



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104861318 B

(45)授权公告日 2017.12.01

(21)申请号 201510249633.0 *C08L 23/08*(2006.01)
(22)申请日 2015.05.15 *C08L 9/00*(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号 *C08L 71/08*(2006.01)
申请公布号 CN 104861318 A *C08K 13/02*(2006.01)
(43)申请公布日 2015.08.26 *C08K 5/09*(2006.01)
(73)专利权人 中国皮革和制鞋工业研究院 *C08K 3/36*(2006.01)
地址 100015 北京市朝阳区将台西路18号 *C08K 3/22*(2006.01)
皮革大厦 *C08J 9/10*(2006.01)
(72)发明人 梁纪宇 刘江 熊祖江 贯丽华
王旭
(74)专利代理机构 北京一格知识产权代理事务
所(普通合伙) 11316
代理人 滑春生 赵永伟
(51)Int.Cl.
C08L 23/28(2006.01)

审查员 周瑛

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料及其制备方法,该材料的主要组成为溴化丁基橡胶、顺丁橡胶、乙烯-醋酸乙烯共聚物、补强剂、硫化剂及硫化促进剂、发泡剂和耐磨剂等。这种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料可适用于对质轻、耐磨、防滑和舒适性等性能要求较高的中高档鞋底,同时加工鞋底过程中产生的边角料或残次品以及成型的旧鞋底可以百分之百回收再利用,继续用于制备橡胶发泡鞋底,并且可以多次循环使用。

1. 一种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料,其特征在于,其成分及质量份数为:

溴化丁基橡胶	80~100
顺丁橡胶	10~30
乙烯-醋酸乙烯共聚物	10~30
橡胶发泡回收料	0~220
补强剂	40~60
活性剂	10~15
硫化剂	1.0~2.0
促进剂	1.6~2.0
硬脂酸	1.0~2.0
防老剂	1.0~2.0
发泡剂	5~8
耐磨剂	5~20

其中后八种成分为助剂;

所述的橡胶发泡回收料以上述配方材料加工成型的橡胶发泡产物为原料,经回收加工而成,该橡胶发泡产物为橡胶发泡鞋底和橡胶发泡鞋底边角料中的任意一种或两种以任意比例混合;

所述的补强剂为沉淀法水合二氧化硅;所述的活性剂为聚乙二醇、氧化锌、氧化镁其中的两种以上任意比例的组合物;所述的硫化剂为硫磺;所述的发泡剂为偶氮二甲酰胺;所述的耐磨剂为双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si-69)耐磨剂;所述的促进剂为N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、2,2'-二硫化二苯并噻唑、一硫化四甲基秋兰姆、2-硫醇基苯并噻唑、二硫化四甲基秋兰姆其中一种或两种以上的组合物;所述的防老剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(简称抗氧剂1010)、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺(简称4010NA)中的一种,或两者任意比例的混合物。

2. 根据权利要求1所述的可再生利用的橡胶发泡鞋底材料,其特征在于,还包括颜料、荧光增白剂或光稳定剂。

3. 一种用于制备权利要求1所述的可再生利用的橡胶发泡鞋底材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 橡胶发泡回收料制备工艺:将所述的橡胶发泡回收料的原料进行清洁处理,除去表面的泥土杂质,然后采用双辊混炼机混炼成片材,再将混炼好的片材放入破碎机中进行粉碎,得到橡胶发泡回收料;

(2) 备料:按照下面的工艺流程依次按照所述的质量份数加入乙烯-醋酸乙烯共聚物;加入溴化丁基橡胶和顺丁橡胶;加入橡胶发泡回收料;加入补强剂;加入活性剂、硬脂酸、防老剂、发泡剂、耐磨剂;加入促进剂和硫磺;

(3) 主料密炼:首先预热密炼机,将上述重量配比中的乙烯-醋酸乙烯共聚物在密炼机内进行塑炼,炼至乙烯-醋酸乙烯共聚物熔融之后再加入溴化丁基橡胶和顺丁橡胶,继续密炼,至三种基体充分混炼均匀;加入橡胶发泡回收料;

(4) 混炼:加入各种助剂混炼均匀,成为混炼胶;

(5) 炼片:将混炼胶在开炼机上进行炼片;

(6)造粒:将开炼机炼得的片材传送至单螺杆挤出机中进行挤出造粒;

(7)成型:成型包括模压发泡成型和射出发泡成型两种工艺;

