



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 93/237/5

※ 申請日期： 93.8.6

※IPC 分類：

C08G18/66

一、發明名稱：(中文/英文)

聚胺基甲酸酯發泡體、其製法及其用途

POLYURETHANE FOAMS, PROCESSES FOR OBTAINING THEM
AND USE OF THESE FOAMS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法商隆迪亞波利亞米德加工廠

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES

代表人：(中文/英文)

珍-皮瑞爾 艾森

ESSON, JEAN-PIERRE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國聖逢斯市蘭玻茲街

AVENUE RAMBOZ BP 33, 69192 SAINT-FONS CEDEX, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 奎因提諾 卡佛哈
CARVALHO, QUINTINO
2. 馬里斯 馬佳里特里
MARGARITELLI, MARLISE
3. 露西亞尼 希里達
SEREDA, LUCIANE

國 籍：(中文/英文)

- 1.-3.均巴西 BRAZIL

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 法國；2003 年 08 月 08 日；0309781

2. 法國；2003 年 09 月 23 日；0311115

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關聚胺基甲酸酯發泡體，其特別地是用於製造模製物件如各種鞋類之鞋底。

本發明更特別是有關低密度聚胺基甲酸酯發泡體，其機械性質適合作為鞋底，而甚至更特定地係用於運動鞋之鞋底或特別是婦女所穿厚底鞋。

【先前技術】

聚胺基甲酸酯發泡體有許多用途，且可分為二類：堅硬發泡體及撓性發泡體。本發明之領域係有關撓性聚胺基甲酸酯發泡體。

這些撓性發泡體之重要用途之一是，鞋底之製造，特別是運動鞋及婦女厚底型鞋之鞋底之製造。更特定言之，聚胺基甲酸酯發泡體係用於製造鞋底之一部份，稱為中鞋底(midsole)。

在這些用途中，鞋底必須具有良好壓縮應變、硬度及高撕裂強度，但也必須讓使用者感覺舒適。

適合於這些用途之聚胺基甲酸酯發泡體早已有人提出。

然而，為獲得一定程度之適當性質，聚胺基甲酸酯發泡體必須具有至少約 0.35 g/cm^3 之密度，這並不能製造重量與醋酸乙烯酯共聚物(EVA)所得相等之鞋底。

要製造由極低密度聚胺基甲酸酯發泡體製成之物件，以獲得與EVA所得等重之物件，而同時保有聚胺基甲酸酯發泡體之一定程度性質而這些性質是EVA鞋底所無法達到

的，是有問題的。

【發明內容】

本發明之目標之一，是建議一種新穎聚胺基甲酸酯基發泡體，其具有適合所欲用途之性質，特別是製造中鞋底，且其密度與先前技藝之聚胺基甲酸酯發泡體相當，而因此能製造具有良好性質之輕量物件。

為達此一目的，本發明之目的之一，是一種藉聚酯二元醇與二異氰酸酯化合物反應而得之撓性聚胺基甲酸酯基發泡體，其特徵為其具有密度低於 0.3 g/cm^3 、Ascher C硬度大於或等於45及壓縮定形低於或等於12%。

本發明之發泡體有利的是抗張斷裂應力為大於或等於 18 kg/cm^2 。

根據一較佳特徵，其具有撕裂強度為大於或等於 2.5 kg/cm ，及有利的是成形收縮率為低於或等於1.0%。

這些特徵及性質係用以下標準所述之方法測定：

- ◆ 密度，又稱為視密度，係根據ASTM標準D 3574(A)(細胞塑膠及橡膠 - 視密度之測定，對應於ISO標準845)測定。
- ◆ 硬度係根據NBR標準 14455(Ascher C)(細胞材料，用於鞋之鞋底及其他部份之材料，對應於DIN標準53543) 利用Ascher C耐久計測定。
- ◆ 發泡體之撕裂強度係根據ASTM標準D 3574(F)測定。
- ◆ 抗張斷裂應力係根據ASTM標準D 412測定。
- ◆ 斷裂伸長率係根據ASTM標準D 412(C)測定。
- ◆ 模製收縮率係根據SATRA標準TM 70(細胞鞋之熱收縮)

