

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 75/04

C08L 67/00 C08K 7/00

A43B 1/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97116535.1

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1105146C

[22] 申请日 1997.9.15 [21] 申请号 97116535.1

[30] 优先权

[32] 1996.9.13 [33] US [31] 713725

[71] 专利权人 发皮奎姆有限公司

地址 阿根廷布宜诺斯艾利斯省

[72] 发明人 豪尔赫·亚历杭德罗·洛佩斯·波亚  
丹尼尔·安赫尔·索伊阿

[56] 参考文献

US4287146 1981.09.01 D04H1/64

US4595713 1986.06.17 A61K31/23

US4876308 1989.10.24 C08L75/04

US5175228 1992.12.29 C08G18/08

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 丁香兰 丁业平

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 生产用在鞋类结构中的热塑性和热  
粘合性增强材料的方法

[57] 摘要

本发明涉及用于制造鞋类一般，包括运动鞋，  
成形增强件的增强热塑性和热粘合性聚合物的生  
产，这些增强的缩聚物产生于单体例如己内酯，特  
别是 ε-己内酯，和两组分，特别是多异氰酸酯，  
多羟基化合物或多羟基化合物聚酯的可缩聚体系，  
在有增强材料和，可选择的填充材料存在下的聚  
合。该增强热塑性和热粘合性聚合物以片材的形  
式获得，从其切割出特殊图形，例如用于鞋头，鞋  
跟或内底的单元或切片。

ISSN 1008-4274

1. 一种生产增强热塑性，热粘合性聚合物的方法，该聚合物可用于形成鞋类的增强件，该方法包括：
- 5            在增强材料和任意地在填充材料存在下，保持选自 $\epsilon$ -己内酯的单体和聚氨酯的前体混合料，它们包括多异氰酸酯和多羟基化合物或多羟基聚酯，于聚合条件下，然后通过将所形成的聚合物材料辊压成形，所说的增强材料包括长丝、纤维颗粒或微晶粒。
- 10           2. 权利要求 1 的方法，其中增强材料包括纺织的，毡制的或松散的长丝。
3. 权利要求 2 的方法，其中所说的增强材料包括 1-30dtex 的长丝。
- 15           4. 权利要求 1 的方法，其中增强材料含有 1-300 微米的直径和高达 3mm 长的纤丝颗粒和/或 10 到 600 微米之间的直径的微晶粒。
5. 权利要求 1-4 任一项的方法，其中多异氰酸酯是亚甲基二异氰酸酯，1,6-己二异氰酸酯或 2,4-甲苯二异氰酸酯。
- 20           6. 权利要求 1 或 5 的方法，其中多羟基化合物是用己二醇、丁二醇或乙二醇酯化的癸二酸、壬二酸或己二酸的缩合物。
7. 权利要求 6 的方法，其中缩合产品是二聚物。
- 25           8. 权利要求 1 的方法，其中具有高熔点的木粉，非热塑性颗粒或热塑性颗粒被用作填料。
9. 权利要求 1 的方法，其中填料是粉末状的碳酸钙或硅酸钠。
- 30

生产用在鞋类结构中的热塑性  
和热粘合性增强材料的方法

5

技术领域

本发明涉及用于形成鞋类增强件的增强热塑性和热粘合性聚合物的制造方法。

10

背景技术

在常规实践中，聚合物，不管是树脂还是加成或缩合聚合物都是根据所设计的顺序和条件（充入单体并加入催化剂、助催化剂、引发剂和增链剂，乳化剂，消除挥发物和控制实验条件（温度、搅拌、粘度和反应指数，等等））制成的。

15

从聚合单元得到以珠粒料等形式的聚合物。在许多情况下，为了通过抽丝、挤出、模塑等等得到成型制品，聚合单元与加工设备联合，在该设备中引入相应的添加剂和填料之后将所形成的聚合物材料进行加工。

