[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A43B 7/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94195168.5

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1106814C

[22] 申请日 1994.12.9 [21] 申请号 94195168.5
[30] 优先权
[32] 1994. 9.13 [33] US [31] 08/305,473
[86] 国际申请 PCT/US94/14144 1994.12.9
[87] 国际公布 WO96/08177 英 1996.3.21
[85] 进入国家阶段日期 1997.3.10
[71] 专利权人 W·L·戈尔及同仁股份有限公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 G·W·格罗特尔 T·G·休格
B·D·特劳特曼 J·J·伍兹
S·亚拉曼希里
审查员 周培之

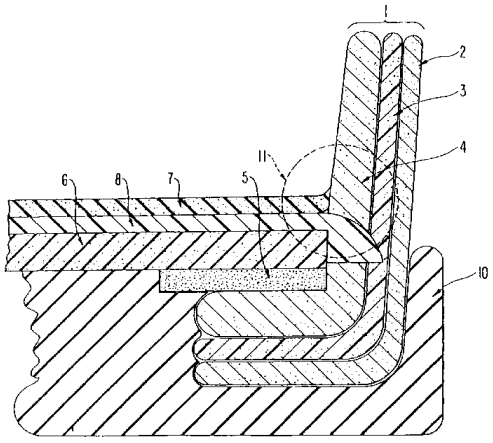
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 10 页

[54] 发明名称 密封防水鞋类制品及鞋类制品的防水方法

[57] 摘要

本发明提供一种内鞋底板(6)上涂有一层两组分聚氨酯体系(8)的防水鞋类制品。聚氨酯体系也可渗透到内鞋底板(6)和鞋帮(1)间的连接区(11)。本发明也提供一种鞋类制品的防水方法，它包括将两组分聚氨酯体系(8)加入到鞋类制品的内部，然后任选地施加力使聚氨酯体系渗透到制品各层。可在内鞋底(6)上放置鞋衬(7)。



ISSN1008-4274

1. 一种防水鞋制品，其特征在于它包括：

(a) 至少有一层的鞋帮；

(b) 有上表面和底表面的内鞋底，鞋帮的下缘与内鞋底的底部边缘连接，在连接区域内内鞋底的边缘区与鞋帮相接触；

(c) 至少在连接区内的部分内鞋底上表面上形成覆盖层的两组分聚氨酯体系，所述的两组分聚氨酯体系的异氰酸酯官能度为 2.7 或更低，羟基总官能度为 2.7 或更低，它由分子量为 2000-3000 的聚醚或聚酯二醇和分子量小于 200 的二醇或三醇的混合物所构成，所述体系的粘度为 2000 厘泊或更低；

(d) 覆盖在两组分聚氨酯体系层上的任选的鞋衬；

(e) 覆盖内鞋底底表面的外鞋底；

以及聚氨酯体系含有多异氰酸酯和多元醇的混合物，所述混合物由 1)线型聚醚或聚酯二醇和 2)另一种二醇或三醇所构成。

2. 如权利要求 1 所述的防水鞋制品，其特征在于两组分聚氨酯体系层覆盖内鞋底的整个上表面。

3. 如权利要求 1 所述的防水鞋制品，其特征在于在鞋帮的内层形成两组分聚氨酯体系层。

4. 如权利要求 1 所述的防水鞋制品，其特征在于用两组分聚氨酯体系浸渍鞋帮层。

5. 如权利要求 1 所述的防水鞋制品，其特征在于鞋帮包括防水中间层，两组分聚氨酯体系层浸渍连接区域和至少部分防水中间层。

6. 如权利要求 1 所述的防水鞋制品，其特征在于内鞋底上有许多能让两组分聚氨酯体系渗透过的孔隙。

7. 如权利要求 1 所述的防水鞋制品，其特征在于它还包括(f)带用于加入两组分聚氨酯体系的孔的第二个内鞋底和(g)置于两个内鞋底间并能吸收两组分聚氨酯体系的吸收剂材料。

8. 一种如权利要求 1 所述鞋制品的防水方法，所述的鞋制品包括鞋帮、与鞋帮下缘相连接的内鞋底和与内鞋底连接的外鞋底，其特征在于它包括如下步骤：

(a) 将两组分聚氨酯体系加入到内鞋底上鞋制品的内部区域；

(b) 用两组分聚氨酯体系涂覆由内鞋底和鞋帮构成的连接区；

(c) 固化上述的两组分聚氨酯体系；和

(d) 在涂有两组分聚氨酯体系的内鞋底和连接区域上放置鞋衬；

所述的两组分聚氨酯体系的异氰酸酯官能度为 2.7 或更低,羟基总官能度为 2.7 或更低，它由分子量为 2000-3000 的聚醚或聚酯二醇和分子量小于 200 的二醇或

三醇的混合物所构成，所述体系的粘度为2000厘泊或更低。

9. 如权利要求8所述的鞋制品的防水方法，其特征在于它还包括用两组分聚氨酯体系在内鞋底和连接区上至少形成一个防水层的步骤。

10. 如权利要求8所述的鞋制品的防水方法，其特征在于加入聚氨酯体系的方法是将该体系倒入鞋制品内。

11. 如权利要求8所述的鞋制品的防水方法，其特征在于还包括通过对聚氨酯体系施加机械力将所述聚氨酯体系渗透到内鞋底和连接区的步骤。

12. 如权利要求11所述的鞋制品的防水方法，其特征在于施加的机械力选自使用引力、使用注入聚氨酯体系施加的压力、使用加压于聚氨酯体系的可充气气囊、使用使装有聚氨酯体系的鞋制品旋转的离心装置和使用机械压力。

密封防水鞋类制品及鞋类制品的防水方法

发明的技术领域

本发明涉及密封防水鞋类制品及其使现有鞋类制品防水的方法。

发明的背景

制成防水鞋类制品曾是多年来的研究重点。为了达到这个目的曾开发了许多不同的技术和材料。

该技术领域中早期努力也许集中在将橡胶材料用于鞋类制品的各个部分，以防止水进入鞋或靴的内部。完全由橡胶或其它类似材料制成的鞋类是直接将这些材料浸渍或模塑到鞋内衬垫(sock)之类的鞋型或其它鞋型上而制成的。使用浸渍或模塑技术的最成功鞋类结构不允许内鞋底和外鞋底间发生任何的分离，以达到不透水的目的。但是，这些结构的连接部位性能差，且太重。虽然能防止水的进入，但不能防止鞋内水汽的产生，因此在穿着期间鞋内总感到湿而冷。而且浸渍和模塑技术也不易适合于各种鞋型的制造。

