

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29D 9/00

B32B 27/08 A43B 5/00

//B29K29: 00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00126084.7

[43] 公开日 2001 年 2 月 28 日

[11] 公开号 CN 1285267A

[22] 申请日 1996.5.29 [21] 申请号 00126084.7

分案原申请号 96111033.3

[30] 优先权

[32]1995.6.7 [33]US [31]475,275

[71] 申请人 耐克国际有限公司

地址 美国俄勒冈州

共同申请人 四元塑料有限公司

[72] 发明人 H·W·邦科

D·戈德瓦泽

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图页数 7 页

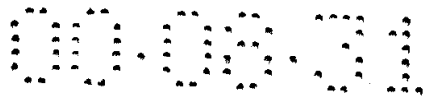
[54] 发明名称 包括一层使用了聚酯多元醇的阻挡层的
阻挡隔膜

[57] 摘要

本发明涉及一种包括一阻挡层的阻挡隔膜,该阻挡层包括由聚酯多元醇形成的一种或多种热塑氨酯。特别是,隔膜包括一个含有由一种或多种聚酯多元醇型热塑氨酯和一种或多种乙烯与乙烯醇的共聚物组成的掺合物的阻挡层。该阻挡隔膜有广泛应用且既可用作单层也可用作多层层压制品。

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

知识产权出版社出版



权利要求书

1. 一种鞋，包括进行了密封并用气体充气的至少一层隔膜，其中隔膜对充入的气体具有为 10 或低于 10 的气体传递率，并且其中所述隔膜包括第一层，该层包含由乙烯与乙烯醇的至少一种共聚物和由聚酯多元醇形成的至少一种热塑聚氨酯组成的掺合物。

2. 如权利要求 1 的鞋，其中聚酯多元醇由具有不超过六个碳原子的线性二羧酸与具有不超过六个碳原子的二元醇反应形成，其中所得的聚酯单元具有不超过八个的碳原子。

3. 如权利要求 2 的鞋，其中二羧酸为己二酸、戊二酸、丁二酸、丙二酸、草酸或其两种或多种酸的组合。

4. 如权利要求 2 的鞋，其中二元醇为乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇或其两种或多种的组合。

5. 如权利要求 1 的鞋，其中聚氨酯由己二酸乙二醇酯形成。

6. 如权利要求 1 的鞋，其中聚酯多元醇的分子量为 300 至 4000。

7. 如权利要求 1 的鞋，其中第一层包含不超过 50% 重量的热塑聚氨酯。

8. 如权利要求 1 的鞋，其中第一层包含 1% 至 30% 重量的热塑聚氨酯。

9. 如权利要求 1 的鞋，其中第一层包含 5% 至 25% 重量的热塑聚氨酯。

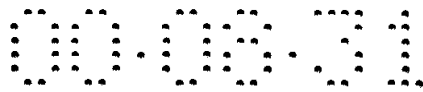
10. 如权利要求 1 的鞋，其中第一层包含不超过 3% 重量的芳族热塑聚氨酯。

11. 如权利要求 1 的鞋，其中乙烯与乙烯醇的共聚物的平均乙烯含量为 25mol% 至 48mol%。

12. 如权利要求 1 的鞋，其中第一层包含：

(a) 50% 至 97% 重量的乙烯与乙烯醇的至少一种共聚物；

(b) 3% 至 50% 重量的由聚酯多元醇形成的至少一种脂族热塑聚氨酯；和



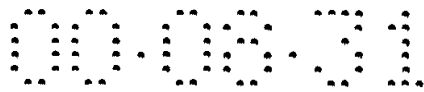
说 明 书

包括一层使用了聚酯多元醇 的阻挡层的阻挡隔膜

本发明涉及一种阻挡隔膜，尤其涉及在某些实施中用来有选择地控制气体通过该隔膜扩散的阻挡隔膜。另外，在某些实施中，该隔膜不仅有选择地控制气体通过隔膜的扩散，而且还可以用来使正常容纳于大气中的气体有控制地扩散。

为了更进一步理解本发明的范围，可参见美国专利申请流水号 No.08/299,287，1994年8月31日申请的名称为“带有改进的弹性阻挡隔膜的缓冲装置”美国专利申请流水号 No 08/299,286，1994年8月31日申请的名称为“层压弹性可挠阻挡隔膜”；和美国专利申请流水号 No 08/475276，与本申请同时申请共同所有并转让的名称为“具有一层使用了脂族热塑聚氨酯的阻挡层的阻挡隔膜”。上述每一项专利申请都清楚地结合在此作为参考。

以受控的方式用于保存流体，包括液体和/或气体的十分有用的阻挡隔膜已经在广泛的不同制品中使用了许多年，其使用范围从对可充气物体，例如包括车辆轮胎和体育产品，十分有用的软外壳，直到用于重型机械的蓄压器以及在鞋袜制品中十分有用的缓冲装置。不考虑预期的用途，所需的阻挡隔膜通常必须具有弹性，抗环境引起的老化并能极佳控制对气体的传递。然而，经常地，表现出合格弹性的材料往往会具有不合格的低级的抗气体渗透性。相



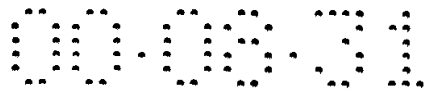
反，表现出合格的抗气体渗透性的材料往往会具有不合格的较差的弹性。

为了能同时考虑到弹性和抗气体渗透性，1991年6月30日授权的 Moreaux 的美国专利 No 5036110 中描述了适用于气水蓄压器的弹性隔膜。根据 Moreaux'110，公开的隔膜包括由接枝聚合物形成的一层膜，该接枝聚合物是芳族热塑聚氨基甲酸乙酯和乙烯与乙烯醇的共聚物的反应产物，该膜位于两层热塑聚氨基甲酸乙酯之间以形成层压制品。当 Moreaux'110 试图产生对涉及弹性和抗气体渗透性的领域的关注时，Moreaux 的一个明显缺点是所述的膜不能利用普通片材挤塑技术加工处理。这样，本发明目的在于具有弹性，良好的抗气体传递性，以及在某些实施 中可以利用具有很高的抗脱层性的普通片挤压技术加工成层压制品的阻挡隔膜。

可是在考虑下列说明书和权利要求书后对本领域普通技术人员来说应该理解本发明的阻挡薄膜具有广泛的应用范围，包括但不限于用于可充气物体如足球，篮球，英式足球和内胎的软外壳；用于食品包裹的膜；以及燃料管线和燃料储存箱的生产，还可以列举出其它一些应用。例如，本发明的阻挡隔膜的一非常理想的应用包括用于形成工作在高压环境下的蓄压器，例如下面详细讨论的液力蓄压器。

为了方便，但并不限制，本发明的阻挡隔膜下面主要根据或者蓄压器或者另一理想应用即用于鞋袜制品的缓冲装置来加以描述。为了充分讨论关于鞋袜制品的缓冲装置的阻挡隔膜的实用性，相信很有必要总体上对鞋袜制品加以说明。

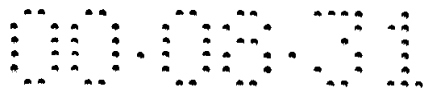
鞋袜制品，或者更精确地说，鞋一般包括两个主要部分即，鞋



面和鞋底。鞋面主要作用是温暖舒适地包裹住脚。理想地，鞋面应由有吸引力地，高耐久性但舒适的材料或复合材料制成。也可由一种或多种耐久材料制成的鞋底主要设计用来在使用时拖拉与地摩擦，保护使用者的脚和身体，并与鞋的设计协调一致。在体育运动时产生的很大的力，要求运动鞋的鞋底对穿用者的脚、踝和腿，提供更强的保护与冲撞的吸收。例如，跑步时产生的冲击可产生多达人体重量的 2-3 倍的力。而其它一些运动例如打篮球已经知道可以产生多达人体重量的约 6-10 倍的力。因此，许多鞋尤其是许多运动鞋现在采用了一些型式的弹性，冲撞吸收材料或者冲撞吸收组件在使用者进行紧张的体育运动时起缓冲作用。这种弹性，冲撞吸收材料或组件现在在制鞋行业中开始用作鞋底中层。

因此力图设计鞋底中层成为制鞋行业的焦点，这种鞋底中层设计可以获得包括恰当地考虑了充分的冲撞吸收和弹性的有效冲击反应。这种弹性，冲撞吸引材料或组件还可用在鞋垫部，该鞋垫部一般定义为直接在脚底面下的鞋上表面部分。

制鞋工业的特别焦点在于力图设计出适合容纳流体，或者呈液体状态或者呈气体状态或两种状态都有的鞋底中层或夹层结构来。在鞋底内使用的充气结构的实施例表示在 1908 年 10 月 13 日授权的 Miller 的美国专利 No 900867，名称为“鞋袜制品缓冲器”；1913 年 7 月 29 日授权的 Guy 的 No 1069001，名称为“鞋的缓冲鞋底和鞋跟”；1919 年 5 月 27 日授权的 Spinney 的 No 1304915，名称为“充气鞋垫”；1924 年 11 月 4 日授权的 Schopf 的 No 1514468 名称为“拱形缓冲器”；1937 年 5 月 18 日授权的 Gilbert 的 No 2080469 名称为“充气脚撑”；1953 年 7 月 21 日授权的 Towne 的



增加至最初注入软外壳内的保留气体的分压中，这使软外壳内的总压力提高。这种单向增加气体以扩大软外壳的总压力现在称为“扩散泵送”。

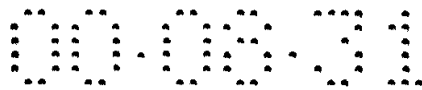
在扩散泵送系统中，在达到内部压力的稳定状态之前存在着一段时间，它由使用的软外壳材料和选择的容纳气体决定。例如，氧往往很快地扩散进入软外壳，效果是内部气压增加约 2.5 磅/平方英寸。相反，在许多周的期间内，氮气逐渐地扩散至软外壳内结果使压力增至约 12 磅/平方英寸。软外壳压力逐渐增加通常引起软外壳壳壁的张力增加，由于拉伸导致体积增加。这种效果行业内一般称为“拉伸松弛”或“蠕变”。这样，选择用于软外壳的材料和选择用来首先充入软外壳内的封存空气混合物，以便得到在所需内部气压下基本上永久充气的和在期望的一段时间内保持所需的内部气压的软外层，是极其重要的。

