(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0043672**

(51)[7] **C08G 18/48**; B29C 70/04; B29C 70/24; C08G 18/66; C08G 18/32; C08G 18/42; B29C 44/12; C08G 18/20

(13) **B**

(21) 1-2019-01801
(22) 13/10/2017
(86) PCT/EP2017/076153 13/10/2017
(87) WO 2018/073109 26/04/2018
(30) PCT/CN2016/000574 17/10/2016 CN
(45) 25/02/2025 443
(43) 25/09/2019 378A

(73) BASF SE (DE)
Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(72) LIU, YingHao (CN); HU, Feng Chao (DE); LIU, Tao (CN); LONG, Hairu (CN); CHEN, Si (CN); FREIDANK, Daniel (DE).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) GIÀY DÉP CHỨA VẬT LIỆU TỔNG HỢP POLYURETAN (PU) ĐƯỢC GIA CỐ BẰNG LỚP VẢI ĐỆM 3D VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT GIÀY DÉP CHỨA VẬT LIỆU TỔNG HỢP NÀY

(21) 1-2019-01801

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu tổng hợp được gia cố vải đệm 3D, quy trình sản xuất vật liệu này, mô tả việc sử dụng vật liệu này ở giày dép, cụ thể là ở đế giày. Sáng chế cũng đề cập đến giày dép, cụ thể là đế giày chứa vật liệu này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D, quy trình để sản xuất vật liệu này, việc sử dụng vật liệu này để làm giày dép, cụ thể là ở đế giày, và giày dép, cụ thể là đế giày chứa vật liệu này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Xốp polyuretan (PU) là vật liệu quan trọng và được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Xốp PU có các đặc tính tuyệt vời, như tính chất cách nhiệt tốt, nhẹ, độ bền đặc biệt cao, và dễ gia công, v.v.. Hơn nữa, xốp PU có các đặc tính như tính chất cách nhiệt, cách âm và cách điện, chịu được nhiệt và các dung môi, v.v.. Do đó, xốp PU được sử dụng rộng rãi ví dụ làm vật liệu cách nhiệt trong các tủ lạnh và các thiết bị công nghiệp như các đường ống và các thùng chứa, làm vật liệu xây dựng, trong xe cộ như trần xe, và làm trang trí nội thất trong ô tô.

Cụ thể hơn, xốp PU được sử dụng ở giày dép làm đế giày do các đặc tính nhẹ và chịu mài mòn. Tuy nhiên, các xốp PU đã được biết trong tình trạng kỹ thuật có những nhược điểm nhất định, như chịu mài mòn kém và độ bền xé thấp, vốn hạn chế việc sử dụng chúng trong giày dép, đặc biệt là ở đế giày PU tỷ trọng thấp. Hơn nữa, các PU gốc polyete polyol đã biết trong tình trạng kỹ thuật có nhược điểm là chịu mài mòn kém, điều này làm cho các PU gốc polyete polyol ít khi được dùng để làm đế ngoài. Do đó, có nhu cầu tiếp tục cải tiến các xốp PU hữu dụng để làm đế giày.

Mặt khác, vải đệm 3D, còn được biết là vải đệm dệt kim sợi dọc, là vải dệt ba chiều mới gồm hai lớp vải ngoài riêng biệt được nối với nhau bởi các sợi đệm. Vải đệm 3D hiện nay được sử dụng để sản xuất vật liệu tổng hợp cấu trúc 3D. Vật liệu tổng hợp được làm từ vải đệm 3D có các ưu điểm sau: (1) vật liệu tổng hợp có thể được sản xuất theo một bước thay vì cả một quy trình phức tạp; (2) hai lớp ngoài của vải được giới hạn bởi các sợi đệm, do đó khó xảy ra sự phân tách mặt-lõi; (3) lõi rỗng có thể được lấp đầy bằng nhiều loại vật liệu. Nhờ đó, vật liệu tổng hợp cấu trúc 3D đầy đủ được sử dụng rộng rãi cho ô tô, xe cộ, tàu thủy và tương tự.

Theo Si Chen và cộng sự, các tính chất cơ học của các vật liệu tổng hợp cấu trúc 3D dựa trên các loại vải đệm dệt kim sợi dọc, AUTEX Research Journal, Vol. 15, No. 2, June 2015, DOI: 10,2478/aut-2014-0045, các trang 127-137 bộc lộ vật liệu tổng hợp cấu trúc 3D được chuẩn bị bằng cách tẩm vải đệm dệt kim sợi dọc bằng xốp PU. Tài liệu này không bộc lộ thành phần cụ thể của xốp PU và việc sử dụng vật liệu tổng hợp 3D thu được trong giày dép. Hiện nay, vật liệu tổng hợp 3D không thể được sử dụng làm giày do các tính chất cơ học thấp của nó.

Theo Si Chen và Hai-Ru Long, nghiên cứu về các tính chất chịu nén của các vật liệu tổng hợp vải đệm dệt kim sợi dọc gốc PU cho các ứng dụng đệm, Part I. Experiment, Industria Textilă, 2014, Vol. 65, No. 4, pages 200-205 cũng bộc lộ vật liệu tổng hợp vải đệm dệt kim sợi dọc gốc PU. Tài liệu này cũng không bộc lộ thành phần cụ thể của xốp PU và việc sử dụng vật liệu tổng hợp thu được trong giày dép. Thực tế, hợp chất thu được không thể sử dụng được cho việc làm giày do các tính chất cơ học không phù hợp, đặc biệt là độ mềm dẻo, độ kéo dài và độ cứng.

