



(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) 
1-0022598

(51)⁷ **C08G 18/10, 18/48, 18/66, C08J 9/32** (13) **B**

(21)	1-2013-01511	(22)	14.11.2011		
(86)	PCT/EP2011/069992	14.11.2011	(87)	WO2012/065926	24.05.2012
(30)	PCT/CN2010/078793	16.11.2010	CN		
(45)	25.12.2019	381	(43)	25.11.2013	308
(73)	BASF SE (DE) 67056 Ludwigshafen, Germany				
(72)	PRISSOK, Frank (DE), KAMM, Andre (DE), CHEN, Bin-Eric (CN), TOH, Yoke Khim Raymond (SG)				
(74)	Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)				

(54) **ĐẾ GIÀY VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT ĐẾ GIÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất đế giày bao gồm vật liệu lưỡng tính được làm bằng bọt polyuretan làm vật liệu nền và các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt bằng cách chuẩn bị phần khảm gồm các hạt giãn nở kết hợp (c'') bằng polyuretan dẻo nhiệt và đưa các hạt giãn nở kết hợp bằng polyuretan dẻo nhiệt vào khuôn đúc và gắn phần khảm với hỗn hợp phản ứng thu được bằng cách trộn (a) polyisoxyanat với (b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và nếu phù hợp, với (d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, và với (e) các chất xúc tác, và với (f) các chất tạo bọt, và với (g) các phụ gia khác và cho hỗn hợp phản ứng này để tạo ra đế giày. Sáng chế còn đề cập đến các đế giày có thể thu được bằng quy trình như vậy.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất đế giày bao gồm vật liệu lưỡng tính được làm bằng bột polyuretan làm vật liệu nền và các hạt được tạo bột bằng polyuretan dẻo nhiệt bằng cách chuẩn bị phần khảm gồm các hạt giãn nở kết hợp (c'') bằng polyuretan dẻo nhiệt và đặt các hạt giãn nở kết hợp bằng polyuretan dẻo nhiệt vào trong khuôn đúc và gắn phần khảm với hỗn hợp phản ứng thu được bằng cách trộn (a) polyisoxyanat với (b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và nếu phù hợp, với (d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, và với (e) các chất xúc tác, và với (f) các chất tạo bọt, và với (g) các phụ gia khác và cho hỗn hợp này phản ứng để tạo ra đế giày trong đó các hạt giãn nở kết hợp (c'') được liên kết với nhau bằng liên kết bám dính bằng cách sử dụng các chất kết dính hoặc liên kết bám dính nhiệt. Sáng chế còn đề cập đến các đế giày có thể thu được bằng quy trình như vậy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các sản phẩm đúc polyuretan đàn hồi với mặt đặc và lõi tổ ong, đã được biết đến là các bột polyuretan liên khối mềm dẻo, đã được biết đến trong thời gian dài và được sử dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Một ứng dụng thông thường là sử dụng làm đế giày, ví dụ cho giày đi ngoài trời, giày thể thao, dép xăng đan, và ủng. Cụ thể hơn, các bột polyuretan liên khối mềm dẻo có thể được sử dụng trong quá trình sản xuất đế ngoài, đế giữa, đế trong và đế đúc.

Cũng đã biết các bột polyuretan liên khối mềm dẻo bao gồm các hạt polyuretan bột dẻo nhiệt. Các chất này đã được mô tả làm ví dụ trong WO 2008087078. Quy trình sản xuất được mô tả trong WO 2008087078 cho phép phân bố đồng nhất các hạt polyuretan bột trong vật liệu nền. Ưu điểm của các vật liệu lưỡng tính này là độ bám dính rất tốt giữa vật liệu nền và các hạt polyuretan bột, đem lại các đặc tính cơ học tốt cho vật liệu lưỡng tính.

Để làm tăng sự thoải mái, các bộ phận giảm chấn được đưa vào đế giày, đặc biệt là trong vùng gót. Chúng được dự định để giảm tải trọng lên cơ và khớp, và cả lên khung xương, trong khi va chạm khi bước đi. Các bộ phận giảm chấn thông thường ở đây là đệm khí, đã được biết đến dưới dạng "các túi khí". Vùng cầu và vùng ngón ở đây không có bộ phận giảm chấn bằng túi khí bất kỳ. Vật liệu đế khá cứng ở vùng này giảm thiểu sự tiêu hao năng lượng trong quá trình nhấc chân khỏi mặt đất, và để tạo ra độ bám tốt cho người đi.

Nhược điểm của các túi khí đã biết là chúng làm cứng đế giày, hạn chế chuyển động cuộn tự nhiên của bàn chân.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra được đế giày có các đặc tính giảm chấn tuyệt vời nhưng có độ mềm dẻo cao và vì vậy cho phép chuyển động cuộn tự nhiên của bàn chân.

Mục đích này đạt được nhờ đế giày bao gồm vật liệu lưỡng tính được làm bằng bọt polyuretan làm vật liệu nền và các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt, có thể thu được bằng cách chuẩn bị phần khảm gồm các hạt giãn nở kết hợp (c'') bằng polyuretan dẻo nhiệt và đưa các hạt giãn nở kết hợp bằng polyuretan dẻo nhiệt vào khuôn đúc và gắn phần khảm với hỗn hợp phản ứng thu được bằng cách trộn (a) polyisoxyanat với (b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và nếu phù hợp, với (d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, và với (e) các chất xúc tác, và với (f) các chất tạo bọt, và với (g) các phụ gia khác và cho hỗn hợp này phản ứng để tạo ra đế giày trong đó các hạt giãn nở kết hợp (c'') được liên kết với nhau bằng liên kết bám dính bằng cách sử dụng các chất kết dính hoặc liên kết bám dính nhiệt.

Quy trình khả dụng khác để thu được đế giày bao gồm vật liệu lưỡng tính được làm bằng bọt polyuretan làm vật liệu nền và các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt, là bằng cách chuẩn bị phần khảm gồm các hạt kết hợp (c') bằng polyuretan dẻo nhiệt bao gồm chất tạo bọt trong đó các hạt giãn nở kết hợp (c') được liên kết với nhau

bằng liên kết bám dính, và đặt các hạt giãn nở kết hợp của polyuretan dẻo nhiệt trong khuôn đúc và gắn phần khảm với hỗn hợp phản ứng thu được bằng cách trộn (a) polyisoxyanat với (b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và với (d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, và với (e) các chất xúc tác, và với (f) các chất tạo bọt, và với (g) các phụ gia khác và cho hỗn hợp này phản ứng để tạo ra đế giày, trong đó các hạt có thể giãn nở được tạo bọt đồng thời bằng nhiệt của phản ứng được tạo ra bởi hỗn hợp phản ứng để tạo ra các hạt giãn nở (c'') bằng polyuretan dẻo nhiệt.

Đế giày này cũng có thể có các thành phần khác, ví dụ đế ngoài, ví dụ được làm bằng cao su hoặc polyuretan. Theo một phương án ưu tiên, đế giày bao gồm vật liệu lưỡng tính theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Đối với mục đích của sáng chế, hỗn hợp chứa các thành phần a) đến d) và nếu phù hợp, cả các thành phần e) đến g) ở đây được gọi là hỗn hợp phản ứng ở mức chuyển hoá phản ứng nhỏ hơn 90%, dựa trên các nhóm isoxyanat.

Polyisoxyanat hữu cơ và/hoặc được cải biến (a) được sử dụng để tạo ra vật liệu composit polyuretan theo sáng chế bao gồm isoxyanat béo, vòng béo, và thơm hai hoặc đa chức đã được biết đến qua các giải pháp đã biết (thành phần a-1), và cả các hỗn hợp mong muốn bất kỳ của chúng. Ví dụ là diphenylmetan 4,4'-diisoxyanat, diphenylmetan 2,4'-diisoxyanat, các hỗn hợp của monome diphenylmetan diisoxyanat với các chất đồng đẳng diphenylmetan-diisoxyanat có số vòng tương đối lớn (polyme-MDI), tetrametylen diisoxyanat, hexametylen diisoxyanat (HDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), tolylen 2,4- hoặc 2,6-diisoxyanat (TDI), và các hỗn hợp của isoxyanat được đề cập đến.

