



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117820594 A

(43) 申请公布日 2024.04.05

(21) 申请号 202211189075.X *C08G 18/76* (2006.01)
(22) 申请日 2022.09.28 *C08G 18/32* (2006.01)
(71) 申请人 浙江华峰新材料有限公司 *A43B 13/04* (2006.01)
地址 325200 浙江省温州市瑞安经济开发 *C08G 101/00* (2006.01)
区开发区大道1688号
(72) 发明人 章海飞 赵叶宝 林孝杰 章芬成
蔡万东
(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所
(普通合伙) 32249
专利代理师 沈廉
(51) Int. Cl.
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种聚氨酯组合料及其聚氨酯树脂和应用

(57) 摘要

本发明是一种聚氨酯组合料及其聚氨酯树脂和应用,其中,该聚氨酯组合料包括A料和B料,其中,A料含有聚醚多元醇、扩链剂和多碳醇,B料包括聚醚酯多元醇和多异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体。所述聚氨酯树脂包括将A料与B料混合,在发泡剂的存在下反应,发泡,成型得到聚氨酯树脂;制备得到的聚氨酯树脂的密度在 $0.3 \sim 0.5 \text{g/cm}^3$;A料中的对NCO有反应活性的基团总摩尔量与B料中NCO摩尔量的比值为 $0.95 \sim 1.05$ 。所述的聚氨酯树脂应用于安全鞋、运动鞋、休闲些等鞋底材料,在较低密度前提下,硬度可以保持在较为适宜范围,既具备良好的机械性能又保留了高回弹、优良支撑的特性,综合提高了鞋的穿着舒适度。

1. 一种聚氨酯组合料,其特征在于该聚氨酯组合料包括多元醇A料和异氰酸酯预聚体B料,其中含有至少一种聚醚酯多元醇和至少一种聚醚多元醇,所述的聚氨酯组合料还含有多碳醇。

2. 根据权利要求1所述的一种聚氨酯组合料,其特征在于所述的A料含有聚醚酯多元醇和聚醚多元醇、扩链剂和多碳醇;B料包括聚醚酯多元醇和聚醚多元醇与多异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体;

按重量份计算,所述的A料具体包括:

聚醚多元醇和聚醚酯多元醇 75-95重量份;

扩链剂 0.2-12重量份;

多碳醇 0.1-0.5重量份;

所述的B料聚氨酯预聚体的NCO质量含量为15~25%。

3. 根据权利要求1或2所述的一种聚氨酯组合料,其特征在于所述的聚醚多元醇包括聚氧化乙烯多元醇、聚氧化丙烯多元醇、聚氧化乙烯-氧化丙烯多元醇、聚四氢呋喃醚多元醇中的一种及以上,数均分子量为1000~3000。

4. 根据权利要求1或2所述的一种聚氨酯组合料,其特征在于所述的扩链剂含有胺类扩链剂和醇类扩链剂,所述的醇类扩链剂与胺类扩链剂的质量比为2:1~45:1;

胺类扩链剂包括乙二胺、丙二胺、二乙基甲苯二胺、二甲硫基甲苯二胺、4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)中的一种及以上;

醇类扩链剂包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、新戊二醇、己二醇、环己烷二甲醇中的一种及以上。

5. 根据权利要求1或2所述的一种聚氨酯组合料,其特征在于所述的多碳醇为C10~C20的长碳链一元醇。

6. 根据权利要求1或2所述的一种聚氨酯组合料,其特征在于所述的聚醚酯多元醇包括数均分子量为150~550的聚四氢呋喃醚多元醇与二元羧酸、小分子二元醇缩聚得到羟基封端的聚醚酯多元醇,所述的聚醚酯多元醇数均分子量大于等于1000且小于3000。

7. 根据权利要求6所述的一种聚氨酯组合料,其特征在于所述的二元羧酸为C4~C8的脂肪族二元羧酸;所述的小分子二元醇为C2~C8的脂肪族二元醇。

8. 根据权利要求1所述的一种聚氨酯组合料,其特征在于所述的多异氰酸酯包括二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、多亚甲基多苯基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯以及其异构体和/或衍生物和/或改性聚合物中的一种及以上。

9. 一种采用权利要求1或2所述的聚氨酯组合料制备聚氨酯树脂的方法,其特征在于该方法按照A料中对NCO有反应活性的基团总摩尔量与B料中NCO摩尔量的比值为0.95~1.05;将A料与B料混合,在发泡剂的存在下反应,发泡,成型得到聚氨酯树脂,制备得到的聚氨酯树脂的密度在0.3~0.5g/cm³。

