



(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)



1-0044475

(51)^{2020.01} C08G 18/48; C08G 101/00; C08G
18/10; C08L 75/08; C08J 9/12; C08J
9/228; A43B 13/04

(13) B

(21) 1-2021-07084

(22) 29/04/2020

(86) PCT/EP2020/061818 29/04/2020

(87) WO2020/229170 19/11/2020

(30) PCT/CN2019/087213 16/05/2019 CN

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/02/2022 407A

(71) BASF SE (DE)

Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany

(72) WANG, Cai An (CN); LI, Chang Xi (CN); ZHANG, Ren Zheng (CN).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) XỐP POLYURETAN TỶ TRỌNG THẤP VỚI ĐỘ BỀN XÉ TÁCH CAO

(21) 1-2021-07084

(57) Sáng chế đề cập đến xốp polyuretan được tạo ra trong "quy trình một bước" có tỷ trọng thấp, là bán cứng, có giá trị độ nảy cao trong khi vẫn tạo ra độ bền xé tách cao hơn. Xốp polyuretan theo sáng chế có thể được sử dụng trong "quy trình một bước" để tạo ra đế giày, đế giữa hoặc đế trong cho giày. Đế giày này có thể được sử dụng để tạo ra đế ngoài của giày kiểu xăng-đan, đế giữa của giày thể thao, hoặc đế trong để chèn vào giày kiểu bất kỳ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến xốp polyuretan tỷ trọng thấp hữu ích để sử dụng trong ứng dụng giày dép có độ bền xé tách cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyuretan (PU) là polyme chứa các đơn vị hữu cơ được nối bằng liên kết cacbamat (uretan). Các polyuretan polyme thường được tạo ra bằng phản ứng của isoxyanat có ít nhất là hai nhóm isoxyanat với polyol có ít nhất là hai nhóm hydroxyl. Các polyuretan được sử dụng trong việc sản xuất ghế ngồi bằng xốp có độ đàn hồi cao, giày dép, các panen cách nhiệt xốp cứng, bộ phận bịt kín và đệm bằng xốp vi tế bào, bánh xe và lớp đàn hồi bền, ống lót hệ thống treo của ô tô, các hợp chất bọc kín điện, các chất kết dính hiệu năng cao, lớp phủ bề mặt và chất bịt kín bề mặt, các sợi tổng hợp, lớp lót thảm, các bộ phận nhựa cứng, ống mềm và v.v..

Khi các polyuretan được sử dụng ở dạng xốp trong các ứng dụng như đế cho giày dép, chúng có thể tạo ra khối lượng nhẹ với các đặc điểm chống mài mòn cao. Các ứng dụng cho xốp PU này bao gồm nhiều loại giày dép như giày thể thao và giày đi bộ và giày cao cổ cùng với giày cho doanh nhân và các loại đế giày thời trang, cũng như giày an toàn chất lượng cao. Để thu được đế có khối lượng nhẹ, xốp PU cần có tỷ trọng thấp (ví dụ, không lớn hơn 400 gam/lit). Ngoài khối lượng nhẹ, xốp PU cũng cần có độ cứng thích hợp (ví dụ, độ cứng Shore A lớn hơn 40), các đặc tính nảy cao (cao hơn 50%), biến dạng dư sau nén thấp (thấp hơn 20%), và độ bền xé tách tốt (ví dụ, độ bền xé tách cao hơn 1,8 N/mm). Độ bền xé tách là đặc tính cơ học nổi bật của xốp polyuretan vi tế bào đối với ứng dụng giày dép.

CN101486801B bộc lộ chất đàn hồi polyuretan vi xốp tỷ trọng thấp được bổ sung vi cầu tạo bọt nhiệt và phương pháp chế tạo chúng. Bằng cách bổ sung vi cầu tạo bọt nhiệt, sáng chế tạo ra chất đàn hồi polyuretan vi xốp tỷ trọng thấp (0,28-0,32g/cm) được phủ lên vật liệu đế; vật liệu thu được có tính chất cơ học cộng thêm tốt.

WO2018/160945A1 bộc lộ xốp đàn hồi polyuretan có các đặc tính cơ học được cải thiện như bóng nảy được tạo ra bằng cách sử dụng sản phẩm phản ứng chứa hỗn hợp

của polytetrametylen ete glycol (polytetrahydrofuran) có khối lượng phân tử từ 1900 đến 2100 và giá trị hydroxyl từ 53 đến 60, và monoetylen glycol, và 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (4,4'-MDI) là tiền polyme isoxyanat.

Tuy nhiên, không có đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế nào mô tả cách tạo ra hệ xốp polyuretan tỷ trọng thấp có độ bền xé tách cao, mà có thể được sử dụng làm đế cho giày dép, như giày thể thao và giày đi bộ và giày cao cổ cùng với giày cho doanh nhân và đế giày thời trang, cũng như giày an toàn chất lượng cao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các phương án của sáng chế tạo ra xốp polyuretan được sản xuất trong "quy trình một bước" có tỷ trọng thấp (không lớn hơn 400 g/L) là bán cứng (độ cứng Asker C là từ 25 đến 70), có giá trị nảy cao (nảy theo phương thẳng đứng là từ 55% đến 65%) trong khi cung cấp độ bền xé tách tốt hơn. Đã bất ngờ phát hiện ra là việc sử dụng cả nước và các vi cầu có khả năng trương nở làm chất tạo xốp với polytetrametylen ete glycol (PTMEG) làm các polyol duy nhất tạo ra xốp polyuretan có các tính chất trên đây. Xốp polyuretan theo sáng chế khác biệt đáng kể với xốp polyuretan của giải pháp đã biết ở chỗ, như đã lưu ý, chất tạo xốp được sử dụng trong xốp polyuretan này là sự kết hợp của nước và các vi cầu có khả năng trương nở.

