(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1902269 B
(45)授权公告日 2010.09.15

(21)申请号 200480039963.7

(22)申请日 2004.12.30

(30)优先权数据
102004001204.0 2004.01.06 DE

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.07.06

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2004/014823 2004.12.30

(87)PCT申请的公布数据
WO2005/066250 DE 2005.07.21

(73)专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·拉贝尔芬格 C·京特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 刘金辉 林柏楠

(51)Int.Cl.
C08J 9/14(2006.01)
C08J 9/32(2006.01)
A43B 9/18(2006.01)
A43B 5/00(2006.01)

(56)对比文件
CA 2377082 A,2003.09.15, 图 4-10、权利要求 1,6、说明书第 5 页第 13 行至 8 页第 23 行 .

审查员 梁振方

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54)发明名称

生产鞋的方法

(57)摘要

本发明涉及一种生产鞋的方法,以胶接方式将鞋面与基于可发泡热塑性聚氨酯的鞋底连接。本发明的特征在于在与鞋面接触的模具中使可发泡热塑性聚氨酯发泡。

CN 1902269 B

1. 一种生产鞋的方法，所述鞋的鞋面已经胶接于基于发泡热塑性聚氨酯的鞋底上，该方法包括在与鞋面接触的模具中使可发泡热塑性聚氨酯发泡，其中该可发泡热塑性聚氨酯包含热塑性聚氨酯与可膨胀微球的混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述可膨胀微球的 TMA 密度为 2-30kg/m^3，其中 TMA 密度定义为可膨胀微球粉末或由其组成的对应母料在微球塌陷之前的最小可实现密度。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述可发泡热塑性聚氨酯包含基于所述混合物的总重量为 1-50 重量%的增塑剂。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中将所述可发泡热塑性聚氨酯注射到闭式模具中。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中在第一步中在模具中放置或生产外底，然后将所述可发泡热塑性聚氨酯注射到由外底和鞋面限定的模腔中，并发泡。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述外底基于紧凑材料且基于发泡热塑性聚氨酯的中间鞋底的密度为 0.2-1.0g/cm^3。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中将所述发泡热塑性聚氨酯层压到箔、织物或皮革上。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中经由发泡方法将所述发泡热塑性聚氨酯胶接于箔、织物或皮革上。

9. 一种由根据权利要求 1-8 中任一项的方法得到的鞋。

生产鞋的方法

[0001] 本发明涉及生产鞋的方法，所述鞋的鞋面已经胶接于基于发泡热塑性聚氨酯的鞋底。本发明进一步涉及可如此得到的鞋，尤其是包含不用粘合增进剂而胶接于鞋面的发泡中间体鞋底的鞋以及紧凑外底，其中发泡中间鞋底是发泡热塑性聚氨酯。

[0002] 热塑性聚氨酯（下文也称为 TPU）是半结晶材料且属于热塑性弹性体类。它们的特征尤其在于良好的强度、磨耗值、耐候值和耐化学品性，并且可以经由合适的原料配方以几乎任何所需硬度生产。

[0003] EP-A-692 516、WO 00/44821、EP-A-1174459 和 EP-A-1174458 公开了用发泡剂使热塑性聚氨酯发泡的方法，尤其是生产鞋底的方法。

[0004] 在生产具有所谓双密度的鞋的常规方法中，借助本领域熟练技术人员已知的合适塑化单元（例如来自 DESMA 的 SPE 22.65 TPU）将 TPE 熔体（例如 PVC、TR、TPU 等）在所谓的转盘型系统（例如来自 DESMA 或 MainGroup 的 24 操作盘 D612）上浇注到开放式鞋底模具中（**DEScom®** 方法；DESMA）或如果合适的话注射到闭式鞋底模具中，并借助所谓的置换器进行加压。一旦熔体固化并打开模具，将鞋面从上面放置在紧凑鞋底上并借助侧向封闭的夹紧装置将模具密封，以及在接下来的步骤中借助本领域熟练技术人员已知的 PU 进料单元将 PU 引入鞋底和鞋面之间的未占模腔中。一旦反应完成，将鞋脱模并除去鞋上的伸出模缝。所用 PU 体系通常包含由异氰酸酯组分和多元醇组分组成的双液体组分。加工这类 PU 体系不仅需要混合和进料组件，而且需要储罐和带有加热进料管线的储罐连接。该方法不能再循环废 PU 体系材料。另一缺点是这类 PU 体系的处理几乎总是导致工厂和雇员的污染。PU 进料和混合单元的混合元件（混合螺杆）必须在少量注射次数之后以定期间隔更换且必须进行复杂的清洁。