測量。

◆壓縮定形係根據ASTM標準D 395(B)(撓性細胞聚合材料，對應於ISO標準1856)測定。

根據本發明之一較佳特徵，發泡體之密度係介於0.1 g/cm³與0.25 g/cm³之間，而有利的是介於0.15 g/cm³與0.23 g/cm³之間。

根據本發明之一較佳特徵，聚胺基甲酸酯發泡體包含分散之礦物微粒填充物，該填充物之重量濃度為介於0.6%與8%之間，較佳介於0.6%與5%之間，以發泡體之重量為準。

本發明之聚胺基甲酸酯發泡體係由包含至少二個異氰酸酯官能之化合物與聚酯二醇化合物反應而得。異氰酸酯化合物有利且通常為包含異氰酸酯端官能之預聚物。異氰酸酯與羥基官能間之莫耳比為介於1.0與1.5之間，而有利為介於1.2與1.5之間。

舉例証之，適合於本發明之異氰酸酯化合物可為芳香族、飽和或不飽和環狀、或脂肪族。通常用於製造發泡體，尤其是聚胺基甲酸酯發泡體之較佳異氰酸酯化合物，為聚酯多元醇或聚醚多元醇與二分子二異氰酸酯反應而得之預聚物。在此種情形時，通常係將這些化合物稱為異氰酸酯預聚物。

特別適合製造異氰酸酯預聚物之二異氰酸酯包含芳族異氰酸酯，如甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基二異氰酸酯、飽和環狀異氰酸酯如氫化之二異氰酸酯亞甲基二苯酯、氫化之甲苯二異氰酸酯及異佛爾酮二

異氰酸酯，脂族二異氰酸酯如二異氰酸六亞甲酯及賴胺酸二異氰酸酯。

通常所用之較佳異氰酸酯預聚物為包含由聚氧伸烷二醇與二異氰酸亞甲基二苯酯反應所形成之撓性嵌段之預聚物。此種化合物對製造低密度發泡體，特別是本發明之發泡體，特別有利。

適合於本發明之聚酯二醇一般係由含2至12個，較佳4至6個碳原子之二羧酸與至少一種二醇反應而得。

可提及之二羧酸之實例包括脂族二酸如己二酸、丁二酸、戊二酸、辛二酸、壬二酸及癸二酸，及芳族酸如苯二酸、異苯二酸、對苯二酸及環烷酸。這些二酸可個別或以混合物使用。

根據本發明之一較佳具體例，所用二酸為含至少6個碳原子之二酸如己二酸與含至少一種含5個碳原子或以下之二酸，有利的是戊二酸之混合物，尤其是己二酸、戊二酸與丁二酸之混合物。

根據本發明之另一更佳具體例，用於形成聚酯二醇之二酸有利的是由己二酸之混合物與稱為AGS之二酸之混合物所組成；該AGS係環己醇及/或環己酮氧化反應製造己二酸之過程中之副產物且包含己二酸、戊二酸與丁二酸。

也可使用這些二酸之衍生物，如含有1至4個碳原子二酯，其餘為衍生自醇、酸酐及醯基氯。

適合本發明之二醇，可提及者有：含2至10個碳原子，較佳2至6個碳原子之二醇，如乙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、

1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三甲基丙醇、雙酚及1,1,3-三甲基三乙二醇。

也可使用這些二醇與上述二酸特別是含4至6個碳原子者之酯，羥基羧酸如羥基己酸之縮合產物，內酯如己內酯之聚合產物；在本發明特佳之聚酯二醇為聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸1,4-丁二醇酯)、聚(己二酸1,6-己二醇酯-新戊二醇)、聚(己二酸1,6-己二醇酯)、聚(己二酸1,4-丁二醇酯)及聚內酯。這些有利的具有數量平均分子量介於5000與8000之間的聚酯二醇為較佳。