就在推广 Airsole™ 运动鞋之前和之后不久，在制鞋工业内部对于使用的这套系统，许多鞋底中层软外壳只包括单层气体阻挡型膜，所述膜由聚偏二氯乙烯为基础的材料例如 Saran® (Dow 化学有限公司的注册商标)制成，就其本质而言是硬塑料，具有较差的挠曲疲劳，热封性和弹性。而且，通过例如层压和涂覆技术制成的包括一层或多层阻挡材料与弹性软外壳材料(例如不同的热塑塑料)结合的软外壳膜潜在存在着许多待解决的问题。复合结构的这些困难包括分层，剥离，在熔接界面气体扩散或毛细管作用，导致充气制品起皱的低度伸长，终饰软外壳显得模糊，较低的抗刺穿性和抗撕裂强度，抵抗通过吹塑法和/或热封和 R-F 熔接的成形，高生产成本，和具有泡沫包封和粘接困难等。

而前面公知的软外壳存在的另一问题是在准备层压制品时使用了粘接层或粘接剂。这些粘接层或粘接剂的应用通常可在制品回收成形为有用制品过程中，阻止任何废料重碎和回收，因此这样还带来制造成本提高和相对浪费。已有技术的这些和其它缺点在美国专利 NOS 4340626; 4936029 和 5042176 中作了详细的描述。所有这些都清楚地也包括在这里作为参考。

随着一些制品例如 Air Sole™ 鞋的广泛商业成功，消费者已经可以喜欢具有较长使用寿命，较强冲撞吸收性和弹性，合理的花费，和充气稳定性，无需借助泵和阀的制品。这样，通过使用可长期使用的充气软外壳而取得显著的市场认可和成功，非常希望在涉及这些制品领域取得进步和发展。所以目标就是提供弹性的，“永久”充气的，充有气体的鞋缓冲组件，该缓冲组件可达到，且希望能超过由耐克公司提供的例如 Air Sole™ 运动鞋的制品所具有特性。

潜在进步的一个关键方面来自于认识到并非是在'156, '945 和 '738 专利中所用的大分子，低溶解系数“超级空气”的封存空气可由低花费的和可能更有利于环境的气体所代替。例如，美国专利 NOS 4936029 和 5,042,176 特别提出一种生产弹性软外壳膜的方法，该弹性软外壳通过使用氮气作为封存空气基本上保持了永久充气。在美国专利 NO. 4906502 中作了进一步的描述，也在这里提出以作参考。许多在'029 和'176 专利中提出的明显问题通过将具有机械阻挡层结晶材料加到弹性材料例如织物，丝，麻布和网中加以解决。使用了'502 专利中所述的技术由耐克公司以商标 Tensile Air™ 销售的鞋袜制品也已取得巨大的商业成功。其中使用的软



外壳一般包括热塑氨酯，该热塑氨酯层压在芯织物为三维双杆 Raschel 编接尼龙织物上，SF₆ 作为封存空气纳入软外壳内。

通过实施例，按 ASTM D-1434-82 规定的程序提出一种测量不同膜材料的相关的渗透，渗透率和扩散的可接受的方法。根据 ASTM D-1434-82，渗透，渗透率和扩散按下述公式测算：

渗透

$$\frac{\text{(气体数量)}}{\text{(面积)} \times \text{(时间)} \times \text{(压差)}} = \frac{\text{渗透}}{\text{(GTR)} / \text{(压差)}} = \frac{\text{CC.}}{\text{(平方米)} \times \text{(24 小时)} \times \text{(帕)}}$$

渗透率

$$\frac{\text{(气体数量)} \times \text{(膜厚)}}{\text{(面积)} \times \text{(时间)} \times \text{(压差)}} = \frac{\text{渗透率}}{\text{(GTR)} \times \text{(膜厚)} / \text{(压差)}} = \frac{\text{(CC)(密耳)}}{\text{(平方米)} \times \text{(24 小时)} \times \text{(帕)}}$$

扩散

$$\frac{\text{(气体数量)}}{\text{(面积)} \times \text{(时间)}} = \frac{\text{气体传递率}}{\text{(GTR)}} = \frac{\text{CC}}{\text{(平方米)} \times \text{(24 小时)}}$$

通过利用上面列出的公式，气体传递率与压力差和膜厚结合可利用来定义气体在特殊条件下的运动。在这方面，在力图满足由

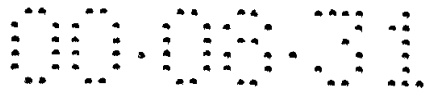


于剧烈和反复的冲击而提出的抗疲劳性的严格要求的运动鞋构件中，软外壳的优选气体传递率(GTR)的值约为 10.0 或低于 10，最好 GTR 值为 2.0 或更小，该软内壳的平均厚度约为 20 密耳。

除上述之外，'029 和'176 专利还讨论一个前述企图使用用作氧阻挡层的塑料材料的，共层压混合物而遇到的问题。在这方面，主要关注的是阻挡层缺乏抗疲劳性。如'176 专利所述，聚偏二氯乙烯(例如 Saran[®])和聚氨酯高弹体的良好的共层压制品需要一中间粘合剂。在这种构造下，就需要相对复杂且昂贵的工艺控制例如严格的时间-温度关系和使用热压板和压力，并与在压力下冷压将材料凝结在一起相结合。另外，使用粘结剂粘接各层或以足够高的含量将晶体成分加入弹性膜中，以便气体传递率达到或小于 10，并减少膜的弹性。

已经知道专门取消了粘接层的缓冲装置特别易于沿接缝和边分开或脱层。这样，发展不使用粘接层从而理想地减少或消除了脱层的发生的缓冲装置成为本行业的最新焦点。在这方面，在共同待审的美国专利申请 NOs 08/299286 和 08/299287 中公开的缓冲装置通过提供一种隔膜取消了粘接层，该隔膜包括热塑聚氨酯第一层和包括乙烯和乙烯醇的共聚物的第二层，这里氢键键接发生在隔膜的第一层和第二层之间的一节段。尽管美国专利申请 NO. 08 / 299287 中公开的缓冲装置和美国专利申请 No 08/299286 中公开的层压弹性阻挡隔膜相信在本技术领域取得了显著的进展，根据本发明的教导又取得更进一步的进展。

因此，本发明的首要目的是提供具有提高了的弹性，耐久性和抗流体通过隔膜的不良传递的阻挡隔膜。



本发明的又一目的是提供阻挡隔膜，它基本上永久地充有氮气或其它环境适合的气体或混合气体，这里阻挡隔膜在平均厚度为20密耳时的气体传递率为10或小于10。

本发明的再一目的是提供阻挡隔膜且特别是用作具有改进的渗透度和密度的缓冲装置的阻挡隔膜。

本发明的另一目的是提供能形成层压制品例如缓冲装置或蓄压器并且该层压制品能抗剥离，在阻挡层和弹性层之间不需粘接层的阻挡隔膜。

本发明的又一目的是提供可再加工的阻挡层。

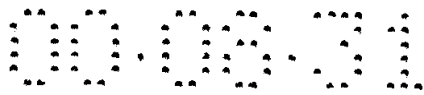
本发明的另一目的是提供利用不同的技术包括但不限于如吹塑法，管塑法，片材挤塑法，真空成形法，热封法和RF熔接法来成形的阻挡隔膜。

本发明的再一目的是提供阻止气体沿层压实施例的各层界面逸出特别是沿接缝通过毛细管作用逸出的阻挡隔膜。

本发明的又一目的是提供便于实施普通鞋袜生产工艺例如在可成形材料内包胶的阻挡隔膜。

前述目的为本发明的阻挡隔膜的可能应用提供了指导，本领域的普通技术人员应认识到列举的目的并没有举尽或起限定作用。

为了达到上述目的，本发明提供阻挡隔膜，它具有(1)适合程度的弹性(或刚性)；(2)适合程度的抗潮湿引起的老化和(3)合格的抗液体渗透性，该液体主要依赖制品的设计用途确定呈气体，液体或二者兼有的形式；和(4)用在多层结构时高度抗剥离性。不考虑阻挡隔膜实施方案，根据本发明的教导的每个阻挡隔膜包括一阻挡层，该



阻挡层至少部分包括由至少一由聚酯多元醇形成的氯酯和至少-乙烯与乙烯醇的共聚物组成的掺合物，所述聚酯多元醇由线性二羧酸和二醇的化合制成，这里二羧酸和二醇的化合物的碳原子总数为8或小于8。

使用的聚酯多元醇型氯酯，如果市场上见不到，一般可由下列的反应产物形成(a)一种或多种线性二羧酸与一种或多种二醇；(b)至少一种双官能增量剂(c)至少一种异氰酸酯和/或二异氰酸酯；和(d)可任选一种或多种加工助剂。

这里使用的名称“线性二羧酸”优选指与二醇反应时碳原子不超过6个的羧酸，这里二羧酸与二醇的反应产物的原子总数不超过8个。

这里使用的名称“二醇”希望优先指与线性二羧酸反应时具有不超过6个碳原子的聚酯二醇。这里二羧酸和二醇的反应产物具有不超过8个碳原子。

这里使用的名称“聚酯二醇”试图优先指具有分子量在约300至约4000的范围内，较好在从约400到约2000，而最好在约500至约1500之间的聚酯二醇。

这里使用的名称“热塑”最好指在特性温度范围内能受热变软受冷变硬，且在软化状态时利用多种技术可形成多种制品的材料。

名称“双官能增量剂”对本领域的普通技术人员仅指普通常识上的意义，它包括二元醇，二胺，氨基醇等，它们的分子量一般在从约60至约300范围内。

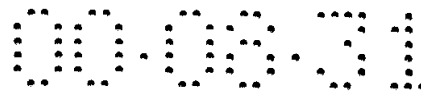
理想地，根据本发明的教导使用的弹性阻挡材料应能在较长

一段时间保留封存空气。在一优选实施例中，例如，阻挡隔膜在两年时间内不应损失初始充气压力的 20% 以上。换句话说，初始充气至 20 至 22 磅/平方英寸稳定状态压力的制品其压力应维持在约 16 至 18 磅/平方英寸范围内。