Tốt hơn nếu sử dụng 4,4'-MDI. Tốt hơn là 4,4'-MDI được sử dụng có thể chứa 2,4' MDI với lượng từ 0 đến 20% trọng lượng và polyisoxyanat được cải biến allophanat hoặc uretonimin với lượng nhỏ, không quá khoảng 10% trọng lượng. Cũng có thể sử dụng lượng nhỏ polyphenylen polymetylen polyisoxyanat (polyme-MDI).

Tổng lượng polyisoxyanat độ chức cao không nên vượt quá 5% trọng lượng của isoxyanat được sử dụng.

Tốt hơn là thành phần polyisoxyanat (a) được sử dụng ở dạng các tiền polyme polyisoxyanat. Các tiền polyme polyisoxyanat này thu được bằng cách cho polyisoxyanat (a-1) đã mô tả ở trên phản ứng với các rượu polyhydric (a-2) để tạo ra tiền polyme, ví dụ ở nhiệt độ từ 30 đến 100°C, tốt hơn là ở khoảng 80°C.

Các rượu polyhydric (a-2) đã được biết đến đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực này và được mô tả, ví dụ trong "Kunststoffhandbuch [Sổ tay hướng dẫn chất dẻo], Quyển 7, Polyuretan [các polyuretan]", Carl Hanser Verlag, Tái bản lần 3, 1993, chương 3,1.

Tốt hơn là, các rượu polyhydric (a-2) được sử dụng ở đây bao gồm các hợp chất có phân tử lượng cao được mô tả trong mục b), chúng có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat.

Thông thường các chất kéo dài mạch hoặc các chất tạo liên kết ngang, nếu phù hợp, được bổ sung vào các rượu polyhydric được đề cập trong quá trình sản xuất các tiền polyme isoxyanat. Các chất này được mô tả trong mục e) dưới đây.

Các chất kéo dài mạch hoặc chất tạo liên kết ngang thông thường, nếu phù hợp, được bổ sung vào các rượu polyhydric được đề cập trong sản xuất các tiền polyme isoxyanat. Các chất này được mô tả trong mục e) dưới đây. Các chất kéo dài mạch hoặc các chất tạo liên kết ngang được sử dụng đặc biệt tốt hơn là bao gồm dipropylen glycol hoặc tripropylen glycol.

Chẳng hạn, các hợp chất có phân tử lượng tương đối cao b) có ít nhất hai nguyên tử H có tính phản ứng với các nhóm isoxyanat có thể là polyeterol hoặc polyesterol.

Polyeterol được điều chế bằng các quy trình đã biết, ví dụ bằng cách trùng hợp anion sử dụng kim loại kiềm hydroxit hoặc alcolat kim loại kiềm làm chất xúc tác, và có bổ sung ít nhất một phân tử khởi đầu bao gồm từ 2 đến 3 nguyên tử hydro hoạt hóa,

hoặc bằng cách trùng hợp cation sử dụng các axit Lewis, như antimon pentaclorea hoặc boron florua eterat, từ một hoặc nhiều alkylen oxit có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong gốc alkylen. Ví dụ về các alkylen oxit phù hợp là tetrahydrofuran, propylen 1,3-oxit, butylen 1,2-oxit, butylen 2,3-oxit, và tốt hơn là etylen oxit và propylen 1,2-oxit. Các chất xúc tác khác có thể được sử dụng là các hợp chất xyanua đa kim loại, đã được biết đến dưới dạng các chất xúc tác DMC. Các alkylen oxit có thể được sử dụng riêng rẽ, theo trật tự thay đổi, hoặc dưới dạng hỗn hợp. Tốt hơn nếu sử dụng các hỗn hợp bao gồm propylen 1,2-oxit và etylen oxit, trong đó lượng etylen oxit được sử dụng là khối đầu etylen oxit (mũ EO) nằm trong khoảng từ 10 đến 50%, để tạo ra các rượu polyhydric thu được với hơn 70% các nhóm đầu OH chính.

Phân tử khởi đầu được sử dụng có thể bao gồm nước hoặc các rượu di- và trihydric, như etylen glycol, 1,2- và 1,3-propandiol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,4-butandiol, glyxerol, hoặc trimetylolpropan.

Độ chức của polyete các rượu polyhydric, tốt hơn là các rượu polyhydric polyoxypropylen polyoxyetylen, là từ 2 đến 3 và phân tử lượng của chúng là từ 1000 đến 8000 g/mol, tốt hơn là từ 2000 đến 6000 g/mol.

Chẳng hạn, các rượu đa chức polyeste có thể được điều chế từ axit dicarboxylic hữu cơ có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ các axit dicarboxylic béo có từ 4 đến 6 nguyên tử cacbon, và từ các rượu đa chức, tốt hơn là các diol, có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Ví dụ về các axit dicarboxylic có thể được sử dụng là: axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit suberic, axit azelaic, axit sebacic, axit decan dicarboxylic, axit maleic, axit fumaric, axit phtalic, axit isophtalic, và axit terephtalic. Các axit dicarboxylic ở đây có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc trong hỗn hợp với nhau. Thay vì các axit dicarboxylic tự do, cũng có thể sử dụng các dẫn xuất axit dicarboxylic tương ứng, như este dicarboxylic của rượu có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc các đicarboxylic anhydrit. Tốt hơn nếu sử dụng các hỗn hợp axit dicarboxylic bao gồm axit succinic, glutaric, và adipic theo các tỷ lệ định lượng, ví dụ, từ 20 đến 35 : từ 35 đến 50 : từ 20 đến 32 phần khối lượng, và đặc biệt là axit adipic. Ví dụ về các rượu hai chức và đa chức, cụ thể là các diol là:

etandiol, dietylen glycol, 1,2- hoặc 1,3-propandiol, dipropylen glycol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, glyxerol, và trimetylolpropan. Tốt hơn nếu sử dụng etandiol, dietylen glycol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, và 1,6-hexandiol. Cũng có thể sử dụng các rượu đã chức polyeste được dẫn xuất từ lacton, như ϵ -caprolacton, hoặc hydroxyaxit carboxylic, như axit ω -hydroxycaproic.

Để điều chế các rượu polyeste polyhydric, chất hữu cơ, như chất thơm, và tốt hơn là chất béo, các axit polycarboxylic và/hoặc dẫn xuất và các rượu đa chức của chúng có thể được đa trùng ngưng mà không có chất xúc tác hoặc tốt hơn là với sự có mặt của các chất xúc tác este hóa, có lợi nếu trong môi trường bao gồm khí trơ, ví dụ nitơ, carbon monoxit, heli, argon, v.v., khi nóng chảy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 250°C, tốt hơn là từ 180 đến 220°C, nếu phù hợp ở áp suất giảm, cho tới khi đạt được số lượng axit mong muốn, tốt hơn là số lượng này nhỏ hơn 10, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 2. Theo một phương án ưu tiên, hỗn hợp este hóa được đa trùng ngưng ở các nhiệt độ nêu trên cho tới khi số lượng axit là từ 80 đến 30, tốt hơn là từ 40 đến 30, ở áp suất khí quyển, và sau đó ở áp suất nhỏ hơn so với 50 KPa (500 mbar), tốt hơn là từ 5 đến 15 KPa (50 đến 150 mbar). Các ví dụ về các chất xúc tác este hóa có thể được sử dụng là các chất xúc tác sắt, các chất xúc tác cadimi, các chất xúc tác coban, các chất xúc tác chì, các chất xúc tác kẽm, các chất xúc tác antimon, các chất xúc tác magie, các chất xúc tác titan, và các chất xúc tác thiếc, dưới dạng các kim loại, oxit kim loại, hoặc các muối kim loại muối. Tuy nhiên, quy trình đa trùng ngưng cũng có thể được tiến hành ở pha lỏng với sự có mặt của các chất pha loãng và/hoặc các chất cuốn theo, như benzen, toluen, xylen, hoặc clobenzen, đối với việc loại bỏ đồng sôi nước ngưng tụ bằng chưng cất. Các rượu polyeste polyhydric có lợi nếu được sản xuất bằng cách đa trùng ngưng các axit polycarboxylic hữu cơ và/hoặc dẫn xuất axit polycarboxylic dẫn xuất và các rượu đa chức theo tỷ lệ mol từ 1 : 1 đến 1,8, tốt hơn là 1 : 1,05 đến 1,2.