根據本發明之一較佳特徵，聚胺基甲酸酯發泡體含有分散之微粒礦物填充物。

作為適合於本發明之礦物微粒填充物，可提及之實例包括粒度小於60 μm ，較佳小於20 μm ，而甚至更有利小於10 μm 之填充物。

因此，適合於本發明之填充物，可提及者有例如鋁矽酸鹽粉、氧化矽粉、二氧化鈦粉、滑石粉、高嶺土粉或碳酸鈣粉。

根據本發明之一較佳特徵，氧化矽，而更特定言之，特別是用沉澱法而得之氧化矽，係為較佳填充物。

本發明之另一主題為一種製造包含分散之礦物微粒填充物之聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其特徵為該礦物填充物之粒子係預先分散於聚酯二醇中，聚胺基甲酸酯發泡體係由二異氰酸酯化合物與該微粒填充物懸浮於聚酯二醇中所

形成之組合物之混合物在觸媒及獲得所欲密度所需量之成泡劑之存在下反應而得。

有利的是，增鏈劑及界面活性劑可加至成泡反應介質中。

根據本發明之一較佳特徵，礦物填充物顆粒在聚酯二醇中之懸浮液可藉由將該粒子加至聚酯二醇之酯化反應介質中或在聚縮合步驟開始時加至反應介質中而得。

因此，礦物填充物可以與二醇之預混合物之形式，或以與至少一些二酸之預混合物之形式，直接加入介質中。

因此，藉實行此方法，礦物填充物顆粒即可在聚酯二醇中非常完善地分散及懸浮，及因此，在以此一分散所得之聚胺基甲酸酯發泡體中有非常良好的分散。

根據本發明之一較佳特徵，礦物填充物在與二酸之預混合物中之重量濃度為介於2%與20%之間，較佳介於2%與12%之間。礦物填充物在聚酯二醇中之濃度為介於1%與18重量%之間，較佳介於1%與10重量%之間。

再者，本發明之方法，尤其是礦物填充物以與二酸之混合物之形式加入之方法，使其可獲得穩定的分散液。因此，藉由本發明之方法，即可製備聚酯多元醇基分散液及貯存這些分散液直至用於聚胺基甲酸酯發泡體之製造。

在本發明之較佳具體例中，填充物與二酸之混合物可由二酸粒子或粉與礦物填充物顆粒，在例如室溫下或在室溫與120°C間之溫度下混合而得。

也可用一些二酸塗覆礦物填充物顆粒。此一塗層係由混合物加熱至二酸熔點或軟化點以上之溫度而得。

在此一具體例中，礦物填充物顆粒有利的係用含少於5個碳原子之二酸，例如戊二酸，或含少於5個碳原子之二酸之二酸混合物，如稱為AGS之二酸混合物塗覆。

也可將通常用於形成聚胺基甲酸酯發泡體之其他添加劑加至此一混合物中或聚酯二醇中。

上述方法對製造本發明之聚胺基甲酸酯發泡體，尤其是獲得適合於低密度發泡體之一定程度之機械及工作性質，特別有利。

明確言之，為了具密度低於 0.3 g/cm^3 之聚胺基甲酸酯發泡體，而尤其是具密度低於 0.25 g/cm^3 之發泡體，在性質上取得平衡，重要的是要利用均勻分佈於發泡體之補強礦物填充物。

此外，利用含低於5個碳原子之二酸與含多於5個碳原子之二酸之二酸混合物，可改進聚胺基甲酸酯發泡體之某些機械性質，例如斷裂伸長率、硬度及撕裂強度。此一效果對補償因添加礦物填充物而致斷裂伸長率降低特別有利且重要。已發現，在上述二酸混合物所得之聚酯二醇之存在下及一定礦物填充物濃度範圍(高濃度)時，斷裂伸長率即會增加。