后来曾改进了浸渍和模塑技术，以使鞋类制品的透气性能更好。这些鞋类制品由透气性好的材料制成的鞋帮或鞋体和由橡胶和其它不透水材料制成的鞋底所构成。然而，这些结构产生的主要问题是：防水鞋底和鞋帮间的连接区变成主要的漏水部位，因为还没有有效方法使该连接区防水。

另一种制成舒适防水鞋的方法包括在鞋内使用防水衬垫或衬里(insert 或 bootie)。如果这种防水衬垫用合适的材料制成，它就具有可透水汽的另一种优点。因此，穿着期间在鞋内不会产生水汽。虽然这些衬垫能非常有效地防止水和水汽，但这些鞋的制造是复杂而昂贵的，因为衬里本身必须制得合适，鞋必须分开制造，然后必须将这些衬里妥贴地衬在鞋内合成整体。

现在用于防水的鞋类制品的另外部件尚在评价之中。例如，已开发使用防水内鞋底板和使用防水鞋垫片(insole gasket strips)，这些鞋底板和鞋垫片包含涂有连续热塑防水粘合剂层的韧性、柔软无纺聚合物材料。制造时必须将这些部件结合到鞋类制品中，而且不适于将制成品返工(retrograding)。

曾开发了减少鞋类制品透水斑点的其它技术。例如， Driskill 等的美国专利5,289,644 在用鞋楦环绕防水内鞋底板的鞋帮边缘使用聚合物粘合剂粘接。在聚合物粘合剂和鞋帮间以及聚合物粘合剂和内鞋底板间形成耐用的防水密封物。由于在用鞋楦将鞋帮环绕内鞋底板和将其与聚合物材料粘合时需控制褶的产生和尺寸，所以这类鞋的制造方法同样是复杂而昂贵的。当外鞋底用到成品鞋时，由粘

合剂产生的防水密封物也易被损坏。况且，这种方法在制造时

需要使这些粘合剂固化(integration)，而且不适于将制成品返工。

另一种制造防水鞋的方法是 Bleimhofer 等的美国专利 4,899,465 中揭示的注塑法。在这种方法中鞋类制品有一个带填充聚氨酯材料的伸展多孔网面(extended porous mesh area)的防水鞋帮。聚氨酯材料也可用于外鞋底面。由于高的模具成本，这种注塑方法也是昂贵的，而且限制了鞋底的造型。类似于上述的粘合剂方法，这种方法也需要在实际制鞋过程中使鞋防水，因此不能用于使已经制成的鞋防水。

除了处理制成品的外表面外，现在对鞋类成品防水方法的研究有限。如美国专利 4,707,874 所述，Champagne 已开发了一种处理鞋类制品内表面的方法。这种方法需要将聚合物材料溶解于溶剂，然后用这种材料在鞋类制品选定区域的表面形成防水材料层。这种方法常常需要开始等候 24 小时的一段时间。该方法还需要将鞋类制品倒转，从而使形成防水层所用溶剂干燥蒸发。为了干燥溶剂，需要大的干燥系统和至少 12 小时、常常高达 24 小时的干燥时间。

因此，需要一种用于未经前述防水处理的鞋类制品的有效无溶剂防水体系。

发明的概述

本发明提供防水鞋类制品和预制鞋类制品的防水方法。防水鞋类制品包括带用鞋楦环绕内鞋底底面的下缘(lower region)的鞋帮、在内鞋底上面以及鞋帮和内鞋底侧面的连接区形成的两组分聚氨酯材料层、位于聚氨酯材料层上的鞋衬(footbed)以及内鞋底下的外鞋底。

包括鞋帮、在内鞋底下底面上已与鞋帮下缘连接的内鞋底和内鞋底下面的外鞋底的鞋类制品防水方法包括如下步骤：将两组分聚氨酯材料加入内鞋底上的鞋内区域并形成至少在内鞋底和鞋帮间连接区域中的防水材料层，然后在防水材料层放入鞋衬(footbed)。两组分聚氨酯体系是无溶剂的液态聚氨酯体系。也提供使聚氨酯体系进入鞋类制品内部区域的技术。

附图简介

图 1 是处理前鞋类制品的横截面视图。

图 1a 是表示绳式(string) 鞋楦结构的横截面视图。

图 1b 是表示条式(slip) 鞋楦结构的横截面视图。

图 1c 是表示印弟安软皮鞋(mocassin) 鞋楦结构的横截面视图。

图 1d 是表示管式(tubular) 鞋楦结构的横截面视图。

图 2 是用本发明方法在内鞋底上制成防水材料层的鞋类制品的横截面视图。

图 2a 是仅在内鞋底和鞋帮间的连接区中使用防水聚氨酯体系的鞋类制品的横截面视图。

图 3 是用本发明方法在内鞋底和鞋帮层上产生防水材料层的鞋类制品的横截面视图.

图 4 是防水材料已浸渍内鞋底和鞋帮间连接区内的鞋帮内层的鞋类制品的横截面视图.

图 4a 是防水材料已在内鞋底上面形成一层且已浸渍鞋帮内层的鞋类制品的横截面视图.

图 5 是鞋类制品中用于加快聚氨酯材料注入各个鞋层的可充气气囊的横截面视图。

图 6 是适用于本发明的离心机的横截面视图。

图 7 是有可流过液态聚氨酯孔隙的鞋类制品内鞋底层的俯视图。

图 7a 是有可流过液态聚氨酯孔隙的鞋类制品的横截面视图。

图 8 是有复合内鞋底结构的改进鞋类制品的横截面视图.

