



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454396 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 12

(21) 申请号 200780019119. 1

C08G 18/63 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 05. 16

C08J 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

06114342. 6 2006. 05. 22 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/054782 2007. 05. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/135069 DE 2007. 11. 29

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·舒特 A·卡姆 R·维拉

D·弗塞蒂

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(56) 对比文件

CN 1224372 A, 1999. 07. 28, 说明书实施例, 第 2 页第 4 段.

EP 0894814 A1, 1992. 02. 03, 实施例 3 - 5, 第 22 段.

CN 1224372 A, 1999. 07. 28, 说明书实施例, 第 2 页第 4 段.

EP 0335699 A2, 1989. 10. 04, 全文.

US 4773408, 1988. 09. 27, 实施例 1.

US 20010014707 A1, 2001. 08. 16, 实施例 1.

US 5763067 A, 1998. 06. 09, 全文.

W0 2006066752 A1, 2006. 06. 29, 说明书 13 页第 1 - 4 行, 实施例 1.

CN 1665677 A, 2005. 09. 07, 全文.

W0 199631555 A2, 1996. 10. 10, 实施例 2 - 14.

审查员 田恩涛

(51) Int. Cl.

C08L 75/08 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

呈现吸水性能的鞋底

(57) 摘要

本发明涉及一种生产聚氨酯泡沫的分批方法, 包括将 (a) 多异氰酸酯与 (b) 至少一种具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物和 (c) 任选的低分子量扩链剂和 / 或交联剂、(d) 任选包含水的发泡剂、(e) 催化剂、(f) 吸水性聚合物、(g) 任选的含有潜热储存介质的胶囊以及 (h) 其他任选的添加剂结合, 然后使由此得到的反应混合物转化成聚氨酯泡沫, 其中所述发泡剂 d) 不包含水或者若所述发泡剂 d) 包含水, 则发泡剂 d) 和吸水性聚合物 f) 在生产该反应混合物时第一次接触。此外, 本发明还涉及由所述方法得到的聚氨酯泡沫以及包含该聚氨酯泡沫的鞋底。

1. 一种包含以分批方法得到的聚氨酯泡沫的鞋底,该方法包括将如下组分混合:
 - a) 多异氰酸酯,
 - b) 聚醚聚胺和 / 或选自如下的多元醇:聚醚多元醇、由链烷二羧酸和多元醇制备的聚酯多元醇、聚硫醚多元醇、含羟基的聚缩醛和含羟基的脂族聚碳酸酯或所述多元醇中两种或更多种的混合物,
 - c) 合适的话,分子量小于 400 的二醇和 / 或三醇,
 - d) 合适的话包含水的发泡剂,
 - e) 催化剂,
 - f) 吸水性聚合物,
 - g) 合适的话,含有潜热储存介质的胶囊,以及
 - h) 合适的话,各种添加剂材料,并使所得反应混合物反应而形成所述聚氨酯泡沫,其中发泡剂 d) 不包含水或若发泡剂 d) 包含水,则发泡剂 d) 和吸水性聚合物 f) 仅在形成该反应混合物的过程中接触。
2. 根据权利要求 1 的鞋底,其中发泡剂 d) 包含水。
3. 根据权利要求 2 的鞋底,其中组分 b)-h) 的水含量基于组分 a)-h) 的总重量为 0.1-2 重量%。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其中含有潜热储存介质的胶囊的含量基于组分 a)-h) 的总重量为 1-20 重量%。
5. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其中所述吸水性聚合物的含量基于组分 a)-h) 的总重量为 1-20 重量%。
6. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其中所述吸水性聚合物的表面呈后交联状态。
7. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其中所述吸水性聚合物的粒径为 0.01-1mm。
8. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其中所述组分 b)-h) 以至少两种多元醇组分 A1 和 A2 存在且所述反应混合物通过使所述多元醇组分与至少一种包含多异氰酸酯 a) 的异氰酸酯组分 B 混合而得到,其中所述组分 A1 不包含吸水性聚合物且所述组分 A2 不包含水。
9. 根据权利要求 8 的鞋底,其中在所述组分 A1 中存在 e) 催化剂。
10. 根据权利要求 8 的鞋底,其中所述组分 A1 和 A2 的粘度基于更粘组分的粘度相差小于 50%。
11. 根据权利要求 9 的鞋底,其中所述组分 A1 和 A2 的粘度基于更粘组分的粘度相差小于 50%。
12. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其中所述吸水性聚合物作为固体材料在混合头中加入所述组分 a)-e) 以及 g) 和 h) 中。
13. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其中将所述反应混合物引入模具中。
14. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其中所述聚氨酯泡沫的 DINISO 4590 开孔体积百分数为 90%。
15. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,其在外侧由不透水材料包围。
16. 根据权利要求 1-3 中任一项的鞋底,为内底。
17. 一种包含以分批方法得到的聚氨酯泡沫的鞋垫,该方法包括将如下组分混合:

- a) 多异氰酸酯,
 - b) 聚醚聚胺、聚酯酰胺和 / 或选自如下的多元醇 : 聚醚多元醇、由链烷二羧酸和多元醇制备的聚酯多元醇、聚硫醚多元醇、含羟基的聚缩醛和含羟基的脂族聚碳酸酯或所述多元醇中两种或更多种的混合物,
 - c) 合适的话, 分子量小于 400 的二醇和 / 或三醇,
 - d) 合适的话包含水的发泡剂,
 - e) 催化剂,
 - f) 吸水性聚合物,
 - g) 合适的话, 含有潜热储存介质的胶囊, 以及
 - h) 合适的话, 各种添加剂材料,
- 并使所得反应混合物反应而形成所述聚氨酯泡沫,
- 其中发泡剂 d) 不包含水或若发泡剂 d) 包含水, 则发泡剂 d) 和吸水性聚合物 f) 仅在形成该反应混合物的过程中接触。
18. 根据权利要求 17 的鞋垫, 其中发泡剂 d) 包含水。
19. 根据权利要求 18 的鞋垫, 其中组分 b)-h) 的水含量基于组分 a)-h) 的总重量为 0.1-2 重量%。
20. 根据权利要求 17-19 中任一项的鞋垫, 其中含有潜热储存介质的胶囊的含量基于组分 a)-h) 的总重量为 1-20 重量%。
21. 根据权利要求 17-19 中任一项的鞋垫, 其中所述吸水性聚合物的含量基于组分 a)-h) 的总重量为 1-20 重量%。
22. 根据权利要求 17-19 中任一项的鞋垫, 其中所述吸水性聚合物的表面呈后交联状态。
23. 根据权利要求 17-19 中任一项的鞋垫, 其中所述吸水性聚合物的粒径为 0.01-1mm。
24. 根据权利要求 17-19 中任一项的鞋垫, 其中所述组分 b)-h) 以至少两种多元醇组分 A1 和 A2 存在且所述反应混合物通过使所述多元醇组分与至少一种包含多异氰酸酯 a) 的异氰酸酯组分 B 混合而得到, 其中所述组分 A1 不包含吸水性聚合物且所述组分 A2 不包含水。
25. 根据权利要求 24 的鞋垫, 其中在所述组分 A1 中存在 e) 催化剂。
26. 根据权利要求 24 的鞋垫, 其中所述组分 A1 和 A2 的粘度基于更粘组分的粘度相差小于 50%。
27. 根据权利要求 25 的鞋垫, 其中所述组分 A1 和 A2 的粘度基于更粘组分的粘度相差小于 50%。
28. 根据权利要求 17-19 中任一项的鞋垫, 其中所述吸水性聚合物作为固体材料在混合头中加入所述组分 a)-e) 以及 g) 和 h) 中。
29. 根据权利要求 17-19 中任一项的鞋垫, 其中将所述反应混合物引入模具中。
30. 根据权利要求 17-19 中任一项的鞋垫, 其中所述聚氨酯泡沫的 DIN ISO 4590 开孔体积百分数为 90%。

