项的方法，其中存在放热性发泡剂。
- 10 7. 根据权利要求 5 或 6 的方法，其中该吸热性发泡剂包含碳酸氢盐或柠檬酸盐。
8. 根据权利要求 6-7 中任一项的方法，其中该放热性发泡剂包含偶氮二甲酰胺类型化合物。
9. 根据前述权利要求中任一项的方法，其是经由注射成型而进行。
- 15 10. 根据前述权利要求中任一项的方法，其是在以空气加压的模式中进行。
11. 根据前述权利要求中任一项的方法，其中该起始的热塑性聚氨基甲酸酯是经由使用包含芳族二官能性异氰酸酯的二官能性异氰酸酯组合物制造的。
- 20 12. 根据权利要求 11 的方法，其中该芳族二官能性异氰酸酯包含二苯基甲烷二异氰酸酯。
13. 根据权利要求 12 的方法，其中该二苯基甲烷二异氰酸酯包含至少 80 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。
- 25 14. 根据前述权利要求中任一项的方法，其中该二官能性多羟基化合物包含聚氧化烯二醇或聚酯二醇。
15. 根据权利要求 14 的方法，其中该聚氧化烯二醇包含氧化乙烯基。
16. 根据权利要求 15 的方法，其中该聚氧化烯二醇是聚(氧化乙烯-氧化丙烯)二醇。
- 30 17. 根据前述权利要求中任一项的方法，其中该微球的量是每 100 重量份该热塑性聚氨基甲酸酯为 0.5 与 4.0 重量份之间。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中该微球的量是每 100 重量份该热塑性聚氨基甲酸酯为 1.0 与 3.0 重量份之间。

19. 根据权利要求 5-18 中任一项的方法, 其中该发泡剂的量是每 100 重量份该热塑性聚氨基甲酸酯为 0.5 与 4.0 重量份之间。

5 20. 根据权利要求 19 的方法, 其中该发泡剂的量是每 100 重量份该热塑性聚氨基甲酸酯为 1.0 与 3.0 重量份之间。

21. 一种在热可膨胀的微球的存在下, 和增塑剂的存在下, 二官能性异氰酸酯组合物与至少一种二官能性多羟基化合物反应获得的泡沫热塑性聚氨基甲酸酯, 其中该增塑剂的量不大于该热塑性聚氨基甲
10 酸酯的 20 重量%, 该聚氨基甲酸酯具有不大于 700 公斤/立方米的密度。

22. 根据权利要求 21 的泡沫热塑性聚氨基甲酸酯, 其具有不大于 600 公斤/立方米的密度。

23. 一种反应体系, 其包含:

- 15 a) TPU,
b) 热可膨胀的微球, 和
c) 以该 TPU 重量计大于 20% 的增塑剂。

泡沫热塑性聚氨酯甲酸酯

发明范围

- 5 本发明是关于制备泡沫热塑性聚氨酯甲酸酯的方法、新颖的泡沫热塑性聚氨酯甲酸酯及制备泡沫热塑性聚氨酯甲酸酯的反应体系。

发明背景

- 热塑性聚氨酯甲酸酯，于本文中此后称为 TPUs，是众所周知的热塑性弹性体。特别是，它们显示很高的抗张及撕裂强度、于低温度的高挠性、极好的耐磨性及耐刮痕性。它们亦具有抵抗油、脂肪及多种溶剂的高稳定性、以及抵抗紫外线（UV）辐射的稳定性及用于多种用途诸如汽车及鞋靴工业。

- 10 由于对于较轻的材料的需求的增加，因此需要发展低密度 TPU，其进而，代表了提供至少相等于常规低密度 PU（聚氨酯甲酸酯）的物理性质的巨大技术挑战。

已知，经由液体反应物的聚合加成反应以制造聚氨酯甲酸酯的鞋底及其他零件造成弹性的固体模制物体。直到目前为止，使用的反应物是多异氰酸酯及包含 OH-基的聚酯或聚醚。发泡是经由添加低沸点的液体或经由 CO₂ 而达成，藉此获得至少部分地包含敞孔的泡沫。