Tình trạng kỹ thuật đã không bộc lộ việc sử dụng vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D trong giày dép, cụ thể là ở đế giày.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra là so với bọt tinh khiết, bằng cách sử dụng xốp PU đặc biệt kết hợp với vải đệm 3D, vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D thể hiện các tính năng cơ học được nâng cao và các tính chất độc nhất như hiệu ứng bất đẳng hướng độc nhất và do đó có được tiềm năng lớn cho ứng dụng làm giày dép. Dựa trên phát hiện này, các tác giả sáng chế đã hoàn thiện sáng chế này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D. Vật liệu tổng hợp này thể hiện các tính năng cơ học được nâng cao và các tính chất độc nhất như hiệu ứng bất đẳng hướng độc nhất, làm cho chúng thích hợp để sử dụng cho giày dép, cụ thể là ở đế giày.

Mục đích khác của sáng chế là việc sử dụng vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D cho giày dép, cụ thể là ở đế giày.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D.

Vải đệm 3D được sử dụng trong sáng chế này đã được biết trong tình trạng kỹ thuật. Nói chung, vải đệm 3D bao gồm lớp vật liệu thứ nhất hoặc trên cùng mà được tách rời khỏi lớp vật liệu thứ hai hoặc dưới cùng hầu như song song bởi các sợi đệm.

Nói chung, vải đệm 3D được tạo ra nhờ máy dệt kim sợi dọc hai thanh kim Raschel. Máy dệt kim sợi dọc hai thanh kim Raschel về cơ bản được trang bị hai thanh kim hoạt động độc lập được cấp nhiều sợi dọc từ các chùm sợi tương ứng thông qua các thanh dẫn hướng sợi tương ứng. Vải đệm 3D thường được tạo ra từ năm hoặc hơn năm bộ sợi dọc được cuốn riêng rẽ trên các chùm sợi riêng biệt và được cấp vào hai thanh kim qua tập hợp các thanh dẫn hướng sợi tương ứng, thường là với ít nhất hai bộ sợi dọc được cấp qua hai thanh dẫn hướng tương ứng được cấp riêng vào một trong số các thanh kim để tạo ra một lớp nền, ít nhất hai bộ sợi dọc khác được cấp qua các thanh dẫn hướng tương ứng khác đang được cấp riêng tới thanh kim khác tạo ra lớp

nền khác, và việc duy trì các bộ sợi dọc được cấp qua một hoặc nhiều thanh dẫn hướng có sẵn còn lại đang được cấp luân phiên tới hai thanh kim để mở rộng giữa và liên kết với hai lớp nền và nhờ đó kết hợp và duy trì các cấu trúc nền theo cách hầu như song song cách nhau.

Lớp trên cùng và/hoặc lớp cuối cùng có thể có cấu trúc bề mặt khác nhau, như Chuỗi + Khảm, Lưới Khóa hoặc Lục giác.

Sợi được sử dụng để tạo ra vải đệm 3D có thể được làm từ vật liệu bất kỳ mà mang lại các tính chất mong muốn. Bằng cách thay đổi vật liệu thô, tỷ trọng của vải và các tính chất của nó có thể được may thành bộ đồ dùng cho ứng dụng cụ thể. Trong bối cảnh của sáng chế này, vải có thể được làm từ, ví dụ, polyetylen terephtalat (PET), polybutylen terephalat (PBT), nylon, polyacrylonitril v.v., tốt hơn nếu từ PET và PBT, tốt nhất là PET. Tất nhiên, vải đệm 3D có thể được làm từ sự kết hợp bất kỳ của các vật liệu này và có thể bao gồm thêm các vật liệu khác.

Đường kính của các sợi đệm được sử dụng để tạo ra vải đệm 3D không quan trọng, nhưng tốt hơn nếu từ khoảng 0,05 đến khoảng 0,5 mm, tốt hơn nếu từ khoảng 0,10 đến khoảng 0,4 mm, thậm chí tốt hơn nếu từ khoảng 0,15 đến khoảng 0,3 mm, tốt nhất nếu từ khoảng 0,15 đến khoảng 0,25 mm.

Người ta thấy rằng góc nghiêng của các sợi đệm sẽ ảnh hưởng đến các tính chất cơ học của các vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D thu được. Trong bối cảnh của sáng chế, "góc nghiêng của các sợi đệm" được xác định là góc của các sợi đệm đối với lớp trên cùng hoặc dưới cùng của vải. Góc ảnh hưởng đến hiệu ứng bất đẳng hướng, và sẽ không có hiệu ứng bất đẳng hướng mà không có góc này. Góc nghiêng của các sợi đệm có thể là từ khoảng 40 đến khoảng 85°, tốt hơn nếu từ khoảng 50 đến khoảng 80°, tốt hơn nếu từ khoảng 60 đến khoảng 80°, thậm chí tốt hơn nếu từ khoảng 65 đến khoảng 80°, tốt nhất nếu từ khoảng 65 đến khoảng 75°.

Độ dày của vải đệm 3D có thể được tối ưu theo ứng dụng thực tế, đặc biệt là theo độ dày mong muốn của giày dép, và nói chung là từ khoảng 2 đến khoảng 15 mm, tốt hơn nếu từ khoảng 3 đến khoảng 12 mm, tốt hơn nếu từ khoảng 5 đến khoảng 10 mm, tốt nhất nếu từ khoảng 5,5 đến khoảng 8 mm.

Xốp PU được sử dụng trong sáng chế được chuẩn bị bằng cách cho các thành phần sau phản ứng với nhau,

(a) đi- hoặc polyisoxyanat,

(b) polyete polyol hoặc polyeste polyol, và

(c) chất tạo khí tùy ý.

Các đi- hoặc polyisoxyanat được sử dụng có thể là bất kỳ trong số aliphatic, xycloaliphatic, hoặc các isoxyanat thơm được biết là để sản xuất các PU. Các ví dụ là điphenylmetan 2,2'-, 2,4-, và 4,4'-điisoxyanat, các hỗn hợp của các monome

điphenylmetan điisoxyanat và của các điphenylmetan điisoxyanat homolog có một lượng lớn các mạch vòng (MDI polime), isophoron điisoxyanat (IPDI) hoặc các oligome của nó, tolylen điisoxyanat (TDI), ví dụ các isome tolylen điisoxyanat như tolylen 2,4- hoặc 2,6-điisoxyanat, hoặc hỗn hợp của chúng, tetrametylen điisoxyanat hoặc các oligome của nó, hexametylen điisoxyanat (HDI) hoặc các oligome của nó, naphtylen điisoxyanat (NDI), hoặc hỗn hợp của chúng.