10. 一种采用权利要求9的方法制备的聚氨酯树脂的应用,其特征在于所述的聚氨酯树脂应用于鞋中底。

一种聚氨酯组合料及其聚氨酯树脂和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚氨酯组合料,并涉及该双组份聚氨酯组合料制备的聚氨酯树脂和应用。

背景技术

[0002] 聚氨酯作为环保的材料之一,兼顾易发泡成型、耐酸碱腐蚀、优良机械性能等特质,使得聚氨酯成为生产安全鞋鞋底的首选材料。随着安全鞋得使用环境逐步从工业环境扩展到民用环境,人们对安全鞋穿着的舒适要求不断提高,要求安全鞋鞋底不断向轻、弹、软方向进步发展。聚氨酯树脂应用于安全鞋中底时,若提高回弹性,主要选择聚醚型聚氨酯,但常规聚醚型的强度无法达到安全鞋中底的要求;若要降低密度,主要通过降低弹性体的成型密度,但材料密度降低又会引起械性能的下降。

发明内容

[0003] 技术问题:为解决上述存在的技术缺陷,本发明的目的在于提供一种聚氨酯组合料,以及由该双组分聚氨酯组合料制备的聚氨酯树脂,在应用于鞋底时,使得鞋底保持低密度前提下,既具备良好的机械性能又保留了高回弹的特性。

[0004] 技术方案:本发明的一种聚氨酯组合料包括多元醇A料和异氰酸酯预聚体B料,其中含有至少一种聚醚酯多元醇和至少一种聚醚多元醇,所述的聚氨酯组合料还含有多碳醇。

[0005] 所述的A料含有聚醚酯多元醇和聚醚多元醇、扩链剂和多碳醇;B料包括聚醚酯多元醇和聚醚多元醇与多异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体;

[0006] 按重量份计算,所述的A料具体包括:

[0007] 聚醚多元醇和聚醚酯多元醇 75-95重量份;

[0008] 扩链剂 0.2-12重量份;

[0009] 多碳醇 0.1-0.5重量份;

[0010] 所述的B料聚氨酯预聚体的NCO质量含量为15~25%。

[0011] 所述的聚醚多元醇包括聚氧化乙烯多元醇、聚氧化丙烯多元醇、聚氧化乙烯-氧化丙烯多元醇、聚四氢呋喃醚多元醇中的一种及以上,数均分子量为1000~3000。

[0012] 所述的扩链剂含有胺类扩链剂和醇类扩链剂,所述的醇类扩链剂与胺类扩链剂的质量比为2:1~45:1;

[0013] 胺类扩链剂包括乙二胺、丙二胺、二乙基甲苯二胺、二甲硫基甲苯二胺、4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)中的一种及以上;

[0014] 醇类扩链剂包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、新戊二醇、己二醇、环己烷二甲醇中的一种及以上。

[0015] 所述的多碳醇为C10~C20的长碳链一元醇。

[0016] 所述的聚醚酯多元醇包括数均分子量为150~550的聚四氢呋喃醚多元醇与二元

羧酸、小分子二元醇缩聚得到羟基封端的聚醚酯多元醇,所述的聚醚酯多元醇数均分子量大于等于1000且小于3000。

[0017] 所述的二元羧酸为C4~C8的脂肪族二元羧酸;所述的小分子二元醇为C2~C8的脂肪族二元醇。

[0018] 所述的多异氰酸酯包括二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、多亚甲基多苯基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯以及其异构体和/或衍生物和/或改性聚合物中的一种及以上。

[0019] 聚氨酯组合料制备聚氨酯树脂的方法按照A料中对NCO有反应活性的基团总摩尔量与B料中NCO摩尔量的比值为0.95~1.05;将A料与B料混合,在发泡剂的存在下反应,发泡,成型得到聚氨酯树脂,制备得到的聚氨酯树脂的密度在0.3~0.5g/cm³。

[0020] 所述的聚氨酯树脂应用于鞋中底。

[0021] 有益效果:采用本发明的聚氨酯组合料,A料和B料中的聚醚多元醇和特定聚醚酯多元醇的互相配合,既提高了制备的聚氨酯的回弹性能,又一定程度上增强了其剥层撕裂和剥离强度;多碳醇的引入,进一步提高其剥层撕裂和剥离强度;解决了采用常规聚醚多元醇影响机械性能的技术缺陷,又改善了采用常规聚醚多元醇影响回弹性的技术难题。由该双组分聚氨酯组合料制备的聚氨酯树脂可应用于包括安全鞋、运动鞋、休闲鞋等鞋底材料,在较低密度前提下,硬度可以保持在较为适宜范围,既具备良好的机械性能又保留了高回弹、优良支撑的特性,综合提高了鞋的穿着舒适度。