Xốp polyuretan theo sáng chế có tỷ trọng là 150 đến 400 g/L được đo theo DIN EN ISO 845 và được tạo ra bằng cách cho phản ứng hỗn hợp bao gồm từ 80 đến 50 phần trăm khối lượng (% khối lượng) thành phần polyol và từ 20 đến 50% khối lượng tiền polyme isoxyanat, trong đó % khối lượng là dựa trên tổng khối lượng của hỗn hợp. Thành phần polyol chứa từ 90 đến 98% khối lượng là polytetrametylen ete glycol (PTMEG) có khối lượng phân tử trung bình khối (MW_w) là từ 1800 đến 2100; hỗn hợp chất tạo xốp bao gồm từ 0,1 đến 6% khối lượng là các vi cầu có khả năng trương nở và từ 0,5 đến 3% khối lượng là nước; trong đó các giá trị % khối lượng đối với thành phần polyol là dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol.

Thành phần polyol còn chứa chất xúc tác, chất hoạt động bề mặt, chất liên kết ngang, và các chất phụ gia tùy ý khác làm các thành phần trong polyol, trong đó tất cả các chất xúc tác, chất hoạt động bề mặt, chất liên kết ngang, và các chất phụ gia tùy ý khác này đưa % khối lượng của thành phần polyol đến 100% khối lượng.

Tiền polyme isoxyanat bao gồm từ 40 đến 70% khối lượng là thành phần isoxyanat có ít nhất là 92% khối lượng là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat; và từ 30 đến 60% khối lượng là PTMEG, dựa trên tổng khối lượng của tiền polyme isoxyanat, trong đó hàm lượng NCO của tiền polyme isoxyanat là từ 15 đến 22. Hỗn hợp được mô tả ở đây không bao gồm các polyol khác trong thành phần polyol cũng như tiền polyme isoxyanat. Nói cách khác, chỉ có duy nhất một polyol PTMEG trong hỗn hợp tạo thành xốp polyuretan theo sáng chế.

Đối với các phương án này, thành phần polyol bao gồm từ 0,8 đến 2% khối lượng là nước. Trong các phương án bổ sung, thành phần polyol bao gồm từ 1,4 đến 2% khối lượng là nước.

Đối với các phương án này, thành phần polyol bao gồm từ 0,5 đến 5% khối lượng là các vi cầu có khả năng trương nở. Trong các phương án bổ sung, thành phần polyol bao gồm từ 1 đến 5% khối lượng là các vi cầu có khả năng trương nở.

Như đã đề cập, xốp polyuretan có độ cứng Asker C là từ 25 đến 70 được đo theo ASTM D2240. Ngoài ra, xốp polyuretan theo sáng chế tốt hơn là có thể có độ cứng Asker C từ 30 đến 55, tốt hơn nữa là từ 35 đến 55, được đo theo ASTM D2240.

Như đã đề cập, xốp polyuretan này có độ nảy theo phương thẳng đứng từ 55% đến 65% được đo theo ASTM D2632.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp tạo ra xốp polyuretan. Phương pháp này bao gồm tạo ra thành phần polyol bằng cách trộn ở nhiệt độ phòng (23°C) và làm nóng chảy PTMEG ở 70°C qua đêm và sau đó giữ ở 40-50°C để xử lý và định lượng tốt hơn cùng với các thành phần khác; gia nhiệt thành phần polyol đến nhiệt độ từ 40 đến 45°C bên trong thùng phản ứng có khuấy của máy tạo xốp polyuretan, và gia nhiệt tiền polyme isoxyanat đến nhiệt độ từ 30 đến 45°C bên trong thùng isoxyanat của máy tạo xốp polyuretan; trộn tiền polyme isoxyanat với thành phần polyol ở áp suất khí quyển và rót hỗn hợp thu được bằng cách sử dụng máy tạo xốp polyuretan vào khuôn đã được gia nhiệt có hình dạng mong muốn, trong đó hỗn hợp này có từ 50 đến 80 phần trăm khối lượng là thành phần polyol và từ 20 đến 50% khối lượng là tiền polyme isoxyanat; đóng khuôn, cho phép các chất phản ứng nạp đầy khuôn và cho phản ứng trong thời gian tháo khuôn xác định từ 5 đến 15 phút để tạo ra xốp polyuretan.

Xốp polyuretan theo sáng chế có thể được sử dụng trong "quy trình một bước" để tạo ra đế giày, đế giữa hoặc đế trong cho giày. Đế giày này có thể được sử dụng để tạo ra đế ngoài của giày kiểu xăng-đan, đế giữa của giày thể thao, hoặc đế trong để chèn vào giày kiểu bất kỳ.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Fig. 1: Thể hiện mẫu thử nghiệm độ bền xé tách sau khi tạo ra để thử nghiệm, thể hiện vị trí tách và đánh dấu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án của sáng chế tạo ra xốp polyuretan được sản xuất trong "quy trình một bước" mà có tỷ trọng thấp (không lớn hơn 400 g/L) là bán cứng (độ cứng Asker C là từ 25 đến 70), có giá trị nảy cao (nảy theo phương thẳng đứng là từ 55% đến 65%) trong khi cung cấp độ bền xé tách tốt hơn. Đã bất ngờ phát hiện ra là việc sử dụng cả nước và các vi cầu có khả năng trương nở làm chất tạo xốp với polytetrametylen ete glycol (PTMEG) làm polyol duy nhất tạo ra xốp polyuretan có các tính chất trên đây. Xốp polyuretan theo sáng chế khác biệt đáng kể với xốp polyuretan của giải pháp đã biết ở chỗ, như đã lưu ý, chất tạo xốp được sử dụng trong xốp polyuretan này là sự kết hợp của nước và các vi cầu có khả năng trương nở.