- 20 迄今为止，由 TPU 发泡而降低材料的重量尚未产生令人满意的结果。对于具有低于 800 公斤/立方米的低密度的模制品，使用熟知的发泡剂如偶氮二酰胺（放热）或碳酸氢钠（吸热）产物使 TPU 发泡的企图未获成功。

- 25 以吸热性发泡剂，可获得良好的表面光洁度但可达成的最低密度是约 800 公斤/立方米。而且，加工不是很一致的造成长的脱模时间。由于相对地低的模温度，造成紧密、相当厚的表皮及粗糙的气泡（cell）核，因此在模表面泡沫很少或不获得。

- 30 使用放热性发泡剂，可得到具有很微细的气泡结构的较低密度泡沫（低至 750 公斤/立方米），但是表面光洁度对于大多数用途不合格及脱模时间是更长。

由上可知，对于以降低脱模时间可制造的具有改良的表皮品质的低密度 TPUs，有着持续的需求。

令人惊讶地发现，于热可膨胀的微球及增塑剂的存在下将 TPUs 发泡，可满足以上目的。脱模时间大大地降低及该方法可于较低的温度进行，造成优选桶内稳定性。此外，微球及增塑剂的使用甚至容许进一步降低密度而同时维持或改良表皮品质及脱模时间。

5 因此，本发明是关于制备泡沫热塑性聚氨基甲酸酯的方法，热塑性聚氨基甲酸酯的发泡是于热可膨胀的微球及增塑剂的存在下进行。

如此获得的低密度热塑性聚氨基甲酸酯（密度不超过 800 公斤/立方米）具有微细的气泡结构、很良好的表面外观、相对薄的表皮及显示与常规 PU 可比的物理性质，其致适合于广泛的用途。

10 本发明提供于 800 公斤/立方米及以下的密度的具有显著的低温度动态挠曲性质及脱模时的原始强度的 TPU 产物。

术语“原始强度”是本技术领域已知的，表示 TPU 于脱模时的基本的完整性及强度。模制的项目（例如，鞋底及其他的模制物件）的聚合物表皮应具有足够的抗张强度及伸长率及撕裂强度以忍受 90 至 15 180 度的弯曲而不出现表面破裂。先有技术方法时常需要 5 分钟最低脱模时间以获得此项特性。

此外，本发明提供了在最低脱模时间方面的有意义的改良。即，2 至 3 分钟的脱模时间是可达成的。

20 微球于聚氨基甲酸酯泡沫中的使用已于 EP-A 29021 及 US-A 5418257 中叙述。

于 TPUs 的加工期间添加发泡剂是广泛知晓的，见例如 WO-A 94/20568，其揭示了泡沫 TPUs（特别是可膨胀、粒子 TPUs）的制造；EP-A 516024 叙述自 TPU 经与发泡剂混合及于挤制机中热加工而制造泡沫片板；及 DE-A 4015714 涉及将与发泡剂混合的 TPU 射入模制而制造 25 的以玻璃纤维强化的 TPUs。

然而，既没有任何的先有技术文件公开热可膨胀的微球及增塑剂的使用以改良泡沫低密度 TPU（密度 800 公斤/立方米或甚至更低）的表皮品质，也没有文件建议与本发明相关的利益。

30 已发现，本发明的增塑剂允许由微球而获得改良的密度降低，同时改良气泡结构。此外，获得具有优良的性能特性的较柔软并且挠性的最终产品。

详细说明

热塑性聚氨酯甲酸酯是经由官能的异氰酸酯与至少一种二官能的多羟基化合物和视需要而加的增链剂反应而获得，异氰酸酯的量为异氰酸酯指数是于90与110之间，优选于95与105之间，最优选于98与102之间。