具体实施方式

[0022] 本发明的一种聚氨酯组合料含有至少一种聚醚酯多元醇和至少一种聚醚多元醇,所述的双组分聚氨酯组合料还含有多碳醇;所述的聚氨酯组合料包括多元醇A料和异氰酸酯预聚体B料。

[0023] 进一步的,所述的A料含有聚醚酯多元醇和/或聚醚多元醇、扩链剂和多碳醇,B料包括聚醚酯多元醇和/或聚醚多元醇与多异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体。

[0024] 在本发明的一些实例中,所述的A料含有聚醚多元醇、扩链剂和多碳醇,B料包括聚醚酯多元醇与多异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体;

[0025] 或者,所述的A料含有聚醚酯多元醇、扩链剂和多碳醇,B料包括聚醚多元醇与多异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体;

[0026] 或者,所述的A料含有聚醚酯多元醇和聚醚多元醇、扩链剂和多碳醇,B料包括聚醚多元醇与多异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体;

[0027] 所述的聚醚多元醇包括聚氧化乙烯多元醇、聚氧化丙烯多元醇、聚氧化乙烯-氧化丙烯多元醇、聚四氢呋喃醚多元醇中的一种及以上,数均分子量为1000~3000;

[0028] 所述的聚醚酯多元醇包括数均分子量为150~550的聚四氢呋喃醚多元醇与二元羧酸、小分子二元醇缩聚得到羟基封端的聚醚酯多元醇;

[0029] 所述的聚醚酯多元醇数均分子量大于等于1000且小于3000;

[0030] 所述的二元羧酸为C4~C8的脂肪族二元羧酸,包括丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸中一种及以上;

[0031] 所述的小分子二元醇为C2~C8的脂肪族二元醇,包括乙二醇、丙二醇、二乙二醇、

丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇中一种及以上；

[0032] 所述的多碳醇为C10~C20的长碳链一元醇,包括十二烷醇、十四烷醇、十六烷醇、十八烷醇中一种及以上；

[0033] 进一步的,所述的C10~C20的长碳链一元醇不含有支链结构,羟基位于链末端,例如,正十二烷醇、1-十四醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇中一种及以上；

[0034] 所述的扩链剂含有胺类扩链剂,包括乙二胺、二乙基甲苯二胺、二甲硫基甲苯二胺、4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)中的一种及以上；

[0035] 进一步的,所述的扩链剂还含有醇类扩链剂,包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、新戊二醇、己二醇、环己烷二甲醇中的一种及以上；

[0036] 优选的,所述的醇类扩链剂与胺类扩链剂的质量比为2:1~45:1；

[0037] 作为示例的,本发明的扩链剂为胺类扩链剂和醇类扩链剂；

[0038] 所述的多异氰酸酯包括二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、多亚甲基多苯基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯以及其异构体和/或衍生物和/或改性聚合物中的一种及以上。

[0039] 按重量份计算所述的A料具体包括：

[0040] 聚醚多元醇和/或聚醚酯多元醇 75-95重量份；

[0041] 扩链剂 0.2-12重量份；

[0042] 多碳醇 0.1-0.5重量份；

[0043] 将所述的聚醚多元醇、扩链剂、多碳醇搅拌混合即可得到A料；

[0044] 在本发明的一些实例中,具体将聚醚多元醇和/或聚醚酯多元醇、扩链剂、多碳醇加入带有温控和搅拌装置的反应釜中,控制温度为45~55℃下混合2~4h后,降温至25~35℃出料,密封保存,获得A料。

[0045] 可选的,所述的A料中可添加催化剂用于加快A料和B料的反应速度,例如,胺类催化剂和/或金属类催化剂；

[0046] 所述的胺类催化剂包括三乙烯二胺、四甲基二亚乙基三胺、五甲基二亚丙基三胺中的一种及以上；

[0047] 所述的金属类催化剂包括二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、异辛酸锌、异辛酸铋、醋酸钾、异辛酸钾中的一种及以上；

