



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101845218 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201010204803. 0

(22) 申请日 2010. 06. 09

(73) 专利权人 黎明化工研究院

地址 471000 河南省洛阳市王城大道 69 号

(72) 发明人 陈战有 周文英 张利军 韦永继
姚庆伦 张永

CN 1986594 A, 2007. 06. 27, 说明书第 2 页第 3 段至第 21 页第 4 段.

冯月兰等. “聚合物多元醇在聚氨酯微孔弹性体中的应用研究”. 《化学推进剂与高分子材料》. 2007, 第 5 卷 (第 1 期), 第 50-51、55 页.

审查员 梁振方

(51) Int. Cl.

C08L 75/06 (2006. 01)

C08G 18/63 (2006. 01)

A43B 13/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1453299 A, 2003. 11. 05, 说明书第 2 页第 2 段至第 10 页第 1 段.

CN 101486788 A, 2009. 07. 22, 说明书第 2 页第 1 段至第 5 页第 2 段.

CN 101328254 A, 2008. 12. 24, 说明书第 2 页第 1 段至第 7 页第 4 段.

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料及其制备方法, A 组份的制备 (重量份) 是将 60-80 份聚酯多元醇、30-10 份聚合物聚醚多元醇、7-10 份增链剂、0. 6-1. 2 份催化剂、0. 5-1. 0 份匀泡剂, 在 $75 \pm 3^\circ\text{C}$ 下混合 1h, 降温至 $42 \pm 3^\circ\text{C}$ 加入 0. 4-0. 5 份水, 混合 1h; B 组份制备 (重量份) 是将 80-100 份 MDI、0-20 份液化 MDI、35-95 份聚酯多元醇, 于 80°C 、氮气保护下混合 2h; 聚氨酯微孔弹性体的制备: 维持 A 组分温度在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$, B 组分温度在 $45 \pm 2^\circ\text{C}$, 调整 A, B 组分的用量, 使羟基与 NCO 的摩尔数之比为 1 : 1, 将两组分充分混合, 注入磨具反应成型, 脱模, 经后硫化得到制品。

1. 一种聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料,其特征是由 A 组份和 B 组份构成,其中:

(1)A 组份,以重量份计:

聚酯多元醇 P1	60-80 份
聚合物聚醚多元醇	30-10 份
增链剂	7-10 份
匀泡剂	0.5-1.0 份
水	0.4-0.5 份
叔胺催化剂	0.6-1.2 份

(2)B 组份,以重量份计:

二苯基甲烷二异氰酸酯	80-100 份
液化 MDI	0-20 份
聚酯多元醇 P2	35-95 份

聚酯多元醇 P1 数均分子量为 2000,由己二酸和二乙二醇通过酯交换反应所得;聚酯多元醇 P2 数均分子量为 2000,由己二酸和二乙二醇、乙二醇摩尔比为 1 : 1 的混合醇通过酯交换反应所得;

聚合物聚醚多元醇是选自乙烯基单体接枝 3 官能度的端伯羟基含量大于 70% 的高活性聚醚多元醇,羟值为 25-45mgKOH/g, 25℃黏度 ≤ 5000mPa. s。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料,其特征是乙烯基单体是苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料,其特征是增链剂选自 1,4-丁二醇、二乙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇及戊二醇中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料,其特征是叔胺催化剂是指 33% 三乙烯二胺的乙二醇溶液。

5. 根据权利要求 1 所述的聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料,其特征是液化 MDI 是指碳化二亚胺改性的液化 MDI,官能度为 2.0-2.3。

6. 根据权利要求 1 所述的聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料,其特征是所述匀泡剂是有机硅匀泡剂。

7. 一种制备权利要求 1 所述的聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料的方法,含有以下步骤:

(1)A 组份的制备:以重量份计,将 60-80 份的聚酯多元醇 P1、30-10 份的聚合物聚醚多元醇、7-10 份增链剂、0.6-1.2 份催化剂、0.5-1.0 份匀泡剂,在 75±3℃下混合 1h,降温至 42±3℃加入 0.4-0.5 份水,混合 1h 后,出料密封保存,即得 A 组份;

(2)B 组份制备:以重量份计,将 80-100 份 MDI、20-0 份液化 MDI、35-95 份聚酯多元醇 P2,于 80℃、氮气保护下混合 2h 后出料并密封保存,即得 B 组份;