另外，使用的阻挡隔膜应有弹性，比较柔顺还应有高度的抗疲劳性和一般通过 RF 焊接或热封能够焊接形成有效的接缝。特别是当使用的阻挡隔膜厚度在 5 密耳至约 50 密耳时，阻挡材料还应能够承受周期性荷载而无破损。阻挡隔膜的另一个重要特性是采用大规模生产技术时应能加工成不同形状。本领域公知的技术有挤压法，吹塑法，注塑法，真空模塑法，旋转模塑法，压铸法和压力成形法。本发明的阻挡隔膜应最好通过挤压技术成形。例如通过管挤压或片挤压，特别在足够高的温度下包括挤压吹塑以达到下面将详细描述适合的“粘接”或“化学”键接。这些前述生产工艺应生产出横截面尺寸可变化的制品来。

如前引述，本发明的阻挡隔膜的一个显著特征是，在形成打算充气的制品的实施例中(例如鞋袜的缓冲装置)，它具有控制游离气体通过隔膜进行扩散和保持封存气体留在隔膜内的能力。据本发明，由于阻挡层的性能不仅超级气体可用作封存空气，氮气也可用作封存空气。提供封存气体为氮气的阻挡隔膜对于保护地球臭氧层和防止地球变暖带来显著的实际效果。

在本发明中，如果阻挡隔膜形成制品例如缓冲装置，隔膜可首先充入氮气或氮气与一或多种超级气体的混合气体或充入空气。如果充入氮气或氮气与一或多种超级气体的混合气体，压力增量的增大来自于氧气较快速度扩散进入隔膜内，因为封存气体基本上保



留在隔膜内。这实际上等于在初始充气压力基础上增加不超过 2.5 磅/平方英寸的压力并产生隔膜体积在 1 至 5% 之间适度地增加，增加值依赖于初始压力。然而，如果空气用作封存气体，氧气倾向于从隔膜扩散出来，而氮气留下作为封存气体。在这种情况下，氧气从隔膜向外扩散和封存空气的滞留导致在初始充气压力基础上稳定状态压力的增量减少。

本发明的另一个特征是增强在相邻层间产生的链接，这样取消了粘接层。这一般通过使用普通技术将第一和第二层层压在一起来实现，这样，本发明的层压阻挡隔膜其特征在于在第一层和热塑聚氨酯第二层之间产生显著的氢键链接，所述第一层由至少一脂族聚脂多元醇型聚氨酯和乙烯与乙烯醇的共聚物组成的掺合物形成。除了产生氢键链接以外，特别当较少量的乙烯与乙烯醇共聚物用于第一层且第一和第二层的热塑聚氨酯具有相同的官能度时，理论上在第一和第二层之间一般有一定数量的共价键。

本发明的另一特征是应用至少一聚脂多元醇型聚氨酯和乙烯及乙烯醇的共聚物组成的掺合物的单层阻挡隔膜具有极佳的气体传递率。

考虑到本发明的多种形式和实施方案，本发明还具有许多其它更明显的优点。而且，附图中的实施方案仅仅是利用本发明的阻挡隔膜的实施方案的说明，应明白该阻挡隔膜具有更广泛用途的可能性，为了图解本发明一般原理下面将详述许多范例，而不应考虑其为限定意义上的描述。

图 1 是根据本发明的运动鞋的侧视图，其中部分鞋底中层切开露出横截面；

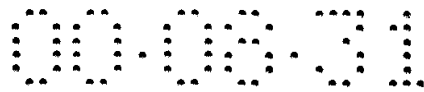


图 2 是图 1 的运动鞋的底面的仰视图，其中部分切开露出另一横截面；

图 3 是沿图 1 3-3 线的截面图；

图 4 是根据本发明的管状两层缓冲装置的一实施方案的局部侧透视图；

图 5 是图 4 的沿 4-4 线的截面图；

图 6 是根据本发明的管状三层缓冲装置的第二个实施方案的局部侧透视图；

图 7 是图 6 的沿 6-6 线的截面图；

图 8 是根据本发明的另选隔膜实施方案的透视图

图 9 是图 8 所示隔膜的侧视图；

图 10 是根据本发明的一另选膜的实施方案的透视图；

图 11 是具有据本发明的一另选隔膜实施方案的运动鞋的侧视图；

图 12 是图 11 的隔膜的透视图；

图 13 是图 11 和 12 的隔膜的俯视图；

图 14 是具有据本发明的另一另选隔膜实施方案的运动鞋的侧视图；

图 15 是图 14 的隔膜的透视图；

图 16 是图 14 和 15 的隔膜的俯视图；

图 17 是据本发明宗旨的一另选隔膜实施方案的透视图；

图 18 是图 17 的隔膜的侧视图；

图 19 是据本发明的宗旨由层压隔膜形成的制品的透视图；

图 20 是据本发明的宗旨由层压隔膜形成的又一制品的透视图；

图 21 是片材共挤塑装置的侧视图；

图 22 是图 21 中片材共挤出装置的集流腔部分的横截面图；且

图 23 是管材共挤塑装置和侧视图。

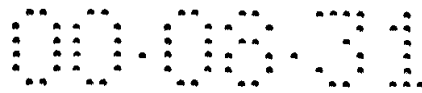
参见图 1-5, 表示的是运动鞋, 包括鞋底结构和缓冲装置, 这是根据本发明的宗旨应用阻挡隔膜的实施例。鞋 10 包括与鞋底 14 连接的鞋面 12。鞋面 12 由多种普通材料包括但不限于如皮革, 乙烯树脂, 尼龙和其它普通纺织纤维材料形成。一般, 鞋面 12 在位于绕鞋趾尖部 16, 系带孔部 18, 鞋顶峰部 20 和沿鞋跟区 22 设有加强层。如同大多数运动鞋, 鞋底 14 通常从鞋趾尖部 16 通过弓形区 24 向后直至鞋跟区 22 如此在鞋 10 的整个长度上伸展。

鞋底结构 14 根据本发明可包括一或多个可选择性渗透的阻挡隔膜 28, 该阻挡隔膜最好布置在鞋底结构的中层呈 H 形。根据实施例, 本发明的阻挡隔膜 28 形成可具有不同几何形状例如许多相互隔开布置, 在鞋底中层 26 的鞋跟区 22 内互相平行的管件, 图 1-5 中已表示。管件经密封以容纳注入的封存空气。特别是, 形成的每一个阻挡隔膜 28 包括一阻挡层, 该阻挡层允许游离气体通过而扩散, 但抵制或防止封存空气扩散。隔膜 28 的这些预定的扩散特性是由内部阻挡层 30 提供, 该内部阻挡层位于沿热塑外层 32 的内表面。这两层隔膜最好参见图 4 和 5。如前所述, 本发明的阻挡隔膜 28 可形成不同的轮廓或形状。例如, 另选的隔膜 28B 可形成如图 8 和 9 所示的鞋跟座垫形状。图 8 和 9 表示的带有鞋跟座垫的运动鞋已经由俄勒岗州贝灵顿(Beaverton)市的耐克公司以商标 Air Health Walker PlusTM 在商业上使用并销售。图 8 和 9 中的鞋跟座垫外形已记录在美国外观设计专利申请 NO 007934 中, 它于 1933 年 4

月 20 日申请。类似的, 具有基本上与图 10 表示的隔膜实施例 28C 相同的形状的鞋跟座垫已经由耐克公司以商标 Air structure IITM 使用在运动鞋中并销售。图 10 的鞋跟座垫外形已记录在 1994 年 1 月 25 日授权的美国外观设计专利 NO 343504 中。通过另外的实施例, 如图 11-13 所示的另选隔膜 28D 也由耐克公司所有并以商标 Air Max^{2TM} 和 Air Max^{2 CBTM} 使用在运动鞋中并销售, 根据本发明的宗旨亦可形成该隔膜。该隔膜外形还记录在 1994 年 8 月 23 日授权的美国外观设计专利 NO 349804 以及 1994 年 8 月 30 日授权的美国外观设计专利 NO 350016 中。而另一可选隔膜 28E 表示在图 14-16 中。隔膜 28E 由耐克公司以商标 Air MaxTM 通常使用在运动鞋中并销售。该隔膜外形记录在 1992 年 6 月 12 日申请的美国外观设计专利申请 NO 897966 中。还有其它由标号 28F 指定的隔膜外形表示在图 17 和 18 中。应该明白这一点, 本发明的阻挡隔膜外形(无论管形, 细长垫形或其它类似形状), 可全部或者部分包封在鞋类物品的鞋底中层或鞋底的靠外层内。

再参见图 1-5, 根据本发明宗旨所提供的阻挡隔膜 28 的形式为缓冲装置, 如图示, 隔膜 28 具有复合结构, 它包括由受到气体压力时能够抵制隔膜膨胀超过预定的最大体积的易弯弹性材料制成的外层 32, 还包括由便于受控扩散泵送或自增压的阻挡材料制成的内层 30。

外层 32 最好由能提供强热密封性, 抗挠疲劳强度, 适合的弹性模量, 抗拉和抗撕裂强度以及耐磨强度的材料或材料组合而形成。在具有这些性质的现有材料中发现氨酯种类的热塑高弹性, 在这里指热塑氨酯或者简单地为 TPU 为最佳材料, 这是因为它们的