[0048] 在本发明的一些示例中,采用胺类和金属类混合催化剂,胺类催化剂和金属类催化剂质量比为(10~5):1；

[0049] 进一步的,所述的A料中还可选择的添加本领域常用的助剂,例如,匀泡剂、增塑剂等；

[0050] 进一步的,所述的B组分聚氨酯预聚体的NCO质量含量为15~25%。

[0051] 在本发明的一些实例中,将聚醚多元醇和/或聚醚酯多元醇和多异氰酸酯加入带有温控和搅拌装置的反应釜中混合反应,反应温度为55℃~65℃,反应时间为2~3h,降温出料,密封保存,即得聚氨酯树脂B组分。

[0052] 可选的,所述的B料中可添加副反应阻止剂来减缓副反应的发生；

[0053] 作为示例的,所述的副反应阻止剂为磷酸；

[0054] 所述的催化剂、助剂、副反应阻止剂的添加量没有特殊限制,不造成制备的聚氨酯

树脂性能有明显劣化即可。

[0055] 本发明的聚氨酯树脂包括将A料与B料混合,在发泡剂的存在下反应,发泡,成型得到;

[0056] 其中,所述的A料中的对NCO有反应活性的基团总摩尔量与B料中NCO摩尔量的比值为0.95~1.05,优选1~1.05;

[0057] 进一步的,所述的发泡剂的含量没有特殊要求,根据需求进行添加,保证A料与B料混合后可充分发泡成型即可;

[0058] 所述的发泡剂为水;

[0059] 制备的聚氨酯树脂的密度在0.30~0.50g/cm³;

[0060] 发泡剂可以在A料和B料混合时同时加入,也可先加入至A料中再与B料混合;

[0061] 作为示例的,发泡剂加入至A料中,发泡剂为0.5-1重量份;

[0062] 作为示例的,所述的聚氨酯树脂的制备方法如下:

[0063] 将A料和B料40℃~60℃温度下混合并注入成型模具中反应5~10min,脱模,在60℃~70℃温度下熟化10~24h后,得到成型的聚氨酯树脂。

[0064] 进一步的,A料和B料可直接通过浇注机进行混合,混合直接注入模具中成型,以简化制备步骤;

[0065] 进一步的,可通过直接设置A料中的对NCO有反应活性的基团总摩尔量与B料中NCO摩尔量的理论比值设为1进行混合并注入成型模具中反应成型;

[0066] 在实际聚氨酯制备过程中,A料中的对NCO有反应活性的基团总摩尔量与B料中NCO摩尔量的比值可能出现波动,其摩尔比值范围在0.95~1.05内不影响聚氨酯树脂的成型;

[0067] 所述的聚氨酯树脂应用于鞋底,包括安全鞋、运动鞋、休闲鞋的鞋中底材料,可根据需求,聚氨酯树脂的成型模具可直接采用鞋中底模具,成型熟化后即可鞋中底制品。

[0068] 下面根据具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明。本发明的保护范围不限于以下实施例,列举这些实例仅出于示例性目的而不以任何方式限制本发明。

[0069] 聚醚酯多元醇1:包括数均分子量为250的聚四氢呋喃醚多元醇与己二酸、丁二醇缩聚得到数均分子量为2200的羟基封端的聚醚酯多元醇1;

[0070] 聚醚酯多元醇2:包括数均分子量为400的聚四氢呋喃醚多元醇与己二酸、乙二醇缩聚得到数均分子量为1500的羟基封端的聚醚酯多元醇2;

[0071] 聚醚酯多元醇3:包括数均分子量为500的聚四氢呋喃醚多元醇与己二酸、乙二醇缩聚得到数均分子量为2800的羟基封端的聚醚酯多元醇3;

[0072] 聚醚酯多元醇4:包括数均分子量为400的聚四氢呋喃醚多元醇与己二酸、乙二醇缩聚得到数均分子量为900的羟基封端的聚醚酯多元醇4;

[0073] 聚醚酯多元醇5:包括数均分子量为500的聚四氢呋喃醚多元醇与己二酸、乙二醇缩聚得到数均分子量为3000的羟基封端的聚醚酯多元醇5;

[0074] 聚醚酯多元醇6:包括数均分子量为400的聚氧化乙烯多元醇与己二酸、乙二醇缩聚得到数均分子量为1500的羟基封端的聚醚酯多元醇6;

[0075] 聚醚酯多元醇7:包括数均分子量为250的聚四氢呋喃醚多元醇与己二酸、丁二醇缩聚得到数均分子量为2000的羟基封端的聚醚酯多元醇7;