优选实施方案的详细描述

本发明提供带楦过鞋帮的防水鞋类制成品和预制鞋类制品的防水方法。本发明特别适用于有含不透水层(如购自 W.L. Gore & Associates, Inc.的 GORE-TEX® 织物)的鞋帮的鞋类制品。本发明也适用于没有防水鞋帮但需防水的鞋类制品。本发明方法中使用两组分聚氨酯体系。不需要加热或干燥步骤。另外，在使用聚氨酯体系过程中不会放出挥发性有机组分。而且，该聚氨酯体系保证在制品中无未被聚氨酯覆盖的空隙。这是一个与溶剂体系有关的问题。

本方法中所用的材料是一种与美国专利 4,814,412 所述相似的两组分聚氨酯体系。优选的材料由组分 A 和组分 B 组成。组分 A 是异氰酸酯官能度为 2.7 或更低的多异氰酸酯，组分 B 是羟基总官能度为 2.7 或更低和粘度小于 2000 厘泊的多元醇混合物，组分 B 还含有分子量为 2000-3000 的聚醚或聚酯二醇或三醇、分子量小于 200 的二醇或三醇、和异氰酸酯-羟基反应形成聚氨酯所需的催化剂。催化剂的用量要足以在 2-10 分钟内形成凝胶。这些组分不是溶剂，也没有其它组分也不是作溶剂。

两组分聚氨酯体系大大改进了包含溶剂类体系的现有技术。例如，溶剂类树脂是线型聚合物体系。一旦溶剂被蒸发或除去，剩下的干组分更易被热和溶剂降解。然而，本发明无溶剂体系被设计成包含交联反应，从而使固化组分更耐热和更耐溶剂。

涂布时，无溶剂聚氨酯体系在室温下自固化。无需加热。该体系的固化时间较短，约不超过 10 分钟。如果涂布聚氨酯体系的鞋类结构含有与聚氨酯体系接触的中间层(如发泡多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜)，聚氨酯能润湿到与原纤维相互连接的聚合物球粒的发泡 PTFE 微结构中。一旦固化，润湿过的发泡 PTFE 就达到聚氨酯的最终性能，使该膜更耐磨。润湿过的发泡 PTFE 也改善了鞋结构中该层

与鞋的其它部分的接触面的密封性。

然而，制备两组分聚氨酯体系时必须注意两组分的重量比必须精确，才能做到真正的固化。为了防止异氰酸酯在空气大量散发，也应该在通气良好的地方使用这种材料。

本发明最好参照附图进行理解。图 1 是还未进行防水处理的鞋类制成品的横截面视图。鞋帮 1 由外层 2、内层 4 和本实施方案所示的由防水材料构成的中间层 3 组成。鞋帮 1 的下缘绕内鞋底 6 进行折迭。鞋帮的折迭部分可用粘合剂层 5 粘接到本附图中所示的内鞋底上。外鞋底 10 也用常规方法进行粘接。也可将鞋衬 7(如图 4 所示)放在内鞋底 6 上。

其它的楦鞋方法都适用于本发明。这些楦鞋方法包括但不限于绳式楦鞋法(如图 1a 所示本方法中将绳 31 连接到与内鞋底接触部分的鞋帮上，然后绕内鞋底将其拉紧)、平(flat) 楦鞋法(如图 1 所示在本方法中将鞋帮绕内鞋底四周和底部折迭)、条式楦鞋法(如图 1b 所示在本方法中将鞋帮折迭成适合并平贴内鞋底)、印弟安软皮鞋楦鞋法(如图 1c 所示在本方法中鞋帮长是连续的，沿其长可任意放置内鞋底)和管式楦鞋法(如图 1d 所示本方法中鞋帮延伸覆盖鞋底并沿鞋底用一条或多条缝线将其缝合)。

也可以使用不同方法将鞋的不同部分连接或粘接在一起(如包括缝纫、用鞋钉或用钉钉住)。

当制造这些鞋类制品时，会产生各种让水和其它不需要的物质进入鞋内的孔隙。除了用肘钉、鞋钉钉住和缝合产生的孔隙外，孔隙也会出现在鞋类制品各部分接合的连接区(如图 1 中圈出的部位)。本发明方法能堵塞所有孔隙，从而使处理过的鞋类制品防水。

可以涂布两组分聚氨酯体系，使其形成构成成品鞋的局部层；或可以涂布或处理两组分聚氨酯体系，使其浸渍和渗入到实际鞋类制品的不同部分。

图 2 表示一种鞋类制成品的横截面视图。在这种鞋类制成品中防水两组分聚氨酯体系 8 被涂覆在内鞋底 6 之上。在这种情况下内鞋底 6 一般是不防水的。将液体体系 8 倒入鞋的内部，让其铺展到内鞋底的整个表面，形成图 2 所示的分隔层。

或者如使用防水内鞋底 6'的图 2a 所示，可将液态聚氨酯体系仅涂在内鞋底 6 与鞋帮 1 接触的连接区 11 中。无论哪种情况，两组分聚氨酯体系都在水最可能进入鞋的部位中形成防水密封。

另一种实施方案不仅在内鞋底上面，而且在鞋帮上面涂覆聚氨酯层 8，如图 3 所示。由图 3 可知，原有鞋类制品有仅包含内层 104 和外层 102 的鞋帮 101。这两层中的任何一层都不具有所需的防水性能。可将聚氨酯体系 108 加入鞋类制品内，旋转和定位，使其不仅涂布在内鞋底上，而且也涂在鞋帮上。图 3 所示的产品在内鞋底和鞋帮上都有新形成的聚氨酯体系防水层 108。

也可涂布两组分聚氨酯体系，使其浸渍鞋的各层。这可通过施加机械力或在鞋的结构和材料的选择上提供其它的设计来做到，从而使聚氨酯流入鞋的各个部位，并渗透到各层中。图 4 表示一种使涂布的两组分聚氨酯体系 8 浸渍鞋帮层的鞋类制成品。所述的鞋帮仅在连接区域 11 中包括内层 4 和防水层 3 。图 4a 表示一种具有防水层 3 的鞋类制成品 104，其中使涂布的两组分聚氨酯体系 8 浸渍到整个内层 4 上，而且在内鞋底 6 上形成防水层，从而使不防水的鞋变成防水鞋。

可用许多不同的技术使两组分聚氨酯体系流入并浸渍鞋类制品的各层。一种方法包括仅将粘性聚氨酯倒入鞋内，并使其旋转和定位，将引力作用于液态聚氨酯，使其流入所需的部位。通过选择两组分聚氨酯体系的流动性能，使其易于流入鞋类制品的内部，并渗透到所需的层中，可以简化这种技术。通过选择材料，使该液体对鞋帮内层和内鞋底界面处的鞋帮材料具有亲和性。低粘度的液体和高表面能的内层材料有利于自发润湿，使液体渗透到内层中去。从图 4 和 4a 中的实施例可知，聚氨酯液体可以透过内层 4，到达中间层 3 和外层 2 。