(3) 聚氨酯微孔弹性体的制备:维持 A 组份温度在 50±2℃,B 组份温度在 45±2℃,调

整A,B组份的用量,使A组份活性基团羟基摩尔数与B组份活性NCO的摩尔数之比为1:1,将两组份充分混合,注入模具反应成型,脱模,经后硫化得到制品。

一种聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯微孔材料的一个重要应用就是用于鞋底材料。聚氨酯鞋底材料具有弹性好,强度高,耐磨损等优点被人们接受。聚氨酯鞋底材料分为聚酯型和聚醚型两种,因聚酯型鞋底材料机械性能优异,在国内聚氨酯鞋底材料市场占到 80%以上。与传统鞋底材料相比,聚氨酯材料较高的成本限制了其广泛应用,特别是近年来,国际国内聚氨酯原材料价格均出现较大幅度的上涨,增加了聚氨酯鞋底材料的成本,影响该行业的进一步的发展。为此,降低聚氨酯鞋底材料特别是聚酯型聚氨酯鞋底材料的成本就成为一项有意义的工作。

[0003] 一种降低材料成本的方法是降低聚酯型聚氨酯微孔材料的密度,通过减少聚氨酯鞋底材料的用量来降低成本。CN1961016A 可以得到较低密度的鞋底材料,但其原材料中采用了价格高昂的丁二醇,虽然降低了密度,但并未降低成本。CN1590427A 制备的低密度聚氨酯材料,采用了不利于环保的发泡剂,不能在实际中大量采用。CN101486788A 中亦制备出了低密度微孔聚氨酯鞋底材料,但其关键原材料聚合物聚醚多元醇仍然成本较高,且来源有限,并不能在实际生产中大量应用,且 CN101486788A 中也未给出低密度鞋底材料承载性方面的信息。

[0004] 另一种降低微孔聚氨酯鞋底材料的方法就是在原材料中加入其它低成本原料。CN1850906 中通过在聚氨酯鞋底材料中添加硅酸铝类粉体材料来降低成本,该类无机材料的加入存在分散不均匀,粘度较大等工艺问题,不能制备出理想低成本材料。CN1849352 中采用特殊方法,在聚酯聚合过程中添加无机填料,虽能改变无机填料的分散性,但粘度较大仍是明显缺点,且该种添加填料工艺较为复杂,实际应用不能广泛使用。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料。该鞋底材料既保持聚酯型鞋底较好的物理机械性能,又降低成本,同时提高材料的承载性。

[0006] 本发明要解决的另一技术问题是提供一种制备该鞋底材料的方法。

[0007] 本发明材料通过在聚氨酯鞋底材料中加入廉价易得的聚合物聚醚多元醇构成,其中:

[0008] (1)A 组份,以重量份计:

[0009] 聚酯多元醇 P1	60-80 份
[0010] 聚合物聚醚多元醇	30-10 份
[0011] 增链剂	7-10 份
[0012] 匀泡剂	0.5-1.0 份
[0013] 水	0.4-0.5 份

- [0014] 叔胺催化剂 0.6-1.2 份
- [0015] (2)B 组份,以重量份计:
- [0016] 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 80-100 份
- [0017] 液化 MDI 0-20 份
- [0018] 聚酯多元醇 P2 35-95 份
- [0019] 聚酯多元醇 P1 和 P2 选自由己二酸制备的数均分子量 2000 ± 200 的聚酯多元醇;聚酯多元醇 P1 和 P2 可以相同,也可不同。
- [0020] 聚合物聚醚多元醇是选自乙烯基单体接枝 3 官能度的端伯羟基含量大于 70% 的高活性聚醚多元醇;乙烯基单体可以是苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺中的一种或多种;聚合物聚醚多元醇羟值一般为 25-45mgKOH/g, 25°C 黏度 ≤ 5000 mPa. s。该聚合物聚醚多元醇在 A 组分中的质量份数可为 10% -30%。
- [0021] 增链剂是聚氨酯扩链常用的一种小分子二醇或多种小分子二醇的混合物,选自 1,4-丁二醇、二乙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇及戊二醇中的一种或多种。
- [0022] 合成聚氨酯常用的叔胺催化剂均适用本发明,优选 33% 三乙烯二胺的乙二醇溶液。
- [0023] 液化 MDI 选自碳化二亚胺改性的液化 MDI,官能度为 2.0-2.3。
- [0024] 所述匀泡剂是聚氨酯常用的,如有机硅匀泡剂等。
- [0025] 一种制备本发明聚酯型聚氨酯微孔鞋底材料的方法,含有以下步骤:
- [0026] (1)A 组份的制备:将 60-80 重量份的聚酯多元醇 P1、30-10 重量份的聚合物聚醚多元醇、7-10 重量份增链剂、0.6-1.2 重量份催化剂、0.5-1.0 重量份匀泡剂,在 $75 \pm 3^\circ\text{C}$ 下混合 1h,降温至 $42 \pm 3^\circ\text{C}$ 加入 0.4-0.5 重量份水,混合 1h 后,出料密封保存,即得 A 组分。
- [0027] (2)B 组份制备:将 80-100 重量份 MDI、20-0 重量份液化 MDI、35-95 重量份聚酯多元醇,于 80°C 、氮气保护下混合 2h 后出料并密封保存,即得 B 组分。
- [0028] (3) 聚氨酯微孔弹性体的制备:维持 A 组分温度在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$, B 组分温度在 $45 \pm 2^\circ\text{C}$,调整 A, B 组分的用量,使 A 组分活性基团羟基摩尔数与 B 组分活性 NCO 的摩尔数之比为 1 : 1,将两组分充分混合,注入磨具反应成型,脱模,经后硫化得到制品。
- [0029] 在一个尺寸为 30mm*25mm*45mm 的密闭模具中制备样品,以将样品压缩至样品高度一半时所需压力大小表示承载性。本发明制备的鞋底材料承载性高。
- [0030] 本发明与背景技术相比,通过在 A 组分中加入聚醚型聚合物多元醇,即降低成本,又保持聚酯型鞋底材料较好的物理机械性能,提高了其承载性,是一种可广泛使用的聚氨酯微孔鞋底材料。