20

在其它情况下，如有可能，通过掺入添加剂-抗氧剂、增塑剂，等等而得到的聚合材料作为原料储存用于后来的制造加工，以及以半成品形式例如片材、棒材等等储存，在以后的时间，通过吹塑形成薄膜，发泡型材料等等。在这些情况下，所完成的产品需要在形成聚合材料之前，通常可以根据聚合物的结合以及所希望的效果引入所选择的填料、添加剂和增强材料。

25

由于增强材料的引入，在此之后需要再加工熔融聚合物材料（同时包括可任意选择的增塑剂），这种延迟填充和/或增强聚合材料的作法强加给所用形成和制造最终聚合制品的工艺额外的费用。

30

同时，在后掺入增强材料需要小心并在混合操作中用需要的能量控制混合物（聚合物+增强材料）的均化，该能量是混合物粘度的函数（也取决于温度，聚合物的分子量和聚合材料重量比）。显然，对这些缺点的解决看来是明显的：升高温度，但因为温度对聚合材料解聚和分解的

35

影响，这通常是事与愿违的。

5 有关以常规方式增强热塑性聚合物的生产技术在 1985 年 3 月 4 日授予 Giulini Chernic GmbH 的 677296 号专利中充分叙述，在此引作参考。该专利涉及聚合物材料（特别是 $\epsilon$ 己内酯聚合物，弹性聚氨酯，改性聚烯烃，等等）的增强。

10 在鞋类工业中使用某些类型的热塑性材料形成干燥层保持鞋尖和鞋根的结构，在熔融态带有 50-500 微米直径的颗粒状增强填料。这样，就得到增强的热塑性片材，然后大体上从该片材切割切片增强鞋类的尖和跟。

15 这些材料的主要特性是它们必须具有足够的刚性同时具有足够的弹性以便赋予它们所需的结构并保留通过穿着而产生的轻微变形和形状记忆。

20 与此同时，希望在鞋类的制造过程中，材料能被成形，复制最后的形状，并在特定的温度（其被称作激活温度）以上作用就象塑性材料，然后再成为弹性并保留其最后冷却时的记忆。这被称作热塑性性能特性。

25 对该材料希望它能粘合到增强材料上，在某些情况下，粘合一面就足够了，但在其它情况下，能够粘合在衬层面和顶面是合适的。在鞋类制造中最合适的性能是材料具有热敏粘合性致使当被加热到激活温度以上时粘合熔融并透入其它材料表面且在其冷却下来之后继续粘合。这些是热粘合的特性。

30 在某些情况下，对于粘合剂，当其熔融时一面比另一面液化得多是合适的。即，例如当磨光的皮革被粘合到一面而另一面是很细的纤维。在某些低成本设计中鞋尖顶部材料不需要两面粘合，因为由于看不到所以不放衬片。在低成本无衬鞋中，鞋跟增强材料是可看到的，可以使用的材料包括增强件内，叠加到可见表面的衬层材料致使在鞋的结构内省去衬层。

35 通过用热塑性聚合物的乳液，通常是羧化的丁二烯苯乙烯，浸渍纤

5 维或无纺布来生产最熟知的材料。此聚合物在 70°C-90°C 的温度软化并有塑性，但不液化；为了粘合，需要层压到热敏粘合剂的薄涂层上。作为热敏粘合剂最普通使用的材料是聚乙烯醋酸乙烯酯共聚物与树脂和其它粘合剂的共混料。也可以用作粘合剂的是根据美国专利 3778251 和加拿大专利 1027838 的环酯聚合物或共聚物和这些已知聚合物与聚己内酯的共混料。使用此聚合物的优点是其不仅用作粘合剂，而且帮助对增强材料提供弹性刚度，因为该聚己内酯在 60°C 以下的温度具有特殊的熔融特性，并且一旦冷却，有在 50°C 以下结晶的特性，对该材料提供极佳的弹性刚度。

10

另一种广泛使用用于增强鞋头的材料是聚酰胺共聚物（例如美国专利 4122229），其以熔融形式应用，在此情况下，粘合剂本身也是增强材料。

15

另一种使用的材料根据德国专利引述由磨碎的塑料颗粒和聚己内酯的混合料组成。在此情况下，磨碎的塑料用作填料而聚己内酯用作凝集剂。增强材料的凝集剂有时也用作粘合剂。

20

所使用的其它材料是离聚物片材挤出物，这些聚合物具有特殊的性能，在 80-90°C 的低温熔融；一旦冷却，它们具有极好的弹性刚度和高粘度，因此阻止直接粘合因而需要粘合剂热敏层的叠层。