呈现吸水性能的鞋底

[0001] 本发明涉及一种生产聚氨酯泡沫的分批方法,包括使 (a) 多异氰酸酯与 (b) 至少一种具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物和 (c) 合适的话,低分子量扩链剂和 / 或交联剂、(d) 合适的话包含水的发泡剂、(e) 催化剂、(f) 吸水性聚合物、(g) 合适的话,含有潜热储存介质的胶囊和 (h) 合适的话,各种添加剂材料混合,并使所得反应混合物反应而形成聚氨酯泡沫,其中发泡剂 d) 不包含水或者若发泡剂 d) 包含水,则发泡剂 d) 和吸水性聚合物 f) 仅在形成该反应混合物的过程中接触。本发明进一步涉及可以由该方法得到的聚氨酯泡沫和包含该聚氨酯泡沫的鞋底。

[0002] 本发明的其他实施方案可以由权利要求书、说明书和实施例获知。应理解的是本发明主题的上文所述和下文待详述的特征不仅可以以所述的特定组合利用,而且可以在未背离本发明要旨下以其他组合利用。

[0003] 舒适的气候对人是重要的。更具体而言,紧邻身体或皮肤的微气候的温度和湿度起重要作用。该微气候通常受衣物影响。

[0004] 衣物应理想地促进身体自身的热调节机理。出汗是一种这样的机理。为了除去过量的热,例如身体释放出水分,水分在皮肤表面蒸发。在该过程中,身体以蒸发热形式散热。

[0005] 若该水分不能从皮肤表面除去,例如因为衣物不支持水分向外转移,则靠近皮肤的空气快速被水分饱和并且额外的水分不能蒸发。这抵消了冷却效果,导致出汗增加。这种过量出汗严重损害了人的感觉。

[0006] 水分的除去在鞋、头盔或例如背包或帆布背包的支撑带区域尤其成问题。聚氨酯泡沫由于其重量轻和缓冲性能优异而特别适合这类应用,但它们通常对水仅具有不足的吸收容量。这些材料对水的吸收容量例如可以通过亲水性聚氨酯泡沫增加,此时泡沫的亲水性可以通过使用极性多元醇如聚酯醇或具有高氧化乙烯 (EO) 含量的特殊聚醚醇实现。与此有关的实例可以在参考文献 US 3861993、US 3889417 和 WO 2004074343 中找到。该类材料的一个缺点是它们的体积在吸收大量水分时溶胀。此外,得到具有较低弹性和较高压缩变定的泡沫。这在该类材料用作内底时特别不利。

[0007] 另一种增加吸水容量的方法是使用吸水颗粒。WO 03097345 公开了吸水性聚合物含量不超过 0.1 重量%的亲水性聚氨酯泡沫,据说该泡沫能够在聚氨酯泡沫材料中输送水分。根据 WO 03097345,更高含量的吸水性聚合物导致其在高水分含量的区域中胶凝并因此阻断水分输送。WO 03097345 进一步公开了使用包含吸水性聚合物的水相生产聚氨酯泡沫。

[0008] WO 9744183 同样公开了吸水颗粒在聚氨酯泡沫中的应用。WO9744183 中所公开的泡沫以嵌段形式生产。这些嵌段通过将聚丙烯酸胶乳和水结合的亲水性异氰酸酯预聚物转化而以连续方式得到并随后在另一操作中热成型成鞋底。在该方法中,使异氰酸酯与高化学计量过量的水反应。所用预聚物通过 TDI 或 MDI 与亲水性聚醚醇的反应得到且通常具有 5-8% 的 NCO 含量。该吸水性聚合物与异氰酸酯反应性组分一起使用。

[0009] WO 03097345 和 WO 9744183 所公开的体系必须通过在烘箱中储存而进行后续额外步骤以从中除去过量的水并赋予它们以最终形状。

[0010] 大部分当前制造的聚氨酯泡沫以分批操作生产,其中将准确计算量的反应混合物引入模具中并在其中固化而形成模制品。在该方法中,异氰酸酯组分与包含具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物的异氰酸酯反应性组分、发泡剂、催化剂和合适的话低分子量扩链剂和 / 或交联剂以及其他添加剂材料反应。为了部分避免使用物理发泡剂如氟氯烃,转向使用包含水作为发泡剂,合适的话作为唯一发泡剂的体系。这些体系通常基于异氰酸酯组分以外的所用组分总重量包含 0.1-10 重量%的水。

[0011] 已经发现就泡沫的分批生产而言有利的是直接将混合物引入模具中并在一步中进行泡沫的生产及其成型。这消除了对后期额外形成、模塑或成型操作的需要以及相关的额外费用或例如由于形成、模塑或成型制品的二次整理以及边角废料引起的不便。

[0012] 若可以的话,吸水性聚合物由于其性能而仅可以非常低的比例用于异氰酸酯组分或含水异氰酸酯反应性组分中,因为与水接触引起的溶胀因此可能显著提高多元醇组分的粘度。这导致异氰酸酯组分与异氰酸酯反应性组分的有限溶混并因此得到不均匀的产物。

[0013] 本发明的目的是提供一种生产基于聚氨酯泡沫的总重量包含至多 20 重量%吸水性聚合物的聚氨酯泡沫的简单方法。

[0014] 本发明的另一目的是提供一种基于聚氨酯的总重量包括 1-20 重量%吸水性聚合物的聚氨酯泡沫。

[0015] 我们发现该目的在本发明中由一种生产聚氨酯泡沫的分批方法实现,该方法包括使 (a) 多异氰酸酯与 (b) 至少一种具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物和 (c) 合适的话,低分子量扩链剂和 / 或交联剂、(d) 合适的话包含水的发泡剂、(e) 催化剂、(f) 吸水性聚合物、(g) 合适的话,含有潜热储存介质的胶囊和 (h) 合适的话,各种添加剂材料混合,并使所得反应混合物反应而形成聚氨酯泡沫,其中发泡剂 d) 不包含水或者若发泡剂 d) 包含水,则发泡剂 d) 和吸水性聚合物 f) 仅在形成该反应混合物的过程中接触。本发明进一步由可以由本发明方法得到的聚氨酯泡沫以及包含该聚合物的鞋底实现。

[0016] 本发明的聚氨酯泡沫包括任何种类的聚氨酯泡沫。特别优选软质泡沫以及微孔弹性体,例如常用于鞋类应用中的泡沫,例如用作内底、中底或模子底,或用于缓冲材料中的泡沫,例如手臂保护器中。