具体实施方式

- [0031] A 组分的制备,将聚酯多元醇 P1、聚合物聚醚多元醇、增链剂、催化剂、匀泡剂,在 $75 \pm 3^\circ\text{C}$ 下混合 1h,降温至 $42 \pm 3^\circ\text{C}$ 加入水,混合 1h 后,出料密封保存,即得 A 组分。
- [0032] B 组分制备,将 MDI、液化 MDI、聚酯多元醇 P2,于 80°C 、氮气保护下混合 2h 后出料并密封保存,即得 B 组分。
- [0033] 聚氨酯微孔弹性体的制备:维持 A 组分温度在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$, B 组分温度在 $45 \pm 2^\circ\text{C}$,调整 A, B 组分的用量,使 A 组分活性基团羟基摩尔数与 B 组分活性 NCO 的摩尔数之比为 1 : 1,

将两组分充分混合,注入磨具反应成型,脱模,经后硫化得到制品。

[0034] 具体实施例中各个实施例的制备工艺相同,A和B原料的配比见表1,产品性能见表2。

[0035] 实施例1~4中所用原材料:

[0036] 聚酯多元醇P1:自制产品,数均分子量为2000,由己二酸和二乙二醇通过酯交换反应所得。

[0037] 聚酯多元醇P2:自制产品,数均分子量2000,由己二酸和二乙二醇、乙二醇(二乙二醇与乙二醇摩尔比为1:1)通过酯交换反应所得。

[0038] 聚合物聚醚多元醇:牌号POP36/28,山东东大化工产品,羟值为25-29KOH/g,25℃下黏度 $\leq 3500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0039] 液化MDI:牌号MDI-100LL,烟台万华有限公司产品,官能度2.0-2.3。

[0040] 匀泡剂:牌号DC-193,美国道康宁公司产品。

[0041] 增链剂:乙二醇。

[0042] 胺催化剂:33%三乙烯二胺的乙二醇溶液。

[0043] 表1 实施例原料配比

[0044]

原料	对比例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
聚酯多元醇P1	90.1	80.0	70	60	60
聚合物聚醚多元醇	0	10.0	20	30	30
增链剂	8.7	8.8	7	10	9.2
匀泡剂	0.5	0.5	0.8	0.5	1.0
水	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
胺催化剂	0.6	0.6	0.8	0.6	1.2
MDI	95	95	80	95	100
液化MDI	5	5	20	5	0
聚酯多元醇P2	69.4	69.4	35	69.4	95

[0045] 表2 实施例产品性能

[0046]

测试项目	对比例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
密度(g/cm ³)	0.49	0.51	0.47	0.50	0.49
硬度(shoreA)	59 \pm 1	64 \pm 1	59 \pm 1	69 \pm 1	69 \pm 1

拉伸强度 (MPa)	5.67	6.35	5.2	5.4	5.3
断裂伸长率 (%)	515	407	430	320	320
压缩 50%高度时压力 (kN)	3.2	3.3	3.7	4.7	4.6

[0047] 上述实施例及文字说明只是对本发明的一种文字描述,而不是对本发明设计思路的限制,任何不超出本发明设计思路的组合或增减均落入本发明的保护范围。