根據本發明之一較佳具體例，礦物填充物係無晶形氧化矽，特別是沉澱法所得之氧化矽。這些氧化矽係聚集粒子之形式，有利的是大小或直徑小於 $50 \mu\text{m}$ 。

以沉澱之氧化矽為較佳，因為彼等可為聚集粒子之形式，形成尺寸至少 $50 \mu\text{m}$ 或大於 $150 \mu\text{m}$ 之顆粒。這些聚集物

在攪拌力或剪切力之作用下很容易分解而得尺寸小於數微米之粒子，例如小於5 μm ，特別是在與二酸或多元醇混合時。

這些聚集物可為如歐洲專利案0 018 886所述噴霧所得之實質上圓珠或顆粒之形式。這種氧化矽係以統稱Microperle出售。具有出色流動性及分散性及高浸漬力的這種氧化矽，歐洲專利案966 207、984 773及520 862及國際專利案申請案WO 95/09187及WO 95/09128已有特別說明。

其他種類的氧化矽可適合於本發明，例如，法國專利案申請案01 16881所描述者，其為煅燒氧化矽或藉煅燒或表面處理經部份去羥基化之氧化矽。

用作為固體礦物基質之這些氧化矽實例僅係作為準則及較佳具體例。也可使用藉其他方法而得，具有適合於進行本發明的孔隙度及分散性之其他氧化矽。

懸浮於聚酯二醇中，或與二酸成為混合物之礦物填充物之量係以聚胺基甲酸酯發泡體中所欲礦物填充物濃度為準選擇。

根據本發明之另一主題，含礦物填充物之聚酯二醇係根據包含二步驟-第一步驟酯化作用及第二步驟聚縮合作用-之製造方法而得。

酯化作用步驟係由二酸與二醇，例如，乙二醇及二乙二醇之混合物，以二醇/二酸莫耳比介於1.2與1.5之間混合而進行。

此一第一步驟之反應溫度係在反應進行時漸次增加。例

如，反應開始時之溫度為 160°C ，反應結束之溫度為 220°C 。

根據本發明，二酸有利的是以與礦物填充物之混合物加入。

第二步驟之聚縮合作用係以添加觸媒如鈦酸四丁酯(TBT)而進行；添加之重量濃度有利的是介於所用二酸重量之0.001與0.010%之間。聚縮合作用溫度為 200°C ，壓力為介於10與20毫巴之間。

所得聚酯二醇之特徵為具有羥基數(I_{OH})，其相當於每克多元醇羥基官能轉化為烷氧化物之氫氧化鉀之毫克數；及酸值(I_{A})，其代表中和1克多元醇所需之KOH毫克數。

聚酯二醇也以黏度及其分子量為特徵。

有利的是，將限制或防止酯官能水解之添加劑加至聚酯二醇，如碳亞醯胺，例如氰醯胺；氫氰醯胺；碳亞醯胺；氰醯胺；胺基氰。

添加UV-穩定添加劑如位阻胺、抗氧化劑、阻燃劑或類似物至聚酯二醇也很有利。

本發明之聚胺基甲酸酯係根據習知及常用方法製得。因此，本發明之聚酯二醇係與增鏈劑、界面活性劑，例如Rhodia公司以商標名Rhodorsil SP3301及SP3300出售之化合物，與二異氰酸酯化合物，在成泡劑或成孔劑及觸媒之存在下混合。