Xốp polyuretan theo sáng chế là lý tưởng để sản xuất đế giày, đế giữa và/hoặc đế trong có một tỷ trọng duy nhất, tạo ra sự thoải mái, cho các ứng dụng bình thường, như giày thể thao hoặc giày kỹ thuật. Ngoài ra, xốp polyuretan theo sáng chế là tốt hơn so với các xốp PU khác về độ nảy và độ bền xé tách. Ngoài ra, các polyol duy nhất được sử dụng để tạo ra xốp polyuretan là PTMEG và các chất tạo xốp được sử dụng là sự kết hợp của nước và các vi cầu có khả năng trương nở. Chất tạo xốp là sự kết hợp của nước và các vi cầu có khả năng trương nở được sử dụng cùng với các polyol duy nhất (PTMEG) trong quy trình "một bước" theo sáng chế đã bất ngờ tạo ra xốp PU bán cứng có tỷ trọng thấp, độ đàn hồi cao và độ bền xé tách tốt hơn. Ngoài ra, xốp polyuretan theo sáng chế có khả năng xử lý tốt, khả năng hóa cứng tốt, có chất lượng bề mặt tốt và thể hiện độ co tối thiểu khi tháo khuôn, mặc dù tỷ trọng của nó là thấp.

Thành phần polyol theo sáng chế bao gồm từ 0~5% khối lượng ít nhất là một chất kéo dài mạch diol thêm, trong đó % khối lượng là dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol. Trong các phương án bổ sung, thành phần polyol bao gồm từ 0,5~5% khối lượng chất kéo dài mạch diol thêm. Tốt hơn, nếu hỗn hợp được sử dụng để tạo thành xốp polyuretan không bao gồm chất kéo dài mạch diol thêm theo sáng chế. Các chất kéo dài mạch diol thêm cho polyuretan thường là các hợp chất amin hoặc rượu khối lượng phân tử thấp có hai nhóm chức hydroxyl hoặc amin. Các ví dụ về chất kéo dài mạch diol thường được sử dụng là, nhưng không bị giới hạn ở, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol (BDO), 1,2-pentandiol, 1,3-pentandiol, 1,10-decandiol, 1,2-dihydroxycyclohexan, 1,3-dihydroxycyclohexan, 1,4-dihydroxycyclohexan, monoetylen glycol (MEG), dietylen glycol và trietylen glycol, dipropylen glycol và tripropylen glycol, 1,6-hexandiol và bis(2-hydroxyetyl) hydroquinon.

Xốp polyuretan theo sáng chế có tỷ trọng là từ 150 đến 400 gam/lit (g/l) được đo theo DIN EN ISO 845. Tốt hơn, nếu xốp polyuretan đàn hồi theo sáng chế có tỷ trọng là từ 250 g/l đến 350 g/l được đo theo DIN EN ISO 845. Tỷ trọng này của xốp polyuretan nghĩa là tỷ trọng trung bình trên toàn bộ xốp polyuretan. Xốp polyuretan theo sáng chế còn có độ cứng Asker C từ 25 đến 70, như được đo bằng ASTM D2240. Tốt hơn, nếu xốp polyuretan theo sáng chế có độ cứng Asker C từ 30 đến 55 được đo theo ASTM D2240. Tốt hơn nữa là, xốp polyuretan theo sáng chế có độ cứng Asker C từ 35 đến 55, được đo theo ASTM D2240. Xốp polyuretan theo sáng chế còn có độ nảy theo phương thẳng đứng từ 55% đến 65% được đo theo ASTM D2632. Ngoài ra, xốp polyuretan theo sáng chế tốt hơn là hướng tới biến dạng dư sau nén không lớn hơn 20% như được đo theo ASTM D 395. Các tính chất khác của xốp polyuretan đàn hồi bao gồm độ bền xé nằm trong khoảng từ 7 đến 10 N/mm được đo theo ASTM D624; độ bền kéo từ 1,5 đến 3 N/mm² như được đo theo DIN 53504; độ giãn dài giới hạn là từ 350 đến 450% như được đo theo DIN 53504; Xốp polyuretan theo sáng chế còn có độ bền xé tách nằm trong khoảng từ 1,2 đến 5 N/mm, trong đó phương pháp để đo độ bền xé tách được mô tả trong phần ví dụ dưới đây.

Xốp polyuretan được mô tả ở đây được tạo ra bằng cách cho phản ứng hỗn hợp chứa từ 80 đến 50% khối lượng (% khối lượng) thành phần polyol và từ 20 đến 50% khối lượng tiền polyme isoxyanat, trong đó % khối lượng này dựa trên tổng khối lượng

của hỗn hợp. Tốt hơn, nếu hỗn hợp này bao gồm từ 70 đến 55% khối lượng là thành phần polyol và từ 30 đến 45% khối lượng là tiền polyme isoxyanat, trong đó % khối lượng dựa trên tổng khối lượng của hỗn hợp. Tốt hơn nữa là, hỗn hợp này bao gồm từ 59 đến 57% khối lượng thành phần polyol và 41 đến 43% khối lượng tiền polyme isoxyanat, trong đó % khối lượng dựa trên tổng khối lượng của hỗn hợp. % Khối lượng của thành phần polyol và tiền polyme isoxyanat tạo ra hỗn hợp này có thể chiếm đến 100% khối lượng, trong đó % khối lượng dựa trên tổng khối lượng của hỗn hợp.