[0017] 用于生产本发明聚氨酯泡沫的多异氰酸酯 (a) 包括现有技术中的脂族、环脂族和芳族二官能或更高官能异氰酸酯 (成分 a-1) 及其任意所需混合物。实例是 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、单体二苯基甲烷二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的更高级核同系物的混合物 (聚合物 MDI)、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 或其混合物。

[0018] 优选使用 4,4'-MDI 和 / 或 HDI。特别优选的 4,4'-MDI 可以包含少量,至多约 10 重量%的脲基甲酸酯 - 或二氮杂环丁酮亚胺改性的多异氰酸酯。还可以使用少量多亚苯基多亚甲基多异氰酸酯 (聚合物 MDI)。这些高度官能的多异氰酸酯的总量不应超过所用异氰酸酯的 5 重量%。

[0019] 多异氰酸酯组分 (a) 优选以多异氰酸酯预聚物形式使用。这些多异氰酸酯预聚物可以通过使上述多异氰酸酯 (a-1) 例如在 30-100°C,优选约 80°C 的温度下与多元醇 (a-2) 反应得到预聚物而得到。本发明的预聚物优选使用 4,4'-MDI 与二氮杂环丁酮亚胺改性的 MDI 和基于聚酯 (例如由己二酸得到) 或聚醚 (例如由氧化乙烯或氧化丙烯得到) 的市售

多元醇一起来制备。

[0020] 多元醇 (a-2) 对本领域熟练技术人员是已知的且例如描述于“Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane”, Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.1章中。

[0021] 醚基预聚物优选通过多异氰酸酯 (a-1), 更优选 4,4'-MDI 与 2-3 官能聚氧丙烯多元醇和 / 或聚氧丙烯 - 聚氧乙烯多元醇的反应而得到。最常见的是它们通过氧化丙烯单独或与氧化乙烯混合在 H- 官能, 尤其是 OH- 官能起始物质上的公知碱催化加成而制备。有用的起始物质例如包括水、乙二醇或丙二醇和甘油或三羟甲基丙烷。例如, 可以将在下文的 (b) 下描述的聚醚用作组分 (a-2)。

[0022] 当使用氧化乙烯 - 氧化丙烯混合物时, 氧化乙烯的用量优选基于氧化烯的总量为 10-50 重量%。氧化烯可以嵌段掺入或作为无规混合物掺入。特别优选掺入氧化乙烯封端以便可以增加更具反应性的伯 OH 端基的含量。

[0023] 优选使用基于在链端具有 10-30 重量%, 优选 12.5-20 重量% 聚氧乙烯单元的聚氧丙烯的二醇, 从而使大于 80% 的 OH 基团为伯 OH 基团。特别优选的实施方案利用基于聚氧丙烯和聚氧丙烯 - 聚氧乙烯的二醇的混合物。这些二醇的羟值 (OH 数) 优选为 20-100mg KOH/g。

[0024] 具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物 (b) 有利地为官能度为 2-8 且 OH 数为 9-1150mg KOH/g 的那些。已证明有利的实例是聚醚聚胺和 / 或优选选自如下的多元醇: 聚醚多元醇、由链烷二羧酸和多元醇制备的聚酯多元醇、聚硫醚多元醇、聚酯酰胺、含羟基的聚缩醛和含羟基的脂族聚碳酸酯或所述多元醇中两种或更多种的混合物。优选使用聚酯多元醇和 / 或聚醚多元醇。相反, 醇酸树脂或具有反应性烯属不饱和双键的聚酯模塑化合物不适合用作具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物 (b)。

[0025] 优选使用聚醚醇。合适的聚醚多元醇可以已知方式得到, 例如通过使用碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾或碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾或异丙醇钾作为催化剂并在至少一种包含 2-8 个键合连接的反应性氢原子的起始剂分子存在下的阴离子聚合或借助例如如 EP 90444 或 W005/090440 中所述的双金属氰化物催化剂。

[0026] 有用的氧化烯例如包括四氢呋喃、1,3- 氧化丙烯、1,2- 氧化丁烯、2,3- 氧化丁烯、氧化苯乙烯以及优选氧化乙烯和 1,2- 氧化丙烯。氧化烯可以单独使用、依次交替使用或作为混合物使用。有用的起始剂分子例如包括水, 多元醇, 尤其是二至八元醇如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和蔗糖, 有机二羧酸如琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸, 在烷基中具有 1-4 个碳原子的未取代或 N- 单烷基 -、N,N- 二烷基 - 和 N,N' - 二烷基取代的脂族和芳族二胺如未取代或单 - 和二烷基取代的乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、1,3- 丙二胺、1,3- 丁二胺、1,4- 丁二胺、1,2- 己二胺、1,3- 己二胺、1,4- 己二胺、1,5- 己二胺、1,6- 己二胺、苯二胺、2,3- 甲苯二胺、2,4- 甲苯二胺、2,6- 甲苯二胺、4,4' - 二氨基二苯基甲烷、2,4' - 二氨基二苯基甲烷和 2,2' - 二氨基二苯基甲烷。

[0027] 有用的起始剂分子进一步包括链烷醇胺如乙醇胺、二乙醇胺、N- 甲基乙醇胺、N- 乙基乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、N- 乙基二乙醇胺、三乙醇胺和氨。

[0028] 优选使用多元醇, 尤其是二至八元醇如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和蔗糖。

[0029] 聚醚多元醇, 优选聚氧丙烯多元醇和具有氧化乙烯端嵌段的聚氧丙烯-聚氧乙烯多元醇具有的官能度优选为 2-4, 尤其是 2 和 / 或 3 且具有的 OH 数优选为 12-155mg KOH/g, 尤其是 20-75mg KOH/g。有用的多元醇进一步包括聚合物改性的多元醇, 优选聚合物改性的聚酯醇或聚醚醇, 更优选接枝聚醚醇或接枝聚酯醇, 尤其是接枝聚醚醇。这些已知为聚合物多元醇, 其通常包含 5-60 重量%, 优选 10-55 重量%, 更优选 30-55 重量%, 尤其是 40-50 重量%的聚合物, 优选热塑性聚合物。这些聚合物多元醇例如描述于 US 4342840 和 EP-A-250 351 中且通常通过合适的烯属单体, 例如苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸和 / 或丙烯酰胺在用作接枝基质的聚酯醇或聚醚醇中的自由基聚合而制备。侧链通常通过自由基由生长的聚合物链转移到聚酯醇或聚醚醇而产生。除了接枝共聚物外, 聚合物多元醇主要包含分散在未改变的聚酯醇或聚醚醇中的烯烃均聚物。

[0030] 一个优选实施方案使用丙烯腈、苯乙烯, 尤其是仅使用苯乙烯作为单体。使这些单体在其他单体、大分子单体、调节剂存在或不存在下使用自由基引发剂, 最常用的是偶氮化合物或过氧化物化合物在作为连续相的聚酯醇或聚醚醇中聚合。