Tốt hơn là độ chức của các rượu polyeste polyhydric tạo thành là từ 2 đến 4, đặc biệt là từ 2 đến 3, phân tử lượng của chúng là từ 480 đến 3000 g/mol, tốt hơn là từ 1000 đến 3000 g/mol.

Các rượu polyhydric phù hợp khác là các rượu polyhydric polyme-được cải biến, tốt hơn là các polyesterol polyme-được cải biến hoặc polyeterol, đặc biệt tốt hơn là polyeterol ghép hoặc polyesterol ghép, đặc biệt là polyeterol ghép. Các chất này đã được biết dưới dạng polyme polyol, thường có hàm lượng tốt hơn là các polyme dẻo nhiệt từ 5 đến 60% trọng lượng, tốt hơn là từ 10 đến 55% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là từ 30 đến 55% trọng lượng, và đặc biệt là từ 40 đến 50% trọng lượng. Các polyme polyesterol được mô tả qua ví dụ trong WO 05/098763 và EP-A 250 351, và thường được điều chế bằng cách trùng hợp gốc tự do các monome olefinic phù hợp, như styren, acrylonitril, (met)acrylat, (meth)axit acrylic, và/hoặc acrylamit, trong polyesterol dùng làm bazơ ghép. Các mạch bên nói chung được tạo ra nhờ chuyển các gốc tự do từ các mạch polyme phát triển tới polyesterol hoặc polyeterol. Ngoài copolyme ghép, polyme polyol bao gồm chủ yếu là các homopolyme của olefin, phân tán trong polyesterol hoặc polyeterol chưa thay đổi.

Theo một phương án ưu tiên, các monome được sử dụng bao gồm acrylonitril, styren, hoặc acrylonitril và styren, đặc biệt tốt hơn là loại trừ styren. Các monome, nếu phù hợp, được polyme hóa với sự có mặt của các monome bổ sung, của macrome, và chất làm chậm, và với việc sử dụng chất khơi mào gốc tự do, hầu hết là các hợp chất azo hoặc các hợp chất peroxit, trong polyesterol hoặc polyeterol làm pha liên tục. Quy trình này được mô tả làm ví dụ trong DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536, và DE 1 152 537.

Trong quy trình trùng hợp gốc tự do, các macrome đồng thời được đưa vào mạch copolyme. Điều này tạo cho các copolyme khối có polyeste hoặc, lần lượt khối polyete và khối polyacrylonitril-styren, trong đó các chất này đóng vai trò làm các chất tương hợp hóa ở giao diện của pha liên tục và pha phân tán và ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt polyme polyesterol. Tỷ lệ của các macrome thường từ 1 đến 20% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của các monome được sử dụng để tạo ra polyme polyol.

Nếu hợp chất phân tử lượng tương đối cao b) bao gồm polyme polyol, tốt hơn là bao gồm cùng với các rượu polyhydric thêm, như polyeterol, polyesterol, hoặc hỗn hợp chứa polyeterol và polyesterol. Đặc biệt tốt nếu tỷ lệ của polyme polyol lớn hơn 5%

trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của thành phần (b). Lượng có mặt của các rượu polyhydric polyme qua ví dụ có thể là từ 7 đến 90% trọng lượng, hoặc từ 11 đến 80% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của thành phần (b). Đặc biệt tốt hơn là polyme polyol là polyme polyesterol hoặc polyme polyeterol.

Các ví dụ về các hạt polyuretan dẻo nhiệt giãn nở (c') có thể được sử dụng, bao gồm các chất tạo bọt ở dạng phân tán hoặc hòa tan, là các hạt được tẩm chất thổi của polyuretan dẻo nhiệt. Các hạt thuộc loại này và sản phẩm của chúng được mô tả qua ví dụ trong WO 94/20568, WO 2007/082838, và WO 2008/087078.

Để sản xuất các hạt có thể giãn nở (c'), đặc biệt tốt hơn là sử dụng các polyuretan dẻo nhiệt mà khoảng nóng chảy cho chúng bắt đầu dưới 130°C, đặc biệt tốt hơn là dưới 120°C, khi đo DSC sử dụng tốc độ làm nóng 20 K/phút, và trong đó tốc độ dòng nóng chảy (MFR) của polyuretan dẻo nhiệt (cũng được xác định TPU) ở 190°C và trọng lượng được áp dụng 21,6 kg đến DIN EN ISO 1133 nhiều nhất 250 g/10 phút, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 200 g/10 phút. Tốt hơn là, đường kính trung bình của polyuretan dẻo nhiệt bao gồm chất tạo bọt từ 0,1 đến 10 mm.

Tốt hơn là, loại polyuretan dẻo nhiệt dựa trên rượu đa chức, đặc biệt tốt hơn là dựa trên polyetediol. Polytetrahydrofuran có thể được sử dụng với ưu tiên đặc biệt ở đây. Đặc biệt tốt hơn là TPU dựa trên polytetrahydrofuran với phân tử lượng từ 600 g/mol đến 2500 g/mol. Các rượu đa chức có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc trong hỗn hợp với nhau.

Theo một phương án lựa chọn, các kết quả tốt có thể đạt được với TPU dựa trên polyeste rượu, tốt hơn là polyestediol, tốt hơn là dựa trên axit adipic và 1,4-butandiol, với phân tử lượng từ 500 đến 2500 g/mol, đặc biệt tốt hơn là từ 600 g/mol đến 900 g/mol.

Polyuretan dẻo nhiệt theo sáng chế được sản xuất theo ví dụ nhờ phản ứng của isoxyanat (c1) với các hợp chất có tính phản ứng với isoxyanat với phân tử lượng từ 500 đến 10 000 (c2) và, nếu phù hợp, với các chất kéo dài mạch với phân tử lượng từ

50 đến 499 (c3), nếu phù hợp với sự có mặt của các chất xúc tác (c4) và/hoặc của các chất hỗ trợ và/hoặc các phụ gia thông thường(c5).

Các nguyên liệu ban đầu (c1) đến (c5) và quy trình sản xuất các hạt có thể giãn nở (c') được biết đến và mô tả qua ví dụ trong WO 94/20568, WO 2007/082838, và WO 2008/087078. Tốt hơn nếu các hạt được tạo bọt dựa trên polyuretan dẻo nhiệt được sản xuất nhờ sử dụng polytetrahydrofuran làm thành phần (c2). Tốt hơn là phân tử lượng của polytetrahydrofuran được sử dụng từ 600 đến 2500 g/mol. Theo một phương án ưu tiên khác, rượu polyeste polyhydric với phân tử lượng từ 500 đến 2500 g/mol, tốt hơn là từ 600 đến 900 g/mol, được dùng làm thành phần (c2).

Nếu quy trình theo sáng chế để sản xuất vật liệu lưỡng tính theo sáng chế sử dụng trước đó các hạt giãn nở (c'') bằng polyuretan dẻo nhiệt thay vì các hạt có thể giãn nở (c') bằng polyuretan dẻo nhiệt, tốt hơn là chúng có thể đạt được nhờ giãn nở các hạt có thể giãn nở (c'), ví dụ khi các viên tròn được ngâm tẩm được giảm áp ở nhiệt độ trên điểm làm mềm của polyuretan dẻo nhiệt trong quy trình tạo huyền phù, hoặc khi xả từ máy ép đùn xảy ra ở áp suất khí quyển trong quy trình ép đùn.