Thành phần polyol bao gồm 90 đến 98% khối lượng một glycol duy nhất là polytetrametylen ete glycol (PTMEG) có khối lượng phân tử trung bình khối (MW_w) từ 1800 đến 2100, trong đó % khối lượng là dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol. Thành phần polyol chứa từ 90 đến 96% khối lượng PTMEG được mô tả ở đây được ưu tiên hơn. Thành phần polyol chứa từ 93 đến 96% khối lượng PTMEG được ưu tiên hơn nữa. Trong một phương án, thành phần polyol tốt hơn là chứa 94,8% khối lượng PTMEG được mô tả ở đây. Trong một phương án được ưu tiên hơn, thành phần polyol này tốt hơn là chứa 94,3% khối lượng PTMEG được mô tả ở đây.

Ví dụ về PTMEG bao gồm TERATHANE® PTMEG 2000 đã có trên thị trường từ INVISTA. TERATHANE® PTMEG 2000 có khối lượng phân tử trung bình khối từ 1900 đến 2100 và số hydroxyl (mg KOH/gm) là từ 53,4 đến 59,1. Các ví dụ khác về PTMEG thích hợp cho sáng chế bao gồm PolyTHF 2000, được bán bởi BASF, có khối lượng phân tử trung bình khối từ 1950 đến 2050, và số hydroxyl (mg KOH/gm) từ 54,7 đến 57,5. Các PTMEG khác có MW_w từ 1800 đến 2100 và số hydroxyl là từ khoảng 53 đến khoảng 60 đã có trên thị trường và là thích hợp cho sáng chế.

Thành phần polyol còn bao gồm chất tạo xốp kết hợp chứa nước và các vi cầu có khả năng trương nở. Đối với nhiều phương án khác nhau, nước có mặt trong thành phần polyol với lượng từ 0,5 đến 3% khối lượng và các vi cầu có khả năng trương nở là từ 0,1 đến 6% khối lượng, trong đó % khối lượng là dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol. Tốt hơn, nếu, nước có mặt trong thành phần polyol với lượng từ 0,8 đến 2% khối lượng. Tốt hơn nữa là, từ 1,4 đến 2% khối lượng là nước có mặt trong thành phần polyol. Các vi cầu có khả năng trương nở tốt hơn là có mặt trong thành phần polyol với lượng từ 0,5 đến 5% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 1 đến 5% khối lượng, trong đó % khối lượng là dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol.

Vi cầu có khả năng trương nở là các vi hạt rỗng chứa vỏ polyme dẻo nhiệt (như polyacrylonitrile hoặc copolyme của nó) bao lấy khí hydrocacbon. Khi được gia nhiệt, vỏ nhiệt dẻo bao quanh khí hydrocacbon mềm ra. Đồng thời với sự mềm hóa của vỏ nhiệt dẻo, khí giãn nở và tác dụng áp suất tăng dần lên vỏ gây ra sự tăng thể tích của vi cầu. Nhiệt độ mà vật liệu được tiếp xúc trong quá trình phản ứng làm cho vỏ bằng chất dẻo mềm hóa và đồng thời làm cho khí được bao bên trong giãn nở. Kết quả là các vi cầu nở ra. Khả năng trương nở của các vi cầu có thể được mô tả bằng cách xác định tỷ trọng TMA của chúng [kg/m^3] (hệ thống phân tích nhiệt Mettler Toledo Stare; tốc độ gia nhiệt 20°C/phút). Tỷ trọng TMA ở đây là tỷ trọng thấp nhất có thể đạt được ở nhiệt độ nhất định T_{max} ở áp suất khí quyển trước khi các vi cầu bị vỡ. Các vi cầu có khả năng trương nở nhờ nhiệt bất kỳ có thể được sử dụng trong sáng chế. Tuy nhiên, các vi cầu chứa các hydrocacbon, cụ thể là các hydrocacbon béo hoặc vòng no, được ưu tiên hơn. Thuật ngữ “hydrocacbon” như được sử dụng ở đây được dự định bao gồm các hydrocacbon không được halogen hóa và được halogen hóa một phần hoặc hoàn toàn. Ví dụ về các vi cầu có khả năng trương nở thích hợp để sử dụng trong sáng chế bao gồm nhưng không giới hạn ở seri EXPANCEL WU, EXPANCEL DU, EXPANCEL SL và EXPANCEL MB là các vi cầu có khả năng trương nở sẵn có trên thị trường của công ty AkzoNobel và ADVANCELL EM là các vi cầu có khả năng trương nở sẵn có trên thị trường của công ty Sekisui Chemical Company. Các vi cầu có khả năng trương nở khác mà sẵn có trên thị trường hoặc đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này cũng là thích hợp để sử dụng trong sáng chế.

Thành phần polyol còn bao gồm chất xúc tác, chất hoạt động bề mặt, chất liên kết ngang, và các chất phụ gia tùy ý khác làm các thành phần trong thành phần polyol. Đối với nhiều phương án khác nhau, chất xúc tác, chất hoạt động bề mặt, chất liên kết ngang, và các chất phụ gia tùy ý khác cùng đưa % khối lượng của thành phần polyol đến 100% khối lượng.