[0076] 实施例1

[0077] A料含有85重量份的数均分子量2000的聚四氢呋喃醚多元醇、4.5重量份的扩链剂丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1)、0.5重量份的1-十八烷醇,B组分包括聚醚酯多元醇1和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0078] 实施例2

[0079] A料含有76重量份的数均分子量2000的聚氧化乙烯多元醇、11.3重量份的扩链剂二乙二醇和乙二胺(二元醇和二元胺的质量比为36.7:1)、0.5重量份的正十二烷醇,B组分包括聚醚酯多元醇2和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为21.8%。

[0080] 实施例3

[0081] A料含有92重量份的数均分子量3000的聚氧化丙烯多元醇、2.8重量份的扩链剂乙二醇和二甲硫基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为2.5:1)、0.1重量份的1-十四醇,B组分包括聚醚酯多元醇3和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为19.7%。

[0082] 实施例4

[0083] A料含有92重量份的数均分子量3000的聚氧化丙烯多元醇、2.8重量份的扩链剂乙二醇、0.1重量份的1-十四醇,B组分包括聚醚酯多元醇3和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为19.7%。

[0084] 实施例5

[0085] A料含有92重量份的数均分子量3000的聚氧化丙烯多元醇、2.8重量份的扩链剂二甲硫基甲苯二胺、0.1重量份的1-十四醇,B组分包括聚醚酯多元醇3和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为19.7%。

[0086] 实施例6

[0087] A料含有76重量份的数均分子量2000的聚氧化乙烯多元醇、11.3重量份的扩链剂二乙二醇和乙二胺(二元醇和二元胺的质量比为36.7:1)、0.5重量份的正十二烷醇,B组分包括聚醚酯多元醇6和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为21.8%。

[0088] 实施例7

[0089] A料含有76重量份的数均分子量2000的聚氧化乙烯多元醇、11.3重量份的扩链剂二乙二醇和乙二胺(二元醇和二元胺的质量比为36.7:1)、0.5重量份的正十二烷醇,B组分包括聚醚酯多元醇4和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为21.8%。

[0090] 实施例8

[0091] A料含有92重量份的数均分子量3000的聚氧化丙烯多元醇、2.8重量份的扩链剂乙二醇和二甲硫基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为2.5:1)、0.1重量份的1-十四醇,B组分包括聚醚酯多元醇5和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为19.7%。

[0092] 实施例9

[0093] A料含有85重量份的数均分子量2000的聚四氢呋喃醚多元醇、4.5重量份的扩链剂

丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1)、0.5重量份的正辛醇,B组分包括聚醚酯多元醇1和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0094] 实施例10

[0095] A料含有92重量份的数均分子量3000的聚氧化丙烯多元醇、2.8重量份的扩链剂乙二醇和二甲基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为2.5:1)、0.1重量份的2-十四烷醇,B组分包括聚醚酯多元醇3和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为19.7%。

[0096] 实施例11

[0097] A料含有85重量份的数均分子量2000的聚四氢呋喃醚多元醇、4.5重量份的扩链剂丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1)、0.5重量份的2-甲基-1-十三醇,B组分包括聚醚酯多元醇1和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0098] 实施例12

[0099] A料含有85重量份的聚醚酯多元醇7、4.5重量份的扩链剂丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1)、0.5重量份的1-十八烷醇,B组分包括数均分子量2200的聚四氢呋喃醚多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0100] 实施例13

[0101] A料含有65重量份的聚醚酯多元醇7、25重量份的数均分子量为2000的聚氧化乙烯多元醇、4.5重量份的扩链剂丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1)、0.5重量份的1-十八烷醇,B组分包括数均分子量2200的聚氧化丙烯多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0102] 对比例1

[0103] A料含有85重量份的数均分子量2000的聚四氢呋喃醚多元醇、4.5重量份的扩链剂丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1),B组分包括聚醚酯多元醇1和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0104] 对比例2

[0105] A料含有85重量份的数均分子量2000的聚己二酸己二醇多元醇、4.5重量份的扩链剂丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1)、0.5重量份的1-十八烷醇,B组分包括聚醚酯多元醇1和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0106] 对比例3

[0107] A料含有85重量份的数均分子量2000的聚己二酸己二醇多元醇、4.5重量份的扩链剂丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1)、0.5重量份的1-十八烷醇,B组分包括数均分子量为2200的聚己二酸己二醇多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0108] 对比例4