Tốt hơn là, các hạt được tạo bọt (c'') bao gồm đường kính từ 0,1 mm đến 10 cm, tốt hơn là từ 0,5 mm đến 5 cm, và với ưu tiên đặc biệt từ 1 mm đến 2 cm, và tốt hơn là chúng là hình cầu hoặc ellipxoit. Trong trường hợp các hạt không có dạng hình cầu, ví dụ các hạt hình elip, đường kính có nghĩa là đường trục dài nhất. Tốt hơn là tỷ trọng của các hạt được tạo bọt của polyuretan dẻo nhiệt ở đây từ 10 đến 300 g/L, đặc biệt tốt hơn là từ 20 đến 200 g/L, và đặc biệt hơn nữa là từ 40 đến 150 g/L.

Tốt hơn nếu các hạt được tạo bọt có vỏ ngoài chặt. Vỏ đặc sít có nghĩa ở đây là các lỗ bọt nhỏ hơn ở vùng bề mặt ngoài của các hạt được tạo bọt so với ở bên trong chúng. Đặc biệt tốt hơn là vùng bề mặt ngoài của các hạt được tạo bọt không có các lỗ rỗng.

Theo sáng chế các hạt có thể giãn nở (c') hoặc các hạt giãn nở (c'') được liên kết với nhau để tạo thành phần khảm. Các hạt có thể giãn nở (c') và, một cách tương ứng, các hạt giãn nở (c'') được cố định với nhau nhờ mối liên kết bám dính. Đối với liên kết

bám dính tất cả các loại chất kết dính có thể được sử dụng. Tốt hơn là các chất kết dính gốc polyuretan như các chất kết dính polyuretan một hoặc hai thành phần đã biết được sử dụng. Các chất kết dính phù hợp và phương pháp liên kết các hạt ví dụ được bộc lộ trong DE 102008054962. Trong quy trình liên kết bám dính nhiệt hoặc quy trình liên kết nóng chảy ở đây, vùng bề mặt ngoài của các hạt được tạo bọt của polyuretan dẻo nhiệt được gia nhiệt đến mức sao cho các hạt được tạo bọt bám dính với nhau sau khi chúng đã được đưa vào tiếp xúc và sau đó được làm nguội lại. Quy trình này có thể xảy ra, ví dụ, trong khuôn đúc, nếu phù hợp trong quá trình tạo các hạt bọt có thể giãn nở (c') để tạo ra các hạt giãn nở (c'').

Trong trường hợp các hạt lớn ở đây, ví dụ chúng có đường kính lớn hơn 3 cm, như từ 4 đến 6 cm, cũng có thể sử dụng chỉ một hạt làm phần khảm. Hình dạng của hạt này có thể, ví dụ, phù hợp với hình dạng của "túi khí" thông thường. Trong các trường hợp này phần khảm gồm các hạt giãn nở kết hợp (c'') cũng bao gồm phần khảm của một hạt đã được giãn nở (c'').

Các phần khảm được sản xuất bằng cách kết hợp các hạt có thể giãn nở (c') hoặc các hạt giãn nở (c'') với lượng và kích cỡ của mong muốn phần khảm, ví dụ bằng cách đặt chúng vào trong khuôn đúc có kích thước mong muốn và kết hợp chúng trong khuôn đúc hoặc bằng cách kết hợp chúng theo lượng lớn hơn để tạo ra các kết tập lớn ví dụ dưới dạng các tấm. Các kết tập lớn này có thể được cắt thành phần khảm có kích thước mong muốn.

Các chất tạo bọt (d) cũng hiện diện làm vật liệu nền trong sản xuất bọt polyuretan. Các chất tạo bọt này bao gồm nước nếu phù hợp. Các chất tạo bọt (d) có thể được sử dụng không những nước mà còn là các hợp chất đã biết có tác động hóa học và/hoặc vật lý. Các chất tạo bọt hóa học là các hợp chất tạo thành các sản phẩm khí qua phản ứng với isoxyanat, ví dụ là axit formic. Các chất tạo bọt vật lý là các hợp chất đã được hòa tan hoặc được nhũ hóa trong các nguyên liệu ban đầu để sản xuất polyuretan và hóa hơi trong điều kiện hình thành polyuretan. Theo ví dụ, các chất này là các hydrocacbon, các hydrocacbon được halogen hóa, và các hợp chất khác, như perfluorinated các alkan, như perflohexan, floclorocarbon, và ete, este, keton, và/hoặc axetal, các

ví dụ các hydrocacbon (xyclo)aliphatic có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon, hoặc flocarbon, như Solkane® 365 mfc. Theo một phương án ưu tiên, chất tạo bọt được sử dụng bao gồm hỗn hợp chứa các chất tạo bọt, bao gồm nước, và đặc biệt là nước làm chất tạo bọt để. Nếu không dùng nước làm chất tạo bọt, tốt hơn nếu sử dụng các chất tạo bọt vật lý đơn nhất.

Hàm lượng của nước theo một phương án ưu tiên là từ 0,1 đến 2% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,2 đến 1,5% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là từ 0,3 đến 1,2% trọng lượng, đặc biệt hơn nữa là từ 0,4 đến 1% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của các thành phần từ (a) đến (g).

Theo một phương án ưu tiên khác, các vi hạt rỗng bao gồm chất tạo bọt vật lý được bổ sung làm chất tạo bọt bổ sung cho phản ứng của các thành phần (a), (b) và, nếu phù hợp, (d). Các vi hạt rỗng cũng có thể được sử dụng trong hỗn hợp với các chất tạo bọt nêu trên.

Các vật liệu lưỡng tính của sáng chế có thể được sản xuất có hoặc không có việc sử dụng chất đi kèm của (e) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang. Tuy nhiên, việc bổ sung các chất kéo dài mạch, các chất tạo liên kết ngang hoặc, nếu phù hợp, ngoài hỗn hợp của nó có thể nâng có ưu điểm đối với việc cải biến các tính chất cơ học, như độ cứng. Tốt hơn là, chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang này là các chất với phân tử lượng nhỏ hơn 400 g/mol, đặc biệt tốt hơn là từ 60 đến 400 g/mol, và các chất kéo dài mạch ở đây có 2 nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat còn các chất tạo liên kết ngang có 3 nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat. Chúng có thể được sử dụng riêng biệt hoặc dưới dạng của hỗn hợp. Tốt hơn nếu sử dụng các diol và/hoặc các triol với phân tử lượng nhỏ hơn 400, đặc biệt tốt hơn là từ 60 đến 300, và đặc biệt hơn nữa là từ 60 đến 150. Các ví dụ về các chất mà có thể được sử dụng là các diol béo, vòng béo, và/hoặc béo thơm có từ 2 đến 14, tốt hơn là từ 2 đến 10, nguyên tử cacbon, như etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,3-butandiol, 1,10-decandiol, o-, m-, hoặc p-đihydroxyxyclohexan, dietylen glycol, dipropylen glycol, và tốt hơn là 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, và bis(2-hydroxyetyl)hydroquinon, triol, như 1,2,4- hoặc 1,3,5-trihydroxyxyclohexan, glyxerol, và trimetylolpropan, và các oxit

polyalkylen phân tử lượng thấp bao gồm các nhóm hydroxy và dựa trên etylen oxit và/hoặc trên propylen 1,2-oxit và các diol và/hoặc triol làm các phân tử khởi đầu nêu trên.

Mức độ mà các chất kéo dài mạch, các chất tạo liên kết ngang, hoặc hỗn hợp chứa chúng được sử dụng, các lượng của chúng có lợi nếu được sử dụng là từ 1 đến 60% trọng lượng, tốt hơn là từ 1,5 đến 50% trọng lượng, và đặc biệt là từ 2 đến 40% trọng lượng, dựa trên trọng lượng của các thành phần (b) và (e).