将所述的步骤(5)中炼得的片材根据要求进行裁片,停放24h以上后,根据硫化发泡参数进行直接在鞋模中模压成型,即制成该橡胶发泡鞋底;或采用射出发泡成型:将步骤(6)中的挤出粒料停放24h以上后,经注塑机射出注入鞋模中成型,即制成该橡胶发泡鞋底;

所述的步骤(3)中预热密炼机至温度为90-110℃范围内,密炼机转速为60rpm。

4.根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述的步骤(4)中,分2-3次加入补强剂,混炼3-5min至补强剂分散均匀;再加入活性剂、硬脂酸、防老剂、发泡剂和耐磨剂,混炼3-5min后加入促进剂和硫磺,混炼2min后即可下料。

5.根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述的步骤(5)中,开炼机辊距调整到1-1.5mm,打5-10次三角包后即出片;所述的步骤(6)中,单螺杆挤出机挤出温度为:一段和二段:85-90℃,三段:90-100℃,机头:110-120℃;步骤(7)中,模压成型温度165-180℃,射出温度85-95℃。

一种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料及其制备方法,该材料适用于对质轻、耐磨、防滑和舒适性等性能要求较高的中高档鞋底,同时加工鞋底过程中产生的边角料或残次品以及成型的旧鞋底可以百分之百回收再利用,继续用于制备橡胶发泡鞋底,并且可以多次循环利用。

背景技术

[0002] 随着世界工业的不断发展,人们对资源的消耗也越来越大,从而产生了一系列问题,如对环境破坏,对有限资源的浪费等。因此,低碳环境和对资源的高效利用成为了世界各国所提倡的发展模式。橡胶自第一次世界大战起就已被定为一项重要的战略资源,而橡胶的回收再利用也早已成为了各国科研的一个热点。

[0003] 制鞋行业作为橡胶应用的一个重要领域,每年消耗的橡胶原材料数量巨大,而这些消耗主要集中在橡胶类鞋底。中国人口数量高达13亿,假如全国每人每年消耗两双鞋子,则全国每年至少将产生近30亿双的废弃旧鞋。同时,这些旧鞋由于难以回收利用,多被直接作为垃圾进行处理,浪费巨大,这种浪费还包括鞋材企业在加工生产过程中产生的边角料和残次品。

发明内容

[0004] 本发明主要针对目前市场上橡胶类鞋底和鞋底加工过程中产生的边角料以及残次品难以回收的问题,提出了一种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料及其制备方法,从而从源头上解决橡胶鞋底难以回收利用的难题。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 一种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料,其特征在于,其成分及质量份数为:

[0007]	溴化丁基橡胶	80~100
[0008]	顺丁橡胶	10~30
[0009]	乙烯-醋酸乙烯共聚物	10~30
[0010]	橡胶发泡回收料	0~220
[0011]	补强剂	40~60
[0012]	活性剂	10~15
[0013]	硫化剂	1.0~2.0
[0014]	促进剂	1.6~2.0
[0015]	硬脂酸	1.0~2.0
[0016]	防老剂	1.0~2.0
[0017]	发泡剂	5~8
[0018]	耐磨剂	5~20
[0019]	其中后八种成分为助剂。	

[0020] 所述的橡胶发泡回收料以上述配方或者与该配方相近的材料加工成型的橡胶发泡产物为原料,经回收加工而成,该橡胶发泡产物主要包括橡胶发泡鞋底、橡胶发泡鞋底边角料和橡胶发泡鞋底残次品中的任意一种或两种以上以任意比例混合。

[0021] 所述的补强剂为沉淀法水合二氧化硅(又称白炭黑、白烟);所述的活性剂为聚乙二醇、氧化锌、氧化镁其中的两种以上任意比例的组合物;所述的硫化剂为硫磺;所述的发泡剂为偶氮二甲酰胺;所述的耐磨剂为双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si-69)耐磨剂;所述的促进剂为N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、2,2'-二硫化二苯并噻唑、一硫化四甲基秋兰姆、2-硫醇基苯并噻唑、二硫化四甲基秋兰姆其中一种或两种以上的组合物;所述的防老剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(简称抗氧剂1010)、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺(简称4010NA)中的一种,或两者任意比例的混合物。

[0022] 还包括颜料、荧光增白剂或光稳定剂。

[0023] 一种用于制备所述的可再生利用的橡胶发泡鞋底材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0024] (1)橡胶发泡回收料制备工艺:将所述的橡胶发泡回收料的原料进行清洁处理,除去表面的泥土杂质,然后采用双辊混炼机混炼成片材,再将混炼好的片材放入破碎机中进行粉碎,得到橡胶发泡回收料;