[0031] 大分子单体在自由基聚合过程中共掺入共聚物链中。产物为具有聚酯或聚醚嵌段和聚丙烯腈-苯乙烯嵌段的嵌段共聚物, 其在连续相和分散相的界面处用作相容剂并抑制聚合物聚酯醇颗粒的附聚。大分子单体的比例基于用于制备聚合物多元醇的单体的总重量通常为 1-20 重量%。

[0032] 优选聚合物多元醇的比例基于组分 (b) 的总重量大于 5 重量%。聚合物多元醇例如可以基于组分 (b) 的总重量以 7-90 重量%或 11-80 重量%的量引入。特别优选该聚合物多元醇为聚合物聚酯醇或聚合物聚醚醇。

[0033] 本发明的聚氨酯泡沫可以使用或不使用 (c) 扩链剂和 / 或交联剂生产。然而, 为了改进机械性能如硬度, 证明加入扩链剂、交联剂或合适的话其混合物是有利的。有用的扩链剂和 / 或交联剂包括具有至少两个异氰酸酯反应性基团如 OH 或胺基团的物质。优选使用分子量小于 400, 优选 60-300, 尤其是 60-150 的二醇和 / 或三醇。例如使用具有 2-14 个, 优选 2-10 个碳原子的脂族、环脂族和 / 或芳脂族二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,10-癸二醇、邻二羟基环己烷、间二羟基环己烷、对二羟基环己烷、二甘醇、二丙二醇以及优选 1,4-丁二醇、1,6-己二醇和二(2-羟基乙基)氢醌, 三醇如 1,2,4-三羟基环己烷、1,3,5-三羟基环己烷、甘油和三羟甲基丙烷, 以及基于氧化乙烯和 / 或 1,2-氧化丙烯和作为起始剂分子的上述二醇和 / 或三醇的低分子量含羟基的聚氧化烯。特别优选将单乙二醇、1,4-丁二醇和 / 或甘油用作扩链剂 c)。

[0034] 若使用扩链剂、交联剂或其混合物, 则它们的用量基于组分 (b) 和 (c) 的重量有利地为 1-60 重量%, 优选 1.5-50 重量%, 尤其是 2-40 重量%。

[0035] 聚氨酯泡沫额外在发泡剂 (d) 存在下生产。这些发泡剂合适的话包含水 (作为成分 (d-1))。除了水 (d-1) 外, 还可以将众所周知的起化学和 / 或物理作用的化合物用作发泡剂 (d), 此时其他化学发泡剂被称为成分 (d-2), 而物理发泡剂被称为成分 (d-3)。化学发泡剂是与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物, 实例是水或甲酸。物理发泡剂是在用于聚氨酯生产的材料中溶解或乳化并在聚氨酯形成的条件下汽化的化合物。它们例如为烃类, 卤代烃类和其他化合物, 实例是全氟链烷烃如全氟己烷、(氢)氯氟烃, 以及醚类、酯类、酮类和 / 或缩醛类, 实例是具有 4-8 个碳原子的(环)脂族烃, 或氢氟烃类如来自 Solvay 的

Solkane[®] 365mfc。一个优选实施方案利用包含这些发泡剂的混合物的发泡剂,其包含水,尤其是包含水作为唯一发泡剂。当水不用作发泡剂时,优选仅使用物理发泡剂。

[0036] 在一个优选实施方案中,(d-1) 水的含量基于组分 (a)-(h) 的总重量为 0.1-2 重量%,优选 0.2-1.5 重量%,更优选 0.3-1.2 重量%,尤其是 0.4-1 重量%。这里的水 (d-1) 不仅包括作为单独组分加入的水,而且包括例如组分 (b)-(h) 之一中存在的水。

[0037] 另一优选实施方案包括在组分 (a)、(b) 和合适的话 (c) 的反应中加入作为额外发泡剂的含有物理发泡剂的微珠。微珠还可以与上述额外的化学发泡剂 (d-2) 和 / 或物理发泡剂 (d-3) 混合使用。

[0038] 微珠通常由热塑性聚合物的壳组成且在内部用基于链烷烃的液态低沸点物质填充。该类微珠的生产例如描述于 US 3 615 972 中。微珠的直径通常为 5-50 μm 。合适微珠的实例以商品名 **Expancell**[®] 从 Akzo Nobel 市购。

[0039] 微珠的加入量基于组分 (b)、(c) 和 (d) 的总重量通常为 0.5-5%。

[0040] 用于生产聚氨酯泡沫的催化剂 (e) 优选为剧烈加速组分 (b) 的含羟基化合物和合适的话 (c) 与多异氰酸酯 (a) 的反应的化合物。合适的实例是脒类如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶,叔胺类如三乙胺、三丁胺、二甲基苄基胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、二(二甲氨基丙基)脒、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环(3,3,0)辛烷,优选 1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷和链烷醇胺化合物如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺。还使用有机金属化合物,优选有机锡化合物如有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II)以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,实例是二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡,还有羧酸铋如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋或其混合物。有机金属化合物可以单独使用或优选与强碱性胺组合使用。当组分 (b) 为酯时,优选仅使用胺催化剂。

[0041] 吸水性聚合物 (f) 尤其是 (共) 聚合的亲水性单体如部分中和的丙烯酸、甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯和丙烯酸 2-羟基乙基酯的聚合物,一种或多种亲水性单体在合适接枝基质上的接枝 (共) 聚合物,纤维素或淀粉的交联醚,交联的羧甲基纤维素,部分交联的聚氧化烯、部分交联的聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯吡咯烷酮共聚物,或可在含水流体中溶胀的天然产物,实例是瓜耳胶衍生物或膨润土,其中优选基于部分中和的丙烯酸的吸水性聚合物 (f)。该类聚合物用作生产尿布、塞子、卫生巾和其他卫生制品的吸收产品,而且也用作市场园艺中的保水剂。

[0042] 吸水性聚合物 (f) 的生产例如描述于单行本“Modern Superabsorbent Polymer Technology”,F. L. Buchholz 和 A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998 或 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 第 35 卷, 第 73-103 页中。优选的制造方法是溶液或凝胶聚合方法。在该方法中,第一步是制备单体混合物,将其分批中和并随后转移到聚合反应器中,或者该单体混合物已经作为初始料存在于聚合反应器中。随后的分批或连续操作包括形成聚合物凝胶的反应,在搅拌聚合的情况下该凝胶已经粉碎。然后将该聚合物凝胶干燥、研磨并筛分,然后转移来进行进一步的表面处理。

[0043] 吸水性聚合物例如通过包含如下组分的单体溶液的聚合得到:

[0044] aa) 至少一种烯属不饱和羧酸和 / 或磺酸,

[0045] bb) 至少一种交联剂,

[0046] cc) 选择性地一种或多种可与单体 aa) 共聚的乙烯属和 / 或烯丙基属不饱和单体, 和

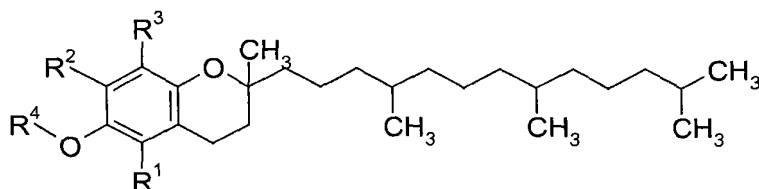
[0047] dd) 选择性地一种或多种其上可至少部分接枝单体 aa)、bb) 和合适的话 cc) 的水溶性聚合物。

