

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 18/00

C08G 18/66 C08G 18/48

/(C08G18/10,101:00)

(C08G18/66,101:00)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98809955.1

[43]公开日 2000年11月22日

[11]公开号 CN 1274375A

[22]申请日 1998.7.10 [21]申请号 98809955.1

[30]优先权

[32]1997.8.11 [33]US [31]08/909,109

[86]国际申请 PCT/EP98/04315 1998.7.10

[87]国际公布 WO99/07761 英 1999.2.18

[85]进入国家阶段日期 2000.4.7

[71]申请人 亨茨曼 ICI 化学品有限公司

地址 美国德拉华州

[72]发明人 林南伟

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 王其灏

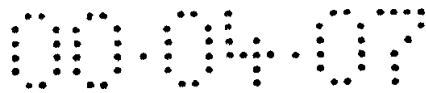
权利要求书 6 页 说明书 20 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 具有增进耐挠曲疲劳的新颖聚氨酯泡沫塑料组合物

[57]摘要

本发明是关于由多异氰酸酯组合物与异氰酸酯反应性组合物反应而制备可挠聚氨酯泡沫塑料的方法,其中多异氰酸酯组合物是由过量有机多异氰酸酯与具有高环氧乙烷含量的聚醚多元醇反应所制备的,及包含增链剂及具有高环氧乙烷含量的聚醚多元醇与具有高环氧乙烷含量的无规共聚物的组合的异氰酸酯反应性组合物,及由其制得的产物。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种可挠连皮聚氨酯泡沫塑料，其是通过在有效反应条件下，使多异氰酸酯组合物与异氰酸酯反应性组合物在水发泡剂的存在下密切接触而制备得的，其中

5 (a) 多异氰酸酯组合物具有约 15 重量% 至约 25 重量% 的自由 NCO 值，且包含异氰酸酯封端预聚物，此异氰酸酯封端预聚物是由过量有机多异氰酸酯与具有 2-6 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量及至少约 25 重量% 的环氧乙烷含量的第一环氧乙烷端基封闭聚
10 醚多元醇反应所制备的，其中至少 50% 的环氧乙烷基团是存在于聚醚多元醇的末端；

(b) 异氰酸酯反应性组合物包含以约 6.0 重量% 至约 12.5 重量% 的量存在的增链剂，及增效有效量的第二环氧乙烷端基封闭聚醚多元醇与环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物的混合物以生成该聚氨酯泡沫塑料，该第二环氧乙烷端基封闭多元醇具有 2-3 的平均标称羟基官能
15 性、约 700 至约 5,000 的当量、及至少占其 25 重量% 的环氧乙烷含量，其中至少约 50% 的环氧乙烷基团是存在于聚醚多元醇的末端，及该共聚物具有 2-3 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量、及至少约 60 重量% 的环氧乙烷含量；以及

(c) 作为唯一发泡剂的水，其存在的量可有效使所生成的聚氨酯基
20 甲酸酯具有约 0.1 至约 1.1 比重的密度，其中水对增链剂的重量比是约 0.01 至约 0.20。

2. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料，其中该异氰酸酯反应性组合物包含二元醇及三元醇，二元醇/三元醇的重量比是约 1:3 至约
25 3:1。

3. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料，其中该第二环氧乙烷端基封闭多元醇是以占异氰酸酯反应性组合物重量的约 20 重量% 至约 80 重量% 的量存在于该混合物中，及该共聚物是以占异氰酸酯反应性组合物重量的约 1.5 重量% 至约 23 重量% 的量存在。

4. 根据权利要求 3 的聚氨酯泡沫塑料，其中该第二环氧乙烷端基
30 封闭聚醚多元醇是以占异氰酸酯反应性组合物重量的约 40 重量% 至约 60 重量% 的量存在。

5. 根据权利要求 3 的聚氨酯泡沫塑料，其中该共聚物是以占异氰



酸酯反应性组合物重量的约 2 重量% 至约 5 重量% 的量存在。

6. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该第二环氧乙烷端基封闭多元醇的环氧乙烷含量占其约 25 重量% 至约 35 重量%, 及该共聚物的环氧乙烷含量占其约 60 重量% 至约 85 重量%。

5 7. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该第二环氧乙烷端基封闭多元醇的当量是约 1,000 至约 3,000。

8. 根据权利要求 7 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该第二环氧乙烷端基封闭多元醇的当量是约 1,200 至约 2,000。

10 9. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该共聚物的当量是约 1,000 至约 3,000。

10. 根据权利要求 9 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该共聚物的当量是约 1,200 至约 2,000。

11. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中水存在的量占异氰酸酯反应性组合物重量的约 0.25 重量% 至约 0.70 重量%。

15 12. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中水对增链剂的重量比是约 0.02 至约 0.09。

13. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中其密度为约 0.25 至约 0.80 比重。

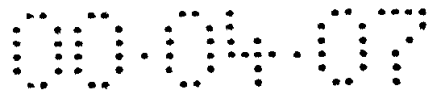
20 14. 根据权利要求 13 的聚氨酯泡沫塑料, 其中其密度是约 0.30 至约 0.75 比重。

15. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该多异氰酸酯组合物是以约 0.4 至约 2.5 的重量比与异氰酸酯反应性组合物反应。

25 16. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该多异氰酸酯组合物具有约 17% 至约 21% 的自由 NCO 值, 该第一聚醚多元醇具有 2-4 的平均标称羟基官能性、约 1,000 至约 3,000 的当量及具有占其约 25 重量% 至约 35 重量% 的环氧乙烷含量, 及该用于制备预聚物的有机多异氰酸酯是二苯甲烷二异氰酸酯基多异氰酸酯。

30 17. 根据权利要求 16 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该预聚物是由过量苯甲烷二异氰酸酯基多异氰酸酯与该多元醇的反应制备的, 其中该二苯甲烷二异氰酸酯包含约 5 重量% 至约 15 重量% 的 MDI 变形体, 大于约 85 重量% 的 4,4'-MDI 及低于约 5 重量% 的 2,4'-MDI。

18. 根据权利要求 16 的聚氨酯泡沫塑料, 其中该苯甲烷二异氰酸



酯基多异氰酸酯包含至少 85 重量%的 4,4'-MDI 或其变异体。

19. 根据权利要求 1 的聚氨酯泡沫塑料, 其中在由多异氰酸酯与多元醇反应所生成的预聚物上的至少约 90% 的基团是氨基甲酸酯基团。

5 20. 一种制备可挠聚氨酯泡沫塑料的方法, 其包括在有效反应条件下, 使多异氰酸酯组合物与异氰酸酯反应性组合物在作为唯一发泡剂的水的存在下接触, 其中

10 (a) 多异氰酸酯组合物具有约 15 重量%至约 25 重量%的自由 NCO 值, 且包含异氰酸酯封端预聚物, 此异氰酸酯封端预聚物是由过量有机多异氰酸酯与具有 2-6 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量及至少约 25 重量%的环氧乙烷含量的第一环氧乙烷端基封闭聚醚多元醇反应所制备的, 其中至少 50% 的环氧乙烷基团是存在于聚醚多元醇的末端;

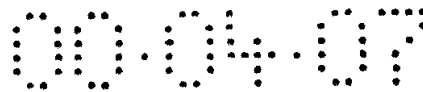
15 (b) 异氰酸酯反应性组合物包含以约 7.0 重量%至约 12.5 重量%的量存在的增链剂, 及增效有效量的第二环氧乙烷端基封闭聚醚多元醇与环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物的混合物以生成该聚氨酯泡沫塑料, 该第二环氧乙烷端基封闭多元醇具有 2-3 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量、及至少占其 25 重量%的环氧乙烷含量, 其中至少约 50% 的环氧乙烷基团是存在于聚醚多元醇的末端, 及该共聚物具有 2-3 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量、及至少约 60 重量%的环氧乙烷含量; 以及

20 (c) 作为唯一发泡剂的水, 其是以可有效使所生成的聚氨基甲酸酯具有约 0.1 至约 1.1 比重的密度的量存在, 其中水对增链剂的重量比是约 0.01 至约 0.20。

25 21. 根据权利要求 20 的方法, 其中该异氰酸酯反应性组合物包含二元醇及三元醇, 二元醇/三元醇的重量比是约 1:3 至约 3:1。

30 22. 根据权利要求 20 的方法, 其中该第二环氧乙烷端基封闭多元醇是以占异氰酸酯反应性组合物重量的约 20 重量%至约 80 重量%的量存在于该混合物中, 及该共聚物存在的量为约 1.5 重量%至约 23 重量%。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其中该多元醇是以占异氰酸酯反应性组合物重量的约 40 重量%至约 60 重量%的量存在。