Để làm chất xúc tác, có thể sử dụng tất cả các hợp chất thúc đẩy phản ứng giữa các nhóm isoxyanat và các nhóm hydroxyl. Các hợp chất này đã được biết và được mô tả, ví dụ, trong "Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, xuất bản lần thứ 3 năm 1993, chương 3.4.1. Các hợp chất này bao gồm các chất xúc tác dựa trên amin, các chất xúc tác dựa trên các hợp chất kim loại hữu cơ và các chất xúc tác

dựa trên tetraalkylstannoxy. Ví dụ về các chất xúc tác dựa trên amin bao gồm chất xúc tác dựa trên trietylendiamin (TEDA), chất xúc tác dựa trên trietanolamin (TEA), chất xúc tác dựa trên diisopropyletanolamin (DIEA), chất xúc tác dựa trên pentametyldietyltri-amin, chất xúc tác dựa trên tertametyl butandiamin, chất xúc tác dựa trên dimethylxyclohexylamin, chất xúc tác dựa trên bis(dimethylaminopropyl) methylamin, chất xúc tác dựa trên 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) và bis(2-dimethylaminoethyl) ete. Các ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp bao gồm 2,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, các amin bậc ba như trietylamin, tributylamin, dimethylbenzylamin, N-metyl, N-etyl, N-xyclohexylmorpholin, N, N, N', N'- tetrametyl etylendiamin, N, N, N', N'-tetrametyl-butandiamin, N, N, N', N'-tetrametyl-hexan diamin, pentametyl-dietyltri-amin, Tetrametyldiaminoetylete, bis-(dimetyl amino propyl)-ure, N,N-dimethylbenzylamin, dimethylpiperazin, 1,2-dimetyl imidazol, 1-metyl imidazol, 1-azabicyclo (3,3,0) octan và tốt hơn là 1,4-diazabicyclo (2,2,2) octan và các hợp chất alkanolamin như trietanolamin, triisopropanolamin, N-metyl- và N-etyldietanolamin và dimetyletanolamin. Các ví dụ về các hợp chất xúc tác kim loại hữu cơ bao gồm các muối kẽm như kẽm octoat, các hợp chất thiếc hữu cơ như muối thiếc (II) của các axit carboxylic hữu cơ, thiếc (II) axetat, thiếc (II) octoat, thiếc (II) etylhexanoat và thiếc (II) laurat, và các muối dialkyl thiếc (IV) của các axit carboxylic hữu cơ, dibutyl thiếc diaxetat, dibutyl thiếc dilaurat, dibutyl thiếc maleat và dioctyl thiếc diaxetat, và cả bismut, như bismut (III) neodecanoat, bismut 2-etylhexanoat và bismut octanoat hoặc các hỗn hợp của chúng. Các chất xúc tác dựa trên amin có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với các hợp chất xúc tác kim loại hữu cơ. Chất xúc tác này có thể chiếm từ 0,01% khối lượng đến 2% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol.

Ví dụ về các chất xúc tác đã có trên thị trường bao gồm DABCO® EG (EVONIK Nutrition & Care GmbH), DABCO® 33 LM (Air Products/ Evonik), MAX™ A-1 Catalyst (Momentive Performance Materials Inc.); FOMREZ™ UL 22 (Momentive Performance Materials Inc.); DABCO® BDMA (Air Products) và DABCO® XD 102 (Air Products/Evonik).

Các chất hoạt động bề mặt thích hợp cho sáng chế bao gồm chất hoạt động bề mặt chứa silicon như siloxan-oxyalkylen copolyme và các organopolysiloxan khác. Các sản

phẩm alkoxy hóa của rượu béo, rượu oxo, amin béo, alkylphenol, dialkylphenol, alkylcresol, alkylresorcinol, naphthol, alkyl-naphthol, naphtylamin, anilin, alkylanilin, toluidin, bisphenol A, bisphenol A được alkyl hóa, rượu polyvinyllic và cả các sản phẩm alkoxy hóa thêm của các sản phẩm ngưng tụ của formaldehyt và alkylphenol, formaldehyt và dialkylphenol, formaldehyt và alkylcresol, formaldehyt và alkylresorcinol, formaldehyt và anilin, formaldehyt và toluidin, formaldehyt và naphthol, formaldehyt và alkyl-naphthol và cả formaldehyt và bisphenol A hoặc các hỗn hợp của hai hoặc nhiều trong số các chất ổn định xốp này cũng có thể được sử dụng. Các ví dụ về các chất hoạt động bề mặt này bao gồm DABCO® DC 193 (Air Products) and TEGOSTAB™ B 2114 (EVONIK Nutrition & Care GmbH) và DABCO® DC 3043 (Air Products). Các chất hoạt động bề mặt có thể chiếm từ 0,05% khối lượng đến 3% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol.

Các chất liên kết ngang được sử dụng cho sáng chế bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các hợp chất có khối lượng phân tử thấp chứa ít nhất là hai gốc được chọn từ các nhóm hydroxyl, các nhóm amino bậc một, các nhóm amino bậc hai, và các nhóm chứa hydro hoạt động khác mà phản ứng với nhóm isoxyanat. Các chất liên kết ngang bao gồm, ví dụ, các rượu polyhydric (cụ thể là các rượu trihydric, như glyxerol và trimetylolpropan), các polyamin, và các hỗn hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về các chất liên kết ngang polyamin bao gồm diethyltoluendiamin, clodiaminobenzen, dietanolamin, diisopropanolamin, trietanolamin, tripropanolamin, 1,6-hexandiamin, và các hỗn hợp của chúng. Chất liên kết ngang diamin điển hình chứa mười hai nguyên tử cacbon hoặc ít hơn, phổ biến hơn là bảy hoặc ít hơn. Ví dụ về các chất liên kết ngang này bao gồm Dietanolamin tinh khiết (BASF) hoặc Glyxerin (DOW). Các chất liên kết ngang có thể chiếm từ 0,05% khối lượng đến 3% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol.