使聚氨酯浸渍鞋类制品各层的其它方法包括对该液体施加机械力，促使其渗透到各层中。为了实现这个目的可以在高得足以发生渗透的压力下将聚氨酯注入鞋内。

可用如图 5 所示的充气气囊对聚氨酯液体施加这种力。这种技术需要：先将该液体倒入鞋中，然后将气囊放入鞋内，结果当气囊充气时，产生空气压力，从而使如箭头所示的加大的压力迫使聚氨酯液体进入所需的部位。

另一种适于将该液体浸渍到鞋类制品连接区中的方法包括使用美国专利 5,320,807 中所述的离心装置。这种方法包括将装有液态聚氨酯体系的鞋类制品放入离心装置，然后开动该装置，这样于制品内部的向心力使鞋内的液体扩散开来，并浸渍鞋类制品的任何多孔或未密封区域。

促进聚氨酯液体渗透到鞋类制品各层中的其它技术包括例如使用机械压机促使聚氨酯液体注入孔隙或产生实际将聚氨酯液体吸入各层中的真空。

另外，也可对鞋类制品本身加以改进，使两组分聚氨酯体系能流入和渗透到预定的部位。一种技术是在内鞋底 6 内设置孔隙 55，提供如图 7 中俯视图和图 7a 中侧视图所示的能让聚氨酯液体通过的低阻力通道。聚氨酯液体通过这些孔隙达到已被褶在内鞋底下的鞋帮部位的内层。

鞋类制品的其它改进包括使用图 8 中横截面视图所示的复合内鞋底结构。在这种结构中使用两个内鞋底，在内鞋底间放置吸收性好的介质。这类鞋结构对主要与聚氨酯体系置于可见光下或透入不需要的部位有关的鞋类制品是优选的。在本实施方案中，两个内鞋底 80 和 82 是相互平行放置的，在它们之间有放置能阻止聚氨酯体系渗漏的吸收剂材料 84 的空间。吸收剂材料可以是被两组分聚氨酯体系自发润湿的任何材料。合适的吸收剂材料包括无纺和纺织材料(如棉、尼龙、聚酯及其共混物)、开孔泡沫体、软木材料和聚烯烃材料。或者可以使用孔隙或组

合使用空隙和吸收剂材料。如图 8 所示，在上层的内鞋底 80 上设置孔 86，通过该孔可加入液态两组分聚氨酯体系。

一旦将液体材料涂覆在上述任何实施方案中的内鞋底上并到达所需鞋帮部位，就可让该材料室温下固化成硬化状态。

虽然结合某些实施方案和详细描述对本发明进行了说明，但本技术领域中的熟练技术人员清楚，可以在不偏离本发明要点的条件下对这些细节进行改进和变化；且认为，这些改进和变化是在如下权利要求书的范围内。