24. 根据权利要求 22 的方法，其中该共聚物是以占异氰酸酯反应性组合物重量的约 2 重量%至约 5 重量%的量存在。

25. 根据权利要求 20 的方法，其中该第二环氧乙烷端基封闭多元醇的环氧乙烷含量是占其约 25 重量%至约 35 重量%，及该共聚物的
5 环氧乙烷含量是占其约 60 重量%至约 85 重量%。

26. 根据权利要求 20 的方法，其中该第二环氧乙烷端基封闭多元醇的当量是约 1,000 至约 3,000。

27. 根据权利要求 26 的方法，其中该第二环氧乙烷端基封闭多元醇的当量是约 1,200 至约 2,000。

10 28. 根据权利要求 20 的方法，其中该共聚物的当量是约 1,000 至约 3,000。

29. 根据权利要求 28 的方法，其中该共聚物的当量是约 1,200 至约 2,000。

15 30. 根据权利要求 20 的方法，其中水是以占异氰酸酯反应性组合物重量的约 0.25 重量%至约 0.70 重量%的量存在。

31. 根据权利要求 20 的方法，其中水对增链剂的重量比是约 0.02 至约 0.09。

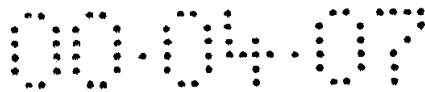
32. 根据权利要求 20 的方法，其中其密度是约 0.25 至约 0.80 比重。

20 33. 根据权利要求 32 的方法，其中其密度是约 0.30 至约 0.75 比重。

34. 根据权利要求 20 的方法，其中该多异氰酸酯组合物是以约 0.3 至约 3.0 的重量比与异氰酸酯反应性组合物反应。

25 35. 根据权利要求 20 的方法，其中该多异氰酸酯组合物具有约 17 重量%至约 21 重量%的自由 NCO 值，该聚醚多元醇具有 2-4 的平均标称羟基官能性、约 1,000 至约 3,000 的当量及占其约 25 重量%至约 35 重量%的环氧乙烷含量，及该用于制备预聚物的有机多异氰酸酯是二苯甲烷二异氰酸酯基多异氰酸酯。

30 36. 根据权利要求 35 的方法，其中该预聚物是由过量苯甲烷二异氰酸酯基多异氰酸酯与该多元醇的反应制备的，其中该苯甲烷二异氰酸酯基多异氰酸酯包含约 5 重量%至约 15 重量%的 MDI 变体，大于约 85 重量%的 4,4'-MDI 及低于约 5 重量%的 2,4'-MDI。



37. 根据权利要求 35 的方法，其中该苯甲烷二异氰酸酯基多异氰酸酯包含至少 85 重量%的 4,4'-MDI 或其变异体。

38. 根据权利要求 20 的方法，其中在由多异氰酸酯与第一多元醇反应所生成的预聚物上的至少约 90% 的基团是氨基甲酸酯基团。

5 39. 一种反应系统，其包括

(a) 多异氰酸酯组合物，其包含由过量有机多异氰酸酯与具有 2-6 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量、及至少约 25 重量%的环氧乙烷含量的第一环氧乙烷端基封闭聚醚多元醇反应所制备得的异氰酸酯封端预聚物，其中至少 50% 的环氧乙烷基团是存在于聚醚多元醇的末端；

(b) 异氰酸酯反应性组合物，其包含以约 6.0 重量%至约 12.5 重量%的量存在的增链剂，及第二环氧乙烷端基封闭聚醚多元醇与亚乙基多元醇的无规共聚物与环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物的混合物，该第二环氧乙烷端基封闭多元醇具有 2-3 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量、及至少占其约 25 重量%的环氧乙烷含量，其中其至少约 50% 的环氧乙烷基团是存在于聚醚多元醇的末端，及该共聚物具有 2-3 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量、及至少约 60 重量%的环氧乙烷含量；以及

(c) 水，

20 其中该多异氰酸酯组合物的自由 NCO 值是约 15%至约 25%，及其中水对增链剂的重量比是约 0.01 至约 0.20。

40. 根据权利要求 39 的反应系统，其中该多异氰酸酯组合物对异氰酸酯反应性组合物的重量比是约 0.4 至约 2.5。

41. 根据权利要求 39 的反应系统，其中水对增链剂的重量比是约 25 0.02 至约 0.09。

42. 根据权利要求 39 的反应系统，其中该多异氰酸酯组合物具有约 17%至约 21%的 NCO 值。

43. 根据权利要求 39 的反应系统，其中该多异氰酸酯组合物具有约 17%至约 31%的 NCO 值，该第一聚醚多元醇具有 2-4 的平均标称羟基官能性、约 1,000 至约 3,000 的当量及具有占其约 25 重量%至约 35 重量%的环氧乙烷含量，及该有机多异氰酸酯是二苯甲烷二异氰酸酯基多异氰酸酯。

44. 根据权利要求 43 的反应系统，其中该二苯甲烷二异氰酸酯包含约 5 重量%至约 15 重量%的 MDI 变异体，大于约 85 重量%的 4,4'-MDI 及低于约 5 重量%的 2,4'-MDI。

45. 根据权利要求 43 的反应系统，其中该二苯甲烷二异氰酸酯基
5 多异氰酸酯包含至少 85 重量%的 4,4'-MDI 或其变异体。



说明书

具有增进耐挠曲疲劳的 新颖聚氨酯泡沫塑料组合物

5 发明领域

本发明是关于由有机多异氰酸酯及增效有效量的具有高环氧乙烷含量的两种聚醚多元醇制备的水发泡连皮聚氨酯泡沫塑料，可有效用于制备此等泡沫塑料的异氰酸酯反应系统，及其制备方法。

发明背景

10 供诸如，比方说，鞋底用途用的弹性体型聚氨酯泡沫塑料希望能具备良好的物性，其包括，耐磨性、可挠性、及耐用性。典型上，此等泡沫塑料是经由使有机异氰酸酯与具有至少一个异氰酸酯反应性基团的物质在催化剂、发泡剂及各种任选添加剂的存在下反应而制备得。反应一般是在模具中进行，因而在反应混合物与模具内表面的界面处

15 生成具有较高密度表皮的泡沫塑料。

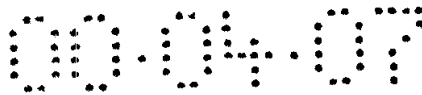
目前用于制备此等聚氨酯泡沫塑料的一种最常用类型的发泡剂为含氯氟烃（CFCs），例如，氟利昂-11（freon-11）。包含此等聚氨酯泡沫塑料，尤其是氟利昂发泡聚氨酯泡沫塑料的鞋底具有非常厚的表皮，其耐磨、稳定、且具有优异的耐挠曲疲劳性质。

20 然而，由于工业界因对环境的顾虑，而面临降低及最终消除使用CFCs的要求，因而必须寻得一种替代的发泡剂。水是极度优良的发泡剂，且其已被使用作为发泡剂用于制备较低密度的聚氨酯泡沫塑料。然而，迄今为止，已发现一般无法接受水作为唯一发泡剂，尤其是用于制备意图使用作为鞋底的泡沫塑料的发泡剂。利用水作为唯一发泡

25 剂所制备得的聚氨酯泡沫塑料的密度一般而言太低，而无法提供新型鞋子所需的适当的稳定性及缓冲作用。此外，包含水发泡聚氨酯泡沫塑料的鞋底不具有厚的表皮，且展现非常差的耐挠曲疲劳性质。因此，鞋底于数次挠曲操作后非常容易龟裂。

然而，本发明人已成功地发现一种用于制备完全水发泡微孔连皮

30 聚氨酯泡沫塑料的反应系统，因此而克服说明于上的问题。更明确言之，利用本发明的反应系统所制备得的聚氨酯泡沫塑料具有增进的耐挠曲疲劳性质，而使其成为使用于鞋底组合物的理想材料。本发明人



发现如异氰酸酯反应成份包含两种含高环氧乙烷的多元醇的混合物，
则可得到增进的耐挠曲性质。

发明概述

因此，本发明是关于经由在有效反应条件下，使多异氰酸酯组合物
5 与异氰酸酯反应性成份在作为唯一发泡剂的水的存在下接触，而制
备得的连皮聚氨酯泡沫塑料，其特征在于：

(a) 多异氰酸酯组合物具有约 15% 至约 25% 的自由 NCO 值，且
包含异氰酸酯封端预聚物，此异氰酸酯封端预聚物是过量有机多异氰
酸酯与第一环氧乙烷端基封闭的聚醚多元醇的反应产物，所述聚醚多
10 元醇具有 2-6 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5000 的当量及至
少 25 重量%的环氧乙烷含量，其中至少约 50 重量%的总存在的环氧
乙烷基团是端基封闭于该聚醚多元醇上；