Các đi- hoặc polyisoxyanat được sử dụng tốt hơn nếu chứa các isoxyanat dựa trên điphenylmetan điisoxyanat, cụ thể là chứa polyme MDI. Nhóm chức của các đi- hoặc polyisoxyanat tốt hơn nếu từ 2,0 đến 2,9, đặc biệt tốt là từ 2,1 đến 2,8. Độ nhớt của các đi- hoặc polyisoxyanat ở 25°C đến DIN 53019-1 đến 3 tốt hơn nếu từ khoảng 5 đến khoảng 600 mPas và đặc biệt tốt là từ khoảng 10 đến khoảng 300 mPas.

Các đi- và polyisoxyanat cũng có thể được sử dụng ở dạng các polyisoxyanat prepolyme. Các polyisoxyanat prepolyme này có thể thu được bằng cách cho phản ứng lượng các polyisoxyanat dư được mô tả ở trên với các hợp chất có ít nhất hai nhóm phản ứng về phía các isoxyanat, ví dụ, ở các nhiệt độ từ 30 đến 100°C, tốt hơn nếu từ khoảng 80°C, đối với prepolyme. Hàm lượng NCO của các polyisoxyanat prepolyme của sáng chế tốt hơn nếu từ 10 đến 33% tính theo khối lượng của NCO, đặc biệt tốt là từ 15 đến 25% tính theo khối lượng của NCO.

Các polyete polyol được sử dụng để điều chế xốp PU thu được nhờ các phương pháp đã biết, ví dụ bằng cách trùng hợp anion các alkylen oxit với việc bổ sung ít nhất một phân tử khởi mào mà chứa từ 2 đến 8, tốt hơn nếu từ 2 đến 6, nguyên tử hyđro phản ứng ở dạng giới hạn khi có mặt các chất xúc tác. Để làm các chất xúc tác, có thể sử dụng các alkali metal hyđroxit như natri hoặc kali hyđroxit hoặc các alkoxit kim loại kiềm như natri metoxit, natri hoặc kali etoxit hoặc kali isopropoxit hoặc, trong trường hợp trùng hợp cation, các axit Lewis như antimon pentaclorit, boron triflorit eterat hoặc đất tẩy trắng làm các chất xúc tác. Hơn nữa, các hợp chất xyanua kim loại kép, được biết như là các chất xúc tác DMC, cũng có thể được sử dụng làm các chất xúc tác.

Để làm các oxit alkylen, ưu tiên sử dụng một hoặc nhiều hợp chất có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon có gốc alkylen, ví dụ oxit etylen, oxit 1,3-propylen, tetrahyđrofuran, 1,2- hoặc oxit 2,3-butylen, trong từng trường hợp riêng biệt hoặc ở dạng các hỗn hợp, và tốt hơn nếu từ oxit etylen và/hoặc oxit 1,2-propylen.

Các phân tử khởi mào có thể là, ví dụ, etylen glycol, đietylen glycol, glyxerol, trimetylolpropan, pentaerytritol, các dẫn xuất của đường như sucrose, rượu đường như sorbitol, metylamin, etylamin, isopropylamin, butylamin, benzylamin, anilin, toluidin, toluenеđiamin, naphtylamin, etylenđiamin, đietylentriamin, 4,4'-metylenđianilin, 1,3-propanđiamin, 1,6-hexanđiamin, etanolamin, đietanolamin, trietanolamin và các rượu đihyđric hoặc polyhyđric hoặc các amin đơn chức hoặc đa chức khác.

Polyeste polyol thường được điều chế bằng cách làm ngưng tụ các rượu đa chức có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, ví dụ, etylen glycol, đietylen glycol, butanđiol, trimetylolpropan, glyxerol hoặc pentaerytritol, với các axit carboxylic đa chức có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, ví dụ axit succinic, axit glutaric, axit ađipic, axit suberic, axit azelaic, axit sebacic, axit đecaneđicarboxylic, axit maleic, axit fumaric, axit phtalic, axit isophtalic, axit terephtalic, các đồng phân của các axit naphtalenđicarboxylic hoặc các anhyđrit của các axit nêu trên. Axit carboxylic đa chức cũng bao gồm các nguồn axit đicarboxylic khác như đimetylterephtalat (DMT), polyetylenglycol-terephtalat (PET) và tương tự.

Polyete polyol hoặc polyeste polyol được sử dụng ở đây có nhóm chức từ khoảng 1,7 đến khoảng 2,5, tốt hơn nếu từ khoảng 1,8 đến khoảng 2,4, tốt hơn nếu từ khoảng 1,8 đến khoảng 2,3. Hơn nữa, polyete polyol hoặc polyeste polyol được sử dụng ở đây có số hyđroxyl từ khoảng 50 đến khoảng 270 mg KOH/g, tốt hơn nếu từ khoảng 55 đến khoảng 200 mg KOH/g, tốt hơn nếu từ khoảng 55 đến khoảng 150 mg KOH/g, thậm chí tốt hơn nếu từ khoảng 55 đến khoảng 100 mg KOH/g, tốt nhất nếu từ khoảng 55 đến khoảng 80 mg KOH/g. Bất ngờ khi phát hiện ra là khi nhóm chức và số hyđroxyl của polyete polyol hoặc polyeste polyol rơi vào các khoảng nêu trên, đã thu được vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D với các tính chất cơ học cao và hiệu ứng bất đẳng hướng độc nhất, mà làm cho vật liệu tổng hợp trở nên thích hợp để sử dụng trong giày dép, cụ thể là đế giày.