- 5 术语“二官能”意指异氰酸酯组合物及多羟基化合物的平均官能度是约2。

术语“异氰酸酯指数”是指调配物中存在的异氰酸酯-基团比异氰酸酯-反应性氢原子的比例，以百分率表示。换言之，异氰酸酯指数表示在调配物中相对于与所用的异氰酸酯-反应性氢的量反应，理论上所需

10 的异氰酸酯的量，于调配物中实际上使用的异氰酸酯的百分率。

本文中使用的异氰酸酯指数是从包括异氰酸酯成份及异氰酸酯-反应性成份的实际聚合物生成方法的观点考虑。于异氰酸酯指数的计算中，不考虑在制造改质的多异氰酸酯（包括在此技术中称为隼-或半-预聚合物的此等异氰酸酯-衍生物）的预先步骤中消耗的任何异氰酸酯基或与异氰酸酯反应以制造改质的多元醇或多元胺的任何活性氢。

15 仅考虑于实际的弹性体生成步骤中存在的自由态异氰酸酯及自由态异氰酸酯-反应性的氢。

双官能性异氰酸酯组合物可包含任何脂族、环脂族或芳族二异氰酸酯。优选包含芳族二异氰酸酯及更优选二苯基甲烷二异氰酸酯的异

20 氰酸酯组合物。

本发明的方法中使用的多异氰酸酯组合物基本上由纯的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或该二异氰酸酯与一种或多种其他有机多异氰酸酯（尤其其他的二苯基甲烷二异氰酸酯，例如2,4'-异构物，视需要连同2,2'-异构物）的混合物组成。多异氰酸酯组份也可是衍生自含至少

25 95重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的多异氰酸酯组合物的MDI变更形式。MDI的变更形式在本技术中并用于本发明，特别包括经由将羰二亚胺基引入该多异氰酸酯组合物和/或经由与一种或多种多元醇反应而获得的液体产物。

优选的多异氰酸酯组合物是含至少80重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯者。更优选，4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯含量是至少90，及

30 最优选至少95重量%。

使用的二官能性多羟基化合物具有于500与20,000之间的分子量

及可是选自聚酯酰胺、聚硫醚、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃、聚硅氧烷、聚丁二烯，特别是聚酯及聚醚或其混合物。也可使用其他的二羟基化合物诸如以羟基封端的苯乙烯嵌段共聚物如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)、苯乙烯-5 乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS)或苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SIBS)。

也可以使用两种或多种此等或其他官能度的化合物的混合物作为二官能性多羟基化合物，并以总组合物的平均官能度是约 2 的比例使用。对于多羟基化合物，由于部分末端的不饱和，因此实际的官能度10 可能例如，略低于引发剂的平均官能度。因此，也可存在少量的三官能性多羟基化合物，以便达成组合物的期望的平均官能度。

可使用的聚醚二醇包括，当需要时，由在二官能引发剂存在下由环状氧化物(例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃)的聚合作用而获得的产物。适用的引发剂化合物包含 2 个活性氢原子及包括水、丁二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、双丙甘醇、1,3-15 丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇及其类似物。可使用引发剂和/或环状氧化物的混合物。

特别有用的聚醚二醇包括经由环氧乙烷或环氧丙烷的同时或连续的加成至二官能性引发剂而获得的聚氧化丙烯二醇及聚(氧化乙烯-氧化20 化丙烯)二醇，如于先有技术中完整地叙述。以氧化烯单体的总重量为基准，可提及具有 10-80%的氧化乙烯含量的无规共聚物、具有至多 25%的氧化乙烯含量的嵌段共聚物及具有至多 50%的氧化乙烯含量的无规/嵌段共聚物，特别是具有至少部分的氧化乙烯基团于聚合物链的末端者。其他有用的聚醚二醇包括经由四氢呋喃的聚合作用而获得的聚25 四亚甲基二醇。适合的还有含低不饱和度(即低于每克二醇 0.1 毫当量)的聚醚二醇。