(b) 异氰酸酯反应性组合物包含约 6% 至约 12.5% (w/w) 的增
链剂及增效有效量的第二环氧乙烷封端的聚醚多元醇与环氧乙烷和环
15 氧丙烷的无规共聚物的组合以形成该聚氨酯泡沫塑料，该第二环氧乙
烷封端的多元醇具有 2-3 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000
的当量、及至少约 25 重量%的环氧乙烷含量，其中至少约 50 重量%
的总存在的环氧乙烷基团是端基封闭于聚醚多元醇上的环氧乙烷，及
该共聚物具有 2-3 的平均标称羟基官能性、约 700 至约 5,000 的当量、
20 及至少约 65 重量%的环氧乙烷含量；以及

(c) 作为发泡剂的水是以可有效使所生成的聚合物具有约 0.1 至
约 1.1 比重的密度的量存在，其中水对增链剂的重量比是约 0.01 至约
0.20。在一优选实施方案中，对每 100 重量份的多异氰酸酯组合物，使
约 10 至约 250 重量份的异氰酸酯反应性组合物进行反应。

25 本发明还关于包含说明于上的多异氰酸酯组合物及异氰酸酯反应
性组合物、及水的反应系统，其中水对增链剂的重量比是约 0.01 至约
0.20。在一优选实施方案，异氰酸酯反应性组合物对多异氰酸酯组合物
的重量比是约 0.1 至约 2.5。

本发明还涉及制备说明于上的聚氨酯泡沫塑料的方法。

30 附图简述

图 1 描绘包含本发明的聚氨酯泡沫塑料的在此标示为型式 A 的鞋
底设计。

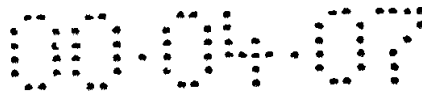


图 2 描绘包含本发明的聚氨酯泡沫塑料的在此标示为型式 B 的鞋底设计。

发明详述

5 本发明的一方面是关于由包含含高环氧乙烷多元醇的组的异氰酸酯反应性组合物制备得的连皮聚氨酯泡沫塑料。更明确言之，一种多元醇是环氧乙烷端基封闭聚醚多元醇，其具有至少大于 25 重量%的环氧乙烷含量，其中至少 50 重量%，及至少 75 重量%更佳，是位在聚合物链的末端。另一多元醇是具有至少约 65 重量%环氧乙烷含量的环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物。此两种多元醇以协同增效方式起作用，当其与增链剂反应时生成异氰酸酯反应性组合物，当后者与本发明的多异氰酸酯组合物在水的存在下反应时，生成具有优异耐磨性及当挠曲时的抗裂性增加的可挠连皮聚氨酯泡沫塑料。根据本发明所制造的聚氨酯泡沫塑料的聚合物表皮具有足够的拉伸模数及伸长及撕裂强度，以可承受 90 至 180 度的弯曲而不产生表面龟裂。因此其对使用于鞋底用途以及其他的模制物件相当理想。

15 此处所使用的术语“异氰酸酯指数”或“NCO 指数”或“指数”是 NCO 基团与存在于配方中的含异氰酸酯反应性氢的基团的比，其以百分比表示，为相对于用于与配方中所使用的量的含异氰酸酯反应性氢的基团的量反应所需的异氰酸酯的理论量的百分比：

$$\text{NCO 指数} = \frac{[\text{NCO}] \times 100\%}{[\text{含活性氢的基团}]}$$

25 换言之，NCO 指数表示实际使用于配方中的异氰酸酯的百分比。因此，100% 的指数代表 NCO 对异氰酸酯反应性基团的当量比为 1:1。

30 应可观察到此处所使用的异氰酸酯指数是由涉及异氰酸酯组合物及异氰酸酯反应性组合物的实际发泡程序的观点考虑。在异氰酸酯指数的计算中，并未考虑在初步步骤中消耗的以产生预聚物或其他改性多异氰酸酯的任何异氰酸酯基团，或与异氰酸酯反应以产生改性多元醇或聚合物的任何活性氢。仅将存在于实际泡沫塑料形成阶段的自由异氰酸酯基团及含自由异氰酸酯反应性氢的基团（包括水者）列入考

虑。

5 此处为计算异氰酸酯指数而使用的术语“含异氰酸酯反应性氢的基团”是指以多元醇、多胺及/或水的形式存在于反应性组合物中的羟基及胺基团的总数，此意谓在实际的发泡程序中为计算异氰酸酯指数，将一个羟基视为包含一个反应性氢，及将一个水分子视为包含两个活性氢。为计算指数，将伯及仲胺基团各视为包含一个（有效）异氰酸酯反应性氢。

10 “聚氨酯泡沫塑料”是指使用发泡剂使多异氰酸酯与异氰酸酯反应性组合物反应所制得的微孔产物，及尤其包括利用水作为反应性发泡剂所制得的微孔产物，（包括水与异氰酸酯基团反应产生脲键及二氧化碳，而产生聚脲-氨基甲酸酯泡沫塑料）。

15 术语“多异氰酸酯组合物”是应解释为包括异氰酸酯封端预聚物及自由多异氰酸酯的混合物。此种自由多异氰酸酯亦可加至预聚物中，其限制条件为多异氰酸酯组合物的自由 NCO 值保持于如前所指的量值。

术语“反应系统”是指成份的组合，其中多异氰酸酯组合物是保持于与异氰酸酯反应性成份分开的容器中。

20 “平均标称羟基官能性”在此是用于指示各个聚醚多元醇成份的数目平均官能性（每个分子的羟基数目），假设条件为，它是用于其制备的引发剂的数目平均官能性（每个分子的活性氢原子数），虽然实际上其由于一些端基不饱和而通常将稍低。

应了解此处所使用的任何术语除非作相反的指示，否则以复数表示的任何术语亦包括其单数，及反之亦然。

25 如前文所指，聚氨酯泡沫塑料是根据本发明的方法经由在有效反应条件下使多异氰酸酯组合物与异氰酸酯反应性组合物在作为唯一发泡剂的水的存在下密切接触而制备得。

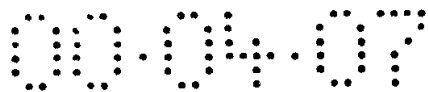
30 多异氰酸酯组合物具有约 15 重量%至约 25 重量%的自由 NCO 值，及以约 17 重量%至约 21 重量%更佳。如文中所说明，其包括异氰酸酯封端预聚物。此预聚物是过量有机多异氰酸酯与环氧乙烷端基封端的聚醚多元醇的反应产物。

可使用于本发明的有机多异氰酸酯包括熟悉本技术人士所知晓的任何脂族、环脂族、芳脂族或芳族多异氰酸酯，尤其是在室温下为液

态者。适当的多异氰酸酯的例子包括 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛
 尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰
 酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯、1,4-苯二异
 5 异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、及二苯甲烷二
 异氰酸酯（“MDI”），包括 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯（4,4'-MDI）、
 2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯（2,4'-MDI）、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯
 （2,2'-MDI）、及多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯（聚合 MDI）等等。
 亦可使用此等多异氰酸酯的混合物。此外，亦可将多异氰酸酯变形体
 使用于本系统，即以已知方式经由加入氨基甲酸酯、脲甲酸酯、脲、
 10 二缩脲、碳二亚胺、脲酮亚胺（uretonimine）、异氰脲酸酯、及/或噁
 唑烷酮残基而改性的多异氰酸酯，尤其是 MDI 的变形体（以下简称为
 “MDI 变形体”或“改性 MDI”）。此等改性多异氰酸酯是技术中所
 熟知，且是经由熟悉技术人士已知的反应而制备得。例如，经脲酮亚
 胺-碳二亚胺改性的多异氰酸酯是经由在多异氰酸酯组合物中使用熟
 15 知的碳二亚胺促进催化剂，在自 50℃至 250℃范围内的温度下将异氰
 酸酯转化成碳二亚胺，其接着再在室温下与其他未转化的多异氰酸酯
 反应以生成经脲酮亚胺改性的多异氰酸酯而制得。可有效用于此转化
 成经脲酮亚胺-碳二亚胺改性的多异氰酸酯的典型催化剂包括说明于
 20 美国专利第 5,284,880 及 4,743,626 号中的磷烯（phospholene）-1-氧
 化物及 1-硫化物、二氮杂及 axaza-phospholane 及 phosphorinane、三
 芳基胍及磷酸三烷酯，将此两篇专利并入本文为参考资料。

一般而言，对使用于本反应系统说，芳族多异氰酸酯为优选。最
 佳的芳族多异氰酸酯为二苯甲烷二异氰酸酯（MDI），例如，4,4'-MDI、
 2,4'-MDI、聚合 MDI、MDI 变形体及其混合物。所谓“聚合 MDI”
 25 是指包含于多异氰酸酯组合物中，且具有至少 2.5 的官能性的多亚甲基
 多亚苯基多异氰酸酯。聚合 MDI 可于市面购得，且是经由使用缩合适
 当比例的苯胺及甲醛而得的多胺混合物光气化所制得。对于本发明的
 用途，具有在 2.5-3.5 范围内的官能性的聚合 MDI 特别适当，及以
 2.5-3.1 为优选。