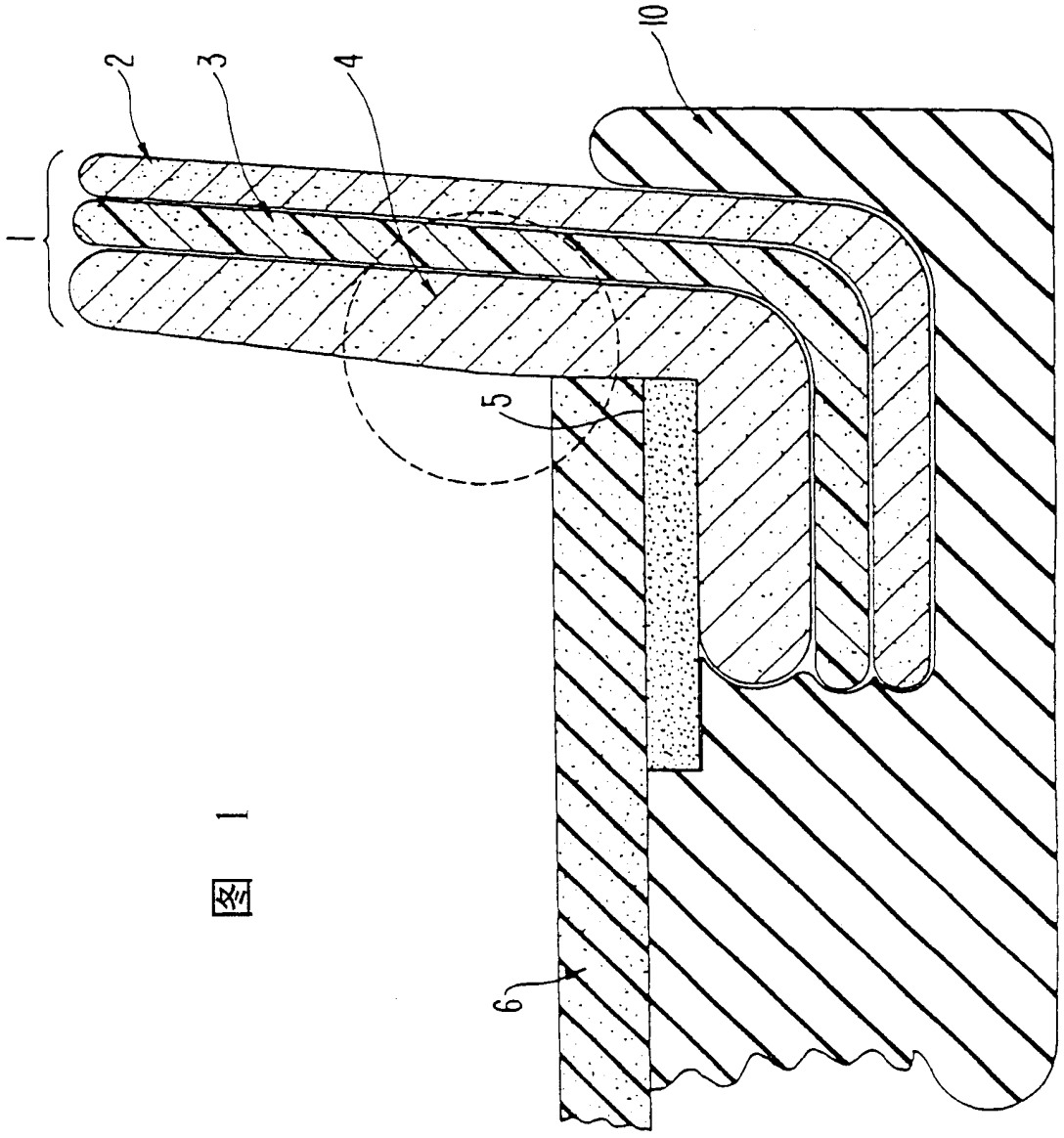


图 1

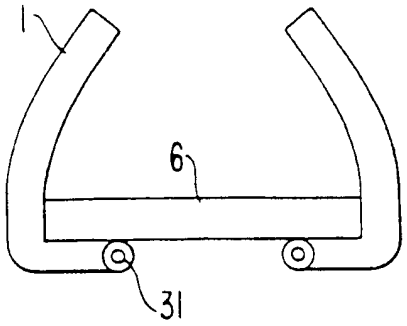


图 1a

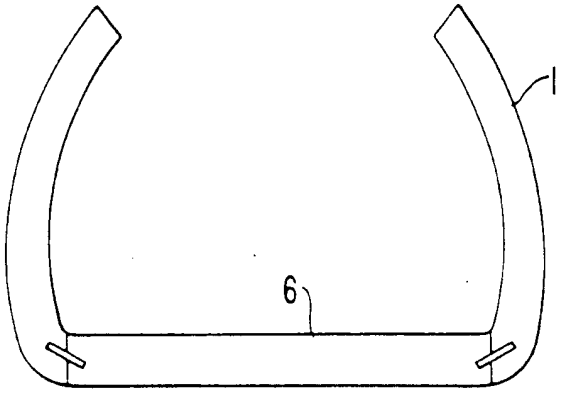


图 1b