可使用的其他二醇包括在上述类型的二醇中加成或缩合聚合物的分散液或溶液。此等改质的二醇，时常称为“聚合物”二醇，在先有30 技术中已完整地叙述及包括经由一种或多种乙烯基单体(例如苯乙烯及丙烯腈)于聚合的二醇(例如聚醚二醇)中的当场聚合作用，或经由于聚合的二醇中的多异氰酸酯与胺基和/或羟基官能性化合物(如三乙醇胺)之间的当场反应而获得的产物。

包含 5 至 50% 分散聚合物的聚氧化烯二醇也是有用的。低于 50 微米的分散聚合物的粒子大小是优选。

可使用的聚酯二醇包括二羟基醇（诸如乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-甲基丙二醇、3-甲基戊-1,5-二醇、1,6-己二醇或环己烷二甲醇或此等二羟基醇的混合物）与二羧酸或其成酯的衍生物（例如丁二酸、戊二酸及己二酸或其二甲酯、癸二酸、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐或对苯二甲酸二甲酯或其混合物）的以羟基终端的反应产物。

聚酯酰胺可经由在聚酯化混合物中的包括胺基醇如乙醇胺的反应而获得。

可使用的聚硫醚二醇包括经由硫二甘醇单独地或与其他的二醇、烯化氧、二羧酸、甲醛、胺基醇或胺基酸缩合而获得的产物。

可使用的聚碳酸酯二醇包括经由甲醛与二醇如二甘醇、三甘醇或己二醇反应而制备的。适合的聚缩醛也可经聚合环状缩醛而制备。

适合的聚烯烃二醇包括羟基终端的丁二烯均聚物及共聚物及适合的聚硅氧烷二醇包括聚二甲基硅氧烷二醇。

适合的二官能性增链剂包括脂族二醇，诸如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-丙二醇、2-甲基丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-戊二醇、1,2-己二醇、3-甲基戊-1,5-二醇、二甘醇、双丙甘醇及三丙二醇，及胺基醇如乙醇胺、N-甲基乙醇胺及其类似物。1,4-丁二醇是优选的。

适合于本发明方法的 TPUs 可是在所谓单步骤（one-shot）、半预聚合物或预聚合物方法中，经由熟悉此项技术的已知的浇铸、挤制或任何其他方法而制造及通常是以颗粒或丸粒供应。

视需要，以掺和物的总量为基准，可将少量（即至多 30%，优选 20% 及最优选 10% 重量）的其他常用的热塑性弹性体诸如聚氯乙烯（PVC）、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）、聚硫橡胶（TR）或其混合物与 TPU 掺和。

于本发明中可使用任何热可膨胀的微球。然而，包含烃（特别是脂族或环脂族烃）的微球是优选的。

本文使用的术语“烃”，是指包括非-卤化和部分或完全卤化的烃。

包含（环状）脂族烃的热可膨胀的微球，在本发明中特别优选市

售的，包括膨胀或未膨胀的微球。优选的微球是由具有通常 10 至 15 微米的平均直径的小球状粒子组成的未膨胀或部分未膨胀的微球。球是由不透过气体的聚合的壳（例如，由丙烯腈或聚偏二氯乙烯（PVDC）组成）、封入（环状）脂族烃（例如，液体异丁烷）的微滴而形成。

- 5 当将这些微球经历于足够以软化该热塑性壳及挥发于其中封入的（环状）脂族烃的升温（例如 150℃至 200℃）加热时，生成的气体使壳膨胀及增加微球的体积。当膨胀时，微球具有 3.5 至 4 倍其原有直径的直径，其结果是膨胀的体积是未膨胀状态下最初体积的大约 50 至 60 倍。这种微球的实例是艾克斯潘西尔-杜（EXPANCEL-DU）微球，其由
- 10 瑞典的阿克若诺贝尔工业公司（AKZO Nobel Industries）销售（“艾克斯潘西尔”是阿克若诺贝尔工业公司的商标）。