30 最佳的 MDI 为 4,4'-MDI 或 4,4'-MDI 及 2,4'-MDI 的混合物，
 其中混合物包括含量大于约 85 重量%的 4,4'-MDI，以大于约 90 重
 量%更佳，及大于约 95 重量%最佳。此外，聚合 MDI，以存在于多异



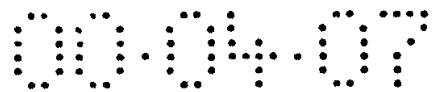
氰酸酯组合物中的异氰酸酯的总重量计，另可存在 0.4% 至约 4% 的量。有机多异氰酸酯为如论述于上的 4,4'-MDI 及 2,4'-MDI 的混合物及改性 MDI 又更佳，尤其是 4,4'-MDI 及 2,4'-MDI 的混合物及经由加入氨基甲酸酯、脲甲酸酯、脲、二缩脲、碳二亚胺、异氰酸酯、噁唑烷酮及/或脲酮亚胺残基而改性的 MDI 组合物。在此更佳实施方案中，改性 MDI，在存在于多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯的总量中，存在约 5 至约 15 重量% 优选；及 4,4'-MDI，在存在于多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯的总量中，存在大于约 85 重量% 的量优选，大于 90 重量% 更佳，及 2,4'-MDI，在存在于多异氰酸酯组合物中的异氰酸酯的总量中，存在低于约 7.5 重量% 的量优选，及尤其是低于约 5 重量%。在最佳实施方案中，有机多异氰酸酯是由 4,4'-MDI、及 2,4'-MDI 及 4,4'-MDI 和 2,4'-MDI 的改性混合物所组成，其中 MDI 是以前述的量经脲酮亚胺改性。

可有效用于制备异氰酸酯封端预聚物的聚醚多元醇包含至少约 25 重量% 的环氧乙烷基团，及包含约 25 至约 35 重量% 的环氧乙烷基团更佳。此等环氧乙烷基团的至少 50 重量%，及至少 75 重量% 优选，是存在于聚醚多元醇的末端（封端）。聚醚多元醇具有 2-6 的平均标称官能性，及以 2-4 优选。其具有约 700 至约 5,000 的数目平均当量，及优选的当量是约 1000 至约 4,000，及约 1200 至约 3500 更佳，约 1500 至约 3000 最佳。

用于制备异氰酸酯封端预聚物的聚醚多元醇包括经由在多官能引发剂的存在下使环氧乙烷与另一种环氧化物，例如，环氧丙烷，聚合所制得的产物；然而，此产物必须满足前述的条件。适当的引发剂化合物包含多个活性氢原子，且包括水及低分子量多元醇，例如，乙二醇，丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、环己烷二甲醇、间苯二酚、双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、异戊四醇等等。可使用引发剂及/或环氧化物的混合物。

特别有用的聚醚多元醇包括如完整说明于先前技术中的经由将环氧丙烷及环氧乙烷连续加至二或三官能引发剂所制得的聚（氧亚乙基氧亚丙基）二元醇及/或三元醇。该二元醇及三元醇的混合物亦有效。

可有效用于制备本发明的异氰酸酯封端预聚物的聚醚多元醇的例子包括 Daltocel® F-481，即当量 1870，具有 27.1% EO（其余为 PO）



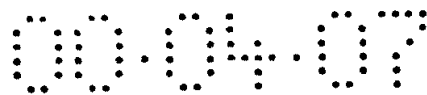
的 EO 端基封端的二元醇；PBA[®] 5181，即包含 27% EO（皆为封端），MW（分子量）= 3750，平均标称羟基官能性为 2 的聚醚多元醇等等。

5 异氰酸酯封端预聚物是由过量多异氰酸酯与聚醚多元醇的反应而制备得。多异氰酸酯及聚醚多元醇的使用量是已知可利用技术中知晓的技术有效制得具有所指示的 NCO 值的预聚物的量。例如，预聚物可经由使有机多异氰酸酯与聚醚多元醇反应，接着再以文中所定义的若存在的改性多异氰酸酯稀释而制备得。或者，可在与多元醇反应之前，使改性多异氰酸酯与未改性多异氰酸酯混合。此种反应可在生成预聚物的有效温度下进行，诸如约 40℃ 至约 100℃，及一般而言，催化剂的
10 的使用是非必需。有机多异氰酸酯及多元醇的相对量是视预聚物的期望 NCO 值而定，多异氰酸酯的 NCO 值及多元醇的 OH 值可由熟悉技术人士容易地计算得。

在制备预聚物时，由多异氰酸酯与聚醚多元醇反应而得的至少 90% 的基团为氨基甲酸酯基团。可于如此制备得的预聚物中加入低量
15 （直至 30 重量%）的多异氰酸酯或其变体，其限制条件为 NCO 值保持在说明于前的指定范围内。添加量，以多异氰酸酯组合物的总重量计，一般而言以低于约 20 重量% 优选。添加的多异氰酸酯或变体可选自说明于前者。芳族多异氰酸酯，及尤其是以 MDI 为基础的多异氰酸酯为优选。加入改性多异氰酸酯又更佳，及添加的多异氰酸酯为
20 用于与多元醇反应的 MDI 的变体又更佳。

异氰酸酯反应性组合物的其他主要成份尤其包括高环氧乙烷端基封闭聚醚多元醇（“第二多元醇”）。事实上，以上关于预聚物所说明的多元醇的一般特性可适用至使用于异氰酸酯反应性组合物中的环氧乙烷端基封闭多元醇，其例外之处为其具有 2-3 的平均标称羟基官
25 能性，及多元醇为三元醇或为二元醇更佳。因此，例如，其具有约 700 至约 5,000 的数目平均当量，及优选范围为约 1000 至约 4000，及约 1200 至约 3500 更佳，约 1500 至约 3000 最佳。其包含至少约 25 重量% 的环氧乙烷基团，及包含约 25 至 35 重量% 的环氧乙烷基团更佳。环氧乙烷基团的至少 50 重量%，及以至少 75 重量% 优选，是存在于聚醚
30 多元醇的末端（封端）。

使用于异氰酸酯反应性组合物中的环氧乙烷端基封闭多元醇与用于制备前述预聚物者相同优选。



异氰酸酯反应性组合物的另一成份为环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物。共聚物具有 2 至 4 的平均标称羟基官能性，及以 2 至 3 优选。其当量是约 700 至约 5,000，及以约 1000 至约 3000 更佳，及约 1200 至约 2000 最佳。此共聚物亦具有高环氧乙烷含量。环氧乙烷存在量大于共聚物的约 60 重量%，及约 65 重量%至约 80 重量%更佳。共聚物为经由将环氧丙烷及环氧乙烷连续加至二或三官能引发剂，诸如二元醇（例如，乙二醇、丙二醇、二甘醇等等）、环己烷二甲醇、间苯二酚、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、异戊四醇等等，所制得的聚（氧亚乙基氧亚丙基）多元醇的二元醇或三元醇。亦可使用引发剂的混合物。

共聚物的例子包括 ARCOL[®]-2580，即当量 1335 的无规 EO/PO 共聚物（以三羟甲基丙烷引发，含有 75% 环氧乙烷）等等。

如将更详细说明于下的，本发明人已发现在异氰酸酯反应性组合物中的两种类型的高 EO 聚醚多元醇的组合增效地作用，即相对于较仅存在其中一种此等聚醚多元醇所生成的聚氨酯泡沫塑料，两种聚醚多元醇的组合产生具有增进及意料外的耐挠曲性质的连皮聚氨酯泡沫塑料。因此，其各以协同增效量存在于异氰酸酯反应性组合物中。在一优选实施方案中，第二多元醇在异氰酸酯反应性组合物中存在量是约 20 至约 80 重量%，及在异氰酸酯反应性组合物中存在约 40 至约 60 重量%的量更佳，及约 50% (w/w) 最佳。另一方面，共聚物存在量占异氰酸酯反应性组合物的约 1.5 至约 23 重量%优选，及占异氰酸酯反应性组合物的约 2 至约 10 重量%更佳，及为其的约 3 重量%最佳。

除了前文所指的两种类型的聚醚多元醇外，异氰酸酯反应性组合物另可包含习知的聚合多元醇，诸如其中的环氧乙烷量值低于约 25% 的聚醚多元醇。此等多元醇具有约 1,000 至约 10,000 的分子量，及 2-4 的官能性，以 2-3 优选。

此种习知的聚合多元醇已完整说明于先前技术，且其包括烯化氧，例如，环氧乙烷及/或环氧丙烷，与每个分子包含自 2 至 4 个活性氢原子的引发剂的反应产物。此等额外聚醚多元醇的适当的制备方法，例如，包括公开在下述文献者，由 Wurtz 发表于 1859（参见化学技术百科全书（Encyclopedia of Chemical Technology），第 7 册 257-262 页，科学学际出版公司（Interscience Publishers, Inc.）出版（1951）或美国