Phân tử lượng của polyete polyol hoặc polyeste polyol là từ khoảng 500 đến khoảng 6000, tốt hơn nếu từ khoảng 600 đến khoảng 4000, tốt hơn nếu từ khoảng 1000 đến khoảng 2500, Hơn nữa, chỉ số đa hình của polyete polyol hoặc polyeste polyol là trong khoảng cụ thể, như từ khoảng 0,8 đến khoảng 1,3, tốt hơn nếu từ khoảng 0,9 đến khoảng 1,2, tốt hơn nếu từ khoảng 0,95 đến khoảng 1,1. Trong chỉ số đa hình nêu trên, vật liệu tổng hợp thu được có sự cân bằng tốt nhất giữa độ cứng và độ mềm dẻo.

Hỗn hợp phản ứng được sử dụng để điều chế xốp PU có thể bao gồm thêm chất liên kết chéo và/hoặc chất mở rộng chuỗi.

Để làm chất mở rộng chuỗi và/hoặc chất liên kết chéo, sử dụng, cụ thể, các amin và các rượu hai chức hoặc ba chức, cụ thể là các điol, triol hoặc cả hai, trong từng trường hợp có các phân tử lượng nhỏ hơn 350, tốt hơn nếu từ 60 đến 300 và cụ thể là từ 60 đến 250. Ở đây, các hợp chất hai chức là được ưu tiên làm các chất mở rộng chuỗi và ba chức hoặc các hợp chất ba chức hoặc cao hơn được ưu tiên làm các chất liên kết chéo. Có thể sử dụng, ví dụ, các điol aliphatic, xycloaliphatic và/hoặc thơm có từ 2 đến 14, tốt hơn nếu từ 2 đến 10, nguyên tử cacbon, ví dụ, etylen glycol, 1,2-, 1,3-propanđiol, 1,2-, 1,3-pentanđiol, 1,10-đecanđiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-đihyđroxyxyclohexan, đietylen glycol và trietylen glycol, đipropylen glycol và tripropylen glycol, 1,4-butanđiol, 1,6-hexanđiol và bis(2-hyđroxyetyl)hyđroquinon,

các triol như 1,2,4-, 1,3,5-trihyđroxyxyclohexan, glyxerol và trimetylolpropan và các oxit polyalkylen chứa hyđroxyl phân tử lượng thấp dựa trên oxit etylen và/hoặc oxit 1,2-propylen và các điol và/hoặc triol nêu trên làm các phân tử khởi mào.

Chất mở rộng chuỗi có thể là một hợp chất riêng biệt hoặc hỗn hợp. Chất mở rộng chuỗi tốt hơn nếu chứa propylen glycol, đipropylen glycol, tripropylen glycol và/hoặc 2,3-butanđiol riêng biệt hoặc tùy chọn trong các hỗn hợp với một chất khác hoặc với các chất mở rộng chuỗi thêm vào. Do đó, theo một phương án ưu tiên cụ thể, đipropylen glycol được sử dụng cùng với chất mở rộng chuỗi thứ hai, ví dụ 2,3-butanđiol, mono-propylen glycol hoặc đietylen glycol, làm chất mở rộng chuỗi.

Chất liên kết chéo tốt hơn nếu 1,2,4-,1,3,5-trihyđroxyxyclohexan, glyxerol và/hoặc trimetylolpropan. Ưu tiên là sử dụng glyxerol làm chất liên kết chéo.

Hỗn hợp phản ứng được sử dụng để điều chế xốp PU có thể bao gồm thêm chất tạo khí. Chất tạo khí có thể là chất tạo khí vật lý hoặc chất tạo khí hóa học.

Các chất tạo khí vật lý là các hợp chất mà là trơ đối với các thành phần khởi mào và thường là chất lỏng ở nhiệt độ phòng và bay hơi ở các điều kiện của phản ứng uretan. Điểm sôi của các hợp chất này tốt hơn nếu dưới 50°C. Các chất tạo khí vật lý cũng chứa các hợp chất mà ở dạng khí ở nhiệt độ phòng và được đưa vào hoặc được hòa tan trong các thành phần khởi mào dưới áp suất, ví dụ cacbon đioxit, các alkan, floroalkan và floroolefin có điểm sôi thấp.

Các chất tạo khí vật lý thường được chọn từ nhóm gồm có các alkan và các xycloalkan có ít nhất 4 nguyên tử cacbon, các đialkyl ete, các este, keton, axetal, floalkan, floolefin có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon và các tetraalkylsilan có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon trong chuỗi alkyl, cụ thể là tetrametylsilan.

Các ví dụ mà có thể được đề cập là propan, n-butan, isobutan và xyclobutan, n-pentan, isopentan và xyclopentan, xyclohexan, đimetyl ete, metyl etyl ete, metyl butyl ete, metyl format, axeton và các floalkan mà có thể bị thoái hóa trong tầng đối lưu và nhờ đó không làm tổn hại lớp ozon, ví dụ, triflometan, điflometan, 1,1,1,3,3-pentaflobutan, 1,1,1,3,3-pentaflopropan, 1,1,1,2-tetrafloetan, đifloetan và heptaflopropan. Các ví dụ về các floolefin là 1-cloro-3,3,3-triflopropen, 1,1,1,4,4,4-hexaflobuten. Các chất tạo khí vật lý được đề cập có thể được sử dụng riêng biệt hoặc theo các cách kết hợp bất kỳ với một chất khác. Ưu tiên sử dụng 1,1,1,3,3-pentaflopropan làm HFC-245fa của hãng Honeywell International Inc., 1-cloro-3,3,3-triflopropen làm HCFO-LBA2 của hãng Honeywell International Inc. hoặc làm AFA-L1 của hãng Arkema SA, 1,1,1,4,4,4-hexaflobuten làm HFO FEA1100 của hãng Dupont.