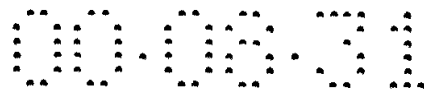
良好加工性的缘故。

在用于形成外层 32 的大量热塑氨酯中,氨酯例如 PELLETHANE™ 2355-85ATP 和 2355-95AE (Midland, Michigan 的 Dow 化学公司的商标产品)、ELASTOLLAN® (BASF 公司的注册商标)和 ESTANE® (B. F. Goodrich 公司的注册商标)。所有上述产品中或者是基于酯或者是基于醚的,均被证明十分有效。其它聚酯,聚醚,聚己内脂和聚碳酸酯多聚二元醇型热塑氨酯可以使用。通常,用于形成外层 32 的热塑氨酯本质上是芳香族化合物。

内层 30 是主要担负控制空气渗透的主要阻挡部分,它由一种或多种热塑氨酯的掺合物或组合物制成,所述热塑氨酯由聚酯多元醇和一种或多种乙烯及乙烯醇的共聚物制成。用于内阻挡层的聚酯多元醇型热塑氨酯,如果在市场上见不到,一般可通过下列之中至少其一的反应产物而制得:(a)聚酯多元醇;(b)双官能增量剂,(c)异氰酸酯和/或二异氰酸酯;以及(d)任选的加工助剂。如前所述,理想地,形成的聚酯多元醇为线型二羧酸与二元醇的反应产物,这里二羧酸与二元醇的反应产物的碳原子的总数小于或等于八。在最佳实施方案中,用在形成了层压隔膜的阻挡层内中使用的聚脂多元醇本质上是脂族的。

在形成本发明的聚脂多元醇型氨酯时被认为十分有用的线型二羧酸中,例如己二酸,谷氨酸,丁二酸,丙二酸和含氧酸特别有用。

在根据本发明形成聚酯多元醇型氨酯时被认为十分有用的二元醇中,象 1, 2-乙二醇,丙二醇,丁二醇,戊二醇和己二醇被认为



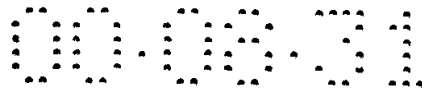
TMXDI 以及亚二甲苯二异氰酸酯 (XDI) 被认为十分有用, 特别有用的是亚甲基双苯基异氰酸酯。一般地, 使用的异氰酸酯定量配料以便异氰酸酯的当量与含活性氢材料的当量的整体比在 0.95:1 至 1.10:1 的范围内, 最好在 0.98:1 至 1.04:1 的范围内。

掺合阻挡层 30 一般包括重量百分比至多 50% 的聚酯多元醇型热塑氨酯, 但最好包括重量百分比在约 1% 至约 30% 之间的聚酯多元醇型热塑氨酯。在优选实施例, 构成阻挡层 30 的聚酯多元醇型热塑氨酯的重量百分比在约 5% 至约 25% 之间。

在用于形成阻挡层 30 的掺合物里使用的乙烯和乙烯醇的共聚物中, 其中在市场上见得着的产品例如可从纽约的 Nippon Gohsei 有限公司获得的 SOARNOL™, 以及从 Eval Compang of America, Lisle, Illinois 获得的 EVAL® 证明十分有用。最佳的市場可见的乙烯和乙烯醇的共聚物例如 EVAL® LCF101A 一般地其平均乙烯摩尔百分含量在约 25% 至约 48% 之间。一般地, 乙烯含量越高结果热塑氨酯和乙烯-乙烯醇共聚物的各层间的粘着为越强。

关于使用所谓的加工助剂, 使用了少量现有技术中的抗氧化剂, 紫外稳定剂, 脱模剂和不粘剂, 这里这种加工助剂的总构成的重量百分比含量一般小于 3%。

为制备本发明的组合物, 在反应混合物中希望还能包括催化剂。任何一种在本技术领域常规使用以促使异氰酸酯与含活性氢的化合物发生反应的催化剂可用于此目的。例如参见, Saunder 等, Polyurethanes, Chemistry and Technology, 第一部分, InterScience, 纽约, 1963, 第 228-232 页; 还可参见, Britain 等,

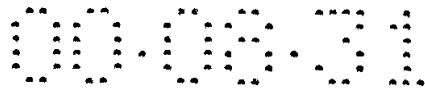


氨酯和乙烯及乙烯醇的共聚物的掺合物一起共挤形成的膜制得以便有效地制造多层膜材料，最终阻挡隔膜即由此材料制成。接着，在制得多层膜材料后，膜材料经热封或通过 RF 熔接以形成具有高弹性和扩散泵送能力的可充气阻挡隔膜。

参见图 6 和 7，图中表示了多层成分的细长管形的另选阻挡隔膜实施方案 28A。除了邻接并沿阻挡层 30 的内层表面设置有第三层 34 不同外，变型的阻挡隔膜 28A 基本上与图 1-5 所示的组成结构相同，使得阻挡层 30 夹在外层 32 与最内层 34 之间。最内层 34 优选由热塑氨酯材料制成，以加大保护防止阻挡层 30 由于潮湿而引起水解。除了有助于增强保护以防阻挡层 30 老化外，层 34 还有助于提供使缓冲装置产生三维形状的高质量熔接。

图 1-7 所示的缓冲装置最好由多层挤出管制造。共挤出管长度范围在一英尺到至多五英尺的盘绕，共挤管充气至所需初始充气压力，范围在 0 磅/平方英寸至 100 磅/平方英寸，优选范围在 5 至 50 磅/平方英寸，此时封存空气最好为氮。节段管通过 RF 焊接或热封至所需长度。制造的单独缓冲装置通过在相邻缓冲装置间的熔接区切断而分开。还应注意缓冲装置还可通过公知的所谓的挤出吹塑制管法来制得，这样内部形状熔接入管中。

由于掺合的包括一种或多种聚酯多元醇型氨酯和一种或多种乙烯和乙烯醇的共聚物的第一层和包括热塑氨酯的第二层通过单独的流道流向挤压机的出口端，一旦它们靠近挤压机机头口，熔化物流经混合并一般都分层漂浮，当它们进入模型体内时形成层流流动。理想地这些材料在温度华氏 300 度至约 450 度之间压力至少约 200 磅/平方英寸时结合以达到最佳湿润以便各层 30,32 和 34 的



邻接部分间粘接最牢。而且，对于多层层压件，形成阻挡层时使用的聚酯多元醇最好本质上是脂族的，因为发现脂族聚酯利用普通片材挤压技术即可很容易地加工。

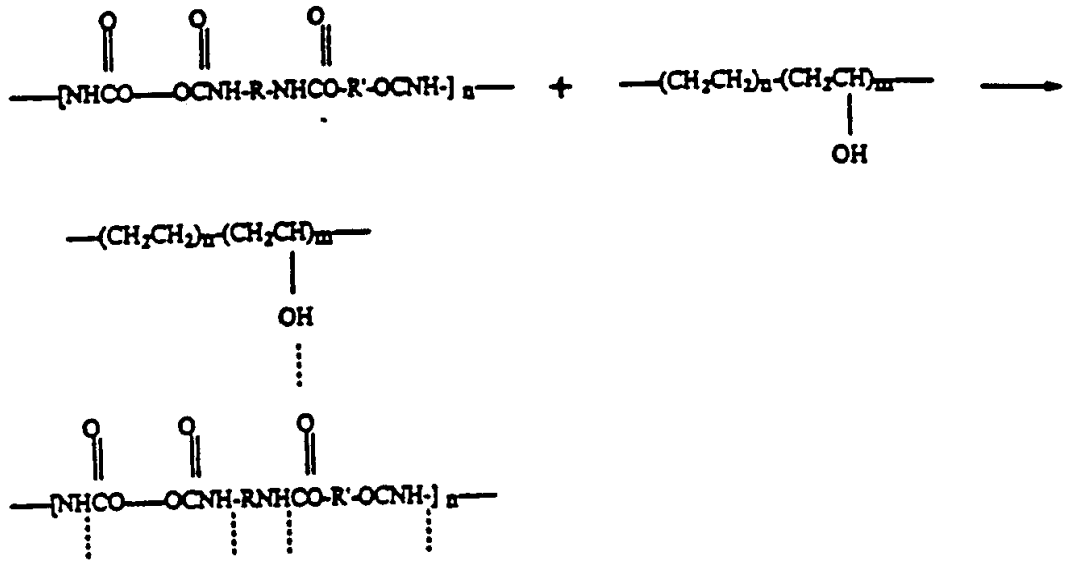
参见图 6 和 7 对此进行详细的说明，根据图 6 和 7，隔膜 28A 包括三层，第一层的阻挡材料 30 夹在第二层 32 和第三层 34 之间，第二层和第三层为热塑聚酯。

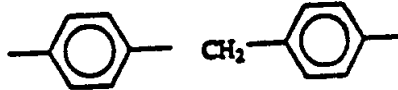
在最佳实施例中，两层热塑聚酯层和掺合阻挡层在一温度下共挤，该温度引起至少沿阻挡隔膜的一预定段产生氢键键接形式的接触反应，这样便不需要中间的粘合层或结合层。

为此目的，认为极强的键接是由于以下原因产生的，即有效氢分子通过沿层压隔膜的长度方向的乙烯-乙烯醇的共聚物的乙烯醇基和羟基和聚酯羧基或者仅仅是聚酯的有效极性基团来供给的。

当为了粘接而根据本发明方法相接触时，本发明的优选组成和方法唯一地依赖于下述物质的固有特性，即第二和第三层的热塑聚酯和包括聚酯多元醇型热塑聚酯及一种或多种乙烯与乙烯醇的共聚物的掺合阻挡层。