[0005] 为了生产单密度的鞋底，程序可以如上所述，不同的是无需预制紧凑外底，且该方法仅存在通过 PU 体系将泡沫施加于鞋面。因此仅借助 PU 体系的紧凑外皮提供抗磨性。然而，这种结构的磨耗值与具有单独紧凑外底的结构相比总是较高。此外，使用单密度的鞋结构可能无法完全消除可见的夹气和光泽区域。

[0006] 本领域熟练技术人员还在 PU 体系的使用中认识到所谓的“分区问题”。这些问题对成品的影响是在表面上可见流动线，这是由所加着色剂的外观差异引起的。

[0007] 当使用发泡的 TPU 鞋底时，这些鞋底通常胶接于鞋面。该胶接程序是额外的操作而且通常难以自动化。

[0008] 因此，本发明的目的是开发一种改进的方法，该方法对于其中鞋面已经胶接于基于发泡热塑性聚氨酯的鞋底上的鞋的生产带来显著的优点。例如，目的在于消除液体组分的处理，以例如允许消除储罐、储罐连接、加热管线以及 PU 混合和进料单元。另一目的在于改进废材料的再循环以及通过降低污染水平而增加工厂作业和安全水平。再一目的在于消除伸出模缝的除去、降低分区问题并改进表面质量。

[0009] 发现通过在与鞋面接触的模具中使可发泡热塑性聚氨酯发泡可以实现该目的。这得到开头所述的单密度鞋结构。对于双密度结构，如上所述例如在转盘型系统上预制由 TPE，优选 TPU 组成的紧凑外底，并在硬化之后借助第二塑化单元将外底和鞋面之间的未占

模腔用由可发泡 TPU 组成的泡沫填充。由此消除了在由注塑生产的发泡 TPU 鞋底和鞋面之间以单独步骤进行的胶接，结果使生产成本更低。

[0010] 这里的可发泡热塑性聚氨酯优选为热塑性聚氨酯与可膨胀微球，特别优选其 TMA 密度为 2-30kg/m^3，优选 2-10kg/m^3 的可膨胀微球的混合物。对于类似的密度，这些低 TMA 密度允许所用微球的重量比例最小化。这导致成本节省，因为对于最终产品的原料而言，微球通常是价格的决定因素。优选的可膨胀微球可以粉末形式使用或优选以母料使用，这里的微球是众所周知的且可例如以商标 **Expancell®** 从瑞典 AKZO Nobel Industries 市购。术语母料是指可膨胀微球已经以丸粒形式结合在载体如粘合剂或蜡内或热塑性材料（例如 TPU、EVA、PVC、PE、PP、PES、PS、TR 等或其共混物）内。这些微球母料的生产通常使用熔点非常低（例如 60-110℃）且粘度非常低的热塑性材料，以使用最小温度并因此避免早期膨胀。使用这些母料消除了使用和处理粉末形式的可膨胀微球时出现的扬尘。当使用母料时，也更容易使可膨胀微球与 TPU 均匀混合。

[0011] TMA 密度定义为可膨胀微球粉末或由其组成的对应母料在微球塌陷之前的最小可实现密度 [kg/m^3]（条件 :Mettler Toledo 的 Stare ThermalAnalysis System ;加热速率 :20℃ /min ;样品重量 :约 0.5mg）。

[0012] 惊人的是，使用优选使用的可膨胀微球可以完全消除辅助发泡剂的使用。然而，同时使用辅助发泡剂如放热型化学发泡剂（例如偶氮二碳酰胺）和吸热型化学发泡剂（例如柠檬酸 ;碳酸氢盐）在某些应用中也是可能的。

[0013] 可发泡热塑性聚氨酯可优选包含基于该混合物总重量为 1-50 重量％的增塑剂。

[0014] TPU 可以用作唯一的热塑性材料。然而，或者可以使用由其他众所周知的热塑性材料组成的 TPU 共混物。还可以使用 TPU/ 橡胶共混物。

[0015] 为了生产发泡 TPU，通常将粉末、颗粒或丸粒形式的 TPU 与可膨胀微球和 / 或母料混合并热塑性加工得到本发明的鞋和 / 或鞋部件。术语“热塑性加工”指任何伴随有 TPU 熔融的加工方法。注塑为优选的方法。在热塑性加工过程中使用的温度导致可膨胀微球膨胀并因此形成发泡 TPU。优选将熔体引入模具中并在其中硬化。TPU 的发泡温度优选为 130-220℃，特别优选 150-190℃。

[0016] 优选将可发泡热塑性聚氨酯注射到闭式模具中。在特别优选的方法中，第一步在优选为生产鞋底的众所周知且可市购的转盘型系统的一部分的模具中放置或生产优选紧凑的外底，该外底优选基于 TPU、交联聚氨酯、PVC、TR 和 / 或橡胶，特别优选基于 TPU、交联聚氨酯、PVC 和 / 或橡胶，然后将可发泡热塑性聚氨酯注射到模腔中，该模腔优选在底部由外底限定且还优选在顶部由鞋面限定，并使该材料发泡。基于发泡热塑性聚氨酯的中间鞋底的密度优选为 0.2-1.0g/cm^3，特别优选 0.4-0.7g/cm^3。