水、碳氫化物、氯氟碳化合物、氫化之氟碳化合物及二氧化碳，可單獨或以混合物用作為成泡劑。水是較佳的成泡劑或成孔劑。

適合於本發明之觸媒，可提及者有第四胺，如1,4-二偶氮雙環(2,2,2)辛烷、N,N,N',N'-四甲基-己二胺；N,N,N',N'-四甲基丙二胺；N,N,N',N',N''-五甲基二乙三胺；三甲基胺基乙基六氫吡啶；N,N-二甲基環己胺；N,N-二甲基苄胺；N-甲基嗎啉；N-乙基嗎啉；三乙胺；三丁胺；雙-(二甲基胺基烷基)六氫吡啶；N,N,N',N'-四甲基乙二胺；N,N-二乙基苄胺；雙(N,N-二-乙基胺基烷基)己二酸酯；N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺；N,N-二甲基- β -苯基乙二胺，1,2-二甲基咪唑；2-甲基咪唑及類似物。可使用其他觸媒，如有機金屬化合物，例如二月桂酸二丁基錫、油酸錫、環烷酸鈷或環烷酸鉛。

可添加其他添加劑如色料、著色劑或抗氧化劑。

混合物係注入模型中而形成聚胺基甲酸酯發泡體，並得具有所欲形狀例如鞋底之物件。

藉由調整成泡劑之量，例如水之量，即可獲得具不同密度，例如介於0.1與0.3 g/cm³，較佳介於0.1與0.25 g/cm³，甚至更佳介於0.15與0.23 g/cm³之發泡體。

本發明特別可獲得具低密度例如約0.2 g/cm³之聚胺基甲酸酯發泡體，而得機械及舒適性質適合用於鞋底之物件。這些性質特別適合於製造運動鞋、女鞋或其他鞋之中鞋底。

本發明之組合物可獲得特別具有高回彈及撕裂強度性質及可用於製造鞋，特別是運動鞋之中鞋底之一定硬度之物件。

回彈性質係藉球落至發泡體表面上回彈之高度測定撞擊

彈性或回彈加以評估。此一特徵係以回彈高度相對於落球高度之百分比表示。

這些鞋底，在鞋底重量等於EVA製成之鞋底時，可改進鞋之舒適度。

再者，本發明組合物所製得鞋底具改進使用壽命，因為聚胺基甲酸酯發泡體之抗老化性質及疲勞強度相較於EVA可防制鞋底劣化。

這些優點及性質從以下純為陳述目的而提出的實例將更清楚顯現。

【實施方式】

比較實例 1

從DOW化學品公司以商品名Voralast GF422出售之多元醇及以商品名GS749出售之二異氰酸酯預聚物之調配物進行聚胺基甲酸酯發泡體之試製造。

聚胺基甲酸酯發泡體係由表1所列產物以所示重量比例一起混合而得。

表 1

產 物	正常密度發泡體(g) 試驗 1	低密度發泡體(g) 試驗 1a
多元醇	100	100
增鏈劑(MEG)	14	8.17
成泡劑(水)	0.1	0.64
觸媒	0.2	1.57
界面活性劑	0.2	0.47
異氰酸酯預聚物	129.3	124.0
NCO/OH莫耳比	1.128	1.124

所得發泡體，根據上述標準化方法所測得之性質列示於

以下表 II 中：

表 II

試驗	視密度 (g/cm ³)	硬度(Ascher C)	抗張斷裂應力 kg/cm ²	斷裂伸長率 %	撕裂強度 kg/cm
1	0.35	64	24.6	284	6.4
1a	0.20	31	13	289	5.1