[0109] A料含有85重量份的数均分子量2000的聚己二酸己二醇多元醇、4.5重量份的扩链

剂丁二醇和二乙基甲苯二胺(二元醇和二元胺的质量比为8:1)、0.5重量份的1-十八烷醇,B组分包括数均分子量为2200的聚四氢呋喃多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的聚氨酯预聚体,NCO质量含量为20.5%。

[0110] 制备例1

[0111] 按照实施例1的聚氨酯组合料,在A料中加入0.6重量份的水作为发泡剂,该发泡剂的量可以保证聚氨酯树脂在本发明采用的模具中充分发泡;

[0112] 将添加有发泡剂的A料与B料通过浇注机进行混合,控制A料中的对NCO有反应活性的基团总摩尔量与B料中NCO摩尔量的理论比值设为1:1进行,注入模具中中成型,熟化,得到成型的聚氨酯树脂1。

[0113] 制备例2-11和对比制备例1-4均按照制备例1的步骤进行制备,控制各个制备例和对比制备例注入模具的质量保持一致,从而得使得聚氨酯树脂密度保持稳定,以便后续的性能测试的对比。

[0114] 对上述聚氨酯树脂进行如下性能测试:

[0115] (1) 密度:测试方法参照GB/T 533《硫化橡胶或热塑性橡胶密度的测定》;

[0116] (2) 硬度:测试方法参照JIS K7312《热固性聚氨酯弹性体模塑制品的物理实验方法》中第七部分关于硬度的试验;

[0117] (3) 剥层撕裂:测试方法参照GB/T 3903.29《鞋类外底试验方法剥层撕裂力和层间剥离强度》;

[0118] (4) 落球回弹:试方法参照GB/T 6670《软质泡沫聚合材料落球法回弹性能的测定》;

[0119] (5) 与鞋帮剥离强度:测试方法参照GB/T 3903.3《鞋类整鞋试验方法剥离强度》。

[0120] 测试得到的性能数据如下:

[0121]	聚氨酯树脂	密度 (g/cm ³)	硬度 (SHORE C)	剥层撕裂 (kN/m)	落球回 弹(%)	与鞋帮剥离 强度(kN/m)
--------	-------	----------------------------	-----------------	----------------	-------------	-------------------

	制备例 1	0.39	58	3.20	67	4.05
	制备例 2	0.39	57	2.80	60	3.82
	制备例 3	0.39	60	2.92	61	3.91
	制备例 4	0.40	57	2.20	55	3.22
	制备例 5	0.40	58	2.27	60	3.25
	制备例 6	0.39	56	2.75	53	3.72
	制备例 7	0.40	56	2.30	51	3.25
	制备例 8	0.39	50	2.90	62	3.95
[0122]	制备例 9	0.39	57	2.30	61	3.33
	制备例 10	0.40	61	2.25	57	3.26
	制备例 11	0.39	57	2.50	65	3.52
	实施例 12	0.40	59	3.52	60	4.15
	实施例 13	0.39	58	3.05	58	3.40
	对比制备例 1	0.39	58	2.10	65	3.23
	对比制备例 2	0.40	57	3.59	41	4.22
	对比制备例 3	0.40	58	3.32	45	4.13
	对比制备例 4	0.39	57	2.41	61	3.09

[0123] 从上表可知,采用本发明的双组分聚氨酯组合料制备的聚氨酯树脂密度在0.39~0.40g/cm³时,制备例的硬度还是可以保持在50C以上,部分制备例可以到60C左右,树脂作为鞋底时具有较好的支撑性;产品的落球回弹可达到50%以上,属于高回弹产品;更重要的是,无论是剥层撕裂还是与鞋帮剥离强度都明显高于常规聚醚型聚氨酯材料,也具备更为优良的回弹性。对比制备例1相较于制备例1的主要区别在于没有添加多碳醇,无论是剥层撕裂、落球回弹还是与鞋帮剥离强度都差于制备例1,尤其是剥层撕裂下降明显;对比制备例2、3相较于制备例1的主要区别在于A料采用的是聚酯多元醇替换了聚醚多元醇,B料采用聚酯多元醇替换了聚醚酯多元醇,对比制备例2、3虽然剥层撕裂和鞋帮剥离强度较好,但是落球回弹仅为41%、45%,无法达到高回弹鞋材的要求;对比制备例4相较于制备例1的主要区别在于B料采用的是常规聚醚多元醇替换了聚醚酯多元醇,剥层撕裂、落球回弹以及鞋帮剥离强度都差于制备例1。