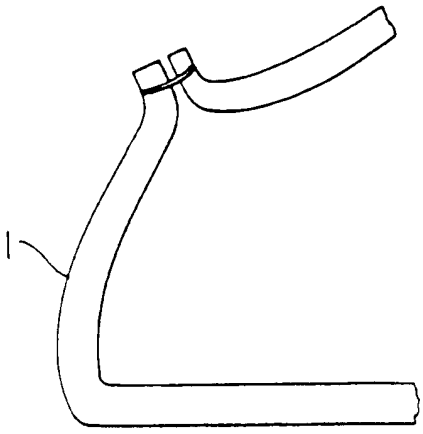


图 1c

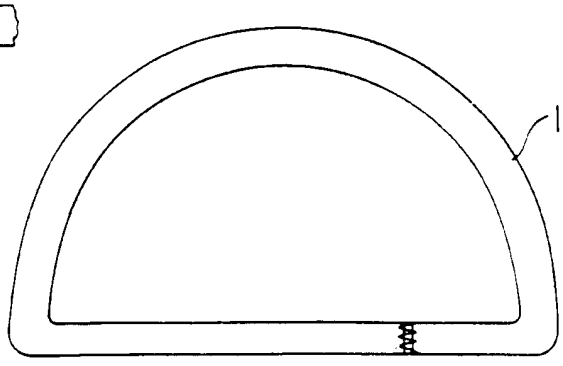


图 1d

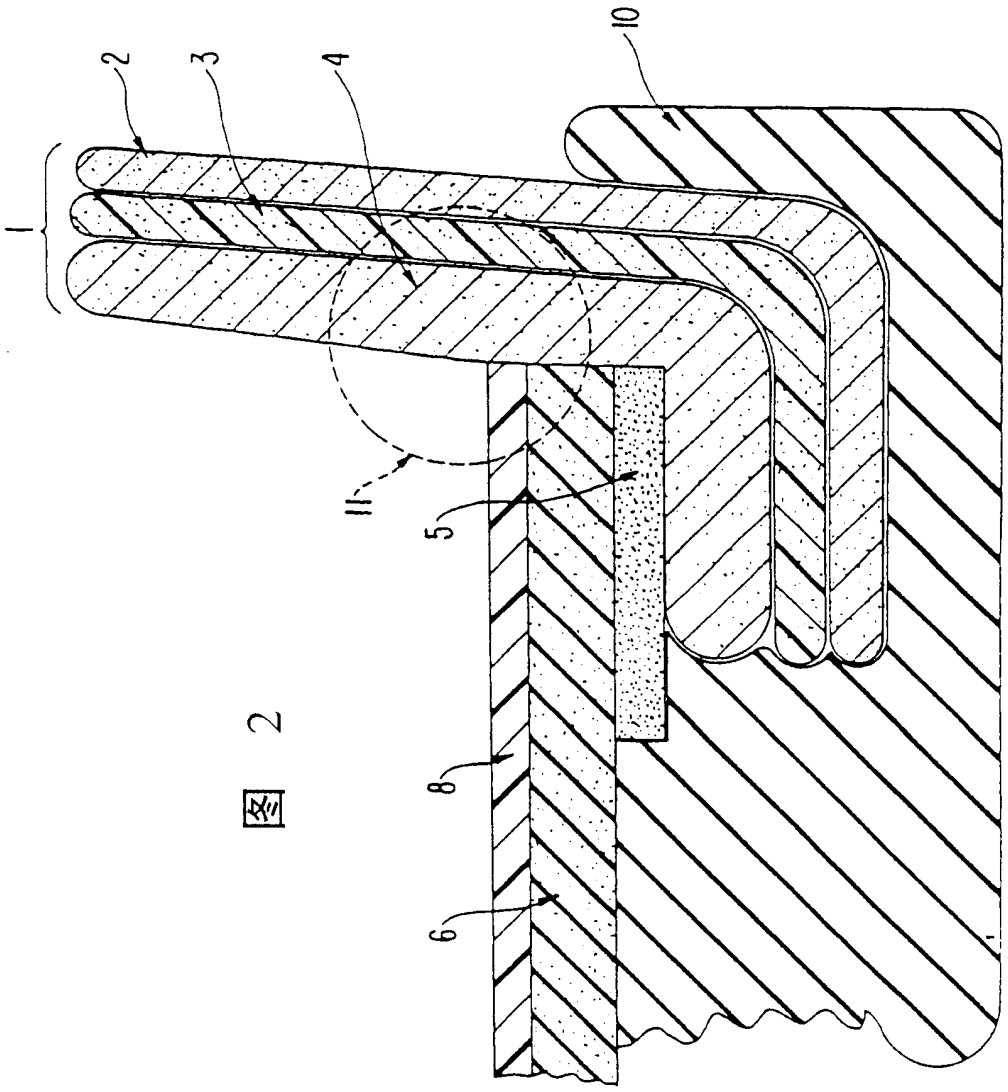


图 2

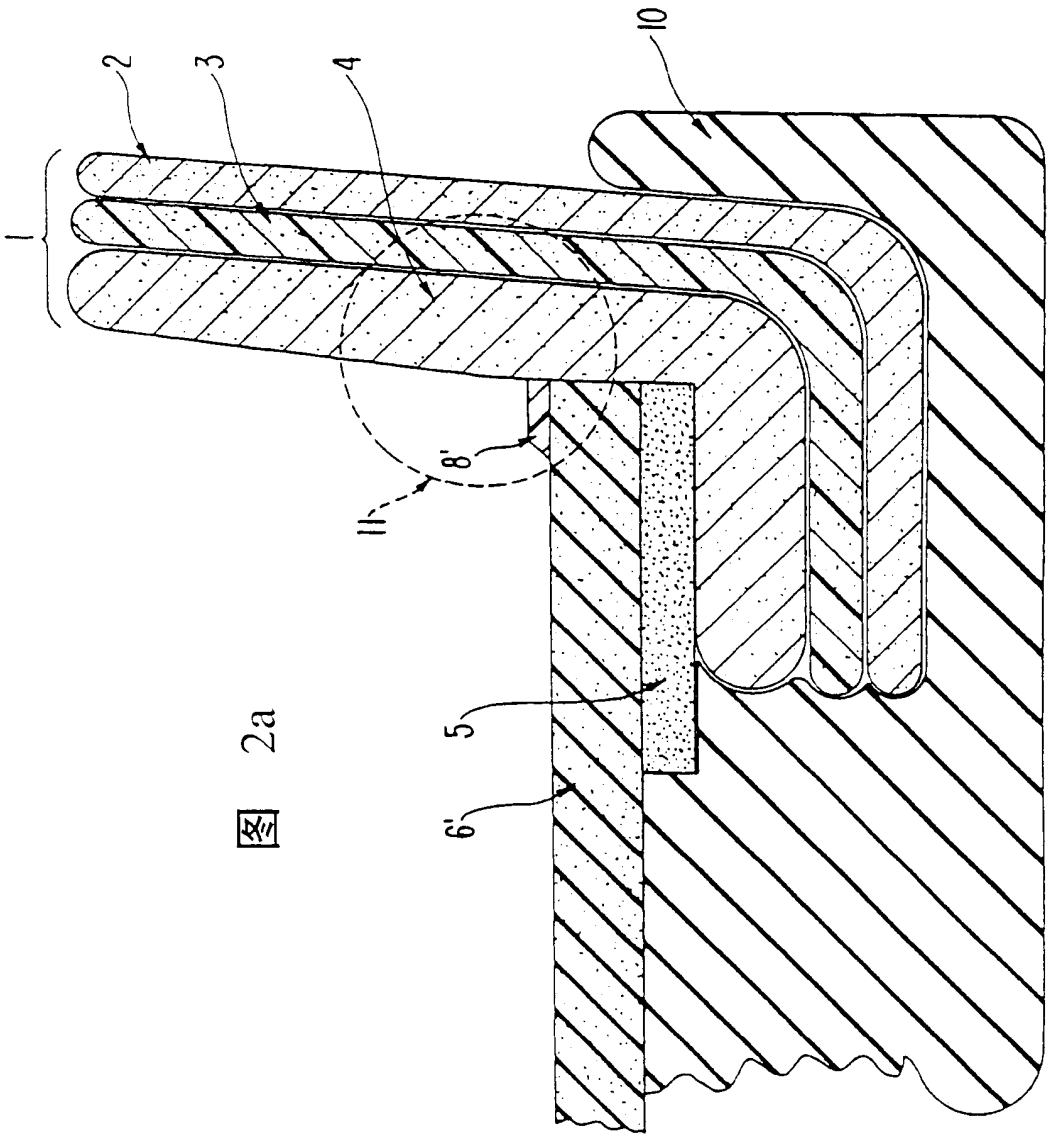