Chất tạo khí vật lý (c) được sử dụng ở lượng mà tỷ trọng của xốp PU là, không tính đến vật liệu gia cố, tốt hơn nếu trong phạm vi từ khoảng 75 đến khoảng 150

kg/m^3, tốt hơn nếu từ khoảng 90 đến khoảng 130 kg/m^3, tốt nhất nếu từ khoảng 100 đến khoảng 110 kg/m^3.

Để làm các chất tạo khí hóa học, nước và/hoặc axit fomic có thể được sử dụng. Chúng phản ứng với các nhóm isoxyanat với việc loại bỏ cacbon đioxit hoặc, tương ứng, cacbon đioxit và cacbon monoxit. Theo một phương án, nước tốt hơn nếu được sử dụng làm chất tạo khí. Lượng nước ưu tiên là trong khoảng từ 0,1 đến 2,0 % theo khối lượng, tính theo khối lượng của hỗn hợp phản ứng.

Theo sáng chế, phản ứng tạo thành xốp PU được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác (d).

Để làm các chất xúc tác (d), có thể sử dụng mọi hợp chất mà làm nhanh phản ứng isoxyanat-polyol. Các hợp chất này đã được biết và được mô tả, ví dụ, trong "Kunststoffhandbuch, volume 7, PU", Carl Hanser Verlag, 3rd edition 1993, chapter 3.4.1. Chúng chứa các chất xúc tác dựa trên các amin và các chất xúc tác dựa trên các hợp chất kim loại hữu cơ.

Để làm các chất xúc tác dựa trên các hợp chất kim loại hữu cơ, có thể sử dụng, ví dụ, các hợp chất thiếc hữu cơ như các muối thiếc (II) của các axit carboxylic hữu cơ, ví dụ, thiếc(II) axetat, thiếc(II) octoat, thiếc(II) etylhexanoat và thiếc(II) laurat, và các muối đialkyl thiếc(IV) của các axit carboxylic hữu cơ, ví dụ, đibutyltin điaxetat, đibutyltin đilaurat, đibutyltin maleat và đioctyltin điaxetat, và cũng như các bismut carboxylat, ví dụ, bismut(III) neođecanoat, bismut 2-etylhexanoat và bismut octanoat, hoặc các muối kim loại kiềm của các axit carboxylic, ví dụ, kali axetat hoặc kali format.

Ưu tiên sử dụng amin ba chức hoặc hỗn hợp bao gồm ít nhất một amin ba chức làm chất xúc tác (d). Các amin ba chức này thường là các hợp chất mà có thể cũng mang các nhóm mà phản ứng đối với isoxyanat, ví dụ, các nhóm OH, NH hoặc NH_2. Một số chất xúc tác được sử dụng thường xuyên nhất là bis(2-đimetylaminoetyl) ete, N,N,N,N,N-pentametylđietylentriamin, N,N,N-trietylaminoethoxyetanol, đimetylxyclohexylamin, đimetylbenzylamin, trietylamin, trietylenđiamin, pentametylđipropylentriamin, đimetyletanolamin, N-metylimiđazol, N-etylimiđazol, tetrametylhexametylenđiamin, tris(đimetylaminopropyl)hexahyđrotriazin, đimetylaminopropylamin, N-etylmorpholin, điazabixycloundexen và điazabixyclononen.

Theo sáng chế, phản ứng tạo thành xốp PU được thực hiện với sự có mặt của một hoặc nhiều chất ổn định bọt (e).

Thuật ngữ chất ổn định bọt nghĩa là các vật liệu thúc đẩy sự tạo thành cấu trúc lỗ tổ ong bình thường trong quá trình tạo bọt. Các ví dụ có thể được đề cập là: các chất ổn định bọt chứa silicon như các copolime siloxan-oxyalkylen và các polysiloxan hữu cơ khác. Các sản phẩm kiềm hóa của các rượu béo, các rượu oxo, các amin béo, các

alkylphenol, các đialkylphenol, các alkylcresol, alkylresorcinol, naphtol, alkylnaphtol, naphtylamin, anilin, alkylanilin, toluidin, bisphenol A, bisphenol kiềm hóa A, rượu polyvinylic và cả các sản phẩm kiềm hóa của các sản phẩm làm ngưng tụ của formalđehyt và các alkylphenol, formalđehyt và các đialkylphenol, formalđehyt và các alkylcresol, formalđehyt và alkylresorcinol, formalđehyt và anilin, formalđehyt và toluidin, formalđehyt và naphtol, formalđehyt và alkylnaphtol và cả formalđehyt và bisphenol hoặc các hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất ổn định bọt này cũng có thể được sử dụng.

Các chất ổn định bọt tốt hơn nếu được sử dụng với lượng từ khoảng 0,5 đến khoảng 4% theo khối lượng, đặc biệt tốt là từ khoảng 1 đến khoảng 3% theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của xốp PU.

Theo một phương án, phản ứng tạo thành xốp PU được thực hiện với sự có mặt của các chất phụ gia bổ sung và/hoặc các chất phụ trợ (f).

Các chất phụ trợ và/hoặc các chất phụ gia có thể được sử dụng là các chất được biết cho mục đích này, ví dụ, các chất hoạt động bề mặt, các chất ổn định bọt, các chất điều chỉnh lỗ rỗng, các chất độn, các thuốc màu, các thuốc nhuộm, các chất chống oxi hóa, các chất ổn định chất thủy phân, các chất chống tĩnh điện, các chất chống mốc, và các chất chống khuẩn.

Chi tiết hơn về các vật liệu khởi mào được sử dụng để thực hiện quy trình sáng tạo, các chất tạo khí, các chất xúc tác, và cả các chất phụ trợ và/hoặc các chất phụ gia được phát hiện bằng cách, ví dụ, trong Kunststoffhandbuch [Plastics Handbook], volume 7, "PU" ["PUs"] Carl-Hanser-Verlag Munich, xuất bản lần 1 năm 1966, xuất bản lần 2 năm 1983, và xuất bản lần 3 năm 1993.