在基本横贯隔膜 28A 的整个预期的接触表面区域内产生的层 32 和 34 与层 30 之间的表面键接的理论上的化学反应可概括为下式：



这里 R 是  且 R' 是短链二元醇 例如 (CH₂)₄

除了前述理论上的氢键键合外，在一更有限的范围内，认为在第二和第三层 32 和 34 之间分别与第一阻挡层 30 形成一定量的共价键。而且其它因素也会对热塑氨酯和主阻挡层的相邻层之间的键能产生影响，该因素例如是取向力和诱导力，换句话说就是公知的范德华力，它们是由存在于任何两个分子之间的色散力和存在于极性分子间的偶极-偶极力产生的。

本发明的热塑氨酯层和阻挡层之间的氢键键合与已有技术实施方案相反，在已有技术中一般使用结合层粘结剂例如 Bynel[®] 来提高和保持热塑氨酯和乙烯乙二醇的不同层间的粘合，而没有认识到上述键合的存在和/或潜在。

还应该注意到填料例如无极性聚合物材料和无机填料或增量剂例如滑石，硅石，云母等也有对热塑氨酯和掺合层的键接产生负

右至 100 磅/平方英寸, 优选从 5 至 50 磅/平方英寸, 优选封存空气为氮。

图中描述和图示的不同产品设计用作鞋袜制品尤其是运动鞋的底中部。在本申请中, 可充气的隔膜可用在下列任一不同的实施方案中(1)完全包封在合适的鞋底中层泡沫材料中, (2)只包封在单元的顶部以填充和整平不平坦的表面从而增添脚下的舒适度, (3)包封在底部有助于与鞋底外部的连接, (4)包封在顶和底部但由于美学和市场的原因需暴露周边, (5)包封在顶部和底部但仅暴露单元侧面选定部分, (6)通过一模制“鞋床”包封在顶部, 且(7)与任何泡沫材料使用, 不包封。

如上所述, 除了本发明的阻挡隔膜用作缓冲垫或气囊外, 本发明的阻挡隔膜的另一个极需的应用是用在如图 19 和 20 所示的蓄压器。

参见图 19 和 20, 表示了由本发明的阻挡隔膜材料形成的两个可选蓄压器实施方案。根据图 19, 表示了液力蓄压器形式的软外壳, 该软外壳用在车辆悬挂系统, 车辆制动系统, 工业液力蓄压器或在两种可能不同的液体介质间具有不同压力的任何蓄压器。软外壳 124 将液力蓄压器分成两个室或隔间, 其中一个充有空气例如氮, 而另一个装有液体。软外壳 124 包括一环形颈圈 126 和一弹性间壁 128。环形颈圈 126 适合周边固定在球形蓄压器的内表面上以便间壁 128 将蓄压器分成两个单独的腔。弹性间壁 128 在球形蓄压器内一般在直径方向上移动且在任何给定时间其位置由一侧的气体压力以及相对的一侧的液体压力来决定。

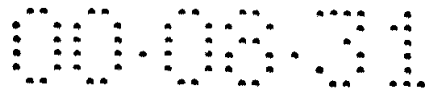
根据又一个例子, 图 20 表示使用阻挡隔膜 110 的结合制成的

产品，该阻挡隔膜包括一种或多种聚酯多元醇形成的热塑氨酯和一种或多种乙烯和乙烯醇的共聚物经组合或掺合得到的组合物或掺合物而形成的阻挡层 114 和热塑氨酯制成的外层 116。在沿制品某些节段的层离趋势普遍较高的情况下希望可以利用这些所谓的间断构造。一种这样的布置就是沿用于液力蓄压器的软外壳或隔膜的环形颈圈 128。这样，应该认识到这里描述的阻挡隔膜 110 可以包括那些不包括一层或多层乙烯乙烯醇共聚物的节段。

最好，在努力使两层间产生交联或普通共价键接的过程中，使用的聚酯多醇型热塑氨酯和乙烯乙烯醇共聚物不要改性，任何粘接层或使用的粘合剂也不要改性。当根据本发明的方法导致接触反应时，本发明的优选组成和方法唯一依赖于聚酯多元醇型热塑氨酯和乙烯及乙烯醇的共聚物的固有特性，即极大化和从根本上依靠各层间存在的氢键键接。

根据本发明的宗旨成形的阻挡隔膜 110，可以使用许多不同的工艺，包括但不限于如使用连续压挤的共挤吹塑法，利用了(1)往复式螺杆输送系统(2)活塞型蓄压器系统(3)及蓄压器压头系统的间歇挤出法，共注延展吹塑，或共挤片、吹膜、管或多种外形。已经发现多层生产工艺例如管、片、膜挤塑、采用共挤出的吹塑生产的产品似乎证实了在各热塑氨酯层和包括聚酯多元醇型热塑氨酯与乙烯和乙烯醇的共聚物的掺合物的层之间具有显著的氢键键接。

例如，根据本发明的宗旨为了通过多层生产工艺生产如液力蓄压器软外壳或隔膜的制品，例如吹塑制品，一般采用许多市场上见得到的吹塑机如型号为 NO BKB95-3B1（未示出）的共挤头的 Bekum BM502 或使用型号为 No VW60/35 共挤头(未示出)的 Krup



KEB-5 中任一种按照下列步骤进行生产。

现在主要介绍多层生产工艺技术。首先，包括热塑聚酯的树脂材料和阻挡材料先按照生产厂技术规范进行干燥（如果需要）并送入挤压机内，所述阻挡材料包括至少一种优选是脂肪族的聚酯多元醇型热塑聚酯和至少一种乙烯与乙烯醇的共聚物的掺合物。一般，材料是根据各层已布置好的顺序送入挤压机，例如 TPU 在挤压机外侧，聚酯多元醇型 TPU 和 EVOH 的掺合物在挤压机中部，而 TPU 在挤压机内侧。挤压机经调节热分布用来最佳处理单独的材料。然而，建议在每个挤出机的出口位置温度差不超过 20 华氏度。当材料向前压送入每个挤压机时，调节热分布以获得最佳熔融物质。热分布一般在华氏温度从 300 至约 450 度之间调节，进料区为最低设置点且所有其它设置点以华氏 10 度的增量逐渐增加直到获得所需熔化物。一旦离开挤压机，有时候用一段管来将该材料导向条层压头（即三层或多层压头）。在这一点进行任何差别的调整。挤压机的泵送作用不仅迫使材料进入单独的压头通道或流路而且决定了每层的厚度。举个例子，如果第一挤压机直径为 60mm，第二挤压机为 35 毫米直径，第三挤压机的直径为 35 毫米，如果要求在预定的 26 秒的周期时间内制造 1.3 升软外壳或隔膜，要求外层 TPU 厚 2 毫米、阻挡层厚 3 密耳且内层 TPU 厚 2 毫米时的速度，那么第一挤压机其螺杆旋转速度为 10 转/分，第二挤压机速度约为 5 转/分，对于第三挤压机速度约为 30 转/分。一旦进入压头通道或流路，热度一般保持恒定或减少以调整材料的熔融强度。单独的压头通道或流路在将熔化物向下导入型胚模型内时使该熔化物间保持隔离。

就在进入下部模具或衬套与下部型芯之前，材料压头通道或

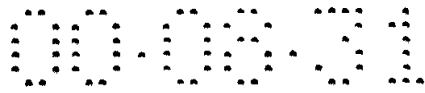
流路通过现在的整体流道表面区域产生的压力，在下部衬套和型芯之间的缝隙和由各挤压机作用在单元层上的压力而汇集在一起。这个压力必须至少 200 磅/平方英寸且一般在所述条件下可超过 800 磅/平方英寸。在材料汇集在一起的位置，形成一型胚，该型胚为包括一层热塑脲脘的三层组成的层压制件，第一层包括至少一聚酯多元醇型热塑氨酯和至少一种乙烯和乙烯醇的共聚物组成的掺杂物，而第二和第三热塑氨酯层位于沿第一层相对的两侧。压力的上限基本上只受压头的物理强度所限。在离开压头后，层压制品由两半模在每一端密封，气体例如空气注入模内使得层压型胚吹胀顶住模，并保持这个样子直到发生充分冷却(即对于前述实样约 16 秒)，这时排出气体。然后将部件从模中移出，并进一步冷却一段充足的时间以便部件修边或者当一些部件需要时可以进一步处理。对于普通技术人员现在应理解到各层必须保持分隔直至完全熔融并预制成形一中空管，此时它们在这里描述的热度和压力下靠所述的化学键接。

那些精通制塑工业的人应认识到，吹塑成型机的三个主要部件，即挤压机，模头和夹具，具有许多不同尺寸和配置以适应用户生产率计划和尺寸的要求。

公知的片材挤塑多层生产工艺包括通过一单独模具同时挤压两种或多种聚合物的挤压技术，这里聚合物连接在一起以便形成具有不同的，良好键接层的单挤出制品，根据本发明，典型层结构如下定义：

A-B

包括两种树脂的两层不同层。



A-B-A

包括两种或三种树脂的三层不同层

A-B-A-B-A

包括二, 三, 四或五种树脂的五层不同层

其中 A 为一层热塑氨酯, 而 B 为由一种树脂形成的至少一层, 该树脂包括由至少一聚酯多元醇型热塑氨酯和至少一乙烯与乙烯醇的共聚物组成的掺合物。

制作共挤片所需的设备包括用于每种型式树脂的一挤压机, 该挤压机与一如图 21 和 23 所示的共挤进料装置相连, 它可从许多不同的市场来源包括得克萨斯州 Orange 的 Cloreon 公司和威斯康星州 Ean Claire 的 Production Components 有限公司以及其它公司获得。

共挤进料装置 150 包括三段。第一段 152 是与单独挤压机相连并将圆条状树脂流导向程序段 154 的进料口段。程序段 154 接着将每一树脂流整形为长方形且其尺寸与希望的单独层厚成比例。渐变段 156 将分开的单独长方形层组合成一方形口, TPU A 层的熔融温度应在华氏约 300 度至约 450 度, 为了优化 TPU A 层和掺合的聚酯多元醇型的 TPU 和 EVOH 共聚物的 B 层之间的粘合, 每个熔融流的实际温度应作调整以便每个熔融流的粘度几乎相匹配。混合层熔融流接着在片状模 158 内模塑成一单独的矩形挤制熔体, 该片状模最好设计有如图 22 所示的在制塑工业中常用“外套支架”。然后, 挤出物冷却并通过铸或压延工艺利用辊 160 形成刚性片。