图 2a

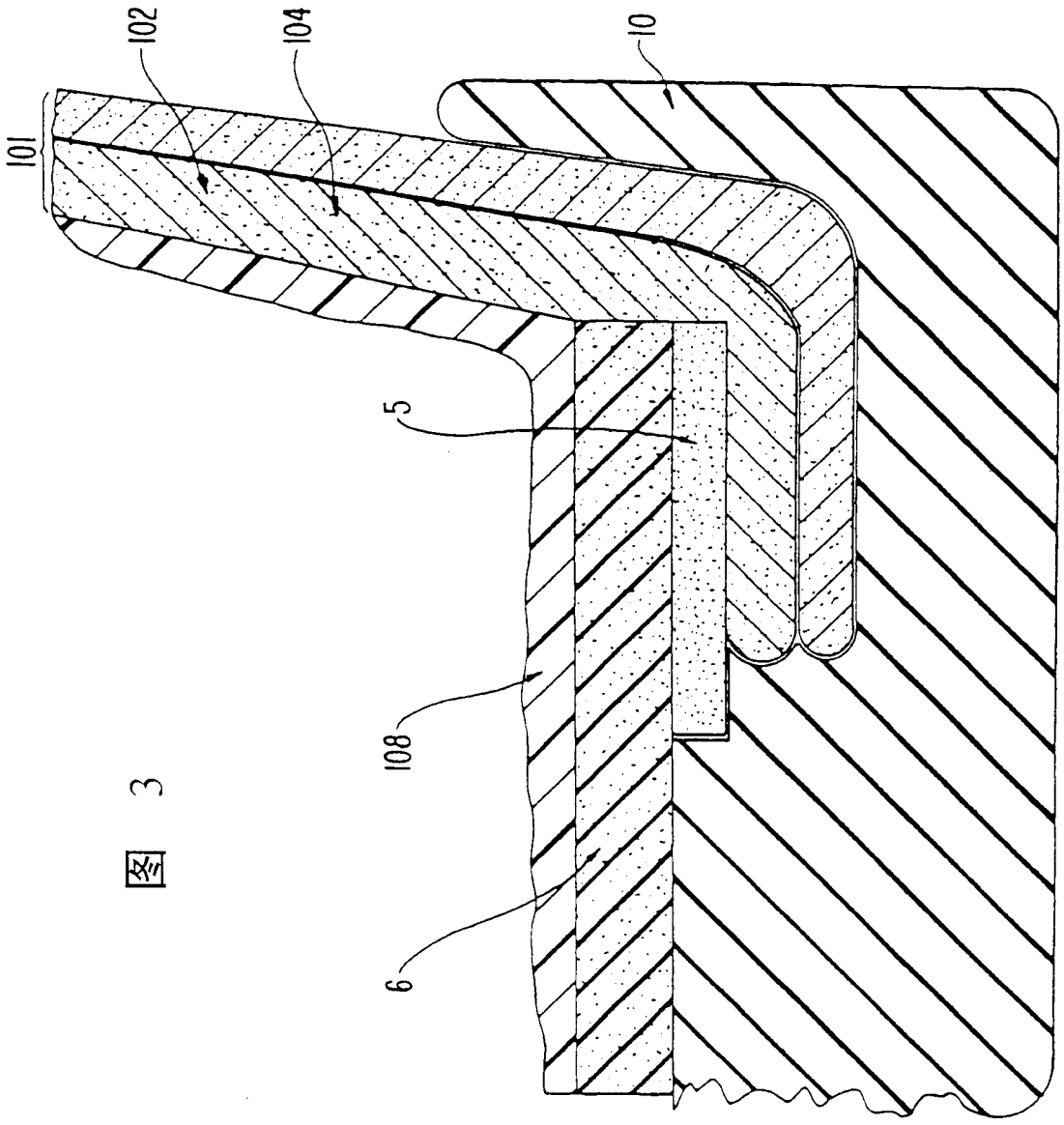


图 3

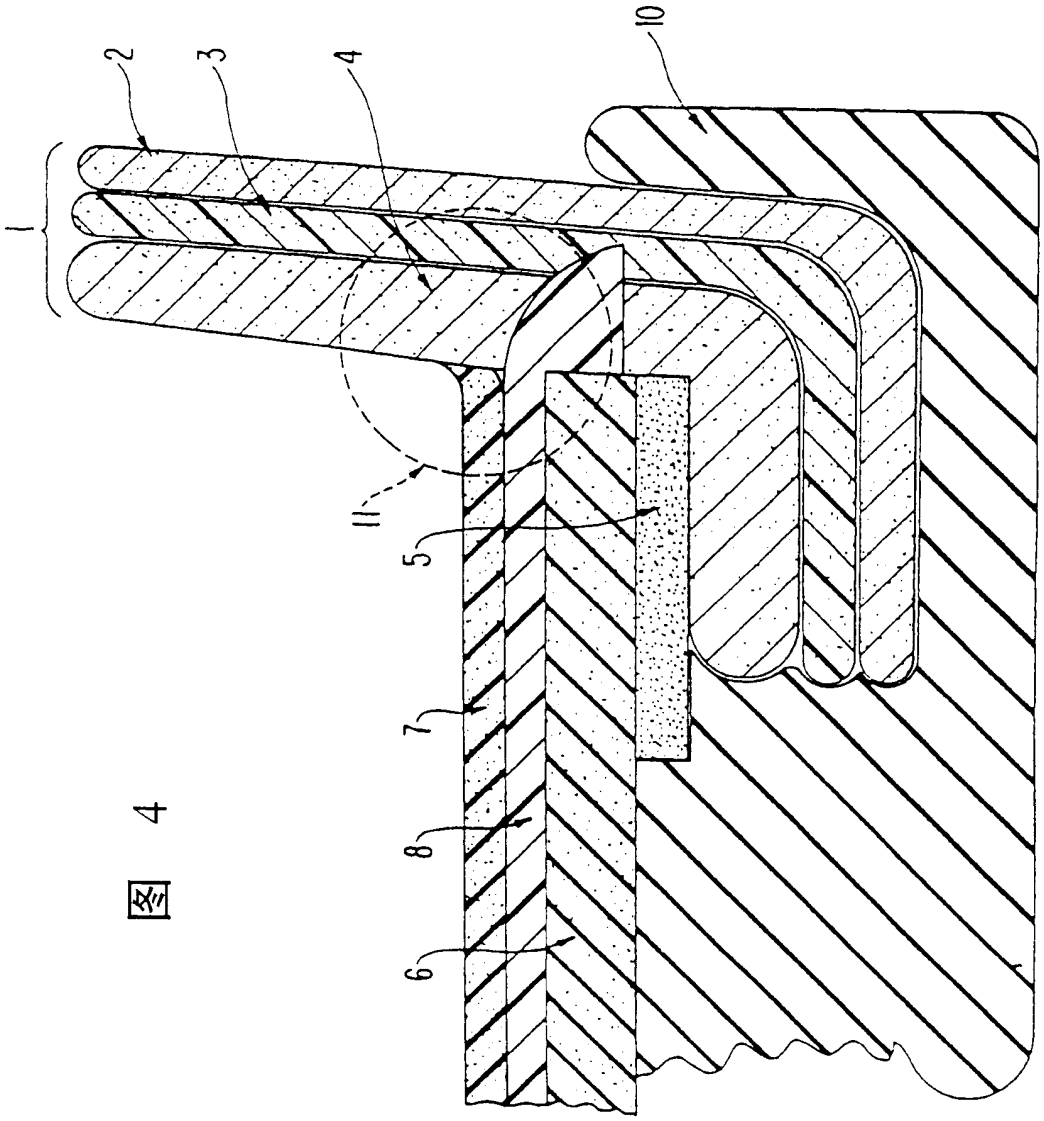


图 4

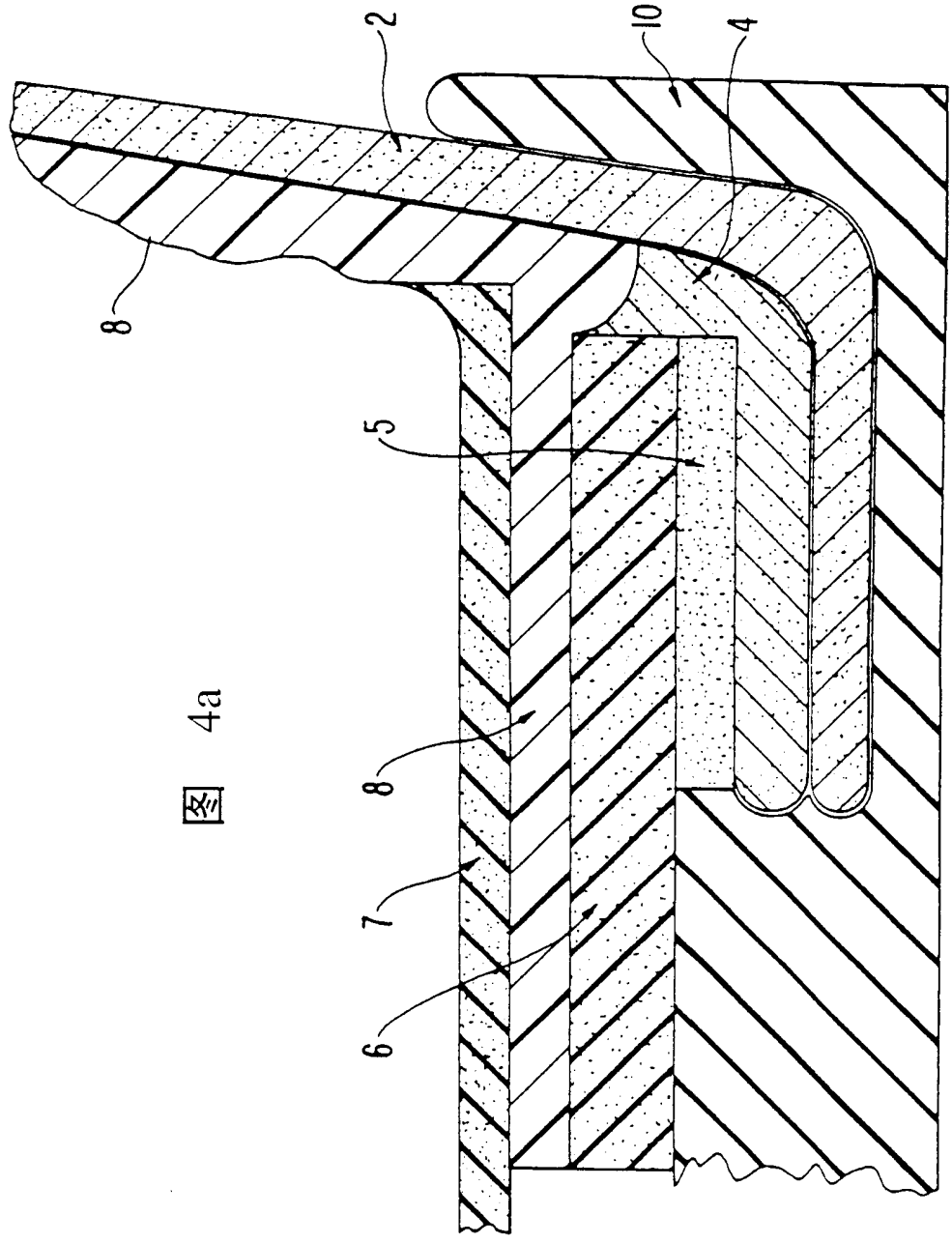