[0048] 有用的烯属不饱和羧酸和磺酸 aa) 例如包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、4-戊烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙烷-1-磺酸酯和衣康酸。特别优选的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。非常特别优选丙烯酸。

[0049] 单体 aa) 和尤其是丙烯酸优选包含至多 0.025 重量%的氢醌半醚。优选的氢醌半醚是氢醌单甲基醚 (MEHQ) 和 / 或生育酚。

[0050] 生育酚指下式化合物:

[0051]



[0052] 其中 R^1 为氢或甲基, R^2 为氢或甲基, R^3 为氢或甲基且 R^4 为氢或为具有 1-20 个碳原子的酰基。

[0053] 优选的基团 R^4 为乙酰基、抗坏血酰基、琥珀酰基、烟酰基和其他生理上可耐受的羧酸。羧酸可以是单-、二-或三羧酸。

[0054] 优选其中 $R^1 = R^2 = R^3 =$ 甲基的 α -生育酚, 尤其是外消旋 α -生育酚。 R^1 更优选为氢或乙酰基。尤其优选 RRR- α -生育酚。

[0055] 单体溶液优选包含不超过 130 重量 ppm, 更优选不超过 70 重量 ppm, 优选不小于 10 重量 ppm, 更优选不小于 30 重量 ppm, 尤其约 50 重量 ppm 的氢醌半醚, 全部基于丙烯酸, 其中丙烯酸盐作为丙烯酸计算。例如, 该单体溶液可以使用具有合适氢醌半醚含量的丙烯酸生产。

[0056] 交联剂 bb) 是可以自由基共聚进入聚合物网络中的具有至少两个可聚合基团的化合物。合适的交联剂 bb) 例如为 EP-A-0530438 中所述的乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷, EP-A-0 547 847、EP-A-0559 476、EP-A-0 632 068、WO-A-93/21237、WO-A-03/104299、WO-A-03/104300、WO-A-03/104301 和 DE-A-103 31 450 中所述的二-和三丙烯酸酯, DE-A-103 31 456 和 WO-A-04/013064 中所述的除丙烯酸酯基团外包含其他烯属不饱和基团的混合丙烯酸酯, 或例如在 DE-A-195 43 368、DE-A-196 46 484、WO-A-90/15830 和 WO-A-02/32962 中所述的交联剂混合物。

[0057] 有用的交联剂 bb) 尤其包括 N, N'-亚甲基二丙烯酸酯和 N, N'-亚甲基二甲基丙烯酸酯, 多元醇的不饱和单-或多羧酸酯如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯, 例如丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和烯丙基化合物如 (甲基) 丙烯酸烯丙基酯、氰脲酸三烯丙基酯、马来酸二烯

丙基酯、聚烯丙基酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙二胺、磷酸和乙烯基膦酸衍生物的烯丙基酯,例如如 EP-A-0 343 427 所述。有用的交联剂 bb) 进一步包括季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、甘油二烯丙基醚、甘油三烯丙基醚、基于山梨醇的聚烯丙基醚及其乙氧基化变体。本发明方法利用聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯,所用聚乙二醇具有的分子量为 300-1000。

[0058] 然而,特别有利的交联剂 bb) 是 3-15 重乙氧基化甘油、3-15 重乙氧基化三羟甲基丙烷、3-15 重乙氧基化三羟甲基乙烷的二-和三丙烯酸酯,尤其是 2-6 重乙氧基化甘油或 2-6 重乙氧基化三羟甲基丙烷、3 重丙氧基化甘油、3 重丙氧基化三羟甲基丙烷以及 3 重混合乙氧基化或丙氧基化甘油、3 重混合乙氧基化或丙氧基化三羟甲基丙烷、15 重乙氧基化甘油、15 重乙氧基化三羟甲基丙烷、40 重乙氧基化甘油、40 重乙氧基化三羟甲基乙烷和 40 重乙氧基化三羟甲基丙烷的二-和三丙烯酸酯。

[0059] 非常特别优选用作交联剂 bb) 的是例如如 WO-A-03/104301 所述的二丙烯酸酯化、二甲基丙烯酸酯化、三丙烯酸酯化或三甲基丙烯酸酯化的多重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油。特别有利的是 3-10 重乙氧基化甘油的二-和 / 或三丙烯酸酯。非常特别优选 1-5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的二-或三丙烯酸酯。最优选 3-5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯。这些交联剂的特征在于在吸水性聚合物中残留量特别低(通常低于 10 重量 ppm) 并且由其生产的吸水性聚合物的含水提取液与在相同温度下的水相比具有几乎不变的表面张力(通常不低于 0.068N/m)。

[0060] 可与单体 aa) 共聚的烯属不饱和单体 cc) 的实例是丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、巴豆酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯、丙烯酸二甲氨基乙基酯、丙烯酸二甲氨基丙基酯、丙烯酸二乙氨基丙基酯、丙烯酸二甲氨基丁基酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙基酯、丙烯酸二甲氨基新戊基酯和甲基丙烯酸二甲氨基新戊基酯。

[0061] 有用的水溶性聚合物 dd) 包括聚乙烯醇,聚乙烯吡咯烷酮,淀粉,淀粉衍生物,聚二醇,尤其是基于氧化乙烯和 / 或氧化丙烯的二元和三元多元醇或聚丙烯酸,优选聚乙烯醇、聚二醇和淀粉。

[0062] 优选的阻聚剂要求溶解的氧以达到最佳性能。通常在聚合之前通过惰性化,即通过使惰性气体,优选氮气通过聚合溶液而从中除去溶解的氧。这显著削弱阻聚剂的效果。在聚合之前,单体溶液的氧含量优选降至小于 1 重量 ppm,更优选小于 0.5 重量 ppm。

[0063] 合适基础聚合物以及其他有用的亲水性烯属不饱和单体 dd) 的制备描述于 DE-A-199 41 423、EP-A-0 686 650、WO-A-01/45758 和 WO-A-03/104300 中。

[0064] 吸水性聚合物通常通过单体水溶液的加成聚合在随后粉碎或不粉碎水凝胶下得到。合适的制备方法描述于文献中。例如可以通过下列方法得到吸水性聚合物:

[0065] - 以分批方法或在管式反应器中进行的凝胶聚合以及随后在绞肉机、挤出机或捏合机中的粉碎(EP-A-0 445 619, DE-A-198 46 413)

[0066] - 在捏合机中的加成聚合并通过例如逆向旋转的搅拌轴连续粉碎(WO-A-01/38402)

[0067] - 在带上的加成聚合以及随后在绞肉机、挤出机或捏合机中粉碎(DE-A-3825 366, US-6, 241, 928)

[0068] - 产生具有较窄凝胶尺寸分布的珠状聚合物的乳液聚合(EP-A-0 457 660)

[0069] - 机织物层的就地加成聚合, 该层通常已经以连续操作预先喷雾单体水溶液并随后进行光聚合 (WO-A-02/94328, WO-A-02/94329)。