Nếu các chất xúc tác (f) được sử dụng để tạo ra các vật liệu lưỡng tính của sáng chế, tốt hơn nếu sử dụng các hợp chất làm tăng tốc đáng kể phản ứng của các hợp chất của thành phần (b) và, nếu phù hợp, (d) bao gồm các nhóm hydroxy với hữu cơ, nếu phù hợp được cải biến, polyisoxyanat (a). Các ví dụ có thể được đề cập đến là các amidin, như 2,3-đimetyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, các amin bậc ba, như trietylammin, tributylamin, đimetylbenzylamin, N-metyl-, N-etyl-, hoặc N-xyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-tetrametyletylenđiamin, N,N,N',N'-tetrametylbutanđiamin, N,N,N',N'-tetrametylhexanđiamin, pentametylđietylenetriamin, tetrametylđiaminoetyl ete, bis(đimetylaminopropyl)urea, đimetylpipezazin, 1,2-đimetylimidazol, 1-azabicyclo[3,3,0]octan, và tốt hơn là 1,4-điazabicyclo[2,2,2]octan, và các hợp chất alkanolamin, như trietanolamin, triisopropanolamin, N-metyl- và N-etyldietanolamin, và đimetyletanolamin. Các hợp chất hữu cơ-kim loại cũng có thể được sử dụng, tốt hơn là các hợp chất thiếu hữu cơ, như các muối thiếu axit carboxylic hữu cơ, như thiếu axetat, thiếu octoat, thiếu etylhexoat, và thiếu laurat, và các muối đi-alkyltin(IV) của axit carboxylic hữu cơ, như dibutyltin diaxetat, dibutyltin dilaurat, dibutyltin maleat, và dioctyltin diaxetat, và ngoài ra bismut carboxylat, như bismut(III) neodecanoat, bismut 2-etylhexanoat, và bismut octanoat, hoặc hỗn hợp của nó. Các hợp chất hữu cơ-kim loại có thể được sử dụng một mình hoặc tốt hơn là kết hợp với các amin cơ sở mạnh. Nếu thành phần (b) liên quan tới este, tốt hơn nếu sử dụng các chất xúc tác amin duy nhất.

Tốt hơn nếu sử dụng từ 0,001 đến 5% trọng lượng, đặc biệt là từ 0,05 đến 2% trọng lượng, chất xúc tác hoặc dạng kết hợp chất xúc tác, dựa trên trọng lượng của thành phần (b).

Các chất bổ trợ và/hoặc các phụ gia (g), nếu phù hợp, cũng có thể được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để tạo ra các vật liệu lưỡng tính của sáng chế. Các ví dụ có thể được đề cập đến là các chất hoạt động bề mặt, các chất ổn định bột, các chất điều chỉnh ô, các chất giải phóng, các chất độn, thuốc nhuộm, các chất tạo màu, các chất ổn định thủy phân, các chất hấp thụ mùi, và các chất kháng nấm và kháng vi khuẩn.

Các ví dụ về các chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng là các hợp chất dùng để thúc đẩy đồng nhất hóa các nguyên liệu ban đầu và, nếu phù hợp, còn có khả năng điều chỉnh cấu trúc tổ ong. Các ví dụ có thể được đề cập đến là các chất tạo nhũ tương, như các muối natri của các sulfat dầu thầu dầu hoặc của các axit béo, và cũng là các muối của các axit béo với các amin, như diethylamin oleat, dietanolamin stearat, dietanolamin rixinoleat, các muối của các axit sulfonic, như kim loại kiềm hoặc các muối amoni của dodecylbenzen- hoặc axit dinaphtylmetandisulfonic và axit rixinoleic; các chất ổn định bột, như các copolyme siloxan-oxalkylen và các hợp chất siloxan hữu cơ khác, etoxylat alkylphenol, rượu etoxylat béo, dầu parafin, các este dầu thầu dầu hoặc các este rixinoleic, dầu đỏ Thổ Nhĩ Kỳ và dầu đậu phộng, và các chất điều chỉnh ô, như các parafin, các rượu béo, và dimethylpolysiloxan. Oligomeic acrylat có các gốc polyoxyalkylen và các gốc floalkan làm các nhóm treo là thích hợp hơn để cải thiện tác dụng nhũ tương hóa và cấu trúc tổ ong, và/hoặc cho việc làm ổn định chất tạo bột. Các lượng thông thường được sử dụng của các chất hoạt động bề mặt là từ 0,01 đến 5 phần khối lượng, dựa trên 100 phần khối lượng của thành phần (b).

Các ví dụ có thể được đề cập đến về các chất giải phóng thích hợp là: các sản phẩm phản ứng của các este béo với polyisoxyanat, các muối được dẫn xuất từ các polysiloxan bao gồm các nhóm amin và các axit béo, các muối được dẫn xuất từ các axit carboxylic (xyclo)aliphatic bão hòa hoặc chưa bão hòa có ít nhất 8 nguyên tử cacbon và các amin bậc ba, và cũng đặc biệt là các chất bôi trơn trong, như các este carboxylic và/hoặc carboxamit, được tạo ra qua este hóa hoặc amit hóa hỗn hợp bao gồm axit

montanic và của ít nhất một axit carboxylic béo có ít nhất 10 nguyên tử cacbon với ít nhất các dibasic alkanolamin, các rượu polyhydric, và/hoặc polyamin mà phân tử lượng của chúng nằm trong khoảng từ 60 đến 400 g/mol, như được mô tả làm ví dụ trong EP-A 153 639, hoặc với hỗn hợp bao gồm các amin hữu cơ, các stearat kim loại, và các axit mono- và/hoặc dicarboxylic hữu cơ hoặc các anhydrit của chúng, như được mô tả làm ví dụ trong DE-A 36 07 447, hoặc hỗn hợp bao gồm hợp chất imino, của kim loại carboxylat và, nếu phù hợp, của axit carboxylic, như được mô tả làm ví dụ trong US 4 764 537.

Các chất độn, đặc biệt là các chất độn gia cường, là các chất độn hữu cơ và vô cơ thông thường, các chất gia cường, các chất độn, các chất cải thiện đặc tính ăn mòn trong sơn, các chất phủ, v.v. thực chất đã được biến đến. Các chất độn riêng rẽ có thể được đề cập đến qua ví dụ là: vô cơ các chất độn, như các khoáng chất silicat, như các phyllosilicat, như antigorit, bentonit, serpentin, hornblen, amphibol, chrysotil, và bột talc, các oxit kim loại, như kaolanh, các oxit nhôm, oxit titan, oxit kẽm, và các oxit sắt, các muối kim loại, như đá phấn và baryt, và các chất tạo màu vô cơ, như cadimi sulfua, và kẽm sulfua, và ngoài ra thủy tinh, v.v. Tốt hơn nếu sử dụng cao lanh (đất sét sứ), nhôm silic oxit, và đồng kết tủa được làm từ bari sulfat và nhôm silic oxit, hoặc các vật liệu dạng sợi khoáng tự nhiên hoặc tổng hợp, như volastonit, các sợi kim loại, và đặc biệt là các sợi thủy tinh, có chiều dài khác nhau, nếu phù hợp, có thể được xử lý theo kích thước. Các ví dụ về các chất độn hữu cơ mà có thể được sử dụng là: muội than, melamin, nhựa thông, nhựa xyclopentadienyl, và các polyme ghép, và cũng là các sợi xenluloza, các sợi polyamit, các sợi polyacrylonitril, các sợi polyuretan, và các sợi polyester, nơi chúng được dựa trên các este thơm và/hoặc béo dicarboxylic, và đặc biệt là các sợi carbon.