Tiền polyme isoxyanat bao gồm từ 40 đến 70% khối lượng là hỗn hợp isoxyanat có ít nhất là 92% khối lượng là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat, và từ 30 đến 60% khối lượng là FTMEG, dựa trên tổng khối lượng của tiền polyme isoxyanat, trong đó hàm lượng NCO của tiền polyme isoxyanat là từ 15 đến 22. Tốt hơn, nếu hàm lượng NCO của tiền polyme isoxyanat là từ 18 đến 20. Tốt hơn, nếu tiền polyme isoxyanat bao gồm từ 60 đến 65% khối lượng là hỗn hợp isoxyanat và từ 35 đến 40% khối lượng là PTMEG.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp isoxyanat có thể bao gồm từ 93 đến 100% khối lượng là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat và từ 7 đến 0% khối lượng là 2,4'-MDI, uretonimin hoặc 4,4'-MDI được biến đổi carbodiimit. Tốt hơn nữa là, hỗn hợp isoxyanat có thể bao gồm 96 đến 98% khối lượng là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat và 4 đến 2% khối lượng là 4,4'-MDI được biến đổi carbodiimit. Ví dụ về các tiền polyme isoxyanat này bao gồm tiền polyme isoxyanat ISO 136/26 (BASF).

Hỗn hợp tạo polyuretan theo sáng chế có thể chứa thêm một hoặc nhiều chất phụ gia bổ sung, như chất màu, các vật liệu gia cố như sợi thủy tinh, chất chống thủy phân, chất khử tĩnh điện, chất làm chậm cháy, chất chống oxy hóa và chất chống mài mòn, v.v.. Mỗi chất phụ gia bổ sung này, khi có mặt, có thể được bổ sung vào thành phần polyol hoặc tiền polyme isoxyanat..

Sáng chế còn đề xuất phương pháp tạo ra xốp polyuretan. Phương pháp này bao gồm bước tạo ra thành phần polyol bằng cách trộn ở nhiệt độ phòng (23°C) và làm nóng chảy PTMEG ở 70°C qua đêm và sau đó giữ ở 40-50°C để xử lý và định lượng tốt hơn cùng với các thành phần khác; gia nhiệt thành phần polyol đến nhiệt độ từ 40 đến 45°C; gia nhiệt tiền polyme isoxyanat đến nhiệt độ từ 30 đến 45°C bên trong thùng isoxyanat của máy tạo xốp polyuretan, và trộn tiền polyme isoxyanat với thành phần polyol ở áp suất khí quyển và rót hỗn hợp thu được bằng cách sử dụng máy tạo xốp polyuretan vào khuôn đã được gia nhiệt có hình dạng mong muốn; đóng khuôn, cho phép các chất phản ứng nạp đầy khuôn và cho phản ứng trong thời gian tháo khuôn xác định để tạo ra xốp polyuretan. Hỗn hợp tạo polyuretan theo sáng chế trong phương pháp này có từ 50 đến 80% khối lượng là thành phần polyol và từ 20 đến 50% khối lượng là tiền polyme isoxyanat, trong đó % khối lượng là dựa trên tổng khối lượng của hỗn hợp tạo polyuretan.

Xốp polyuretan theo sáng chế tốt hơn là được sản xuất bằng quy trình một bước sử dụng kỹ thuật áp suất thấp hoặc áp suất cao trong khuôn kín, tốt hơn là khuôn đã được gia nhiệt. Xốp polyuretan đàn hồi theo sáng chế cũng có thể được tạo ra trong khuôn mở bằng cách sử dụng máy rót hoặc máy đổ khuôn, như đã biết. Các khuôn này thường bằng kim loại (ví dụ, nhôm hoặc thép) và được đặt đến nhiệt độ từ 50 đến 60°C. Thời gian tháo khuôn là từ 5 đến 15 phút. Tùy ý, các mẫu này có thể đã chứa các bộ phận khác của đế giày, như đế ngoài hoặc các bộ phận của đế giữa.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây được cung cấp để minh họa cho nhiều phương án khác nhau, nhưng không được dự định làm giới hạn phạm vi của yêu cầu bảo hộ. Tất cả các thành phần được mua từ các nhà cung cấp thương mại và được sử dụng như nhận được trừ khi có lưu ý khác. Tất cả các tỷ lệ phần trăm là phần trăm khối lượng (% khối lượng) dựa trên tổng khối lượng của hỗn hợp được sử dụng để tạo ra xốp polyuretan đàn hồi, trừ khi có lưu ý khác.

Các thành phần được sử dụng để tạo ra xốp polyuretan đàn hồi của các ví dụ sau đây được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1 - Các thành phần và các nguồn thương mại

Thành phần	Nguồn
PolyTHF® 2000	BASF
DABCO® DC 193	Air Products
DABCO® EG	Evonik
Expancel 031 DU 40	Akzo Nobel
Dietanolamin tinh khiết	BASF
Tiền polyme isoxyanat ISO 136/26	BASF

Các tính chất cơ học được xác định theo quy trình được liệt kê trong các tiêu chuẩn sau đây trong bảng 2

Bảng 2 – Các tiêu chuẩn thử nghiệm của các tính chất cơ học

Mục	Tiêu chuẩn	Phiên bản	Thông tin cụ thể
Tỷ trọng	DIN EN ISO 845	Tháng 6 1995	
Độ cứng Asker C	ASTM D2240	Ký hiệu: D 2240 – 05	Tham chiếu loại C
Độ nảy theo phương thẳng đứng	ASTM D2632	Ký hiệu: D2632 – 01 (được chấp thuận lại năm 2014)	
Độ bền kéo	DIN 53504	Tháng 5 1994	Loại thử nghiệm: S1, tốc độ thử nghiệm: 500mm/phút
Độ giãn dài	DIN 53504	Tháng 5 1994	Loại thử nghiệm: S1, tốc độ thử nghiệm: 500mm/phút
Độ bền xé	ASTM D624	Ký hiệu: D 624 – 00 (Được chấp thuận lại 2007)	Loại thử nghiệm: Khuôn kéo C, tốc độ thử nghiệm: 500mm/phút
Biến dạng dư sau nén	ASTM D 395	Ký hiệu: D 395 – 03 (Được chấp thuận lại 2008)	Phương pháp B
Độ bền xé tách	Nội bộ	N/A	Chi tiết được mô tả dưới đây