[0070] 该反应优选在例如 WO-A-01/38402 所述的捏合机中进行或在例如 EP-A-0 955 086 所述的带式反应器上进行。

[0071] 中和可以在聚合之后在水凝胶阶段进行到一定程度。因此可以在聚合之前通过将一部分中和剂加入单体溶液中并仅在聚合之后在水凝胶阶段设定所需最终中和度而中和至多 40mol%, 优选 10-30mol%, 更优选 15-25mol% 的酸基。该单体溶液可以通过掺混中和剂而中和。水凝胶可以机械粉碎, 例如借助绞肉机, 此时可以喷雾、喷淋或浇注中和剂, 然后小心混入。为此, 可以将所得凝胶物质反复绞碎以均化。优选将单体溶液中和到最终中和度。

[0072] 然后用带式或鼓式干燥器干燥中和的水凝胶直到残留水分含量优选小于 15 重量%, 尤其小于 10 重量%, 该水含量由 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的第 430.2-02 号测试方法“水分含量”测定。选择性地, 也可以使用流化床干燥器或加热的犁头混合器进行干燥。为了得到特别白的产物, 有利的是通过确保快速除去蒸发水而干燥该凝胶。为此, 干燥器温度必须加以优化, 空气进料和除去必须进行控制且在所有时间内必须确保充分通风。当凝胶的固体含量尽可能高时, 干燥自然更加简单并且产物更白。该凝胶在干燥之前的固体含量因此优选为 30-80 重量%。特别有利的是用氮气或某些其他非氧化性惰性气体对该干燥器进行排气。然而, 选择性地, 可在干燥过程中仅简单地降低氧气分压以防止氧化性泛黄过程。但是通常而言, 充分的排气和水蒸气除去同样仍得到可接受的产品。对于颜色 and 产品质量而言, 非常短的干燥时间通常是有利的。

[0073] 优选将干燥的水凝胶研磨并筛分, 有用的研磨装置通常包括辊磨机、销磨机或摆动磨。筛分的干燥水凝胶的粒度优选小于 1000 μm , 更优选小于 800 μm , 最优选小于 600 μm 且优选大于 10 μm , 更优选大于 50 μm , 最优选大于 100 μm 。

[0074] 非常特别优选粒度 (筛出部分) 为 106-850 μm 。粒度根据 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的第 420.2-02 号测试方法“粒度分布”测定。

[0075] 基础聚合物然后优选表面后交联。有用的后交联剂是包含两个或更多个能够与该水凝胶的羧酸酯基团形成共价键的基团的化合物。合适的化合物例如为 EP-A-0 083 022、EP-A-0 543 303 和 EP-A-0 937 736 中所述的烷氧基甲硅烷基化合物、聚氮丙啶、聚胺、聚酰胺基胺、二-或聚缩水甘油基化合物, DE-C-33 14 019、DE-C-35 23 617 和 EP-A-0 450 922 中所述的二-或多官能醇或 DE-A-102 04 938 和 US-6, 239, 230 中所述的 β -羟烷基酰胺。

[0076] 有用的表面后交联剂进一步包括 DE-A-40 20 780 的环状碳酸酯、DE-A-198 07 502 的 2-噁唑烷酮及其衍生物如 2-羟基乙基-2-噁唑烷酮、DE-A-198 07 992 的二-和聚-2-噁唑烷酮、DE-A-198 54 573 的 2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物、DE-A-198 54 574 的 N-酰基-2-噁唑烷酮、DE-A-10204 937 的环脲、DE-A-103 34 584 的双环酰胺缩醛、EP-A-1 199 327 的氧杂环丁烷和环脲以及 WO-A-03/031482 的吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0077] 后交联通常通过将表面后交联剂溶液喷雾到水凝胶或干燥的基础聚合物粉末上而进行。喷雾之后, 将聚合物粉末热干燥并且不仅可以在干燥之前而且可以在干燥过程中

进行交联反应。

[0078] 用交联剂溶液喷雾优选在具有移动混合元件的混合器如螺杆混合器、桨叶混合器、盘式混合器、犁头混合器和铲式混合器中进行。特别优选立式混合器,非常特别优选犁头混合器和铲式混合器。

[0079] 作为在其中进行热干燥的设备,优选接触干燥器,更优选铲式干燥器,最优选盘式干燥器。还可以使用流化床干燥器。

[0080] 干燥可以在混合器本身中通过加热夹套或引入热空气流而进行。类似地可以使用下游干燥器,例如塔盘干燥器、旋转管式炉或可加热螺杆。但是例如还可以使用共沸蒸馏作为干燥方法。

[0081] 优选的干燥温度为 50-250℃,优选 50-200℃,更优选 50-150℃。在该温度下在反应混合器或干燥器中的优选停留时间小于 30 分钟,更优选小于 10 分钟。

[0082] 含有潜热储存介质的胶囊 (g) 包括具有胶囊核和胶囊壁的颗粒。这些颗粒在下文称为微胶囊。可以用于本发明的潜热储存介质例如在 DE102004031529 中描述。

[0083] 胶囊核主要且优选包含大于 95 重量%的潜热储存介质材料。胶囊壁通常包含聚合物材料。胶囊核取决于温度为固体或液体。

[0084] 潜热储存介质材料通常为亲油性物质,其固体-液体相转变在 -20℃ 至 120℃ 的温度范围内。然而,本发明利用其固体-液体相转变位于仅低于人体温度的范围内的潜热储存介质材料。优选使用其固体-液体相转变在 15-45℃,优选 20-40℃,尤其是 24-35℃ 的温度范围内的潜热储存介质材料。

[0085] 含有潜热储存介质的微胶囊 (g) 的比例基于聚氨酯泡沫的总重量通常为 0-30 重量%,优选 1-20 重量%,更优选 2-12%,尤其是 3-8 重量%的微胶囊 (c)。特别优选使用潜热储存介质和吸水性聚合物的组合。优选使用 3-8 重量%潜热储存介质和 1-10 重量%吸水性聚合物的组合。该组合的优点是潜热储存介质和吸水性聚合物在影响身体或皮肤表面处的微气候上相互互补。

[0086] 生产聚氨酯泡沫的反应混合物合适的话还可以包括助剂和 / 或添加剂 (h)。具体的实例是表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、隔离剂、填料、染料、颜料、水解控制剂、臭味结合剂、抑霉和杀菌物质。

[0087] 有用的表面活性物质例如包括用于支持原料的均化且合适的话还能够调节泡孔结构的化合物。实例是乳化剂,如蓖麻油硫酸酯或脂肪酸的钠盐,还有脂肪酸与胺的盐,例如二乙胺油酸盐、二乙醇胺硬脂酸盐、二乙醇胺蓖麻醇酸盐,磺酸的盐,例如十二烷基苯二磺酸或二萘基甲烷二磺酸和蓖麻油酸的碱金属或铵盐;泡沫稳定剂如硅氧烷-氧化烯共聚物和其他有机聚硅氧烷,乙氧基化烷基酚,乙氧基化脂肪醇,石蜡油,蓖麻油酯或蓖麻油酸酯,土耳其红油和花生油以及泡孔调节剂如石蜡、脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。具有聚氧化烯和氟代链烷烃基团作为侧基的低聚丙烯酸酯进一步用于改善乳化效果、泡孔结构和 / 或稳定泡沫。表面活性物质通常基于 100 重量份组分 (b) 以 0.01-5 重量份的量使用。