另一种重要的成份是增塑剂。增塑剂通常是以 TPU 的 0.1 至 60 重量%之间，优选大于 20 重量%的量存在。

- 本发明的组合物的制备中适合的增塑剂包括如美国专利
- 15 5,908,894 中的增塑剂。优选的增塑剂包括邻苯二甲酸酯，诸如邻苯二甲酸苄酯及邻苯二甲酸二辛脂，及癸二酸或己二酸的酯类。特别是邻苯二甲酸苄基丁酯，是优选的。其他优选的增塑剂是包含非-邻苯二甲酸酯的增塑剂诸如己二酸酯类。

- 在优选的实施方案中，将发泡剂加入系统中，其可是放热性或吸
- 20 热性发泡剂、或两者的组合。然而最优选，将吸热性发泡剂加入。

在本发明中可使用泡沫热塑性塑料制备中使用的任何已知的发泡剂作为发泡剂。

- 适合的化学发泡剂的实例包括气态化合物诸如氮或二氧化碳，生成气体（例如 CO₂）的化合物诸如偶氮二酰胺类、碳酸盐、碳酸氢盐、
- 25 柠檬酸盐、硝酸盐、硼氢化物、碳化物诸如碱土金属及碱金属碳酸盐及碳酸氢盐例如碳酸氢钠及碳酸钠、碳酸铵、二胺基二苯基砷、酰肼、丙二酸、柠檬酸、单柠檬酸钠、尿素、偶氮二甲酸甲酯、二氮杂双环辛烷及酸/碳酸盐混合物或其混合物。

优选的吸热性发泡剂包括碳酸氢盐及柠檬酸盐。

- 30 适合的物理发泡剂的实例包括挥发性液体诸如含氟氟烃、部分卤化的烃或未卤化的烃如丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷和/或新戊烷。

优选的吸热性发泡剂是所谓“亥卓雪洛 (HYDROCEROL)”发泡剂如于 a. o. EP-A 158212 及 EP-A 211250 中公开的, 如所知其已是市售的 (“亥卓雪洛”是克拉里安公司 (Clariant) 的商标)。

偶氮二甲酰胺类型发泡剂作为放热性发泡剂是优选的。

5 微球通常是以每 100 重量份热塑性聚氨基甲酸酯为 0.05 至 10.0 重量份, 优选是 0.1 至 5.0 重量份的量使用。每 100 重量份热塑性聚氨基甲酸酯为 0.5 至 4.0 重量份的微球是优选的。最优选, 微球是以每 100 重量份热塑性聚氨基甲酸酯为 1.0 至 3.0 重量份的量添加。

10 添加的发泡剂的总量通常是每 100 重量份热塑性聚氨基甲酸酯的 0.01 至 15.0 重量份, 优选是 0.1 至 5.0 重量份。优选将每 100 重量份热塑性聚氨基甲酸酯为 0.5 至 4.0 重量份的发泡剂加入。最优选, 发泡剂是以每 100 重量份热塑性聚胺甲酸乙醇为 1.0 至 3.0 重量份的量添加。

15 本发明的方法中也可使用于热塑性塑料加工中常用的添加剂。这种添加剂包括催化剂 (例如叔胺及锡化合物)、表面活性剂及泡沫稳定剂 (例如硅氧烷-氧化烯共聚物)、阻燃剂、抗静电剂、流动助剂、有机及无机填充剂、颜料、及内脱模剂。

20 本发明的泡沫热塑性聚氨基甲酸酯可经由各种加工技术制造, 如挤制、压延、热成型、传递模压或注射成型。然而, 注射成型是优选的方法。

热可膨胀的微球的存在允许加工温度的降低。通常, 本发明的方法是于 150 与 175℃ 之间的温度进行。

25 有利地, 将模加压, 优选是以空气加压, 并于发泡期间释放压力。虽然此种方法是已知的及自数个机器制造商可获得, 但是已令人惊讶地发现, 以加压模方式进行本发明的方法造成具有优良表面光洁度及物理性质同时具有更加降低密度 (低至 350 公斤/立方米) 的 TPU 物件。