Các chất độn vô cơ và hữu cơ có thể được sử dụng riêng biệt hoặc dưới dạng của hỗn hợp, và lượng của chúng có lợi nếu được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% trọng lượng, tốt hơn là từ 1 đến 40% trọng lượng, dựa trên trọng lượng của các thành phần từ (a) đến (c), nơi hàm lượng của các chất mờ,

không dệt, và các vải dệt được làm từ các sợi tự nhiên và tổng hợp, tuy nhiên, có thể đạt tới các giá trị lên đến 80% trọng lượng.

Các vật liệu lưỡng tính của sáng chế được sản xuất bởi quy trình. Vì điều này, polyisoxyanat (a) được cho phản ứng với các hợp chất (b) có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và với các chất tạo bọt (d), và với các hạt có thể giãn nở của polyuretan dẻo nhiệt (c') bao gồm các chất tạo bọt ở dạng được phân tán hoặc được hòa tan, hoặc với các hạt giãn nở của polyuretan dẻo nhiệt (c''), chất tạo bọt (d), và ngoài ra, nếu phù hợp, với chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang (e), và với các chất xúc tác (f), và với các phụ gia khác (g), với lượng sao cho tỷ số đương lượng của các nhóm NCO gồm polyisoxyanat (a) với toàn bộ các nguyên tử hydro hoạt hóa của các thành phần (b) và, nếu có, (d) và (f) nằm trong khoảng từ 1 : 0,8 đến 1 : 1,25, tốt hơn là từ 1 : 0,9 đến 1 : 1,15. Ở đây cũng có thể sử dụng các thành phần (c') hoặc, một cách tương ứng, (c'') làm chất nạp ban đầu trong khuôn đúc và để bổ sung hỗn hợp phản ứng bao gồm các thành phần a), b), d) và, nếu phù hợp, (e) đến (g) vào khuôn đúc.

Các hạt bằng polyuretan dẻo nhiệt xốp (c'') được liên kết bám dính với nhau để tạo ra phần khảm, sau đó có thể được lồng, ví dụ, vào trong vùng gót hoặc vùng ngón chân, tốt hơn là vào trong vùng gót của khuôn đúc để sản xuất các đế giày. Các bước để thực hiện điều này là tương tự với quy trình thông thường sử dụng "túi khí" đã biết.

Tốt hơn là các vật liệu lưỡng tính của sáng chế được sản xuất bởi quy trình một bước với sự trợ giúp của công nghệ áp suất thấp hoặc cao, trong các khuôn đúc kín, có lợi nếu được không chế nhiệt độ. Các khuôn đúc thường bao gồm kim loại, như nhôm hoặc thép. Các phương pháp này được mô tả qua ví dụ của Piechota và Rohr trong "Integralschaumstoff" [Bọt nguyên khối], Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1975, hoặc trong "Kunststoffhandbuch", Band 7, Polyurethane [Plastics handbook, volume 7, Polyurethanes], ấn phẩm lần 3, 1993, chương 7.

Đối với điều này, các thành phần ban đầu được trộn ở nhiệt độ từ 15 đến 90°C, tốt hơn là từ 20 đến 35°C, và nếu phù hợp được đưa vào ở áp suất cao vào trong khuôn

đúc kín. Việc trộn có thể được tiến hành cơ học bằng máy khuấy hoặc máy khuấy vít, hoặc ở áp suất cao trong đó đã được biến là quy trình phun dòng ngược. Nhiệt độ của khuôn đúc có lợi nếu từ 20 đến 90°C, tốt hơn là từ 30 đến 60°C.

Lượng hỗn hợp phản ứng được đưa vào trong khuôn đúc được quyết định theo cách sao cho tỷ trọng của các sản phẩm đúc bột liên khối tạo thành là từ 0,08 đến 0,70 g/cm³, đặc biệt là từ 0,12 đến 0,60 g/cm³. Độ nén để sản xuất các sản phẩm đúc với vùng mép lèn chặt và lõi tổ ong nằm trong khoảng từ 1,1 đến 8,5, tốt hơn là từ 2,1 đến 7,0.

Tốt hơn là vật liệu nền được sử dụng bao gồm vật liệu polyuretan thường được sử dụng trong các đế giày. Cụ thể hơn, đây là bột polyuretan liên khối mềm dẻo. Các bột polyuretan liên khối mềm dẻo là các bột polyuretan theo DIN 7726 với lõi tổ ong và mặt đặc, nơi quy trình tạo hình đưa ra vùng mép có mật độ cao hơn vùng lõi. Các hạt được tạo bột của polyuretan dẻo nhiệt ở đây có thể, cụ thể hơn ở mặt trên và mặt dưới của đế giày, kéo dài đến tận bề mặt của bột polyuretan liên khối mềm dẻo. Tốt hơn là độ bền kéo của đế giày polyuretan của sáng chế nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 N/mm², và với ưu tiên đặc biệt từ 1 đến 5 N/mm², được đo theo DIN 53504. Tốt hơn nữa là độ giãn dài của đế giày của sáng chế nằm trong khoảng từ 100 đến 800%, tốt hơn là từ 180 đến 500%, được đo theo DIN 53504. Tốt hơn nữa là khả năng đàn hồi nảy bật của đế giày theo sáng chế theo DIN 53 512 nằm trong khoảng từ 10 đến 60%. Cuối cùng, tốt hơn là độ chống lan truyền xé rách của đế giày theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 N/mm, và tốt hơn là từ 1,0 đến 4 N/mm, được đo theo ASTM D3574. Trong vùng này của các hạt được tạo bột của polyuretan dẻo nhiệt (c"), độ đàn hồi của đế giày theo sáng chế cao hơn, và giá trị bật nảy của nó tốt hơn so với ở phần còn lại của đế.

Tốt hơn là tỷ trọng của vật liệu nền nằm trong khoảng từ 100 đến 800 g/l, đặc biệt tốt hơn là từ 150 đến 600 g/l, và đặc biệt hơn nữa là từ 200 đến 500 g/L, trong đó tỷ trọng của các hạt được tạo bột bằng vật liệu dẻo nhiệt tốt hơn là nhỏ hơn tỷ trọng của vật liệu nền.

Tốt hơn là vùng cầu và vùng ngón của đế giày theo sáng chế hầu như không có các hạt được tạo bọt bằng các phần polyuretan dẻo nhiệt hoặc của các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt. Ở đây đế giày được chia thành hai nửa có chiều dài bằng nhau dọc theo đường giữa đầu sau (gót) và đầu trước (ngón) của đế. Theo mục đích của sáng chế, mọi thứ trong phần sau của đế được xem là vùng gót, và mọi thứ ở phần trước của đế được xem là vùng cầu và vùng ngón. Tốt hơn là vùng gót có nghĩa là một phần ba sau của đế, và tốt hơn là vùng cầu và vùng ngón tốt hơn là bằng một phần ba trước của đế, trong mỗi trường hợp dựa trên chiều dài của đế.

Hơn nữa, tốt hơn là mép ngoài của vùng gót cũng hầu như không có các hạt được tạo bọt bằng các phần polyuretan dẻo nhiệt hoặc các hạt được tạo bọt của polyuretan dẻo nhiệt trong vùng ít nhất là 0,2 cm, tốt hơn là từ ít nhất 0,3 đến tối đa 5,0 cm, đặc biệt tốt hơn là từ ít nhất 0,5 đến tối đa 3,0 cm, dựa vào mỗi trường hợp về khoảng cách từ mép ngoài của đế. "Mép ngoài của đế" ở đây không có nghĩa là mặt trên hoặc mặt dưới của đế.

"Hầu như không có" nghĩa là lượng các hạt được tạo bọt của polyuretan dẻo nhiệt bao gồm trong vùng đế nhỏ hơn 5% trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 2% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 1% trọng lượng, và cụ thể hơn nhỏ hơn 0,5% trọng lượng.

Chiều cao của vùng này của đế trong đó các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt được phát hiện là phụ thuộc vào chiều cao của đế trong vùng này. Tốt hơn nếu vật liệu nền bao quanh hoàn toàn các hạt được tạo bọt bằng TPU, nhưng điều này có thể kéo dài đến tận bề mặt này.