类似于片材挤塑, 制作共挤管所需的设备包括一用于每种形

式树脂且与普通的多支管模相连接的挤压机。聚合物熔体从每个挤压机流入例如图 23 所示的支管模中,并分别流进用于热塑聚氨酯和掺合的聚酯多元醇型热塑聚氨酯与乙烯和乙烯醇的共聚物的独立的环形流道 172A 和 172B 中,所述支管模可从包括乔治亚洲亚特兰大市 Canterbury 工程有限公司,佛罗里达州 Clear water 的 Genca 公司以及其它公司购得。流道形状为环形,其尺寸与每层希望的厚度成比例。接着,各独立的熔体就在模入口 174 之前经混合形成一共同的熔体流。然后熔体流经由在圆柱型芯 180 的外表面 178 和圆柱模壳 184 的内表面 182 之间的环形部形成的通道 176。管形挤出物离开模壳,然后通过许多普通的管标准方法冷却成管状。图 23 表示两个组合管,对本领域的普通技术人员来说应能理解穿过单独的流道增加附属层。

不考虑使用的塑料成形工艺,在层压制品的期望长度或节段上达到层间所需的大范围的氢键键接的相容熔体,这是最重要的,所述相容熔体是指热塑聚氨酯树脂和掺合的聚酯多元醇型热塑聚氨酯和乙烯乙醇的共聚物的熔体。这样,使用的多层生产工艺对于热塑聚氨酯和聚酯多元醇型热塑聚氨酯和乙烯乙醇共聚物的掺合物来说应该在华氏温度从约 300 度至约 450 度的保持温度下执行。而且,在各层接合且保持足够量的氢键键接的位置保持至少 200 磅/平方英寸的足够压力是十分重要的。

所前所述,除了本发明的层压阻挡隔膜获得了极佳的键接外,特别相对于用作鞋袜的缓冲装置的阻挡隔膜来说,另一目的是提供能保留封存气体达希望的一般时间的阻挡隔膜。一般,对于 20 密耳厚度根据 ASTM D-1434-82 规定的程序测得的气体传递率值

由市场上买得到的热塑氨酯树脂形成的对比样品 9-10, 而且, 涉及到聚己二酸乙二醇酯型氨酯的样品 2-8 证实其气体传递率值好于样品 1 的聚己二酸丁二醇酯型氨酯的气体传递率。

由于使用乙烯及乙烯醇的共聚物和聚酯多元醇型热塑氨酯的掺合物理论上其气体传递率低于聚酯多元醇型热塑氨酯的气体传递率, 样品 2-8 表明对于单层以及多层阻挡隔膜它都是极佳的选择, 因为气体传递率值显然符合或接近目标值 10 或更低。

上面详细描述了本发明的优选实施例, 应该理解在不超出附加的权利要求书的范围和事实的情况下本发明允许作修改, 变化和变更。

表 I * 单层制品气体传递率

组成	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10
聚己二酸丁二醇酯 (a) 2000 m.w. ¹	43.12									
(b) 700 m.w. ²	15.09									
己二酸乙二醇酯 (a) 1000 m.w. ³		61.11	62.29	49.18	60.63	49.60	30.28	16.39		
(b) 500 m.w. ⁴		61.11	62.29	49.18	60.63		22.69	32.77		
1,2-乙二醇			4.25							
二丙二醇	0.58									
丁基二醇	0.21									
1,4-丁二醇	7.37	6.05		9.96	6.00	8.93	6.81	7.37		
H12MDI ⁵						41.07	39.84			
MDI ⁶	33.04	32.5		40.52				43.15		
MDI/tdq. MDI ⁷			33.12		33.03					
Irganox 1010 ⁸	0.125	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
Advawax 280 ⁹	0.125	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
Wax ¹⁰	0.30									
催化剂 ¹¹	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.10	0.10	0.02		
Pellethane 2355-85 ATP ¹²									100.0	
Pellethane 2355-95 AE ¹³										100.0
总重量百分比	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

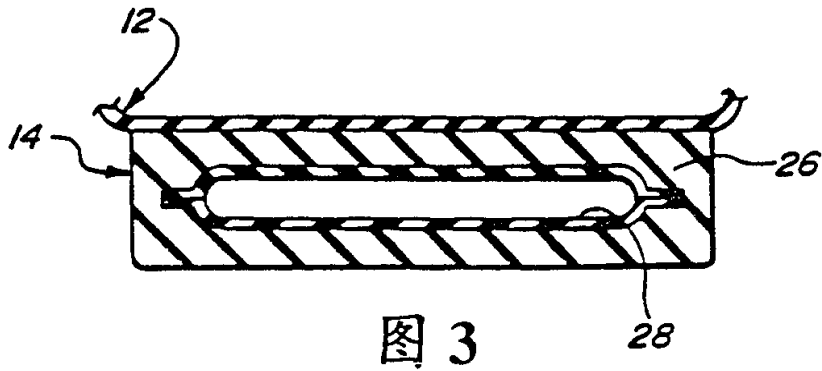
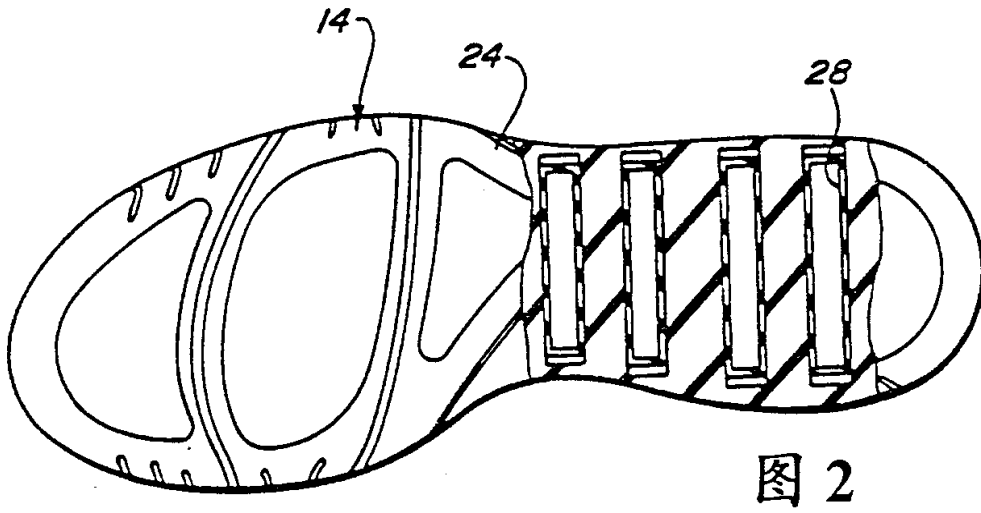
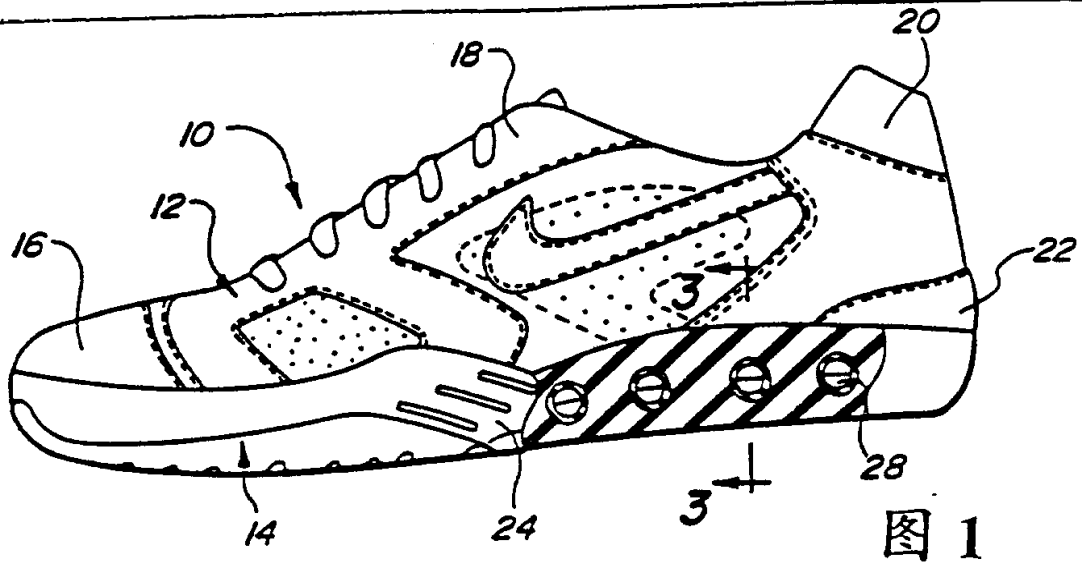
* 表 I 中所有值均为重量百分比(WT%)

1. FOMREZ™ 44-56, 出自 Witco 化学公司
2. FOMREZ™ 44-160, 出自 Witco 化学公司
3. FOMREZ™ 22-112, 出自 Witco 化学公司
4. FOMREZ™ 22-225, 出自 Witco 化学公司
5. DESMUDAR W (m. w 262), 出自 BAYER AG(美国)
6. ISONATE™ 125M, 出自 Dow 化学有限公司
7. 80%的 IONATE™ 125M 和 20%的 IONATE™ 143L 的掺合物, 出自 Dow 化学有限公司。
8. IRGANOX™ 1010, 出自 Ciba-Gigy 化学公司
9. ADVAWAX™ 280, 出自
10. Montan 脂蜡
11. 50%的辛酸亚锡和 50%的邻苯二甲酸二辛酯的掺合物
12. PELLETHANE™ 2355-85 ATP, 出自
Dow 化学公司
13. PELLETHANE™ 2355-95AE, 出自 Dow 化学公司