Xốp PU được tạo ra tại chỗ trong quá trình chuẩn bị vật liệu được gia cố.

Vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D theo sáng chế được cải tiến các tính chất cơ học so với xốp PU không được gia cố. Cụ thể hơn, vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D theo sáng chế có độ bền căng được cải thiện, và đặc biệt là độ bền xé được cải thiện rất nhiều.

Quan trọng hơn, vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D theo sáng chế có tính chất bất đẳng hướng độc đáo. Trong bối cảnh của sáng chế, "bất đẳng hướng" có nghĩa là vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D có các tính chất khác nhau theo các hướng khác nhau. Ví dụ, các tính chất cơ học theo hướng vuông góc với các sợi đệm là cao hơn so với hai hướng khác vuông góc với nó.

Các tính chất cơ học được cải thiện nêu trên và tính bất đẳng hướng làm cho vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D hữu ích cho giày dép, cụ thể là ở đế giày. Các tính chất cơ học được cải thiện kéo dài tuổi thọ của đế giày, và tính bất đẳng hướng giúp làm cho mắt cá chân trở nên ổn định và thoải mái khi đi bộ hoặc chạy. Sự xuất hiện của vật liệu tổng hợp này cũng cho phép tự do thiết kế giày.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D của sáng chế, quy trình này bao gồm việc bổ sung vải đệm 3D và các vật liệu khởi mào của vật liệu tổng hợp PU vào khuôn và sau đó tạo bọt.

Trước khi bổ sung vào khuôn, các vật liệu khởi mào của xốp PU được trộn trước tiên với thiết bị trộn như máy trộn vollrath.

Chuỗi định lượng của vải đệm 3D và các vật liệu khởi mào được trộn của xốp PU là không quan trọng. Thực tế, có thể bổ sung vải vào khuôn trước tiên, sau đó bổ sung các vật liệu khởi mào của xốp PU, hoặc có thể bổ sung các vật liệu khởi mào của xốp PU vào khuôn trước tiên, sau đó bổ sung vải, hoặc có thể dính vải lên bề mặt trong (trên và đáy) của khuôn, sau đó bổ sung các vật liệu khởi mào của xốp PU.

Cụ thể, vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D được tạo ra bằng cách trộn hỗn hợp phản ứng để điều chế xốp PU, sau đó rót hỗn hợp vào vải đệm 3D. Cụ thể hơn, bước thứ nhất là trộn tất cả các thành phần để điều chế xốp PU cùng với sự đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp được rót vào khuôn trong đó vải đệm 3D đã được đặt vào. Việc rót có thể được thực hiện bằng cách sử dụng cách đúc chuyển nhựa hỗ trợ chân không (VARTM) hoặc bằng cách đúc trực tiếp. Theo cách này, bất ngờ phát hiện ra là bằng cách sử dụng chế phẩm đặc biệt của xốp PU của sáng chế, các vật liệu thô để tạo ra xốp PU có thể là trực tiếp, ví dụ, không cần sử dụng thiết bị phụ trợ như các thiết bị rót được hỗ trợ chân không, được rót vào khuôn trong đó vải đệm 3D đã được đặt vào. Điều này làm cho việc rót trở nên dễ dàng và làm giảm giá thành sản xuất.

Việc rót có thể được thực hiện theo cách là hỗn hợp phản ứng để điều chế xốp PU chảy qua vải đệm 3D theo hướng sợi đệm. Khi điều chế, các bề mặt trên cùng và đáy của khuôn có thể được nung nóng, như bằng điện hoặc hệ thống đun nước tắm. Nhiệt độ khi rót là từ khoảng 20 đến khoảng 50°C. Đồng thời tạo thành vật liệu tổng hợp, các xốp PU. Sau khi rót, nhiệt độ được duy trì trong một thời gian nhất định, như khoảng 5 đến khoảng 30 phút, để tiếp tục tạo bọt. Sau khi tạo bọt, vật liệu tổng hợp được lấy ra từ khuôn và được giữ đứng cho đến một thời gian nhất định, như khoảng 8 đến khoảng 32 giờ, tốt hơn nếu từ khoảng 10 đến khoảng 24 giờ, cho đến khi vật liệu tổng hợp ổn định.

Đã phát hiện ra là vật liệu tổng hợp của sáng chế đã cải thiện các tính năng cơ học và các tính chất độc nhất như hiệu ứng bất đẳng hướng độc nhất. Đối với giày dép, cụ thể là đế giày, nói chung đòi hỏi dễ bị uốn lên và xuống ở phần tương ứng với vòm chân, trong khi không dễ bị biến dạng theo mặt phẳng ngang. Nhờ đó, hiệu ứng bất đẳng hướng độc nhất của vật liệu tổng hợp của sáng chế làm cho nó rất thích hợp để sử dụng trong giày dép, đặc biệt là đế giày. Hơn nữa, các tính năng cơ học được cải thiện của vật liệu tổng hợp của sáng chế làm cho giày dép thu được, đặc biệt là đế giày có các tính năng cơ học cao.

Nhờ đó, theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến việc sử dụng vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D của sáng chế trong giày dép, cụ thể là ở đế giày.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến giày dép, cụ thể là đế giày chứa vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D theo sáng chế.

Khi chuẩn bị đế giày, vải 3D được cho vào vật liệu thô của xốp PU trong khuôn bằng cách mà chiều của các sợi đệm tạo ra chiều dày của đế giày thu được, trong khi đó các lớp trên cùng và đáy của vải là song song với mặt trên cùng và mặt đáy của đế giày thu được. Trong trường hợp này, khi đi bộ hoặc chạy, đế giày có thể uốn cong lên và xuống, ví dụ, theo chiều vuông góc với các sợi đệm, trong khi đó ở hai chiều khác, đế giày có thể không dễ bị biến dạng.