Các hạt được tạo bọt ở đây bao gồm vật liệu polyuretan bọt dẻo nhiệt bọt. Đường kính của các hạt được tạo bọt tốt hơn là từ 0,1 mm đến 10 cm, tốt hơn là từ 0,5 mm đến 5 cm, và với ưu tiên đặc biệt từ 1 mm đến 2 cm, và tốt hơn là chúng là hình cầu hoặc ellipxoit. Trong trường hợp các hạt không có dạng hình cầu, ví dụ các hạt hình elip, đường kính có nghĩa là đường trục dài nhất. Tốt hơn là tỷ trọng của các hạt được tạo bọt của polyuretan dẻo nhiệt ở đây nằm trong khoảng từ 10 đến 300 g/L, đặc biệt tốt hơn là từ 20 đến 200 g/L, và đặc biệt hơn nữa là từ 40 đến 150 g/L. Trong

trường hợp các hạt lớn, ví dụ ở đây có đường kính lớn hơn 3 cm, như từ 4 đến 6 cm, cũng có thể sử dụng chỉ một hạt. Hình dạng của hạt này có thể tương ứng với hình dạng của “túi khí” thông thường.

Tốt hơn nếu các hạt được tạo bọt có vỏ ngoài chặt. Vỏ đặc sít ở đây có nghĩa là các lỗ bọt nhỏ hơn ở vùng bề mặt ngoài của các hạt được tạo bọt so với ở phần trong của chúng. Đặc biệt tốt hơn là vùng bề mặt ngoài của các hạt được tạo bọt bao gồm không có lỗ rỗng.

Tốt hơn nếu các hạt được tạo bọt dựa trên polyuretan dẻo nhiệt được sản xuất nhờ sử dụng polytetrahydrofuran. Tốt hơn là phân tử lượng của polytetrahydrofuran được sử dụng từ 600 đến 2500 g/mol. Theo một phương án ưu tiên khác, rượu polyeste polyhydric với phân tử lượng từ 500 đến 2500 g/mol, tốt hơn là từ 600 đến 900 g/mol, được sử dụng để tạo ra các hạt được tạo bọt.

Vật liệu lưỡng tính bao gồm nền polyuretan và các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt bao gồm ở đây, và việc tạo ra nó, được mô tả qua ví dụ trong WO 2008087078. vật liệu này có thể đạt được, ví dụ, bằng cách trộn (a) polyisoxyanat với (b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và với (c') các hạt có thể giãn nở bằng polyuretan dẻo nhiệt bao gồm các chất tạo bọt ở dạng được phân tán hoặc được hòa tan, và với (d) các chất tạo bọt, và ngoài ra, nếu phù hợp, với (e) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, và với (f) các chất xúc tác, và với (g) các phụ gia khác, để đưa ra hỗn hợp phản ứng, và phản ứng để tạo ra vật liệu lưỡng tính, trong đó phản ứng xảy ra dưới các điều kiện dẫn đến sự giãn nở của các hạt có thể giãn nở (c').

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, vật liệu lưỡng tính của sáng chế được tạo ra bằng cách trộn (a) polyisoxyanat với (b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và với (c') các hạt có thể giãn nở bằng polyuretan dẻo nhiệt bao gồm các chất tạo bọt ở dạng được phân tán hoặc được hòa tan, và với (d) các chất tạo bọt, và ngoài ra, nếu phù hợp, với (e) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, (f) các chất xúc tác, và (g) các phụ gia khác, để tạo ra hỗn hợp phản

ứng, và phản ứng để tạo ra vật liệu lưỡng tính, trong đó phản ứng xảy ra theo các điều kiện dẫn đến sự giãn nở của các hạt có thể giãn nở (c').

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, vật liệu lưỡng tính của sáng chế được tạo ra bằng cách trộn (a) polyisoxyanat với (b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và với (c'') các hạt giãn nở bằng polyuretan dẻo nhiệt, và với (d) các chất tạo bọt, và ngoài ra, nếu phù hợp, với (e) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, và với (f) các chất xúc tác, và với (g) các phụ gia khác, để tạo ra hỗn hợp phản ứng, và phản ứng để tạo ra vật liệu lưỡng tính.

Các vật liệu lưỡng tính của sáng chế có đặc tính độ bám dính rất tốt của vật liệu nền đối với các hạt giãn nở bằng polyuretan dẻo nhiệt. Vật liệu lưỡng tính của sáng chế không rách ở giao diện của vật liệu nền với các hạt giãn nở bằng polyuretan dẻo nhiệt.

Tốt hơn nữa là các đế giày của sáng chế có các tính chất nâng cao so với các đế giày bao gồm các túi khí thông thường thay vì các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt. Qua ví dụ, đối với thể tích của túi khí giống nhau và các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt, các tính chất giảm chấn có thể so sánh được trong đó sự bám dính của phần lồng vào vật liệu nền đã được cải thiện một cách đáng kể trong trường hợp của các hạt được tạo bọt. Lực trộn cho ISO 178 cũng nhỏ đáng kể đối với đế giày của sáng chế so với đối với môden thông thường với túi khí, và điều này có lợi đối với động tác cuộn tự nhiên của bàn chân.

Lực cản đột của các hạt được tạo bọt có một ưu điểm đáng kể khác so với túi khí thông thường được làm bằng lá TPU hàn. Nếu một vật nhọn, như gai hoặc đinh, xuyên vào trong túi khí của giày thông thường với túi khí hàn, túi khí thông thường mất lượng khí nạp và trở nên không sử dụng được do các tính chất giảm chấn đạt được qua nén khí trong đó bị mất. Đế giày theo sáng chế với các hạt được tạo bọt bằng polyuretan dẻo nhiệt có bọt xốp mịn, lỗ kín thay vì túi khí thông thường, và bọt không làm mất đặc tính giảm chấn và chịu tải của nó cho dù sau khi hư hỏng hoặc đâm thủng.

Một ưu điểm khác là không cần thay đổi đáng kể về quy trình sản xuất khi so sánh với quy trình sản xuất các đế giày với “túi khí” thông thường.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa qua các ví dụ dưới đây:

Sản xuất các hạt có thể giãn nở

Bắt đầu từ một mol của polyeste polyol với phân tử lượng số trung bình của 800 g/mol, dựa trên axit adipic và 1,4-butandiol, các hạt polyuretan dẻo nhiệt (TPU A) với trọng lượng hạt trung bình khoảng 30 mg được tạo ra qua phản ứng với 0,44 mol 1,4-butandiol và 1,44 mol 4,4'-MDI. Bắt đầu từ một mol polytetrahydrofuran với phân tử lượng số trung bình bằng 1333 g/mol, các hạt bằng polyuretan dẻo nhiệt (TPU B) với trọng lượng hạt trung bình có thể bằng khoảng 30 mg được tạo ra tương tự qua phản ứng với 0,97 mol 1,4-butandiol và 1,97 mol 4,4'-MDI.

Phần dưới đây được trộn lẫn lượt một cách tương ứng, với việc khuấy trộn, trong nồi hấp: 100 phần khối lượng polyuretan dẻo nhiệt A (TPU A) và B (TPU B) với 250 phần nước ương ứng, 6,7 phần tricanxi phosphat, và còn 20 phần n-butan, và được làm nóng đến nhiệt độ được nêu trong bảng 1. Tốt hơn nữa là các chất trong thùng chịu áp sau đó được xả qua van chính và được khử áp, nơi áp suất trong bình được giữ không đổi qua đưa vào dưới áp suất của nitơ hoặc, một cách tương ứng, chất tạo bọt được sử dụng. Các hạt bọt được làm mất phần cặn bám dính của các chất hỗ trợ nhờ rửa bằng nitric axit và nước, và được làm khô bằng không khí ở 50°C.