[0025] (2)备料:按照下面的工艺流程依次按照所述的质量份数加入乙烯-醋酸乙

[0026] 烯共聚物;加入溴化丁基橡胶和顺丁橡胶;加入橡胶发泡回收料;加入补强剂;加入活性剂、硬脂酸、防老剂、发泡剂、耐磨剂;加入促进剂和硫磺;

[0027] (3)主料密炼:首先预热密炼机,将上述重量配比中的乙烯-醋酸乙共聚物在密炼机内进行塑炼,炼至乙烯-醋酸乙共聚物熔融之后再加入溴化丁基橡胶和顺丁橡胶,继续密炼,至三种基体充分混炼均匀;

[0028] (4)混炼:加入各种助剂混炼均匀,成为混炼胶;

[0029] (5)炼片:将混炼胶在开炼机上进行炼片;

[0030] (6)造粒:将开炼机炼得的片材传送至单螺杆挤出机中进行挤出造粒;

[0031] (7)成型:成型包括模压发泡成型和射出发泡成型两种工艺。

[0032] 所述的将步骤(5)中炼得的片材根据要求进行裁片,停放24h以上后,根据硫化发泡参数进行直接在鞋模中模压成型,即制成该橡胶发泡鞋底;或采用射出发泡成型:将步骤(6)中的挤出粒料停放24h以上后,经注塑机射出注入鞋模中成型,即制成该橡胶发泡鞋底。

[0033] 所述的步骤(3)中预热密炼机至温度为90-110℃范围内,密炼机转速为60rpm。

[0034] 所述的步骤(4)中,分2-3次加入补强剂,混炼3-5min至补强剂分散均匀;再加入活性剂、硬脂酸、防老剂、发泡剂和耐磨剂,混炼3-5min后加入促进剂和硫磺,混炼2min后即可下料。

[0035] 所述的步骤(4)还可为,先加入橡胶发泡回收料,混炼2-3min;再分2-3次加入补强剂,混炼3-5min至补强剂分散均匀;再加入发泡剂、硬脂酸和氧化锌,混炼3-5min后加入促进剂和硫磺,混炼2min后即可下料。

[0036] 所述的步骤(5)中,开炼机辊距调整到1-1.5mm,打5-10次三角包后即出片;所述的步骤(6)中,单螺杆挤出机挤出温度为:一段和二段:85-90℃,三段:90-100℃,机头:110-

120℃;步骤(7)中,模压成型温度165-180℃,射出温度85-95℃。

[0037] 本发明采用减震止滑性能优异的溴化丁基橡胶(简称BIIR),其还具有良好的耐化学腐蚀和耐老化性能,配合加工耐磨性能良好的顺丁橡胶(简称BR)和加工成型稳定性良好的乙烯-醋酸乙烯共聚物为基体,制备一种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料。这种可再生利用的橡胶发泡鞋底材料可适用于对质轻、耐磨、防滑和舒适性等性能要求较高的中高档鞋底,同时加工鞋底过程中产生的边角料或残次品以及成型的旧鞋底可以百分之百回收再利用,继续用于制备橡胶发泡鞋底,并且可以多次循环使用。

[0038] 本发明可采用开炼机、密炼机进行共混。采用注射、模压等加工方式,其应用领域涉及鞋底、橡胶垫以及各类橡胶发泡制品等。

具体实施方式

[0039] 本发明主要制备出了一系列可再生利用的橡胶发泡鞋底材料,详见实施例1~4。

[0040] 实施例1:

[0041] 组成(质量份数)为:BIIR 80份、BR 20份、EVA20份、白炭黑 50份、活性剂PEG 5.0份、氧化镁5.0份、氧化锌 3.0份、硬脂酸 1.7份、促进剂DM 1.0份、促进剂TMTM 0.3份、硫磺 1.5份、抗氧剂4010NA 1.0份、发泡剂AC6份,耐磨剂10份。

[0042] 按上述配比称料,并根据之前所述的加料顺序在密炼机中进行混炼,得到混炼胶,将混炼胶通过开炼机进行炼片,按照无转子流变仪测试尺寸进行裁片,经无转子流变仪测得混炼胶在170℃时的工程正硫化时间为710s,然后在170℃条件下通过平板硫化机进行模压发泡成型,得到可再生利用的橡胶发泡鞋底材料,停放24h后进行性能测试。

[0043] 实施例2:

[0044] 组成(质量份数)为:BIIR 80份、BR 20份、EVA20份、橡胶发泡回收料25份、白炭黑 50份、活性剂PEG 5.0份、氧化镁5.0份、氧化锌 3.0份、硬脂酸 1.7份、促进剂DM 1.0份、促进剂TMTM 0.3份、硫磺 1.5份、抗氧剂4010NA 1.0份、发泡剂AC6份,耐磨剂10份。

[0045] 按上述配比称料,并根据之前所述的加料顺序和制备工艺进行混炼,经无转子流变仪测得混炼胶在170℃时的工程正硫化时间为770s,然后在170℃条件下模压成型,停放24h后进行性能测试。

[0046] 实施例3:

[0047] 组成(质量份数)为:BIIR 80份、BR20份、EVA 20份、橡胶发泡回收料85份、白炭黑 50份、活性剂PEG 5.0份、氧化镁5.0份、氧化锌 3.0份、硬脂酸 1.7份、促进剂DM 1.0份、促进剂TMTM 0.3份、硫磺 1.5份、抗氧剂4010NA 1.0份、发泡剂AC6份,耐磨剂10份。

[0048] 按上述配比称料,并根据之前所述的加料顺序和制备工艺进行混炼,经无转子流变仪测得混炼胶在170℃时的工程正硫化时间为750s,然后在170℃条件下模压成型,停放24h后进行性能测试。

[0049] 实施例4:

[0050] 组成(质量份数)为:BIIR 80份、BR 20份、EVA 20份、橡胶发泡回收料200份、白炭黑 50份、活性剂PEG 5.0份、氧化镁5.0 份、氧化锌3.0份、硬脂酸 1.7份、促进剂DM 1.0份、促进剂TMTM 0.3份、硫磺 1.5份、抗氧剂4010NA 1.0份、发泡剂AC 6份,耐磨剂10份。

[0051] 按上述配比称料,并根据之前所述的加料顺序和制备工艺进行混炼,经无转子流

变仪测得混炼胶在170℃时的工程正硫化时间为703s,然后在170℃条件下模压或者射出成型,停放24h后进行性能测试。

[0052] 实施例1~4制得的可再生利用的橡胶发泡鞋底材料各项性能指标如表1所示。其中拉伸强度和断裂伸长率按GB/T528-2009进行测试,直角撕裂强度按GB/T529-2008进行测试,硬度按GB/T531.1-2008进行测试,发泡橡胶为邵尔C型标准,DIN耐磨性能测试按GB/T9867-2008进行测试,尺寸收缩率测试按GB/T3903.13-2005进行测试,冲击回弹率测试按GB/T1681-2009进行测试,压缩永久变形率按HG/T2876-2009进行测试。

[0053] 表1 实施例1~4及现有产品性能指标

[0054]

检测项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
拉伸强度(MPa)	4.2	4.4	4.3	4.0
断裂伸长率(%)	420	418	421	409
直角撕裂强度(N/mm)	16.5	16.8	16.1	16.3
冲击回弹率(%)	22	24	24	23
硬度(邵尔C)	62	64	65	65
密度(g/cm ³)	0.461	0.456	0.457	0.457
压缩永久变形率(%)	13.5	14.2	14.4	13.6
尺寸收缩率(%)	2.0	1.8	1.5	1.6
DIN磨耗(mm ³)	146	151	167	181

[0055] 综上所述,按照本发明的可再生利用的橡胶发泡鞋底材料的制备方法,能够制得质轻、耐磨、尺寸稳定性高,并且具有优良拉伸强度和撕裂强度的橡胶发泡鞋底材料,同时该材料可100%回收再利用,且可以多次循环利用,填充了大量的橡胶发泡回收料后材料的性能没有太明显的衰减,只是耐磨性能略有下降。该材料回收的主要机理是由于该橡胶发泡鞋底材料加工回收过程中经过剪切破坏材料的交联键,使该回收材料具有一定的可塑性,用回收材料与新生胶料进行共混加工时能够产生良好的相容性,从而使得填充了回收料的橡胶发泡鞋底材料性能没有太大的衰减。该回收料可经过2-5次填充到新胶料中进行加工即可达到100%的回收再利用,并且填充少量回收料的橡胶发泡鞋底材料可以再次加工成回收料,然后继续添加到新胶料中,从而达到多次循环使用。其应用领域涉及鞋底、橡胶垫以及其他橡胶发泡制品等。

[0056] 本发明所用的原材料均为商品化产品。溴化丁基橡胶(BIIR)为美国埃克森(EXXON)产品,牌号2255。顺丁橡胶(BR)为中国燕山石化产品,牌号9000。乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为中国燕山石化产品,牌号14J4。