[0088] 有用隔离剂的实例是脂肪酸酯与多异氰酸酯的反应产物,含氨基聚硅氧烷与脂肪酸的盐,具有至少 8 个碳原子的饱和或不饱和环脂族羧酸与叔胺的盐以及尤其是内隔离剂,如通过褐煤酸和至少一种具有至少 10 个碳原子的脂族羧酸的混合物与分子量为 60-400 的至少二官能链烷醇胺、多元醇和 / 或多胺的酯化或酰胺化制备的羧酸酯和 / 或

酰胺 (EP-A-153 639), 有机胺、硬脂酸的金属盐和有机单 - 和 / 或二羧酸及其酸酐的混合物 (DE-A-3 607447) 或亚氨基化合物、羧酸金属盐和合适的话羧酸的混合物 (US 4 764 537)。

[0089] 有用的填料, 尤其是增强填料, 包括已知的常规有机和无机填料, 增强剂, 增重剂, 改善在油漆、涂料中的磨损行为的试剂等。具体实例是无机填料如硅酸盐矿物, 例如页硅酸盐如叶蛇纹石、膨润土、蛇纹石、角闪石、闪石、纤蛇纹石、滑石; 金属氧化物如高岭土、矾土、二氧化钛、氧化锌和铁氧化物, 金属盐如白垩、重晶石和无机颜料 (如硫化镉、硫化锌), 尤其是玻璃。优选使用高岭土 (陶土)、硅酸铝和由硫酸钡和硅酸铝形成的共沉淀以及天然和合成纤维状矿物如硅灰石, 金属纤维和尤其是各种长度的玻璃纤维, 合适的话它们各自可以被涂敷。有用有机填料的实例包括碳黑、蜜胺、松香、环戊二烯基树脂和接枝聚合物以及纤维素纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维、基于芳族和 / 或脂族二羧酸酯的聚酯纤维并尤其包括碳纤维。

[0090] 有机和无机填料可以单独使用或以混合物使用并且优选基于组分 (a)-(c) 的重量以 0.5-50 重量%, 优选 1-40 重量% 的量包含在反应混合物中, 但是由天然和合成纤维组成的垫、机织物和非织造织物的含量可以达到至多 80 重量% 的值。

[0091] 可以使用任何已知的臭味结合剂。有用的臭味结合剂实例是环糊精、葫芦脲 (cucurbituril)、杯芳烃、例如如 J. Mater. Chem., 2006, 16, 626-636 所述的金属有机骨架 (MOF)、活性炭、沸石、片状硅酸盐如膨润土以及金属氧化物如氧化锌。

[0092] 可以使用适合这些目的的任何抑霉和杀菌物质, 实例是金属或金属粉末如银、钛、铜或锌, 或能够释放这些金属的离子的材料如银沸石 A、季铵化合物、聚合物如甲壳质和脱乙酰壳多糖、部分交联的聚丙烯酸及其盐或聚六亚甲基双胍和天然材料如茶树油。

[0093] 聚氨酯泡沫通过使多异氰酸酯 (a)、具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物 (b) 和合适的话扩链剂和 / 或交联剂 (c) 以使多异氰酸酯 (a) 的 NCO 基团与组分 (b)、(c)、(d) 和 (e) 的反应性氢原子的总和的当量比为 0.75-1.25:1, 优选 0.85-1.15:1 的量反应而生产。当聚氨酯泡沫至少部分包含连接的异氰脲酸酯基团时, 通常使用的多异氰酸酯 (a) 的 NCO 基团与组分 (b)、(c) 和 (d) 的反应性氢原子的总和的比例为 1.5-20:1, 优选 1.5-8:1。1:1 的比例对应于异氰酸酯指数为 100。

[0094] 聚氨酯泡沫有利地通过一步法生产, 例如借助反应注塑、在敞开或封闭模具 (例如金属模具, 例如铝、铸铁或钢制模具) 中的高压或低压技术。

[0095] 按照本发明的一个必要特征, 吸水性聚合物 (f) 和显著量的水仅在形成反应混合物的过程中接触。这里“必要量的水”不包含通常存在于具有至少两个反应性氢的较高分子量化合物 (b) 或扩链剂 (c) 中的水分, 而是仅包含进一步加入的水。更精确地讲, “必要量的水”应理解为指水含量为 0.1 重量% 或更多, 基于组分 (b)-(h) 的总重量。

[0096] 当水用作发泡剂时, 即当组分 (b)-(h) 包含超过 0.1 重量% 的水时, 该反应混合物优选通过将多元醇组分 (A1) 和多元醇组分 (A2) 与包含 (a) 多异氰酸酯的异氰酸酯组分 (B) 混合而得到。多元醇组分 (A1) 和 (A2) 优选各自包含一部分至少一种具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物 (b), 其中组分 (A1) 不包含吸水性聚合物且组分 (A2) 基本不包含水, 即包含优选小于 0.1 重量%, 更优选小于 0.01 重量% 的水。

[0097] 当使用低分子量扩链剂 (c) 时, 它们可以存在于该多元醇组分 (A1) 或 (A2) 中或

这二者中。更优选组分 (A2) 不包含催化剂,尤其是不包含胺催化剂。组分 (g) 和 (h) 若存在的话同样可以不仅用于组分 (A1) 中,而且可以用于组分 (A2) 中。优选设定组分 (b)-(h) 在组分 (A1) 和 (A2) 中的混合比使得这两类组分的粘度相差小于 50%,更优选小于 20%,尤其小于 10%,基于更粘组分的粘度。

[0098] 作为将该多元醇组分分成多元醇组分 (A1) 和多元醇组分 (A2) 的替换方案,还可以将该吸水性聚合物作为固体材料在混合头中加入。在该实施方案中,将异氰酸酯组分、多元醇组分和吸水性聚合物分开引入混合头中并在其中混合形成反应混合物。

[0099] 将起始组分在 15-90℃,优选 20-50℃ 的温度下混合并引入敞开的模具中或合适的话在升高的压力下引入封闭模具中。混合可以借助搅拌器或搅拌螺杆以机械方式进行或在所谓的逆流注射方法中在高压下进行。优选低压加工。模具温度有利地为 20-90℃,优选 30-60℃,尤其是 45-50℃。

[0100] 本发明的聚氨酯泡沫优选基本开孔。选择组分 (a)-(h) 使本发明的聚氨酯泡沫包含开孔泡沫。本发明的聚氨酯泡沫优选具有超过 90%,优选超过 93%,更优选超过 95%,尤其是超过 97% 的开孔含量。