30 于约 100 与约 1200 公斤/立方米之间的任何密度的热塑性聚氨基甲酸酯可经由本发明的方法而制备, 但其主要是用于制备具有低于 800 公斤/立方米 (优选低于 700 公斤/立方米及最优选低于 600 公斤/立方米) 的密度的泡沫热塑性聚氨基甲酸酯。

也可成功地使用热可膨胀的微球的制造 50 肖氏至 60 肖氏 D 硬度的 TPU。TPU 硬度可经由改变异氰酸酯与增链剂 (刚性嵌段) 比多

元醇（软性嵌段）的比例和/或增塑剂的添加而调节。

热塑性聚氨基甲酸酯常制成丸粒以便其后加工成希望的物件。术语“丸粒”包括了各种几何形式，如正方形、梯形、圆柱、扁豆状、具有斜断面的圆柱、大块及实质上球体的形状，包括粉末的粒子或较大尺寸的球体。虽然热塑性聚氨基甲酸酯时常以丸粒销售，但是聚氨基甲酸酯可是适合于在形成最后物件的设备中使用的任何形状及大小。

根据本发明的另一具体实施方案，本发明的热塑性聚氨基甲酸酯丸粒包含热塑性聚氨基甲酸酯主体、热可膨胀的微球和粘合主体与微球的粘合剂。粘合剂包含聚合的组份，其熔融加工起始温度比该 TPU 的熔融加工范围的起始温度较低。丸粒亦可包括发泡剂和/或添加剂组份，如着色剂、颜料、流动助剂、抗静电剂、增塑剂、杀微生物剂。

粘合剂覆盖至少一部分的热塑性聚氨基甲酸酯主体。于在优选的具体实施方案中，热塑性聚氨基甲酸酯主体及微球实质上是由粘合剂包封。“实质上包封”意指热塑性聚氨基甲酸酯主体的至少四分之三表面被覆盖，及优选树脂主体的至少约十分之九被覆盖。特别优选粘合剂覆盖实质上所有的聚氨基甲酸酯主体及微球。以热塑性聚氨基甲酸酯丸粒的重量为基准，粘合剂对于热塑性聚氨基甲酸酯的量通常可是至少约 0.1 重量%至至多约 10 重量%的范围内。优选，以热塑性聚氨基甲酸酯丸粒的重量为基准，粘合剂的量是至少约 0.5 重量%至至多 5 重量%。

优选粘合剂具有比热塑性聚氨基甲酸酯主体的熔融加工范围的开始温度较低的熔融加工范围的开始温度。因此，粘合剂可以熔体施用于热塑性聚氨基甲酸酯主体组合物，而后者是固体或基本上是固体。粘合剂的熔融加工范围的开始温度优选是高于约 20℃，及更优选其是高于 60℃，及再更优选其是至少约 80℃。对于其的熔融加工范围，涂料的聚合组份的熔融加工范围的开始温度优选具有比热塑性聚氨基甲酸酯主体的熔融加工范围的开始温度较低至少约 20℃，及更优选至少低约 40℃的开始温度。尚若定制的热塑性聚氨基甲酸酯丸粒是使用干燥机干燥，则粘合剂的溶融加工范围优选是高于干燥机的温度。在优选的具体实施方案中，选择粘合剂以避免或减缓水吸收作用，以便在形成希望的物件之前的干燥步骤不是必要的。

然后粘合剂可经由数种不同的方法加入 TPU 丸粒中。在一种方法中，将丸粒连同涂料组合物置于容器中同时丸粒仍然是于比粘合剂的熔融加工范围的开始温度较高的温度。在此方案中，粘合剂可是已熔融或可经由丸粒的热或经由外部施加于容器的热而熔融。例如，不受此限制，当粘合剂是在容器中熔融时，可将粘合剂以粉末引入容器中。粘合剂可是能粘合热塑性聚氨基甲酸酯主体与微球的任何物质。优选，粘合剂包含聚合组份。适合的聚合组份的实例包括多异氰酸酯和/或其的预聚合物。