這些試驗清楚顯示，當用以形成此一形式之化合物完全相同時，聚胺基甲酸酯發泡體密度降低對機械性質之影響，特別是硬度降低非常大。

實例 2

利用根據以下程序製備之聚酯二醇作為多元醇及實例 1 之預聚物作為二異氰酸酯預聚物製得聚胺基甲酸酯發泡體：

在第一步驟中，將與 6% 氧化矽混合之己二酸加至含 70 重量 % MEG 之乙二醇(MEG)與二乙二醇(DEG)之混合物中。

醇與二酸之莫耳比為介於 1.2 與 1.5 之間。

反應係藉將混合物在 160°C 下加熱 1 小時，然後以 15°C 逐段將溫度提高至 215°C 而進行。此一反應係在惰性氛圍，例如氮氣下進行。

所得經酯化之物質，在添加重量濃度為所用二酸之量之 0.003% 之鈦酸四丁酯(TBT)後，在第二步驟中聚縮合。

聚合作用係在 200°C 及 15-18 毫巴之減壓下進行。

所得聚酯二醇具有 OH 數(I_{OH})、酸值(I_A)及黏度特徵。

己二酸/氧化矽混合物係由己二酸顆粒與氧化矽粉(Rhodia 公司以商品名 Tixosil 365 出售)混合而得。

以氧化矽在己二酸中不同濃度進行二次試驗：

實例 2A：己二酸/氧化矽混合物中氧化矽為6重量%

實例 2B：己二酸/氧化矽混合物中氧化矽為9重量%

所得聚酯多元醇之特徵為：

實例 2A：

☆ ADOH/SiO₂(質量比)：94/6

☆ MEG/DEG(莫耳比)：70/30

☆ I_{OH}：58.5 mg KOH/g 多元醇

☆ I_A：1.0 mg KOH/g 多元醇

☆ 黏度：8000 mPa.s 35℃ 下

實例 2B：

☆ ADOH/SiO₂(質量比)：91/09

☆ MEG/DEG(莫耳比)：70/30

☆ I_{OH}：51.7 mg KOH/g 多元醇

☆ I_A：0.90 mg KOH/g 多元醇

☆ 黏度：11 070 mPa.s 35℃ 下

聚胺基甲酸酯發泡體係利用以下表 III 所示化合物及比例製得：

表 III

產物	比例(g)
多元醇	100
增鏈劑(乙二醇)	8.83
水	1.23
觸媒	2.6
界面活性劑	1.3
異氰酸酯預聚物	167
NCO/OH莫耳比	1.414

所得發泡體之性質為：

實例 2A：

- ☆ 密度： $0.21 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$
- ☆ 硬度 (Ascher C)： 49 ± 1
- ☆ 抗張斷裂應力： $26.6 \pm 1.1 \text{ kg/cm}^2$
- ☆ 斷裂伸長率： $280 \pm 8\%$
- ☆ 撕裂曼延斷裂應力： $2.34 \pm 0.17 \text{ kg/cm}$
- ☆ 撕裂強度： $9.9 \pm 0.5 \text{ kg/cm}$
- ☆ 壓縮定形： $3.8 \pm 0.4\%$

實例 2B：

- ☆ 密度： $0.20 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$
- ☆ 硬度 (Ascher C)： 52 ± 1
- ☆ 抗張斷裂應力： $24.23 \pm 1.60 \text{ kg/cm}^2$
- ☆ 斷裂伸長率： $218 \pm 11\%$
- ☆ 撕裂曼延斷裂應力： $2.54 \pm 0.14 \text{ kg/cm}$
- ☆ 撕裂強度： $9.50 \pm 0.40 \text{ kg/cm}$
- ☆ 壓縮定形： $3.0 \pm 0.5\%$

實例 3：

分別利用首先含己二酸及 6 重量 % 氧化矽之酸 / 氧化矽混合物，其次含己二酸、6 重量 % 稱為 AGS 之二酸混合物及 6 重量 % 氧化矽之混合物製得實例 3a 及 3b。

所得聚酯二醇之特徵為：

實例 3A：

- ☆ ADOH/SiO₂(質量比)：94/6
- ☆ MEG/DEG(莫耳比)：70/30

☆ I_{OH} : 57.7 mg KOH/g 多元醇

☆ I_A : 0.78 mg KOH/g 多元醇

☆ 黏度 : 7440 mPa.s 35°C 下

實例 3B :

☆ ADOH/SiO₂(質量比) : 88/06/06

☆ MEG/DEG(莫耳比) : 70/30

☆ I_{OH} : 57.7 mg KOH/g 多元醇

☆ I_A : 0.70 mg KOH/g 多元醇

☆ 黏度 : 8040 mPa.s 35°C 下

根據表 III 所示製得之聚胺基甲酸酯發泡體具有以下性質 :