Phương pháp kiểm tra độ bền xé tách:

Thử nghiệm về độ bền xé tách là dựa trên SATRA TM65 (1992), phương pháp tạo ra các mẫu thử nghiệm được giữ nguyên theo mục 5, trong khi kích thước mẫu được thay đổi đến độ dày là $10\pm 1\text{mm}$ và cắt 3 hình chữ nhật $25\pm 1\text{mm}\times 160\pm 5\text{mm}$ từ vật liệu dạng tấm này.

Quy trình là như dưới đây;

1 Tách một đầu của đường ở giữa của mỗi miếng thử nghiệm nằm giữa bề mặt trên cùng và dưới cùng với khoảng cách $16\pm 4\text{mm}$. Sau đó tạo 4 phần 30mm liên tục trên

mẫu như được thể hiện trong Fig. 1. Dụng cụ cắt và phương pháp là theo mục 6.1 và 6.2.

2 Vận hành máy với tốc độ tách hàm là 100 ± 10 mm/phút đến khi sự tách được truyền đi bởi mỗi bốn phần 30 mm được chỉ ra bằng dấu trong Fig. 1 hoặc chạy đến bề mặt. Nếu sự tách không truyền dọc theo tâm của mẫu thử nghiệm mà thay vào đó tiến đến bề mặt trước khi đạt được mốc 120 mm (4×30 mm), giá trị này không được tính.

3 Lặp lại quy trình trong bước 2 trên đây đối với hai mẫu còn lại.

Thu thập số liệu & Phân tích:

1 Ghi lại các giá trị thấp nhất cho mỗi phần trong số bốn phần của mỗi mẫu. Tính giá trị trung bình của bốn giá trị thấp nhất của mỗi mẫu và ghi lại kết quả theo đơn vị N/mm.

2 Báo cáo giá trị trung bình cho mỗi mẫu.

Bảng 3 dưới đây liệt kê các ví dụ so sánh 1, mà bao gồm nhiều thành phần polyol khác nhau nhưng không bao gồm các ví dụ có khả năng trương nở trong ví dụ so sánh 1.

Để tạo ra xốp polyuretan đàn hồi của ví dụ 1-6, gia nhiệt thành phần polyol đã tạo ra ở tỷ lệ phần trăm khối lượng (% khối lượng) đã cho của chúng đến nhiệt độ từ 40 đến 45°C bên trong thùng phản ứng có khuấy và gia nhiệt tiền polyme isoxyanat ở tỷ lệ phần trăm khối lượng (% khối lượng) đã cho của nó đến nhiệt độ từ 30 đến 35°C trong thùng isoxyanat của máy áp suất thấp (Zhejiang Haifeng Shoemaking Equipment Co., Ltd.). Gia nhiệt khuôn nhôm (khuôn đĩa thử nghiệm 200 x 200 x 10 mm) đến nhiệt độ là 55°C. Trộn các phần được đưa ra trong bảng 3 của tiền polyme isoxyanat với 100 phần theo khối lượng của thành phần polyol ở áp suất khí quyển và rót hỗn hợp thu được bằng cách sử dụng máy áp suất thấp vào khuôn nhôm đã gia nhiệt. Đóng khuôn, để cho các chất phản ứng nạp đầy khuôn và phản ứng trong thời gian tháo khuôn đã cho trong bảng 3.

Mở khuôn và tháo khuôn xốp polyuretan đàn hồi. Để cho xốp polyuretan đàn hồi hóa cứng trong 24 giờ ở 25°C và độ ẩm tương đối 50% trước khi kiểm tra các tính chất vật lý của xốp polyuretan đàn hồi này.

	Ví dụ so sánh 1	1	2	3	4	5	6
PTHF® 2000	96,4	94,9	94,8	94,3	93,7	90,8	92,3
Nước	0,8	0,8	1,4	1,4	2,0	1,4	1,4
Expancel 031 DU40	0	1,5	1,0	1,5	1,5	5	1,5
DABCO® DC 193 (Dầu silicon)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DABCO® EG (Chất xúc tác amin)	2	2	2	2	2	2	2
Dietanolamin tinh khiết (chất liên kết ngang)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
MEG (Chất kéo dài mạch)							2,0
Tiền polyme isoxyanat	49,7	49,7	63,2	63,2	76,5	61,1	77,4
Hàm lượng NCO của tiền polyme isoxyanat	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
Thời gian tháo khuôn (phút)	7	7	7	7	10	7	7
Tỷ trọng (g/L)	280	280	280	280	280	280	280
Độ cứng (Asker C)	36	38	57	55	62	57	53
Độ nảy (%)	64	63	62	61	58	57	53
Độ bền xé tách (N/mm)	0,86	1,28	2,05	2,23	2,76	2,6	1,90
Biến dạng dư sau nén %	14,5	19,3	13,2	14	6,8	19,8	17,4
Độ bền kéo (N/mm ²)	1,83	1,88	2,42	2,3	2,66	2,06	2,23
Độ giãn dài (%)	456,6	447,6	383,6	386,7	411,3	372,4	362,8
Độ bền xé (N/mm)	6,86	7,09	8,56	8,45	9,94	9,05	8,64