经由本发明的方法获得的泡沫热塑性聚氨基甲酸酯特别适合于热塑性橡胶的任何应用中使用，包括，例如，鞋靴或整皮应用 (integral skin applications) 如驾驶盘。

定制的热塑性聚氨基甲酸酯可用本发明的方法较有效地制造。定制的热塑性聚氨基甲酸酯可成型为通常以热塑性树脂制造的任何物件。物件的实例是汽车的内部及外部零件，诸如内部仪表板、保险杠；电器装置如电视、个人电脑、电话、电视摄影机、表、笔记本个人电脑的外壳；包装材料；休闲物品；运动物品及玩具。

本发明的组合物也可与其他的聚合物，聚氯乙烯、苯乙烯系聚合物 (包含苯乙烯的聚合物，如丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯 (ASA) 聚合物)、聚烯烃及聚酰胺掺和以制造显示良好的整体特性的组合物。这种聚合的组合物可特别地用于制备广泛种类的有用物件，如图画、模制品、片板、地板、墙壁覆盖物、软管、电缆及鞋靴。本发明的热塑性聚氨基甲酸酯也可与其他的聚合物掺和，以制造对于接触感觉柔软及对于热塑性塑料 (如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂 (ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、ASA、聚碳酸酯 (PC) 等) 显示良好的粘着性质的组合物。这种掺和物可用于广泛种类的用途中，包括涂料。

在另一具体实施方案中，本发明涉及一种包含 (a) TPU 及 (b) 热可膨胀的微球的反应系统。

本发明以下列实施例举例说明，但不受其限制，其中所有的份数、百分率及比例是以重量计。

30 实施例 1 (比较)

将 TPU 丸粒 (可哇隆 Avalon 65AE; “阿哇隆”是赫特斯曼卜内门化学公司 (Huntsman ICI Chemicals LLC.) 的商标) 与 2% 的热可

膨胀的微球（艾克斯潘西尔 092 MB120）干燥掺和。然后将干燥掺和物于注射成型机（德斯玛（Desma）SPE 231）上加工成型成尺寸为 19.5*12.0*1 厘米的试验模制品。

5 所有实施例的加工温度可见表 1。对于所有实施例获得的物理性质可见表 2。磨耗是根据 DIN53516 测量。

实施例 2（比较）

10 将 TPU 丸粒（可哇隆 65AE；“阿哇隆”是赫特斯曼卜内门化学公司的商标）与放热性发泡剂（西隆根（Gelogen）AZNP130；自尤尼罗依尔公司（Uniroyal）可获得）及 2% 的热可膨胀的微球（艾克斯潘西尔 092 MB120）干燥掺和。然后将干燥掺和物于注射成型机（德斯玛 SPE 231）上加工成尺寸内 19.5*12.0*1 厘米的试验模制品。

所有实施例的加工温度可见表 1。对于所有实施例获得的物理性质可见表 2。磨耗是根据 DIN53516 测量。

实施例 3

15 除了另外添加 40% 的邻苯二甲酸苄基丁酯外，相同于比较实施例 1。

实施例 4

除了另外添加 40% 的邻苯二甲酸苄基丁酯外，相同于比较实施例 2。

20 表 1：注射成型的加工温度

	区 1	区 2	区 3	喷嘴	模温度 (°C)
实施例 1*	160	165	170	165	50
实施例 2*	160	165	170	165	50
实施例 3	160	165	170	165	50
实施例 4	160	165	170	165	50

*：比较实施例

表 2: 性质

	密度 (公斤/立方米)	硬度 (肖氏 A)	磨耗 (毫克)	抗挠曲性 (循环的次 数)	脱模时间 (秒)	气泡 结构
实施例 1*	750	61	70	>100.000	210	良好
实施例 2*	750	61	70	>100.000	210	良好
实施例 3	750	61	70	>100.000	210	优良
实施例 4	750	61	70	>100.000	210	优良

*比较实施例