表 II

样品号	平均厚度	GTR(cc/m ² *大气压*天)	GTR(cc/m ² *大气压*天) 校正至 20 密耳厚度
1	16.25 密耳	30.95	25.15
2	15.2 密耳	11.71	8.9
3	17.13 密耳	9.13	7.82
4	18.49 密耳	6.58	6.08
5	17.54 密耳	7.07	6.19
6	19.93 密耳	9.22	9.19
7	19.93 密耳	6.19	6.17
8	18.31 密耳	1.20	1.10
9	19.95 密耳	36.42	36.33
10	18.25 密耳	24.12	22.01

说明书附图



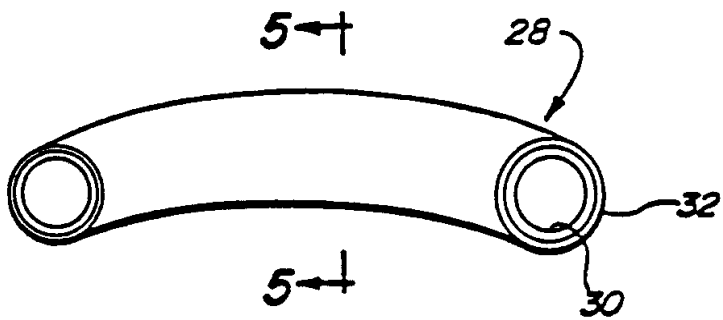


图4

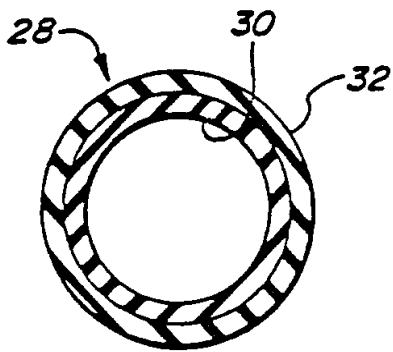


图5

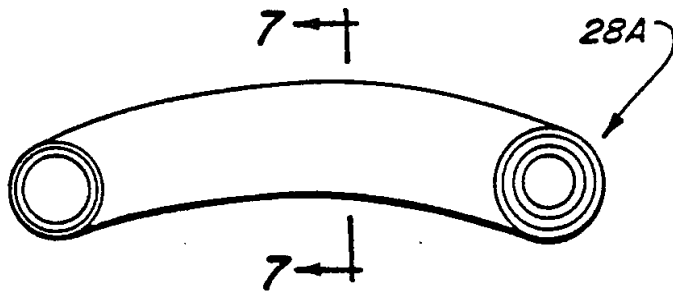


图6

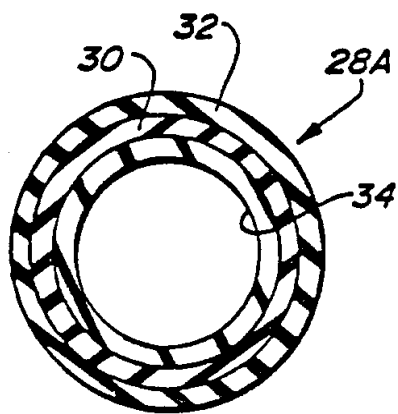


图7

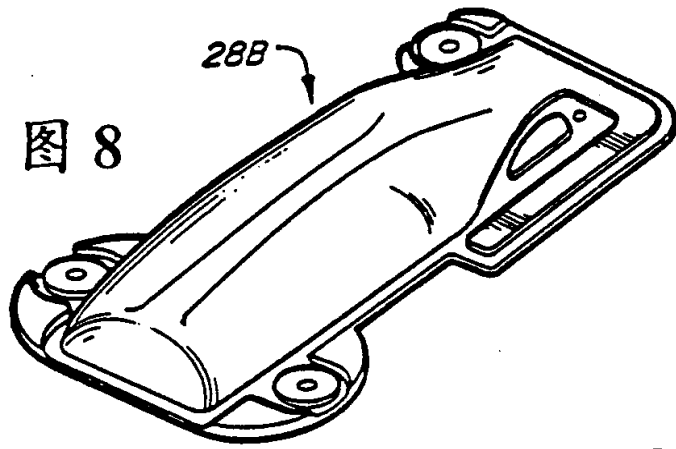


图 8

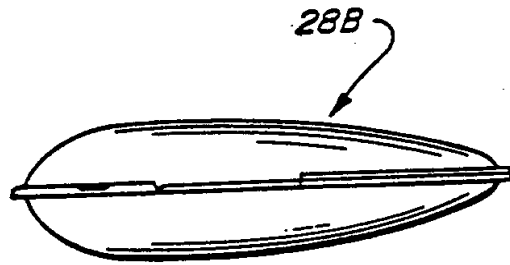


图 9

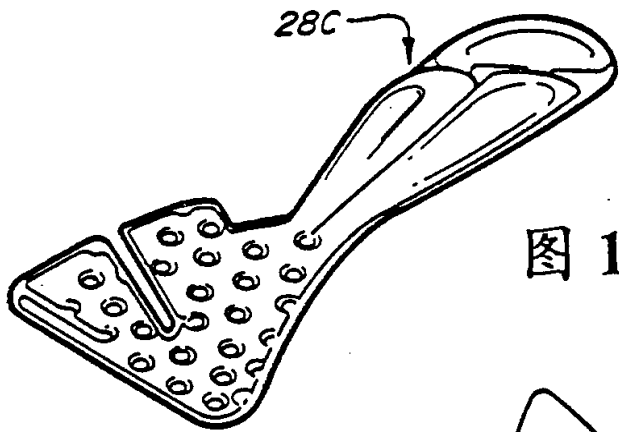
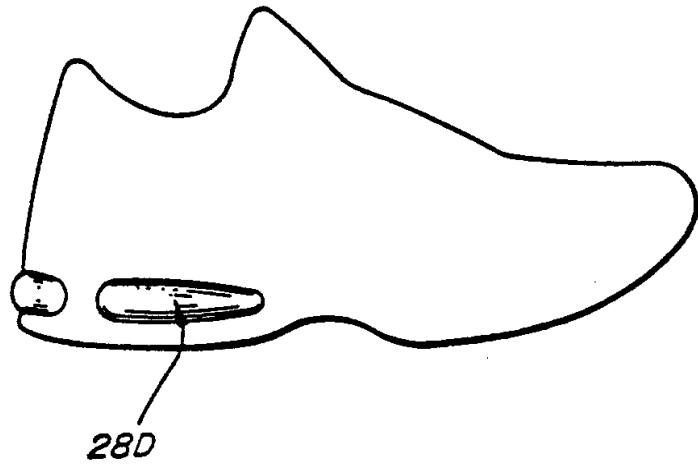