Các phương án khác của sáng chế được mô tả trong các điểm yêu cầu bảo hộ, phần mô tả và các ví dụ. Không cần phải nói là các tính chất nêu trên và các tính chất được trình bày dưới đây có thể được sử dụng không chỉ khi kết hợp được chỉ ra trong từng trường hợp nhưng cũng trong các kết hợp khác mà không đi ra khỏi phạm vi của sáng chế.

Các ưu điểm của sáng chế được minh họa bằng các ví dụ sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Phương pháp đo

Trong các thí nghiệm, độ mềm dẻo, tỷ trọng, độ cứng và các tính chất cơ học của vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D được đo.

Tỷ trọng của vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D được đo từ lớp trên cùng đến lớp đế giày nhờ sử dụng Máy phân tích tỷ trọng DPX300 LTE. Theo tiêu chuẩn thử nghiệm, các ví dụ với kích cỡ 5cm (Dài) x 5cm (Rộng) x 1cm (Dày) có thể được chuẩn bị, sau đó cho vào khoang và được quét bằng tia X. Nhờ đó, sẽ thu được biểu đồ phân bố tỷ trọng.

Độ cứng của vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D được đo theo tiêu chuẩn thử nghiệm ASTMD 2240 theo chiều của các sợi đệm nhờ sử dụng máy đo độ cứng Asker C của KOBUNSHI KEIKI Co, Ltd.

Độ bền kéo của vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D được đo theo chiều của các sợi đệm theo tiêu chuẩn thử nghiệm DIN 53504 nhờ sử dụng máy thử nghiệm Zwick/Roell của Zwick Roell Instrument & Technology Co, Ltd.

Độ bền xé của vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D được đo theo chiều của các sợi đệm theo tiêu chuẩn thử nghiệm của phương pháp DIN ISO 34-1 nhờ sử dụng máy thử nghiệm Zwick/Roell của Zwick Roell Instrument & Technology Co, Ltd.

Độ kéo dài của vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D được đo theo chiều vuông góc với các sợi đệm theo tiêu chuẩn thử nghiệm DIN 53504 nhờ sử dụng máy thử nghiệm Zwick/Roell của Zwick Roell Instrument & Technology Co, Ltd.

Độ mềm dẻo được đo bằng cách uốn cong vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D bằng tay. Nếu tấm thử nghiệm có thể được uốn 30° theo chiều vuông góc với các sợi đệm, độ mềm dẻo là tốt; nếu tấm thử nghiệm có thể không uốn được 30°, độ mềm dẻo là kém.

Đối với công thức polyeste, thử nghiệm chất thủy phân cũng được thực hiện. Thử nghiệm chất thủy phân của vật liệu tổng hợp PU được gia cố vải 3D được đo theo tiêu chuẩn thử nghiệm DIN EN ISO 20344.

2. Quy trình điều chế vật liệu tổng hợp

Thành phần (đối với các hệ thể thao, giữ thành phần ở 35°C; đối với hệ dép, giữ ở nhiệt độ phòng, 20°C) và thành phần B được thể hiện trong Bảng 1 và 2 đã được điều chế tương ứng bằng cách trộn các thành phần tương ứng. Đồng thời, nhiệt độ của khuôn được giữ từ 25 đến 50°C (đối với hệ thể thao, nhiệt độ khuôn là 23°C; đối với hệ dép, nhiệt độ khuôn là 50°C). Sau đó, 65g thành phần A và 45g thành phần B được rót vào một cốc nhựa, được trộn trong từ 7 đến 8 giây bằng máy trộn (loại EWTHV 0,5, máy trộn vollrath). 62g của hỗn hợp của các thành phần A và B được rót vào khuôn. Sau đó vải 3D được làm từ PET của Donghua University được rót vào hỗn hợp theo cách là các lớp trên cùng và đáy của vải song song với đáy của khuôn, và vải được đặt ở giữa khuôn. Sau đó, khuôn được đóng lại. Năm phút sau, khuôn được mở và mẫu được lấy ra, và được giữ ở nhiệt độ phòng trong 24 h để phơi.

Bảng 1: Công thức cơ bản (dựa trên dép)

Thành phần	Mô tả	Nhóm chức	MW	Trị số OH [mg KOH/g]	Các phần
H7220	Polyeste polyol, của hãng BASF Polyuretan (China) Co, Ltd	2,06	1600	72	84,95
GBL	Chất hóa dẻo, của hãng BASF Polyuretan (China) Co, Ltd				3
MEG	Chất mở rộng chuỗi, của hãng BASF Polyuretan (China) Co, Ltd				10
Dabco EG	Chất xúc tác, của hãng				0,95

	Air Products & Chemicals (China) Investment Co., Ltd.				
Dabco DC 193	Chất hoạt động bề mặt, của hãng Air Products & Chemicals (China) Investment Co., Ltd.				0,3
Nước	Chất tạo khí				0,8

Thành phần B	NCO
ISO 187/26 của hãng BASF Polyuretan Specialties (China) Company Ltd.	21,23%

Bảng 2 Công thức cơ bản (công thức thể thao)

Thành phần	Mô tả	Nhóm chức	MW	Trị số OH [mg KOH/g]	Các phần
PTHF 2000	Polyete polyol, của hãng BASF Polyuretan (China) Co, Ltd	2	2000	56,1	96,2
Lupragen N203	Chất xúc tác, của hãng BASF Polyuretan (china) Co, Ltd				0,8
Dabco DC 193	Chất hoạt động bề mặt, của hãng Air Products & Chemicals (China) Investment Co., Ltd.				0,3
Tegostab B 8491	Chất hoạt động bề mặt, của hãng Evonik Specialty Chemicals (Shanghai) Co, Ltd				1,00
Nước	Chất tạo khí				1,20
DEOA	Chất liên kết chéo, của hãng BASF Polyuretan (China) Co, Ltd				0,50

Thành phần B	NCO
ISO 137/53 của hãng BASF Polyuretan Specialties (China) Company Ltd.	18,5%

Các thử nghiệm đã được thực hiện theo các tiêu chuẩn nêu trên đối với các tấm thu được để xác định tỷ trọng, độ cứng, độ bền kéo, độ kéo dài, và độ bền xé. Đối với hệ polyeste, các tính chất cơ học trước khi và sau khi thủy phân cũng đã được đo. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3 và bản 4, tương ứng.