25

另外，也可使用上述纺织和无纺材料，浸渍或无浸渍的，挤出的聚合物片材以薄层结合制成的多层合材料。

30

因此，在所有情况下，热塑性聚合物都用于生产热塑性增强材料。在专利情况下和非专利情况下，热塑性聚合物都以聚合态使用。这意味着，为了将其加工，必须提供能量将其熔融进行物理转换。

35

熔融聚合物具有的粘度随分子量而升高并当温度降低时下降。对于加工来说，希望粘度低，致使聚合物可以很容易被成形，在化合物材料情况下，低粘度可以使其能够湿润填料或填料颗粒。还知道聚合物的粘结能力和强度正比于其分子量，具有最大粘合能力的聚合物最适于用作增强材料。解决办法是提高加工温度，这将降解聚合物并需要消耗能量，因为聚合物在加工之后必须再被冷却。

与此同时，所用的聚合物具有由其制造者确定的分子量和软化温度，当存在不同等级时，很难调整它们来适应每种应用的最佳需要。

5            申请人已研究并回顾了有关聚合物的生产和常规应用的这些技术方面以及它们在实践中效果和鞋类工业的费用，特别是关于在现代鞋类（鞋跟部分，等等）中所用增强聚合物组分的制造。此技术在早先提到的授予 Giulini Chernic GmbH 的德国专利 677296 中已充分讲座和说明。

## 10          发明内容

            本发明涉及用于形成鞋类增强件的增强热塑性和热粘合性聚合物的制造方法，包括：

            在聚合条件下在增强材料和，可选择填充材料存在下保持选自 $\epsilon$ 己内酯的单体和聚氨酯的前体混合料，它们包括多异氰酸酯和多羟基化合物或多羟基化合物聚酯，然后通过层压成形所形成的聚合物材料，所说的增强材料包括长丝、纤维颗粒或微粒。

            本发明的另一目的是生产可用于形成鞋类增强件的增强热塑性和热粘合聚合物的方法，它包括：

20            在增强材料和任意地在填充材料存在下，保持选自 $\epsilon$ 己内酯的单体和聚氨酯的前体混合料，它们包括多异氰酸酯和多羟基化合物或多羟基聚酯，于聚合条件，然后通过层压使所形成的聚合物材料成形，所说的增强材料包括长丝、纤维颗粒或微粒，同时衬层的增强材料包括 5 到 30dtex 之间的纺织长丝。

25            本发明另一方法是制造能用于形成鞋类增强组分的增强热塑性和热粘合聚合物的工艺，它包括：

            在增强材料和任意在地填充材料存在下，保持选自 $\epsilon$ 己内酯的单体和聚氨酯的前体混合料，它们包括多异氰酸酯和多羟基化合物或多羟基聚酯，于聚合条件，然后通过层压成形所形成的聚合物材料，所说的增强材料包括长丝、纤维颗粒或微晶粒，填充材料是碳酸钙或粉末硅酸钠或木粉。

30            本发明的目的是得到一种化合物增强材料，它是通过与填充和增强材料接触的单体直接聚合而生产的。优点是可以用各种纤维和粉状填充

材料加工，因为单体（由于其粘度低）可以有效地润湿所有类型的填料和纤维。与此同时，由于加工步骤的数量被减少，结果能量消耗被减少，因此制造费用被降低。另外，可以控制某些参数例如最终分子量和聚合物软化温度以满足用户的精确要求。

5

对本发明来说，可以作为单体使用的有多羟基化合物、二醇，己内酯单体，二异氰酸酯（其通过化学反应形成聚氨酯），或己内酯单体（其通过反应被聚合为聚己内酯）。

10

对于聚氨酯本体聚合的技术，如同己内酯的本体聚合技术那样是熟知的（例如美国专利 3169945）。

15

在此发明中使用常规技术进行聚合，但是存在结构填充材料，即填料，纤维或纤维织物。在这种方式下以其最终物理形式直接得到最终产品然后在聚合后于连续冷却器内冷却，形成所希望厚度的片材。