Bảng 1 đưa ra các điều kiện thẩm và các tỷ trọng khối tổng hợp của các hạt giãn nở.

Bảng 1

TPU	n-Butan [phần khối lượng]	Nhiệt độ [°C]	Tỷ trọng khối [g/L]
TPU A	20	112	300
TPU A	20	114	170
TPU B	20	119	240
TPU B	20	120	190
TPU B	20	122	140
TPU B	20	125	120

Tạo ra vật liệu lưỡng tính dưới dạng bột nguyên khối (ví dụ 1)

Các hạt được tạo bột được tạo ra từ polyuretan dẻo nhiệt với tỷ trọng khối bằng 120 g/L được liên kết bám dính bằng cách sử dụng hai chất kết dính polyuretan thành phần để tạo ra phần lồng kích thước 8 cm x 5 cm x 1 cm với tỷ trọng 175 g/L. Đối với điều này các hạt được tạo bột được tạo ra được đặt trong khuôn đúc và được liên kết bám dính với 15 phần khối lượng của hệ polyuretan 2 thành phần làm chất kết dính. Các hạt được liên kết bám dính được đặt vào trong vùng gót của khuôn đúc nhôm được không chế nhiệt độ đến 50°C, để sản xuất các đế giày có chiều dài 29 cm. Sau đó, 80 g hỗn hợp phản ứng chứa bảng 2 được nạp vào khuôn đúc. Chế phẩm nền này là hỗn hợp polyuretan thông thường để sản xuất các bột nguyên khối có tỷ trọng trung bình. Khuôn đúc được bịt kín, và khuôn đúc được dỡ khuôn sau 5 phút. Trong ví dụ so sánh này, các bước tương tự, nhưng túi khí đang có trên thị trường được làm bằng lá TPU dày được sản xuất bởi Nike có kích thước 8 cm x 5 cm x 1 cm được lồng vào trong khuôn đúc thay vì phần lồng được làm bằng các hạt được liên kết bám dính tạo bột.

Bảng 2 So sánh cấu tạo của các bột và cả các tính chất cơ học của chúng:

Bảng 2: Cấu tạo và các tính chất cơ học của các bột lưỡng tính (1) và các bột thông thường tỷ trọng thấp (ví dụ so sánh 1)

	Ví dụ 1	Ví dụ so sánh 1
Polyol 1	75,65	75,65
Polyol 2	10,0	10,0
Chất kéo dài mạch	10,5	10,5
Nước	0,85	0,85
Chất xúc tác amin	1,0	1,0
Chất điều chỉnh ô	2,0	2,0
ExTPU	có	không
B: So sánh chuẩn		
Chuẩn 1	119,7	119,7
Chỉ số	96	96
Các tính chất cơ học		

Tỷ trọng của nền [g/L]	360	360
Độ cứng [Yêu cầu C]	59-61	59-61
Lực xé rách [N/mm]	3,2	3,2
Khả năng đàn hồi bật nảy (không có/có phần lỏng) [%]	28/59	28/40
Lực trộn cho (phần gót, phần lỏng + đế giày) [N]	94,45	142,55

Các thành phần isoxyanat được sử dụng bao gồm các tiền polyurethane isoxyanat dựa trên MDI và các hỗn hợp polyeterol với hàm lượng NCO bằng 19,0% (chuẩn 1).

Polyol 1 là polyesterol dựa trên axit adipic, monetylen glycol và dietylen glycol với số OH bằng 56 mg KOH/g. Polyol 2 là polymepolyesterol với hàm lượng chất rắn bằng 30 % trọng lượng. Chất kéo dài mạch bao gồm hỗn hợp chứa 1,4-butandiol và etylen glycol. Chất xúc tác amin được sử dụng bao gồm hỗn hợp chứa các amin bậc ba trong các glycol. Chất điều chỉnh lỗ là chất hoạt động bề mặt silicon polyurethane có bán với tên thương mại Elastopan® CS7359/100.

Độ chống lan truyền rách (lực xé rách) được xác định theo ASTM D3574F.

Khả năng đàn hồi bật nảy được xác định theo DIN 53512.

Như có thể thấy từ các ví dụ, việc sử dụng phần lỏng TPU được so sánh với túi không khí truyền thống tạo ra lực trộn nhỏ và khả năng đàn hồi bật nảy cao hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất đế giày bao gồm vật liệu lưỡng tính được làm bằng bột polyuretan làm vật liệu nền và các hạt được tạo bột bằng polyuretan dẻo nhiệt bằng cách chuẩn bị phần khảm gồm các hạt giãn nở kết hợp (c'') bằng polyuretan dẻo nhiệt và đưa các hạt giãn nở kết hợp bằng polyuretan dẻo nhiệt vào khuôn đúc và gắn phần khảm với hỗn hợp phản ứng thu được bằng cách trộn
 - a) polyisoxyanat với
 - b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và nếu phù hợp, với
 - d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, và với
 - e) các chất xúc tác, và với
 - f) các chất tạo bột, và với
 - g) các phụ gia khác

và cho hỗn hợp này phản ứng để tạo ra đế giày,

trong đó các hạt giãn nở kết hợp (c'') được liên kết với nhau bằng liên kết bám dính bằng cách sử dụng các chất kết dính hoặc liên kết bám dính nhiệt.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó các hạt giãn nở (c'') được liên kết bằng liên kết bám dính, liên kết nóng chảy bằng cách sử dụng túi.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó đế giày là bột polyuretan nguyên khối.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó các hạt được tạo bột bằng polyuretan dẻo nhiệt có vỏ bề mặt đặc.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó tỷ trọng của các hạt được tạo bột bằng polyuretan dẻo nhiệt nằm trong khoảng từ 10 đến 300 g/L.

6. Quy trình sản xuất đế giày bao gồm vật liệu lưỡng tính được làm bằng bột polyuretan làm vật liệu nền và các hạt được tạo bột bằng polyuretan dẻo nhiệt bằng cách chuẩn bị phần khảm gồm các hạt kết hợp (c') bằng polyuretan dẻo nhiệt bao gồm chất tạo bột và đưa các hạt giãn nở kết hợp bằng polyuretan dẻo nhiệt vào khuôn đúc và gắn phần khảm với hỗn hợp phản ứng thu được bằng cách trộn

- a) polyisoxyanat với
- b) các hợp chất có các nguyên tử hydro có tính phản ứng với isoxyanat, và với
- c) các hạt giãn nở (c'') bằng polyuretan dẻo nhiệt, và nếu phù hợp, cả với
- d) chất kéo dài mạch và/hoặc chất tạo liên kết ngang, và với
- e) các chất xúc tác, và với
- f) các chất tạo bột, và với
- g) các phụ gia khác

và cho hỗn hợp này phản ứng để tạo ra đế giày, trong đó các hạt có thể giãn nở được tạo bột đồng thời đến khi hoàn tất nhờ nhiệt của phản ứng được tạo ra bởi hỗn hợp phản ứng, trong đó các hạt giãn nở kết hợp (c') được liên kết với nhau bằng liên kết bám dính.

7. Đế giày có thể thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6.
8. Đế giày theo điểm 7, trong đó tỷ trọng của vật liệu nền nằm trong khoảng từ 100 đến 800 g/L.
9. Đế giày theo điểm 7 hoặc 8, trong đó phần khảm polyuretan dẻo nhiệt giãn nở kết hợp được bố trí ở vùng gót của đế giày, và vùng chỏm cầu và vùng ngón chân của đế giày hầu như không có các hạt được tạo bột bằng polyuretan dẻo nhiệt.

10. Đế giày theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó đế giày này hầu như không có các hạt được tạo bột bằng polyuretan dẻo nhiệt trong khoảng cách lớn hơn 0,2 cm từ mép ngoài.
11. Đế giày theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 10, trong đó ở vùng gót của đế này có các hạt được tạo bột bằng polyuretan dẻo nhiệt với chiều dày ít nhất là 0,2 cm.