實例 3A :

☆ 密度 : 0.20 ± 0.01 g/cm³

☆ 硬度 (Ascher C) : 46 ± 3

☆ 抗張斷裂應力 : 24.00 ± 3.30 kg/cm²

☆ 斷裂伸長率 : $252 \pm 29\%$

☆ 撕裂曼延斷裂應力 : 2.63 ± 0.30 kg/cm

☆ 撕裂強度 : 10.5 ± 0.7 kg/cm

☆ 壓縮定形 : $3.3 \pm 0.6\%$

實例 3B :

☆ 密度 : 0.20 ± 0.01 g/cm³

☆ 硬度 (Ascher C) : 48 ± 3

☆ 抗張斷裂應力 : 24.10 ± 2.30 kg/cm²

☆ 斷裂伸長率 : $280 \pm 23\%$

☆ 撕裂曼延斷裂應力： 2.9 ± 0.26 kg/cm

☆ 撕裂強度： 10.2 ± 0.8 kg/cm

☆ 壓縮定形： $4.9 \pm 0.4\%$

實例 4：

分別利用含己二酸、6重量%稱為AGS之二酸混合物及6重量%氧化矽之酸/氧化矽混合物製得實例4a及4b。實例4a所用混合物係藉各種組份機械混合而得。

用於製備實例4b之混合物係藉著使用AGS二酸混合物塗覆無機填料並與己二酸物理混合而製得。

所得聚酯多醇之特性為：

實例 4A：

☆ ADOH/SiO₂/AGS(質量比)：88/06/06

☆ MEG/DEG(莫耳比)：70/30

☆ I_{OH}：54.7 mg KOH/g 多元醇

☆ I_A：0.70 mg KOH/g 多元醇

☆ 黏度：8040 mPa.s 35℃ 下

實例 4B：

☆ ADOH/SiO₂/AGS(質量比)：88/06/06

☆ MEG/DEG(莫耳比)：70/30

☆ I_{OH}：51.8 mg KOH/g 多元醇

☆ I_A：0.70 mg KOH/g 多元醇

☆ 黏度：10 850 mPa.s 35℃ 下

根據表 III 所示製得之聚胺基甲酸酯發泡體具有以下性質：

實例 4A：

☆ 密度： $0.20 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$

☆ 硬度 (Ascher C)： 48 ± 3

☆ 抗張斷裂應力： $24.10 \pm 2.30 \text{ kg/cm}^2$

☆ 斷裂伸長率： $280 \pm 23\%$

☆ 撕裂曼延斷裂應力： $2.9 \pm 0.26 \text{ kg/cm}$

☆ 撕裂強度： $10.2 \pm 0.8 \text{ kg/cm}$

☆ 壓縮定形： $4.9 \pm 0.4\%$

實例 4B：

☆ 密度： $0.20 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$

☆ 硬度 (Ascher C)： 52 ± 2

☆ 抗張斷裂應力： $23.00 \pm 1.70 \text{ kg/cm}^2$

☆ 斷裂伸長率： $293 \pm 23\%$

☆ 撕裂曼延斷裂應力： $2.83 \pm 0.34 \text{ kg/cm}$

☆ 撕裂強度： $10.1 \pm 0.7 \text{ kg/cm}$

☆ 壓縮定形： $5.6 \pm 0.8\%$

五、中文發明摘要：

本發明係有關聚胺基甲酸酯發泡體，其特別地是用於製造模製物件如各種鞋類之鞋底。

本發明更特別是有關低密度聚胺基甲酸酯發泡體，其機械性質適合作為鞋底，而甚至更特別地係用於運動鞋之鞋底。這種聚胺基甲酸酯發泡體係藉二異氰酸酯預聚物與聚酯多元醇在包含礦物填充物之懸浮液中反應而得。本發明之發泡體具有密度為約0.2克/立方厘米(g/cm^3)。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)