20

填料的存在不影响聚合的质量，因为它们是惰性的。填充材料可能引入的水分可能影响聚合。然而，通过加热和真空可除去水分。填料的存在不会引起对聚合热能的较大消耗，对于均化所需的机械能量的小量增加是可忽略的因为填料在开始时被引入，此时粘度低；在最终相粘度最高，填料的存在只有很小的影响。

25

本发明还提出另一可选用的方法，其已被实验测试生产增强的热塑性和热粘合材料并包括在形成热塑性聚合物的过程中引入填料（粉状的，颗粒状的或长丝的形式），致使聚合一次完成，得到增强的聚合物，成形为片材、板材等等，或成型为预先设定的形式和尺寸的单元。特别包括的是 $\epsilon$ 己内酯聚合物和聚氨酯。

30

此可操作的，构成本发明目的另一方法，在以下方面是优越的，填充和增强材料被单体润湿和透入，形成的预聚物带有介质的残留组分，致使在填充和/或增强材料的颗粒或长丝之内也发生聚合而在聚合母体和填充和/或增强材料之间的连接或结合被提高。

35

与此同时，此可供选择的方法从另一观点也是优越的，其中在单一操作中得到增强的热塑性和热粘合材料，这与常规的技术相反，在常规

技术中那些组分的引入发生在完成聚合之后的继续操作中。

5 在先前的叙述中，术语“填料”指的是掺入装饰和/或增量聚合物中的材料，此处“增强材料”是为了改进某种性能，例如硬度、拉伸强度、柔软度，等等的目的而引入的那些材料，尽管这种掺入显然可以产生所希望的美学效果。

本发明方法的产物被成型为 0.1-3mm 厚的片材或成型为为每一类型鞋所选定的单元。

10

具体实施方式

以说明方式给出的以下实施例显示出实施本发明的最好方式。

实施例

15

1. 聚氨酯与填料和短纤维的连续聚合

在带有混合器和加热器的封闭容器内混合以下组分：多羟基化合物（100 份 1,6-二羟基己烷与癸二酸的酯化产品，羟基数 57.2，酸度指数 2.54），100 份填料（10 份短棉纤维，40 份木粉，50 份微粉化碳酸钙）。温度升高到 80℃之后维持 40 毫米真空 60 分钟。加入催化剂（0.2 份三乙基二胺）。此混合物被称作组分“A”。

20

将以下组分以以下的比例用高精密度排液计量泵加入连续，封闭的带有自清洁捏合轴和加热/冷却系统的捏合机单元：100 份组分“A”和 12.5 份 MDI “甲基二苯基异氰酸酯”。

25

将温度升高到 105℃ 5 分钟，然后在出口降低到 85℃。通过扁模头排料至一冷却器，该冷却器是由两个不锈钢带用不粘“氟聚物”材料涂布而形成的。钢带滚压材料。叠层厚度可在接纳的小辊中调整。该钢带用冷却水外部冷却，材料在钢带之间结晶并以连续形式脱模然后被冷却。

30

使用制造鞋类的常规的工业技术在片材中做切片，接着将其在 70℃再活化并插入鞋的衬层材料和鞋头之间，之后施加轻压。然后把组件立即放到最后工序。这之后，将其通过 80℃的烘炉。一旦制成了鞋就要在环境温度测试增强材料的适宜粘合性和弹性刚度。

35



## 2. 覆盖织物材料的聚氨酯的连续聚合

将多羟基化合物（100 份，癸二酸和 1,6-二羟基己烷的酯化产品，羟基数 57.2，酸度指数 2.54）加入到带有混合器和加热器的封闭容器内。温度升高到 80℃之后，维持 40 毛真空 60 分钟。加入 MDI “甲基二苯基异氰酸酯”（32.5 份）并允许在 80℃反应 90 分钟。此预聚物称作组分 “A”。