[0101] 由本发明方法生产的聚氨酯泡沫可以在从皮肤或身体表面除去水分成问题时使用,例如用于鞋中(例如用作鞋底或内底/鞋垫),用于头盔中,用于例如用于背包/帆布背包的支撑带中,用于肘和膝保护器中,在中垫(大部分情况下由泡沫材料制成,用来包围脚并能够吸收冲击的鞋插件)的情况下用于滑雪靴和轮滑鞋,用于座位如汽车座位,或用于褥垫。聚氨酯泡沫的密度可以根据计划的应用设定。本发明聚氨酯泡沫的密度通常为 0.05-1.2g/cm³。对于作为褥垫或汽车座位的用途,优选将密度设定为 0.05-0.25g/cm³,而对于作为鞋底的用途,优选将密度设定为 0.1-0.8g/cm³,优选 0.1-0.6g/cm³。

[0102] 当将本发明的聚氨酯泡沫用作鞋底时,该类鞋底在外侧被不透水材料如橡胶包围。这意欲防止水分由外侧进入本发明泡沫,例如在雨水的情况下。

[0103] 本发明方法实施起来简单,并且在一个混合头中计量加入 3 种组分以形成生产聚氨酯泡沫的反应混合物不成问题。注入模具中以简单、快速且基本不产生废料的方式得到具有复杂几何形状的模塑泡沫。还可以通过将本发明泡沫直接发泡到基材上,例如在上侧直接发泡到鞋底材料上而在不使用粘合剂的一个操作中生产复合材料,例如鞋。

[0104] 本发明方法提供了具有高含量吸水性聚合物的聚氨酯泡沫。潜热储存介质 (g) 的存在由于其温度调节性能而导致人的感觉进一步增加。本发明的聚氨酯泡沫具有有利的机械性能,例如低溶胀性。现在将这些有利性能以实施例的形式说明。

[0105] 所用材料:

[0106] 多元醇 1:基于甘油、氧化丙烯和氧化乙烯的聚醚醇,OH 数为 31mg KOH/g 且 25℃ 下的粘度为 800mPas

[0107] 多元醇 2:Elastogran GmbH 的 **Lupranol**[®] 4800;固体含量为 45 重量%且 OH 数为 20mg KOH/g 的聚合物聚醚醇

[0108] 交联剂:甘油

[0109] 扩链剂:单乙二醇

[0110] 催化剂 1:基于溶于 1,4- 丁二醇中的叔胺的催化剂

[0111] 催化剂 2:基于溶于二丙二醇中的叔胺的催化剂

[0112] 催化剂 3 :基于叔胺的催化剂

[0113] 稳定剂 :基于聚硅氧烷的泡孔稳定剂

[0114] Iso 135/74 ;Elastogran GmbH 的异氰酸酯预聚物,基于 4,4'-MDI 改性的异氰酸酯以及平均官能度为 1.5-2.0 且 NCO 含量为 23.8 重量%的聚醚醇混合物

[0115] SAP1 :BASF AG 的**Luquasorb**[®] 1010 超吸收剂

[0116] SAP2 :BASF AG 的**Luquasorb**[®] 1060 超吸收剂

[0117] PCM :BASF AG 的**Ceracap**[®] NB 1007X 潜热储存相变材料

[0118] 表 1 :

[0119]

	对比例 V1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
组分 A1				
多元醇 1	83.81	58.37	58.37	53.66
多元醇 2	11.77	11.72	11.72	11.18
甘油	1.26	1.25	1.25	1.19
水	1.21	1.20	1.20	1.15
催化剂 1	1.15	1.15	1.15	1.11
催化剂 2	0.04	0.04	0.04	0.04
催化剂 3	0.26	0.26	0.26	0.25
稳定剂	0.50	0.50	0.50	0.48
组分 A2				
SAP1		5.51		
SAP2			5.51	10.94
多元醇 1		20.00	20.00	20.00
组分 B				
Iso 135/74	38.40	37.80	37.70	36.20

[0120] 通过在发泡之前立即混合组分 A1、合适的话 A2 和 B 并将它们快速但强力混合在一起而进行实施例 1-3 和对比例 V1。然后将反应混合物倾入尺寸为 20×20×0.5cm 的板式模具中并密封模具。在反应之后,从实施例 1-3 和对比例 V1 的聚氨酯板切割出几个测试样本。将测试样本在室温和 50%相对湿度下调节 24 小时,然后在 40℃和 90%相对湿度下在调节箱中测试水蒸气吸收。表 2 提供了关于聚氨酯泡沫的水蒸气吸收的信息:

[0121] 表 2 :各种聚氨酯泡沫的水蒸气吸收

[0122]

时间	质量增加[重量%]			
[min]	对比例 V1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
0	0.0	0.0	0.0	0.0
60	1.6	5.1	4.1	5.1
90	1.6	5.8	4.2	6.5
120	1.6	6.4	4.6	6.8
150	1.5	6.5	4.6	7.3
180	1.5	6.4	4.5	7.2

[0123] 实施例 1-3 表明所生产的聚氨酯泡沫比对比例 1 具有显著更大的水蒸气吸收。

[0124] 在 Elastogran Maschinenbau 的低压体系 (F20 型) 上进行机械测试。该机器具有 3 个储料容器, 其中两个容器含有组分 A1 和 A2, 而第三个容器含有组分 B。将三种不同组分在混合头中相互紧密混合并排入用于鞋垫的鞋底模具中。表 3 显示所用组分的组成。

[0125] 表 3 : 所用组分的组成

[0126]

	对比例 2	实施例 4	实施例 5
组分 A1			
多元醇 1	83.30	56.60	24.50
多元醇 2	11.75	11.75	11.75
扩链剂	0.45	0.45	0.45
甘油	1.25	1.25	1.75
水	1.25	1.25	1.25
催化剂 1	1.20	1.20	1.44
催化剂 2	0.04	0.04	0.05
催化剂 3	0.26	0.26	0.31
稳定剂	0.50	0.50	0.50
PCM			5.00
组分 A2			
多元醇 1		18.69	45.05
SAP1		8.01	7.95

[0127]

组分 B			
Iso135/74	38.30	41.10	43.90

[0128] 类似于实施例 1-3, 在室温和 50% 相对湿度下将所生产的模制品调节 24 小时。然后在 40°C 和 90% 相对湿度下测定它们的水蒸气吸收。所得值示于表 4 中。

[0129] 表 4 : 所生产的鞋垫的水蒸气吸收

[0130]

时间	质量增加[重量%]		
[min]	对比例 V2	实施例 4	实施例 5
120	1.7	7.1	6.2

[0131] 此外, 对实施例 4 研究了聚氨酯泡沫的解吸行为。为此, 将该样本在 40°C 和 90% 相对湿度下储存 120 分钟, 然后保持在室温和 50% 相对湿度下并同时在确定的间隔下测定其质量。表 5 提供了有关该样本解吸行为的信息。

[0132] 表 5 : 实施例 4 在水蒸气吸收后的解吸行为

[0133] (120min/40°C, 90% 相对湿度 ; 起始重量 76.8g)

[0134]

时间 [h]	样品重量 [g]
0	82.3
2	80.2
3	79.5
4	79.0
5	78.6
6	78.3
7	77.9
8	77.6
16	77.5
24	76.8

[0135] 表 5 表明水蒸气吸收是可逆的。75%的已吸收水在室温和 50%相对湿度下在 8 小时内解吸并在 24 小时后吸收的水完全解吸。