专利第 1,922,459 及 3,040,076 号，将其所有内容并入本文为参考资料。一般而言，烯化氧是在强碱性物质诸如碱金属氢氧化物或作为烷氧基化催化剂的叔胺的存在下，在高于大气压力的压力下与引发剂聚合。适当的催化剂包括强碱，诸如氢氧化物，例如氢氧化钾及氢氧化钠等
5 等。适当的引发剂包括低分子量二元醇及多元醇，例如乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、异戊四醇、山梨糖醇及蔗糖，及多胺，例如乙二胺、甲苯二胺、二氨基二苯甲烷及多亚甲基多亚苯基多胺，及氨基醇，例如，乙醇胺及二乙醇胺，及此等引发剂的混合物。

可另存在于异氰酸酯反应性组合物中的其他习知的聚合多元醇包
10 括经由缩合适当比例的二元醇及较高官能性多元醇与二羧酸所制得的聚酯多元醇。可另存在于异氰酸酯反应组合物中的再其他的习知聚合多元醇包括封端聚硫醚、聚酰胺、聚酯酰胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃及聚硅氧烷。此等聚合多元醇是在此技术中所惯常采用者，且其利用习知方式制备得。

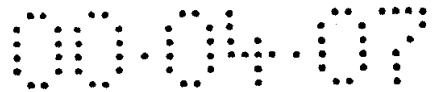
15 以上所提的多胺可具有至少 1000 的分子量，且包括氨基封端聚醚、聚酯、聚酯酰胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃及聚硅氧烷。

多胺亦可具有低于 1000 的分子量，且其包括含二或多个基团的脂族、环脂族或芳脂族多胺，诸如低分子量氨基封端聚醚及芳族多胺诸如 DETDA。适当的亚胺基或烯胺基官能反应物包括衍生自使前述的胺
20 基官能化合物改性的化合物，例如基于其与醛或酮的反应。

可使用的前文所提的聚酯多元醇包括多羟醇诸如乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷或聚醚多元醇或此等多羟醇的混合物，与聚羧酸，尤其是二羧酸或其成酯衍生物，例如，琥珀酸、戊二酸及己二酸或其二甲
25 酯、癸二酸、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐或对苯二甲酸二甲酯或其混合物的羟基封端反应产物。亦可使用经由聚合内酯如己内酯，与多元醇或羟基羧酸如羟基己酸一起所制得的聚酯。

聚酯酰胺可经由将氨基醇诸如乙醇胺包含于聚酯化混合物中而制得。

30 可使用的聚硫醚多元醇包括经由或单独缩合硫二甘醇或将硫二甘醇与其他二元醇、烯化氧、二羧酸、甲醛、氨基醇或氨基羧酸缩合而制得的产物。可使用的聚碳酸酯多元醇包括经由使二元醇诸如 1,3-丙



二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇或四甘醇，与碳酸二芳酯，例如，碳酸二苯酯，或与光气反应而制得的产物。

5 可使用的聚缩醛多元醇包括经由使二元醇诸如二甘醇、三甘醇或己二醇与甲醛反应而制备得的产物。适当的聚缩醛亦可经由聚合环缩醛而制得。

适当的聚烯烃多元醇包括羟基封端丁二烯均及共聚物，及适当的聚硅氧烷多元醇包括聚二甲硅氧烷二元醇及三元醇。

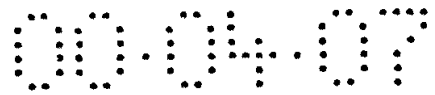
10 另可存在于异氰酸酯反应性组合物中的其他习知的聚合多元醇包括加成或缩合聚合物在所述类型多元醇中的分散体或溶液。此种改性多元醇通常称为“聚合物多元醇”，其已完整说明于先前技术，且其包括经由在聚合多元醇，例如聚醚多元醇中，原位聚合一或多种乙烯基单体，例如苯乙烯及/或丙烯腈，或经由在多异氰酸酯与氨基及/或羟基官能化合物，诸如三乙醇胺，在聚合多元醇中原位反应所制得的产物。含 5 至 50 重量%分散聚合物的聚氧亚烷基多元醇特别有用。分散
15 聚合物的粒度低于 50 微米优选。

此等额外习知聚合多元醇的平均分子量以 1000-8000 优选，及 1500-7000 最佳；羟基值以 15-200 优选，及 20-100 最佳。

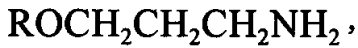
20 可另存在于异氰酸酯反应性混合物中的最佳的习知聚合多元醇为具有 2000 至 7000 的数均分子量，2-3 的平均标称官能性，及 10-20 重量%的氧亚乙基含量的聚氧亚乙基聚氧亚丙基多元醇，氧亚乙基以位在聚合物链的末端优选。此等额外的聚合多元醇（即多元醇醚）可在异氰酸酯反应性组合物中存在的量达其 50 重量%。

25 在异氰酸酯反应性组合物中的全部的多元醇共混物中，聚合多元醇中的二元醇/三元醇比以 20/60 至 60/20 优选，更优选的比是约 30/50 至约 50/30。

30 异氰酸酯反应性组合物的另一成份为增链剂。熟悉技术人士由本揭示内容当显而易见适当的增链剂。一般而言，有效的增链剂是具有低于约 750 的分子量者，及以约 62 至约 750 优选。适当的增链剂具有至少两个包含活性氢原子的官能基，且其包括诸如伯及仲二胺、氨基醇、氨基酸、羧基酸、二元醇等等及其混合物。其具有官能性为 2 优选。优选的增链剂是选自多元醇诸如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、双丙甘醇、及三丙甘醇；脂族及芳族胺，例如在各 N 原子上具有低级



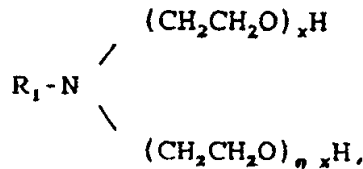
烷基 (C₁-C₆) 取代基的 4,4'-亚甲二苯胺等等。其他的增链剂包括较水更易与使用于本发明的多异氰酸酯反应的伯及仲胺。其包括苯二胺、乙二胺、二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)乙二胺、N,N'-二-(2-羟丙基)乙二胺、哌嗪、2-甲基哌嗪等等。亦可使用诸如乙氧基化氢醌的化合物作为增链剂。除此之外,可使用脂肪胺及醚胺作为增链剂。醚胺的例子包括化学式如下的伯醚胺



及醚二胺, 诸如



10 其中 R 为含 6-15 个碳的烷基, (其两者皆是购自托马产物 (TOMAH PRODUCTS)) ; 及化学式如下的乙氧基化胺:



15

其中 R₁ 为含 10 至 26 个碳原子的烷基, n 为环氧乙烷的总摩尔数为 2-15, 及 x 为 1 至 14 (购自托马产物)。其他醚胺包括牛脂基脂肪胺, 诸如牛脂胺、牛脂二胺、牛脂三胺、牛脂四胺、氢化牛脂胺、牛脂二胺二油酸酯等等。此等牛脂基脂肪胺亦可购自托马产物。前述的增链剂可单独使用, 组合使用或与其他增链剂掺混使用, 此等其他的增链剂包括二甘醇、双丙甘醇、乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、及 N-乙基二乙醇胺, 以及经由用诸如例举于上的脂族二元醇或三元醇酯化脂族羧酸, 利用每摩尔二元醇/三元醇 0.01 至 1.08 摩尔酸, 所得的加成物。25 优选的增链剂为单独或掺混使用 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二醇、乙二醇、双羟基乙氧苯、乙氧基化氢醌甘油、及二甘醇。

增链剂的使用量将会影响表皮聚氨酯泡沫塑料的物性。因此, 在本方法中, 以明确说明于此的量使用增链剂是相当重要。

30 一般而言, 增加聚醚系统中的增链剂的量将可制得较硬的泡沫塑料。不希望受约束, 据信增链剂将硬链段引入至弹性体中。然而, 硬度的明显增加一般将伴随低温可挠性的减小及弹性体的耐疲劳性的降

低。不希望受约束，据信此等物性的减低可归因于弹性体中的相当长的链（软）链段的百分比的减少。如使用太多增链剂将会造成其他缺点：例如，异氰酸酯反应性组合物中的多元醇与树脂中的增链剂的相容性将随短增链剂的量的增加而减小，因而造成严重的加工问题及对此等系统造成限制。此外，由于多元醇与增链剂所产生的相分离，因而在经济上并不许可即使是短时间的整装运输及/或贮存。即使是在使用时，加工上需要适当的混合以防止相分离。系统的不相容性及/或边缘混合会对最终聚氨酯泡沫塑料产品的物性有不利影响。一旦反应物料明显脱离羟基与异氰酸酯成份间的化学计量平衡，则所产生的产品，例如，鞋底，在穿戴时将会龟裂，而使此等物品在商业上无用。