图 10

图 11



28D

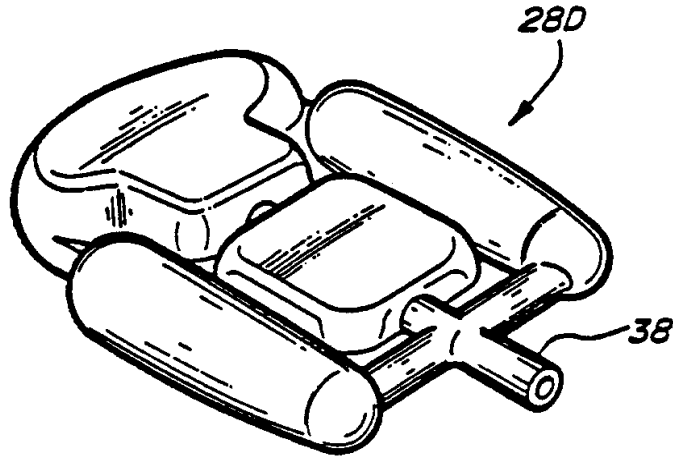


图 12

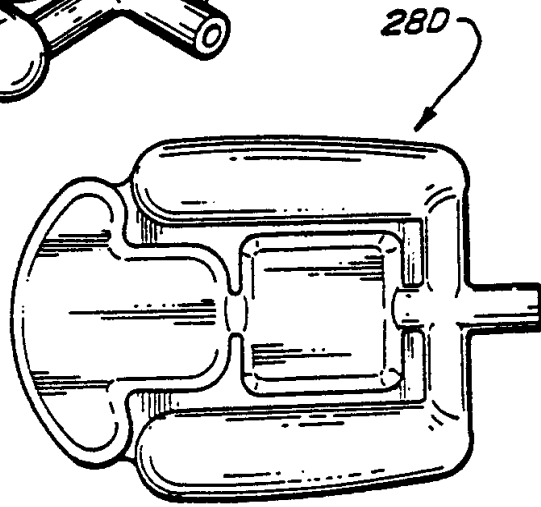


图 13

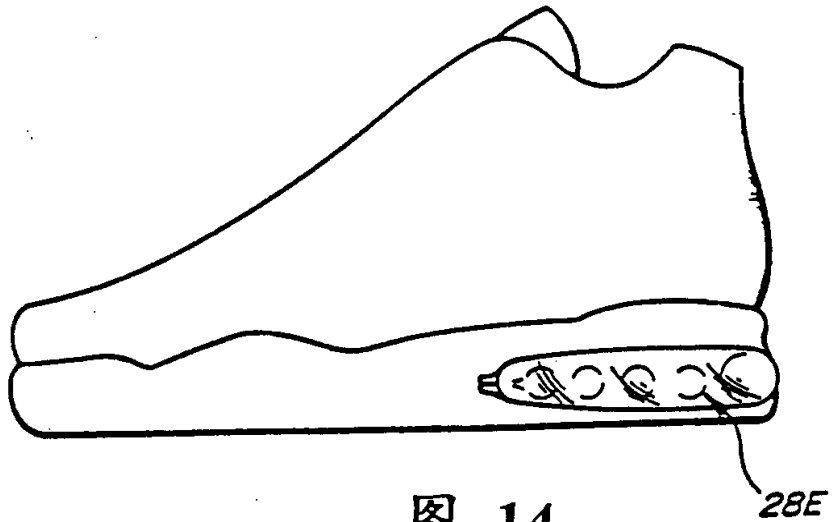


图 14

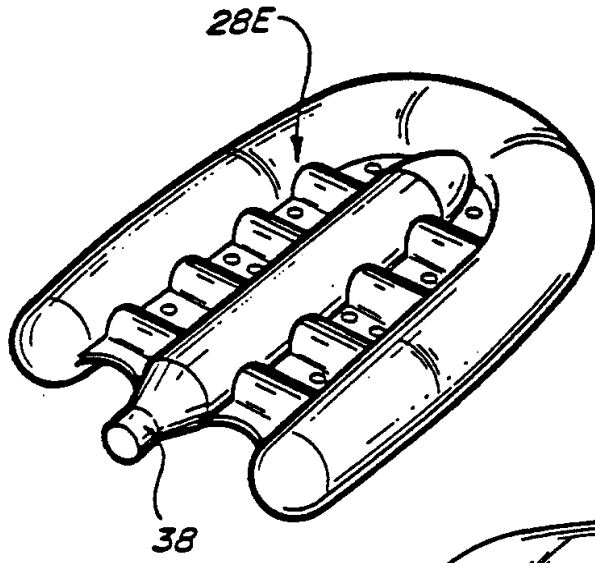


图 15

图 16

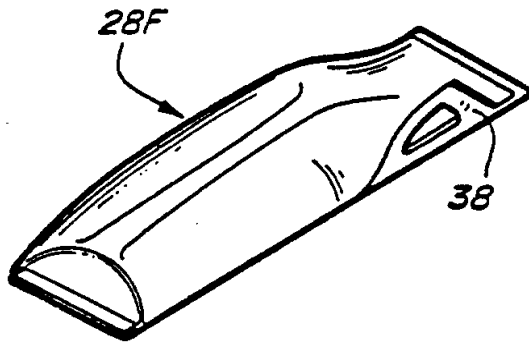
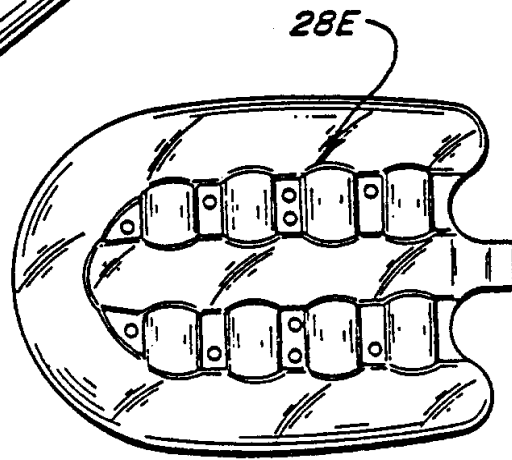
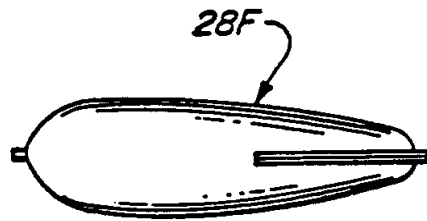


图 17

图 18



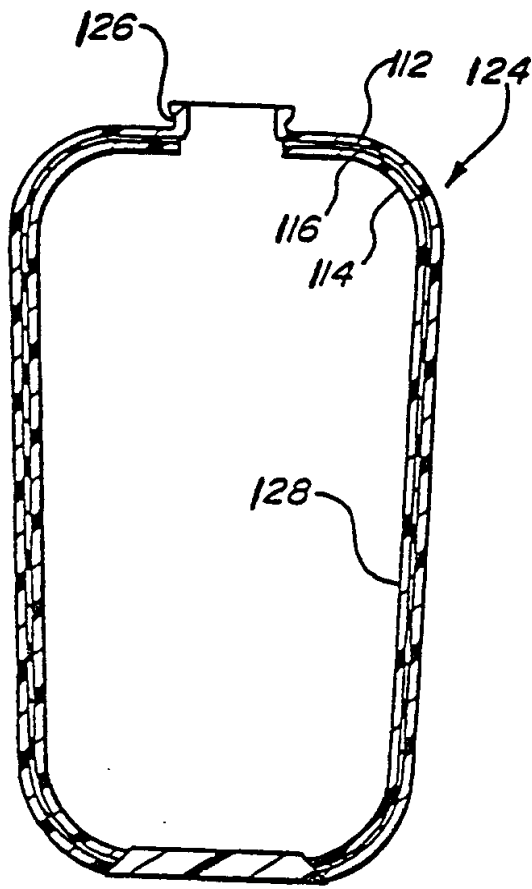


图19

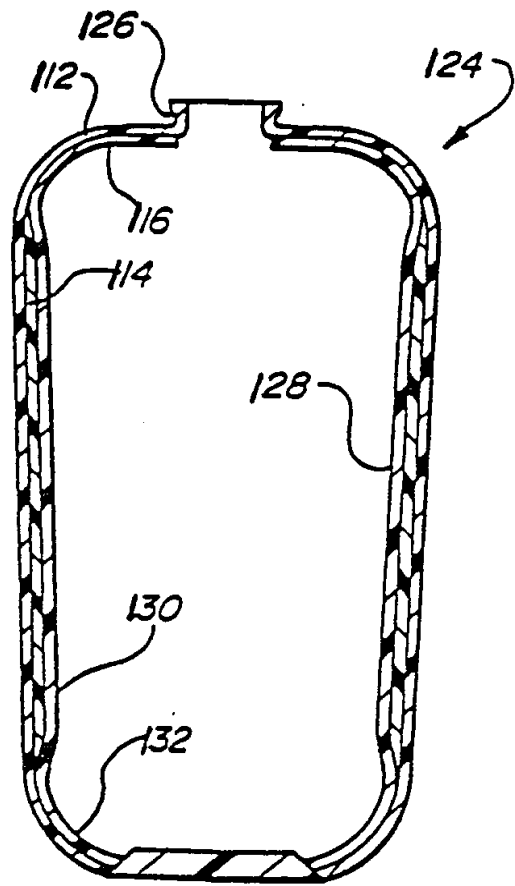


图20

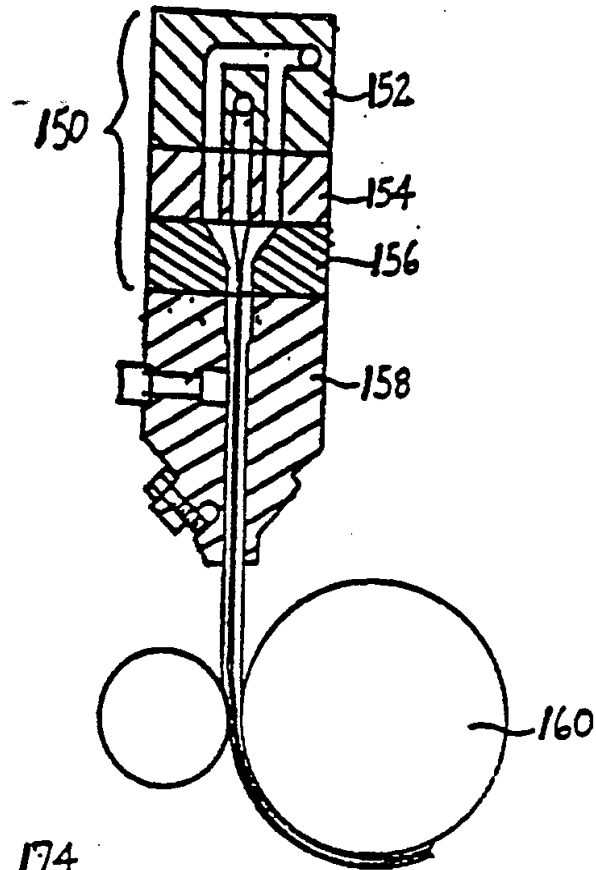


图 21

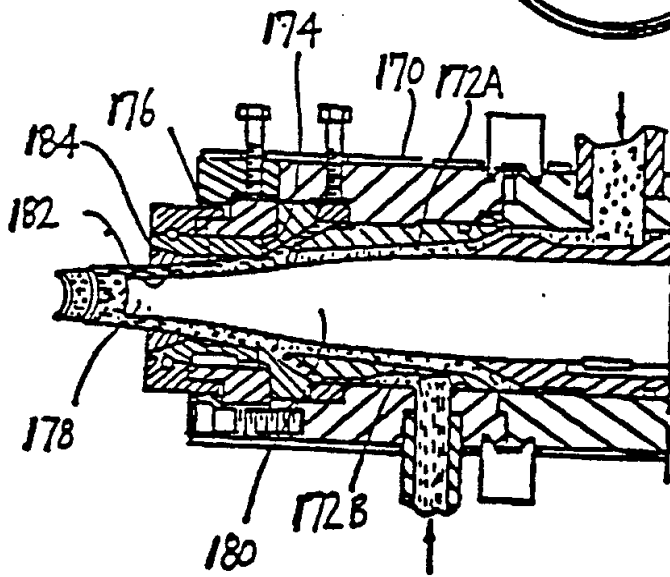


图 23

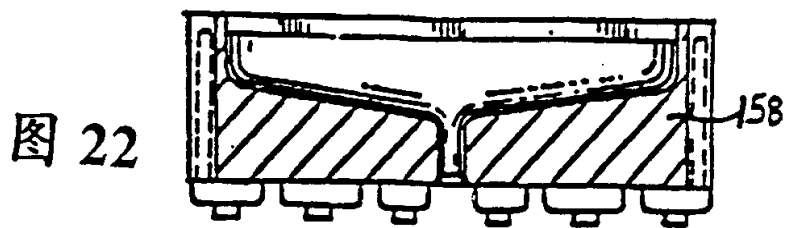


图 22