将相同的多羟基化合物（100 份，癸二酸与 1,6-二羟基己烷的酯化产品，羟基数 57.2，酸度指数 2.54）加入另一带有混合器和加热器的封闭容器内。另外，输入 50 份微粉化的碳酸钙作为填料。温度升高到 80℃之后，维持 40 毛真空 60 分钟，随后加入 0.3 份催化剂（三亚乙基三胺）。该混合物被称作组分 “B”。

用高精密度排液计量泵，将组分 “A” 和 “B” 以 40 份 “A” 比 100 份 “B” 的比例加入高速混合模头，其将混合物排料至 200g/m<sup>2</sup> 的针刺无纺聚酯纤维制品上。然后该材料立即进到由两个不锈钢带（用不粘 “氟聚物” 材料涂布）组成的单元。钢带滚压材料。叠层厚度可在接纳的小辊上调整。该钢带的第一部分由远红外线加热至 100℃的温度以加速聚合反应。连续进到第二部分，该钢带用冷却水外部冷却，材料在钢带之间结晶并以连续形式在出口脱模然后被冷却。

使用制造鞋类的常规的工业技术在片材中做切片，接着将其在 75℃再活化并插入鞋的衬层材料和鞋头之间，之后施加轻压。然后把组件立即放到最后工序。这之后，将其通过 85℃的烘炉。一旦制成了鞋就要在环境温度测试增强材料的适宜粘合性和弹性刚度。

## 3. 聚氨酯与填料和短纤维的分批聚合

在带有捏合臂（具有处理高粘性产品能力）和带有加热/冷却系统的封闭容器内混合以下组分：100 份多羟基化合物（癸二酸与 1,6-二羟基己烷的酯化产品，羟基数 57.2，酸度指数 2.54），100 份填料（10 份尼龙 6,6 的短聚酰胺纤维，2-3mm 长，纤度 15 dtex，90 份颗粒尺寸为 500 微米的磨碎的 PET 聚酯）。温度升高到 80℃之后维持 40 毛真空 60 分钟。加入 12.5 份 “甲基二苯基异氰酸酯” 之后，将该混合物在 95℃维持 60 分钟然后维持在 85℃。通过螺杆泵和扁平模头排料至由两个不锈

钢带（用不粘“氟聚物”材料涂布的）形成的冷却器。钢带滚压材料。叠层厚度可在接纳的小辊中调整。该钢带用冷却水外部冷却，材料在钢带之间结晶并以连续形式在出口脱模然后被冷却。

5           使用制造鞋类的常规的工业技术在片材中做切片，接着将其在 70℃再活化并插入鞋的衬层材料和鞋头之间，之后施加轻压。然后把组件立即放到最后工序。这之后，将其通过 80℃的烘炉。一旦制成了鞋就要在环境温度测试增强材料的适宜粘合性和弹性刚度。

#### 10           4. 聚碳酸酯与填料和短纤维的分批聚合

          在带有捏合臂（具有处理高粘性产品能力）和带有加热/冷却系统的封闭容器内混合以下组分：110 份ε己内酯单体，100 份填料（10 份微粉化碳酸钙，90 份颗粒尺寸为 500 微米的木粉）。温度升高到 80℃之后，维持 40 毛真空 60 分钟。加入作为催化剂的 2 份 1,6-二羟基己烷和 0.4 份四异丙基钛酸酯。然后把温度升至 165℃ 180 分钟再降至 85℃。通过螺杆泵和扁平模头将该产品排料至由两个不锈钢带（用不粘“氟聚物”材料涂布的）形成的冷却器。钢带滚压材料，在小辊中的辊压厚度可通过冷却水外部调整。材料在钢带之间结晶并以连续形式在出口从冷却器脱模，然后被冷却。

20           使用制造鞋类的常规的工业技术在片材中做切片，接着将其在 65℃再活化并插入鞋的衬层材料和鞋头之间，之后施加轻压。然后把组件立即放到最后工序。这之后，将其通过 75℃的烘炉。一旦制成了鞋就要在环境温度测试增强材料的适宜粘合性和弹性刚度。

25