虽然增链剂加至异氰酸酯反应性组合物的量是视硬度需求而定，但为避免前述的问题，本发明人发现增链剂在异氰酸酯反应性组合物中以约 6.0 至约 12.5 重量%的量存在优选。

根据本发明所使用的发泡剂为水。其是在本方法中的唯一的发泡剂。水与异氰酸酯基团反应产生初生二氧化碳，其接着使生成聚合物的反应物质膨胀并得到降低的密度。对于本发明的用途，水是以可有效获得具有说明于此的期望密度的聚氨酯泡沫塑料的量存在。水的使用量是视鞋底的密度需求而定。水以异氰酸酯反应性组合物总重量的约 0.25% 至约 0.70% 的范围存在优选，以总异氰酸酯反应性组合物的约 0.35% 至约 0.60 重量%存在更佳。

本发明人发现水的用量与增链剂的存在量有关。更明确言之，已发现当水对增链剂的重量比是约 0.01 至约 0.20，及约 0.02 至约 0.09 更佳时，将生成具有必需特性的聚氨酯泡沫塑料。此是使本聚氨酯泡沫塑料与其他可挠泡沫塑料相当不同的特性，由于在大多数的可挠泡沫塑料中，此比例是大于 1，及通常大于 10。因此，在于先前技术制得的可挠泡沫塑料中，此比例较用于制备本发明的反应产物的比例至少大 5 倍，且通常较其大一个数量级。

本反应系统可视特定用途的需要，而还包含惯常使用的添加剂，诸如阻燃剂及催化剂。有效的阻燃剂包括膦酸酯、亚膦酸酯及磷酸酯，诸如磷酸三（2-氯异丙）酯（TCPP）、膦酸二甲基甲酯、多磷酸铵及技术中已知的各种环状磷酸酯及膦酸酯；技术中已知的含卤素化合物，诸如溴化二苯醚及其他溴化芳族化合物；三聚氰胺；锑氧化物，

诸如五氧化二锑及三氧化锑；锌化合物诸如氧化锌；三水合氧化铝；及镁化合物，诸如氢氧化镁。阻燃剂可以熟悉技术人士显而易见的任何适当量使用。然而，使用本发明的异氰酸酯反应性成份的 0 至 55% 量的阻燃剂优选。

5 有效的催化剂包括叔胺、饱和或不饱和 $C_{12} - C_{24}$ 脂肪酸的有机金属化合物及酰胺及具有至少一个催化氨基及至少一个反应性氨基的二、三或四-氨基烷类。亦可使用具有羟基取代基的脂肪酰胺基胺。特佳的酰胺基胺化合物为购自巴克曼实验室 (Buckman Laboratories) 的称为 BUSPERSE[®] 47 的 N,N-二甲基丙基二胺与混合脂肪羧酸的反
10 应产物。其他优选的催化剂为三亚乙基二胺、双-(2-(N,N-二甲氨基)乙基)醚、及其混合物。其他可使用的催化剂包括杂环胺及叔胺的盐 (例如, “延迟作用催化剂”)。催化剂是以熟悉技术人士由本揭示内容所明显可知的特定用途的必须量使用。

15 亦可将一般用于技术中的其他习知的添加剂使用于本发明。适当添加剂的例子包括填料, 诸如碳酸钙、氧化硅、云母、硅灰石、木粉、三聚氰胺、玻璃或矿物纤维、玻璃球等等; 颜料, 诸如碳黑; 表面活性剂; 内用脱模剂; 及增塑剂。此等添加剂将是以熟悉技术人士由本揭示内容显而易知的量使用。

20 适当的表面活性剂包括各式各样的聚硅酮表面活性剂, 以聚硅氧烷与聚氧化亚烷基的嵌段共聚物优选。此等表面活性剂的例子为购自 Dow Corning 的产品 DC-193 及 Q4-3667 及购自 Goldschmidt 的 Tegostab B4113。其他适当的表面活性剂亦包括含非聚硅酮的表面活性剂, 诸如聚亚烷基氧化物。当存在表面活性剂时, 其有利的使用量是异氰酸酯反应性组合物总重量的 0.1 至 2%, 及 0.2% 至 1.3% 优选。

25 聚氨基甲酸酯是利用技术中习知的铸塑法, 一般包括使用铸塑机, 而配制及成形成模制物件。低压铸塑机的例子包括在商业上由肯塔基州厄兰德市 (Erlander) 克罗克纳公司 (Klockner Ferromatik Desma, Inc.) 所提供的铸塑机, 包括 DS 30/30 及 PSA 91, 然而亦可使用由佳能公司 (Cannon Corp.) 制造的包括高压模型的机器。

30 在铸塑方法中, 将多异氰酸酯组合物称为 “A” 成分, 及将异氰酸酯反应性组合物及水称为 “B” 成分。如使用添加剂, 其一般是加入至 “B” 成分中, 虽然其亦可加于 “A” 成分中, 只要其不为异氰酸酯反

应性即可。“B”成分混合物，包括添加剂，可在适当容器或供给槽中掺合或搅拌，一般是在约 20℃ 至约 50℃ 范围内，虽然亦可使用高达约 75℃ 的温度。搅拌可使用习知的桨型搅拌器（一般是由铸塑机的制造商供应）在至多数百 RPM 下进行。

5 将“A”及“B”成分置于铸塑机的一般装有搅拌器的单独容器中，其中各成分的温度约为室温至约 70℃。经由利用适当的计量泵将各成分传送至混合头，在此在低压下，一般是低于约 30 巴 (bar) 的压力，以低于约 20 巴优选，混合各成分，而制得模制聚氨基甲酸酯产品。接着将混合成分倒入或注入模具中。

10 一旦期望的模具形状已被填充，则将模具封闭并进行固化。一般使用约 30℃ 至约 60℃ 的固化温度。固化（由脱模时间所反应）需时约 1 至 30 分钟，通常是约 3 至 10 分钟。此固化时间足以进行混合，若需要的话进行发泡，及充模，该时间对获得高生产速率来说已足够快。

15 “A”成分与“B”成分反应以制造模制聚氨基甲酸酯是在约 0.85 至约 1.15 的异氰酸酯指数下进行，以在约 0.90 至约 1.05 之间优选。当以包括水反应得到的在内的总活性氢为基础时，反应是在约 0.95 至约 1.0 的异氰酸酯指数下进行最佳。

20 由本发明所制备得的聚氨酯泡沫塑料并非低密度聚氨酯泡沫塑料。产品的密度范围为 0.1 至约 1.1 比重，以约 0.25 至 0.80 优选，及 0.3 至约 0.75 比重更佳。由本发明所制备得的聚氨酯泡沫塑料不同于低密度聚氨酯泡沫塑料，其显现优异的机械特性，包括耐磨性、耐用性、稳定性及可挠性，而使其可理想的使用作为鞋底。

25 在利用本发明制造带皮微孔聚醚弹性体物件诸如鞋底时，一甚佳方面，两种常采用的鞋底制造方法的任一种均可令人满意。在其中一种方法中，将左右脚的鞋底作为单位鞋底铸塑，自铸塑品移开，然后藉由适当的粘着剂固定至鞋帮。在另一方法中，将鞋帮，即左右脚的，呈现为一个模具表面，及将配方注入至由鞋帮及模壁所界定的模腔中。在任一情况中，模具为闭壁模，以得到由模具所限定的鞋底形状。此鞋底的形状不一定为平滑，其可具有内建的模具脊棱，诸如为提供回
30 弹性、缓冲、供抗滑性用的榫头等等。

在任一方法中，将鞋底固定（亦称为“粘接”）至鞋帮的典型粘着剂（亦称为“粘接剂”）是熟知材料。在第二种方法，即直接固定

法中，粘着剂可为没有发泡剂的铸塑聚氨酯甲酸酯，其当固化时与铸塑泡沫塑料一起固化，或其可为不同的聚氨酯甲酸酯粘着剂。

除非作相反的说明，否则所有百分比皆为重量%。此外，除非作相反的指示，否则所有重量是以克计。

5 以下实施例进一步说明本发明。

在实施例中，参照以下的配合物及反应成分：

Daltocel® F459	具有 20.7% 环氧乙烷 (EO) 端基及 1870 当量的聚醚二元醇。
Daltocel® F435	具有 16.4% EO 端基及 1600 当量的聚醚聚氧亚丙基三元醇。
Arcol® 2580	聚醚多元醇，含 75% EO 的环氧乙烷及环氧丙烷的无规共聚物。 当量 - 1336, OH# - 42
Dabco® EG	三亚乙基二胺溶于乙二醇
Niax® Al	叔胺催化剂 (二甲氨基二乙基醚溶于双丙甘醇，比例 1/3 w/w)
Dabco® 1027	杂环胺催化剂溶于乙二醇
DC 193	聚硅酮表面活性剂
LI 412T	聚硅酮型内脱模剂 (氨基官能聚醚聚硅氧烷的混合物) OH# = 25
Suprasec® 2433	54.3% 纯 MDI (97.5% 4,4' MDI/2.5% 2,4' MDI) 39.7% Daltocel F481 (环氧乙烷端基封端的二元醇) EO 含量 = 27.1% 当量 = 1870 6.0% Suprasec® 2020 (经脲酮亚胺改性的 MDI)
Arcol® 34 - 28	具有 15% 环氧乙烷 (EO) 端基封闭及具约 2,000 当量及 OH# = 28 的 20% 聚合物分散体 (10% 丙烯腈及 10% 苯乙烯) 的聚醚三元醇。
Datocel® F481	当量 1870, 具有 27.1% EO (其余为 PO) 的聚醚端基封闭二元醇。