Bảng 3: Các tính chất của các tấm dựa trên công thức dép (Hệ Polyeste)

Công thức		Ban đầu	Độ dày của vải 0,26cm	Độ dày của vải 0,56cm
Trước khi thủy phân	Tỷ trọng trung bình (g/cm^3)	0,38	0,37	0,39
	Độ cứng (shore A)	50~55	50~53	52~55
	Độ bền kéo (N/mm^2)	5,1	3,2	7,8
	Độ kéo dài (%)	293	119	27
	Độ bền xé (N/mm)	5,4	15,1	16,9
Sau khi thủy phân	Độ bền kéo (N/mm^2)	5,1	1,6	6,4
	Độ kéo dài (%)	348	116	36
	Độ bền xé (N/mm)	5,9	14,1	19,3

Bảng 4: Các tính chất của các tấm dựa trên công thức thể thao (Hệ polyete)

Công thức	Ban đầu	Độ dày của vải 0,26cm	Độ dày của vải 0,56cm

Tỷ trọng (g/cm^3)	0,35	0,37	0,38
Độ cứng (Asker C)	47	49~51	53~56
Độ bền kéo (N/mm^2)	2,1	2,5	6,8
Độ kéo dài (%)	455	168	30
Độ bền xé (N/mm)	2,4	10,3	15,8

Như có thể thấy được từ bảng 3 và bảng 4, bằng cách được gia cố bằng vải 3D, độ bền kéo và độ bền xé của các tấm thu được đã được tăng lên đáng kể.

Các tấm thử nghiệm thu được từ cả hai công thức có thể được uốn cong 30^o theo chiều vuông góc với các sợi đệm, trong khi đó khó bị uốn cong theo hai chiều khác vuông góc với nó.

Các tính chất cơ học của vật liệu tổng hợp được nâng cao có thể kéo dài tuổi thọ của đế giày, và sự bất đẳng hướng giúp làm cho mắt cá chân ổn định và thoải mái khi đi bộ hoặc chạy. Hơn nữa, sự xuất hiện của vật liệu tổng hợp này cũng cho phép tự do thiết kế giày.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Giày dép, cụ thể là đế giày, chứa vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D, được làm từ xốp polyuretan (PU) được gia cố bằng vải đệm 3D, trong đó góc nghiêng của các sợi đệm là từ 40 đến 85° và polyuretan được chuẩn bị bằng cách cho phản ứng

(a) đi- hoặc polyisoxyanat,

(b) polyete polyol hoặc polyeste polyol và

(c) chất tạo khí.

2. Giày dép theo điểm 1, trong đó nhóm chức của polyete polyol hoặc polyeste polyol là từ 1,7 đến 2,5, tốt hơn nếu từ 1,8 đến 2,4, tốt hơn nếu từ 1,8 đến 2,3.

3. Giày dép theo điểm 1 hoặc 2, trong đó số hyđroxyl của polyete polyol hoặc polyeste polyol là từ 50 đến 270 mg KOH/g, tốt hơn nếu từ 55 đến 200 mg KOH/g, tốt hơn nếu từ 55 đến 150 mg KOH/g, thậm chí tốt hơn nếu từ 55 đến 100 mg KOH/g, tốt nhất nếu từ 55 đến 80 mg KOH/g.

4. Giày dép theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó phân tử lượng của polyete polyol hoặc polyeste polyol là từ 500 đến 6000, tốt hơn nếu từ 600 đến 4000, tốt hơn nếu từ 1000 đến 2500.

5. Giày dép theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chỉ số đa hình của polyete polyol hoặc polyeste polyol là trong phạm vi từ 0,8 đến 1,3, tốt hơn nếu từ 0,9 đến 1,2, tốt hơn nếu từ 0,95 đến 1,1.

6. Giày dép theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó vải được làm từ polyetylen terephtalat (PET), polybutylen terephalat (PBT), nylon hoặc polyacrylonitril, tốt hơn nếu từ PET và PBT, tốt hơn nếu từ PET.

7. Giày dép theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó độ dày của vải đệm 3D là từ 2 đến 15 mm, tốt hơn nếu từ 3 đến 12 mm, tốt hơn nếu từ 5 đến 10 mm, tốt nhất nếu từ 5,5 đến 8 mm.

8. Quy trình sản xuất giày dép, cụ thể là đế giày, quy trình này bao gồm bước bổ sung vải đệm 3D trong đó góc nghiêng của các sợi đệm là từ 40 đến 85° và các vật liệu khởi mào của xốp PU vào khuôn và sau đó tạo bọt, vật liệu khởi mào chứa đi- hoặc polyisoxyanat, polyete polyol hoặc polyeste polyol và chất tạo khí, để thu được vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D và sử dụng vật liệu tổng hợp PU được gia cố bằng lớp vải đệm 3D trong giày dép, cụ thể là ở đế giày.

9. Quy trình theo điểm 8, trong đó quy trình này còn bao gồm bước trộn hỗn hợp phản ứng để điều chế xốp PU, sau đó rót hỗn hợp này vào vải đệm 3D mà đã được đặt vào khuôn.

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó việc rót được thực hiện bằng cách sử dụng bước đúc chuyển nhựa được hỗ trợ bằng chân không (VARTM) hoặc bằng cách đúc trực tiếp, tốt hơn nếu bằng cách đúc trực tiếp.

11. Quy trình theo điểm 9 hoặc 10, trong đó việc rót được thực hiện bằng cách cho hỗn hợp phản ứng chảy qua vải đệm 3D theo chiều sợi đệm.