[0017] 优选可以在鞋面和发泡 TPU 鞋底之间的界面上以及如果合适的话还有外底和发泡 TPU 鞋底之间的界面上省略粘合增进剂如常规粘合剂的使用。发泡 TPU 鞋底本身分别对鞋面和紧凑外底具有足够的粘合力。

[0018] 优选的方法将发泡热塑性聚氨酯层压到诸如箔、织物或皮革的材料上，特别优选通过将合适的材料放置在模具中，随后与这些材料接触而使可发泡 TPU 发泡。惊人的是发泡 TPU 与这些材料的粘合非常好。因此特别优选使用发泡方法将发泡热塑性聚氨酯胶接于箔、织物或皮革上。

[0019] 可以使用的 TPU 是常规且已知的化合物，例如描述于 Kunststoffhandbuch[塑料手册]，第 7 卷，“Polyurethane”[聚氨酯]，CarlHanser Verlag Munich，Vienna，第 3 版，1993，第 455-466 页中的那些。它们经由二异氰酸酯与具有至少两个对异氰酸酯基团呈反应性的氢原子的化合物，优选二元醇的反应而生产。

[0020] 作为二异氰酸酯，可以使用常规芳族、脂族和 / 或环脂族二异氰酸酯，例如二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)，甲苯二异氰酸酯 (TDI)，三 -、四 -、五 -、六 -、七 - 和 / 或八亚甲基二异氰酸酯，2- 甲基五亚甲基 -1,5- 二异氰酸酯，2- 乙基亚丁基 -1,4- 二异氰酸酯，1- 异氰酸酯基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸酯基甲基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI)，1,4- 和 / 或 1,3- 二 (异氰酸酯基甲基) 环己烷 (HXDI)，环己烷 -1,4- 二异氰酸酯，1- 甲基环己烷 -2,4- 和 / 或 2,6- 二异氰酸酯，二环己基甲烷 -4,4’ -、2,4’ - 和 / 或 2,2’ - 二异氰酸酯。

[0021] 可以使用且对异氰酸酯呈反应性的化合物是众所周知的多羟基化合物，其分子量为 500-8000，优选 600-6000，尤其是 800-4000 且其平均官能度优选为 1.8-2.6，优选 1.9-2.2，尤其是 2，实例是聚酯醇、聚醚醇和 / 或聚碳酸酯二醇。所用化合物 (b) 优选包括可以经由作为二醇的丁二醇和己二醇与作为二羧酸的己二酸的反应而得到的聚酯二醇，其中丁二醇与己二醇的重量比优选为 2 ： 1。进一步优选摩尔质量为 750-2500g/mol，优选 750-1200g/mol 的聚四氢呋喃。

[0022] 可以使用的括链剂是众所周知的化合物，如二胺和 / 或在亚烷基中具有 2-10 个碳原子的链烷二醇，尤其是乙二醇和 / 或 1,4- 丁二醇，和 / 或己二醇，和 / 或在氧化烯基中具有 3-8 个碳原子的二 - 和 / 或三氧化烯基二醇，优选对应的低聚聚氧丙烯二醇，这里还可以使用括链剂混合物。可以使用的其他括链剂是 1,4- 二 (羟甲基) 苯 (1,4-BHMB)、1,4- 二 (羟乙基) 苯 (1,4-BHEB) 或 1,4- 二 (2- 羟基乙氧基) 苯 (1,4-HQEE)。优选将乙二醇和己二醇用作括链剂，特别优选乙二醇。

[0023] 通常使用加速二异氰酸酯的 NCO 基团和结构组分的羟基之间反应的催化剂，实例是叔胺，如三乙胺、二甲基环己基胺、N- 甲基吗啉、N,N’- 二甲基哌嗪、2-(二甲氨基乙氧基) 乙醇、二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷等，以及尤其是有机金属化合物，如钛酸酯，铁化合物，如乙酰丙酮铁，锡化合物，如二乙酸锡、二月桂酸锡，或脂族羧酸的二烷基锡盐，如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等。催化剂的常用量为 0.0001-0.1 重量份 /100 重量份多羟基化合物。

[0024] 除了催化剂外，可以加入结构组分中的其他材料是常规助剂。可以提及的实例为表面活性剂，阻燃剂，成核剂，润滑剂，脱模剂，流动改进剂，磨耗改进剂，染料和颜料，抑制剂，对水解、光、热、氧化或变色的稳定剂以及对微生物降解的稳定剂，无机和 / 或有机填料，增强剂和增塑剂以及链调节剂，例如对异氰酸酯呈反应性的单官能化合物。