实施例 1

在此实施例中，根据说明于文中的步骤在低压铸塑机（DS 30/30 或 PSA 91，其两者皆系由克罗克纳公司销售）中在水的存在下经由混合预聚物（Suprasec® 2433）与异氰酸酯反应性组合物而制备聚氨酯泡沫塑料。各成分的使用量以重量列表于下：

成分	% (w/w)
A. 多异氰酸酯	
1. Suprasec® 2433	71 %
B. 异氰酸酯反应性成分	
1. Daltocel® F - 435	31.64
2. Arcol® 34 - 28	10.0
3. Daltocel® F - 481	44.72
4. Arcol® 2580	3.0
5. 乙二醇	6.0
6. Dabco® GG	1.8
7. NIAX® Al	0.3
8. Dabco® 1027	0.3
9. DC 193	0.3
10. LI 412T	1.5
成份	
C. H ₂ O	0.44

更明确言之，通过将包含 97.5 % 4,4' - MDI 及 2.5 % 2,4' - MDI 的混合物的基本上纯的 MDI (54.3 千克/100 千克 Suprasec® 2433) 置入在 40 °C 下的反应容器中而制备 Suprasec® 2433。将反应容器的温度提升至 80 °C，并加入 Daltocel® F - 481 (39.7 千克/100 千克 Suprasec® 2433)。使混合物在 80 °C 下搅拌 2 个半小时，此时经测定混合物的 NCO 含量是在 18.25 - 18.65 % 的范围内。在 80 °C 下将 Suprasec® 2020 (6 千克/100 千克 Suprasec® 2433) 加至反应混合物中，并使其混合 30 分钟。然后使反应混合物冷却至室温，并测得最终的 NCO 含量是在 18.90 % - 19.3 % 之间。将内容物置于装有搅拌器及温度控制系统的

低压铸塑机的容器中，将成分温度控制于 $5^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

在室温下在装设有搅拌器及温度控制系统的铸塑机的第二个容器中混合由含量列示于前的异氰酸酯反应性成分及水所组成的成分 B，将成分温度控制于 $5^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ 的范围内。利用铸塑机的适当的泵将重量
5 比如前所示的各成分传送至混合头而制造模塑聚氨酯甲酸酯产品，其中成分是在低压下混合，压力是低于 20 巴。接下来将两成分的混合物铸塑在型式 A 或型式 B 鞋型（见图 1-2）的适当模具中。

一旦期望的模具形状已经填充，则将模具封闭，并在 $30 - 60^{\circ}$ 的固化温度下进行固化约 3 至 10 分钟，而制成由聚氨酯泡沫塑料构成的型式 A 或 B 的鞋底。
10

利用适当的鞋模将聚氨酯泡沫塑料模塑成任一型式 A 或 B 的鞋底（分别见图 1 及 2）。使用圣安东尼奥鞋业公司（San Antonio Shoes Company）的“自由时光（Free Time）”型模具用于制备 A 型鞋底，及使用狼獾全球公司（Wolverine World Wide Co.）的“弹跳
15 （Bounce）”型模具用于 B 型鞋底。

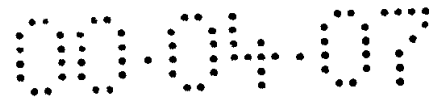
图 1 描绘型式 A 的鞋底（1）。在鞋底下半部上的 SAS（5）标示其为圣安东尼奥鞋型。鞋底包含在鞋底上半部（前脚掌）及鞋底下半部的刻纹图案（2）。鞋底的厚度相当薄；其为 $5/16$ 吋。在前脚掌及鞋底后跟存在各种通道（3）。沟槽的深度低于 $1/16$ 吋。此等沟槽具有呈
20 圆形的角，且其不形成直线。如鞋子产生龟裂，其将发生在（4）所指的区域。

图 2 描绘型式 B 的鞋底（6）。此鞋型相当不同于鞋型 A。其前脚掌（7）相当厚；其厚度等于或大于 $1/2$ 吋。前脚掌包含由通道形成的沟槽（6）所组成的图案，此等沟槽的深度为 $3/32$ 吋厚。此等沟槽不像
25 型式 A 中的沟槽，其横过前脚掌而形成直线。此外，其形成类似方形的角，而非型式 A 中的呈圆形的角。

比较实施例 1-3

比较实施例 1 是使用具有低于 25 重量 % EO 含量的聚醚多元醇制备聚氨酯甲酸酯的传统配方。
30

比较实施例 2 及 3 说明仅使用一种类型的高 EO 含量的聚醚多元醇的两个配方。在比较实施例 2 中，在不存在无规 EO/PO 共聚物下仅



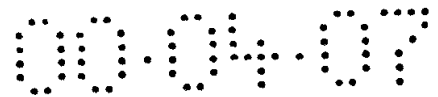
使用高环氧乙烷聚醚多元醇；而在比较实施例 3 中，使用无规 EO/PO 共聚物，但是在不存在高环氧乙烷聚醚多元醇之下。根据说明于实施例 1 的步骤制备各种配合物，其中在铸塑机中将 Suprasec® 2433 与聚醚多元醇混合。然后再模塑成适当的鞋型。比较实施例 1-3 中的配方列表于下。

比较实施例 1-3 的配方

成分	重量 %		
	比较实施例 1	比较实施例 2	比较实施例 3
1. 多异氰酸酯 Suprasec® 2433	71	71	71
2. 异氰酸酯反应性成分			
1. Daltocel® F459	44.72	44.72	0
2. Daltocel® F435	34.64	31.64	34.64
3. Arcol® 34-28	10.0	10.0	10.0
4. Daltocel® F-481	0	0	44.72
5. Arcol® 2580	0	3	0
6. 乙二醇	6.0	6.0	6.0
7. Dabco® EG	1.8	1.8	1.8
8. Niax® Al	0.3	0.3	0.3
9. Dabco® 1027	0.3	0.3	0.3
10. DC 193	0.3	0.3	0.3
11. LI 412T	1.5	1.5	1.5
3. H ₂ O	0.44	0.44	0.44

实施例 2

10 此实施例比较由实施例 1 及比较实施例 1-3 的聚氨酯泡沫塑料制备得的鞋底的耐挠曲疲劳性。利用说明于“物理试验方法(Physical Test Method)”沙卓鞋类技术中心 (SATRA Footwear Technology Center) 出版, 1989 年 2 月, 1-9 页中, 称为 β -皮带挠曲试验 (Bata Belt Flex test) 的标准试验比较于实施例 1 及比较实施例 1-3 中制
15 得的聚氨基甲酸酯, 将此文献的内容并入本文为参考资料。将样品置



于由英国凯特灵北汉普敦郡 (Kettering North-Hamptonshire) 沙卓鞋类技术中心制造的皮带挠曲机上, 其使鞋底的前脚掌受到挠曲应力。因此, 此试验测量由聚氨酯泡沫塑料制备得的鞋型承受由各鞋底所受到的数百万次弯曲循环所造成的龟裂的能力。

5 β - 皮带挠曲的结果与疲劳龟裂危险的关系列于下表 I:

表 I

β - 皮带挠曲, kcs	疲劳龟裂的危险
低于 5	非常高
5 - 15	高
15 - 35	中
35 - 50	低

10 将记述于表 II 的由在实施例 1 及比较实施例中制得的聚氨酯泡沫塑料制备得的各种鞋底的 β - 皮带挠曲试验结果列表于下:

表 II

耐挠曲疲劳性质	1. 比较实施例 1				2. 比较实施例 2				3. 比较实施例 3				4. 实施例 1			
	0.50		0.46		0.50		0.46		0.50		0.46		0.50		0.46	
鞋底密度 g/cc																
型式	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
β - 皮带挠曲, kcs	35-	10-	15-	5-	35-	10-	20-	5-	35-	20-	20-	10-	>	35-	50	20-
	40	15	20	10	50	15	35	10	50	30	35	15	50	50		30