Bảng 3 – So sánh các tính chất cơ học của xốp polyuretan của các ví dụ từ 1 đến 6 so với ví dụ so sánh 1 của xốp polyuretan foam không có các vi cầu có khả năng trương nở

Các đặc điểm của ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1 được quan sát thấy trong bảng 3 chứng minh rằng việc không có các vi cầu có khả năng trương nở có tác động bất lợi đến độ bền xé tách của xốp polyuretan.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Xốp polyuretan có tỷ trọng từ 150 đến 400 g/L được đo theo DIN EN ISO 845, trong đó xốp polyuretan này được tạo ra bằng cách cho phản ứng hỗn hợp chứa: từ 80 đến 50 phần trăm khối lượng (% khối lượng) là thành phần polyol và từ 20 đến 50% khối lượng là tiền polyme isoxyanat, trong đó % khối lượng là dựa trên tổng khối lượng của hỗn hợp;

trong đó thành phần polyol chứa từ 90 đến 98% khối lượng là polytetrametylen ete glycol (PTMEG) có khối lượng phân tử trung bình khối (MW_w) từ 1800 đến 2100, từ 0,1 đến 6% khối lượng là các vi cầu có khả năng trương nở và từ 0,5 đến 3% khối lượng là nước, trong đó các giá trị % khối lượng đối với thành phần polyol là dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol.

2. Xốp polyuretan theo điểm 1, trong đó xốp polyuretan này còn chứa chất xúc tác, chất hoạt động bề mặt, chất liên kết ngang, và các chất phụ gia tùy ý khác làm các thành phần trong thành phần polyol, trong đó chất xúc tác, chất hoạt động bề mặt, chất liên kết ngang, và các chất phụ gia tùy ý khác cùng đưa % khối lượng của thành phần polyol đến 100% khối lượng.

3. Xốp polyuretan theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tiền polyme isoxyanat bao gồm: từ 40 đến 70% khối lượng là thành phần isoxyanat có ít nhất 92% khối lượng là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat; và từ 30 đến 60% khối lượng là PTMEG, dựa trên tổng khối lượng của tiền polyme isoxyanat, trong đó hàm lượng NCO của tiền polyme isoxyanat là từ 15 đến 22.

4. Xốp polyuretan theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 3, trong đó thành phần polyol có hàm lượng nước từ 0,8 đến 2% khối lượng, tốt hơn là từ 1,4 đến 2% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol.

5. Xốp polyuretan theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 4, trong đó thành phần polyol có hàm lượng các vi cầu có khả năng trương nở từ 0,5 đến 5% khối lượng, tốt

hơn là từ 1 đến 5% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của thành phần polyol.

6. Xốp polyuretan theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 5, trong đó xốp polyuretan đàn hồi này có độ nảy theo phương thẳng đứng là từ 55% đến 65% được đo theo ASTM D2632.

7. Xốp polyuretan theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 6, trong đó xốp polyuretan đàn hồi này có độ cứng Asker C là từ 25 đến 70, tốt hơn là từ 30 đến 55, tốt hơn nữa là từ 35 đến 55, được đo theo ASTM D2240.

8. Đế giày, đế giữa hoặc đế trong được tạo ra từ xốp polyuretan theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 7.

9. Phương pháp tạo ra xốp polyuretan theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 7, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- i) tạo ra thành phần polyol bằng cách trộn ở nhiệt độ phòng và làm nóng chảy polytetrametylen ete glycol (PTMEG) ở 70°C qua đêm và sau đó giữ ở 40 đến 50°C để xử lý và định lượng tốt hơn cùng với các thành phần khác
- ii) gia nhiệt thành phần polyol đến nhiệt độ từ 40 đến 45°C bên trong thùng phản ứng có khuấy của máy tạo xốp polyuretan, và
- iii) gia nhiệt tiền polyme isoxyanat đến nhiệt độ từ 30 đến 45°C bên trong thùng isoxyanat của máy tạo xốp polyuretan, và
- iv) trộn tiền polyme isoxyanat với thành phần polyol ở áp suất khí quyển và rót hỗn hợp thu được bằng cách sử dụng máy tạo xốp polyuretan vào khuôn đã được gia nhiệt có hình dạng mong muốn
- v) đóng khuôn, cho phép các chất phản ứng nạp đầy khuôn và cho phản ứng trong thời gian tháo khuôn xác định để tạo ra xốp polyuretan.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó hỗn hợp tạo polyuretan chứa từ 50 đến 80% khối lượng là thành phần polyol và từ 20 đến 50% khối lượng là tiền polyme isoxyanat, trong

đó % khối lượng là dựa trên tổng khối lượng của hỗn hợp tạo polyuretan.

11. Phương pháp theo điểm 9 hoặc 10, trong đó khuôn đã được gia nhiệt có nhiệt độ từ 50 đến 60°C và thời gian tháo khuôn là từ 5 đến 15 phút.

Hình vẽ

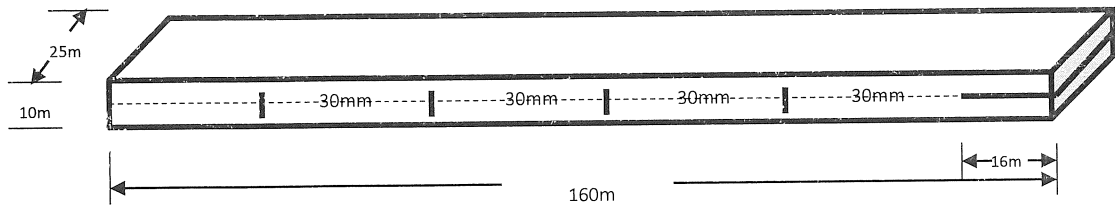


Fig. 1