十、申請專利範圍：

1. 一種由聚酯多元醇與二異氰酸酯反應製得之可撓性聚胺基甲酸酯發泡體，其特徵為其含有分散之礦物微粒填充物，其重量濃度相當於發泡體總重之0.8%至8%之間及其具有密度低於 0.3 g/cm^3 (根據ASTM標準D 3574(A)測定)，硬度大於或等於45(根據NBR標準14455(Ascher C)測量)及壓縮定形低於或等於12%(根據ASTM標準D 395(B)測定)。
2. 如請求項1之發泡體，其特徵為密度介於 0.1 g/cm^3 與 0.25 g/cm^3 之間，較佳介於 0.15 g/cm^3 與 0.23 g/cm^3 之間。
3. 如請求項1或2之發泡體，其特徵為其具有撕裂強度大於或等於 2.5 kg/cm ，此係根據ASTM標準D 3574(F)測定。
4. 如請求項1或2之發泡體，其特徵為其具有抗張斷裂強度大於或等於 18 kg/cm^2 ，此係根據ASTM標準D 412測定。
5. 如請求項1或2之發泡體，其特徵為其具有斷裂伸長率大於或等於250%，此係根據ASTM標準D 412(C)測定。
6. 如請求項1或2之發泡體，其特徵為其具有成型收縮率低於或等於1.0%，此係根據SATRA標準TM 70測定。
7. 如請求項3之發泡體，其特徵為礦物填充物粒子之平均大小為小於 $60 \text{ }\mu\text{m}$ 。
8. 如請求項7之發泡體，其特徵為粒子之平均大小為小於 $20 \text{ }\mu\text{m}$ ，較佳小於 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 。
9. 如請求項1或2之發泡體，其特徵為礦物填充物係自包含鋁矽酸鹽、氧化矽、二氧化鈦、滑石、碳酸鈣、雲母及

高嶺土之族群中選出。

10. 如請求項9之發泡體，其特徵為礦物填充物係沉澱氧化矽。
11. 如請求項1或2之發泡體，其特徵為聚酯多元醇係由二醇與二酸或包含至少己二酸與至少一種含5個碳原子或以下之二酸之二酸混合物反應而得。
12. 如請求項11之發泡體，其特徵為含少於5個碳原子之二酸為戊二酸。
13. 一種製造如請求項1或2之聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其特徵為其包含在反應性擠壓方法中，將二異氰酸酯化合物、由聚酯二醇中礦物填充物之懸浮物所形成之組合物、觸媒及成泡劑加入，該成泡劑之存在量為獲得所欲密度所需之量。
14. 如請求項13之方法，其特徵為聚酯二醇中礦物填充物之懸浮物所形成的組合物係由二醇化合物與至少一種二酸在酯化步驟中反應，繼之聚縮合直至獲得所欲聚合度，該二酸係己二酸；及礦物填充物係在酯化步驟之前或聚合步驟開始時分散或加入反應介質中。
15. 如請求項14之方法，其特徵為二酸係己二酸與含5個碳原子或以下之二酸之混合物。
16. 如請求項14之方法，其特徵為二酸係己二酸、戊二酸及丁二酸之混合物。
17. 如請求項14之方法，其特徵為二酸係己二酸與AGS之混合物。

18. 如請求項17之方法，其特徵為己二酸在酸混合物中之濃度為介於2與20重量%之間。
19. 如請求項13之方法，其特徵為礦物填充物係以與至少一些二酸之混合物加至酯化介質中。
20. 一種如請求項1或2之聚胺基甲酸酯發泡體之用途，其係用於製造模製物件。
21. 一種如請求項1或2之聚胺基甲酸酯發泡體之用途，其係用於製造中鞋底。
22. 如請求項1或2之聚胺基甲酸酯發泡體，其係用於製造中鞋底。
23. 如請求項1或2之聚胺基甲酸酯發泡體，其係用於製造鞋。