15

如表中的数据所示, 对于由比较实施例 1-3 中制备得的聚氨酯甲酸酯的鞋底, 其 β - 皮带挠曲值明显低于由根据本发明制备得的聚氨酯泡沫塑料制得的鞋底 (即实施例 1)。

20 此等结果显示当鞋底是由本发明的聚氨酯甲酸酯制备得时, β - 皮带挠曲性质有显著及重大的增进。此数据确切地反映异氰酸酯反应

性成分中的两种高环氧乙烷聚醚多元醇的组合提供协同增效作用。在存在两种多元醇的情况下所制得的聚氨基甲酸酯的挠曲疲劳性能有显著的增进，即鞋底相对于包含由含任一种（比较实施例 2、3）或不含（比较实施例 1）多元醇的异氰酸酯组合物制备得的聚氨酯泡沫塑料的

5 鞋底明显地变得更可挠。

以上的优选实施方案及实施例是用以说明本发明的范围及精神。熟悉技术人士由此等实施方案及实施例将可明了其他的实施方案及实施例。其他的实施方案及实施例是在本发明的考虑范围内。因此，本发明应仅受随附的权利要求的限制。

说明书附图

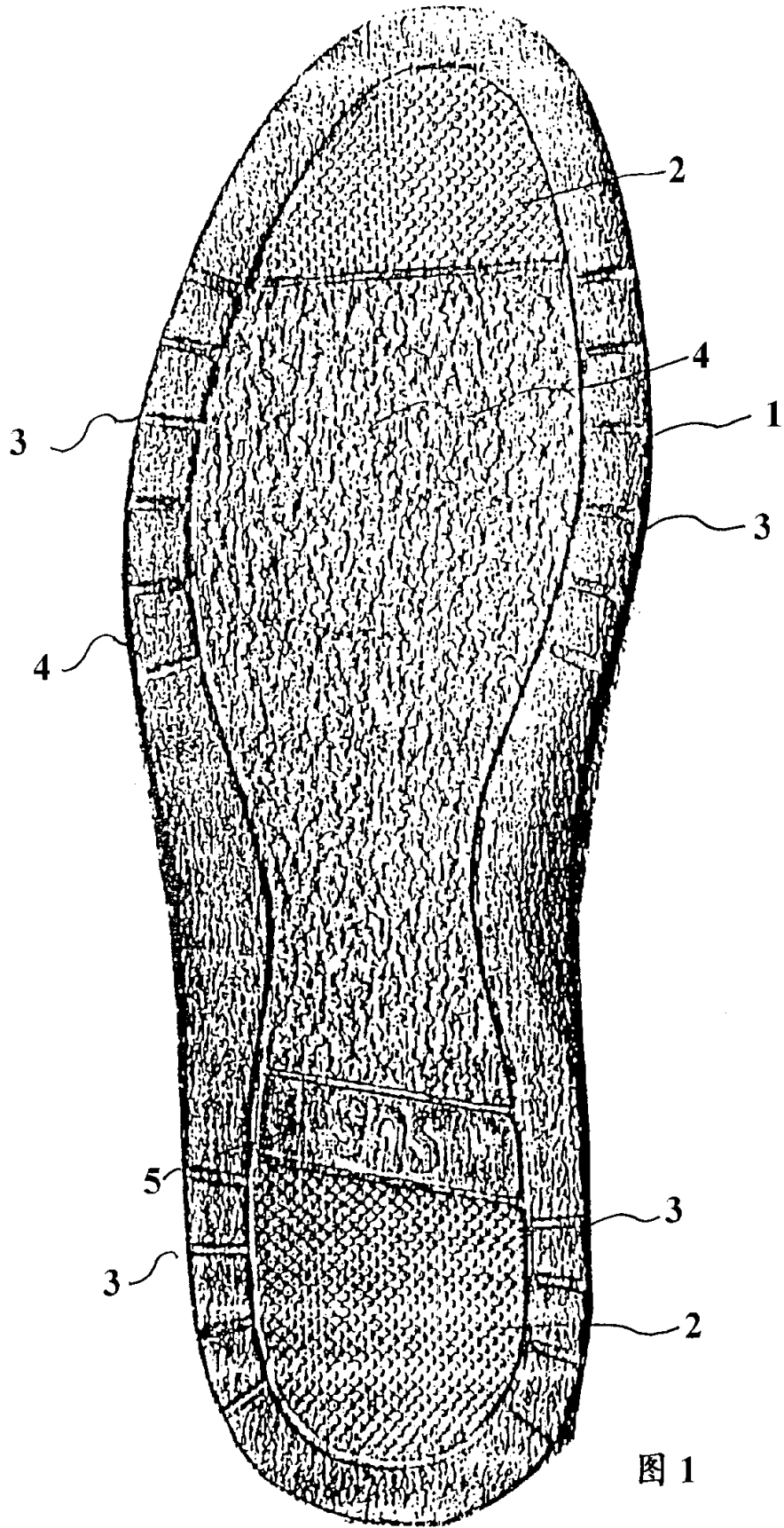


图 1

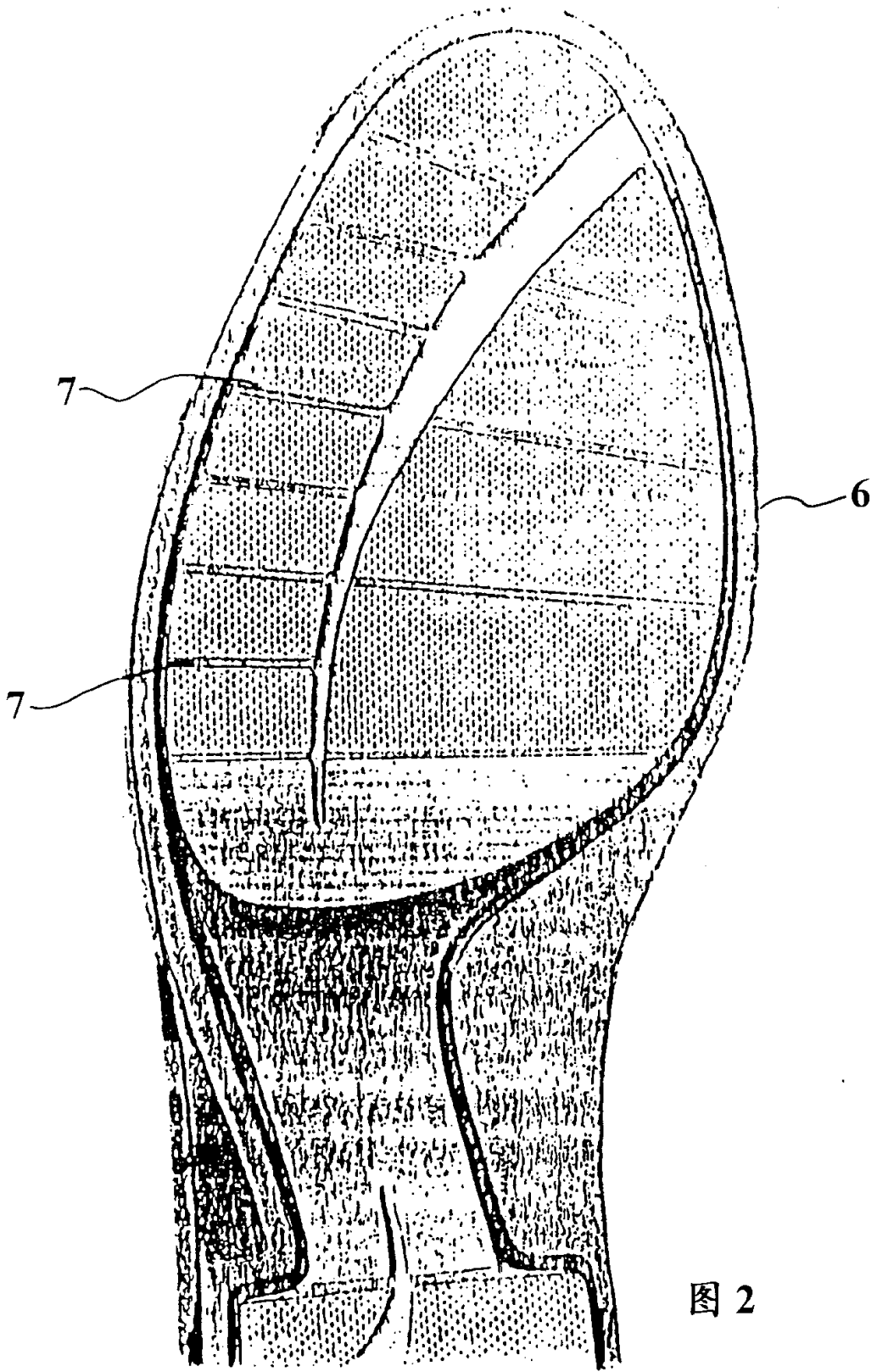


图 2