图 4a

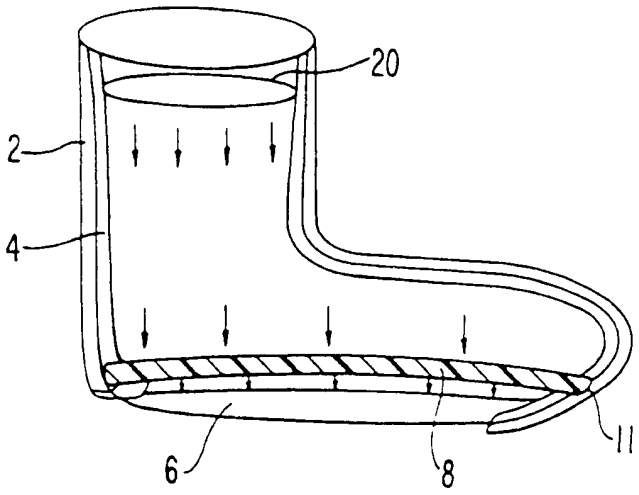


图 5

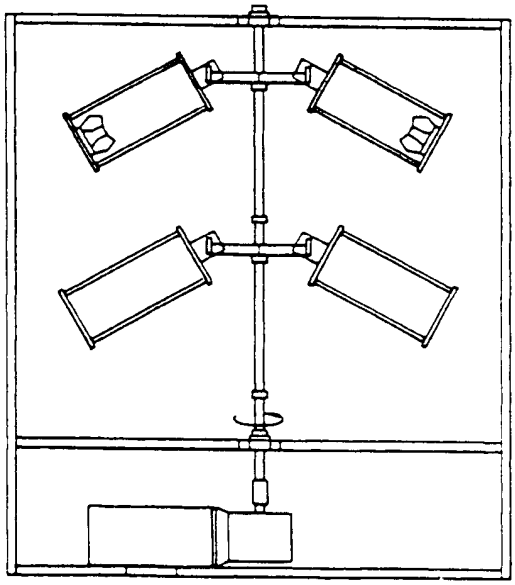


图 6

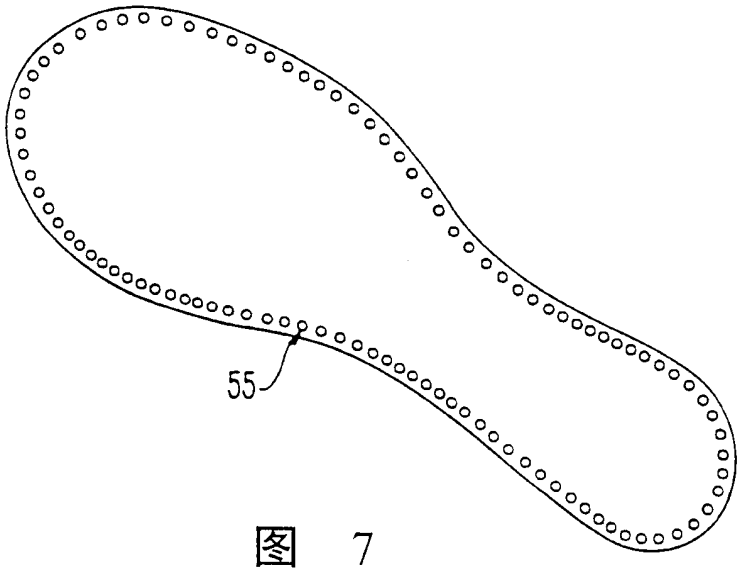


图 7

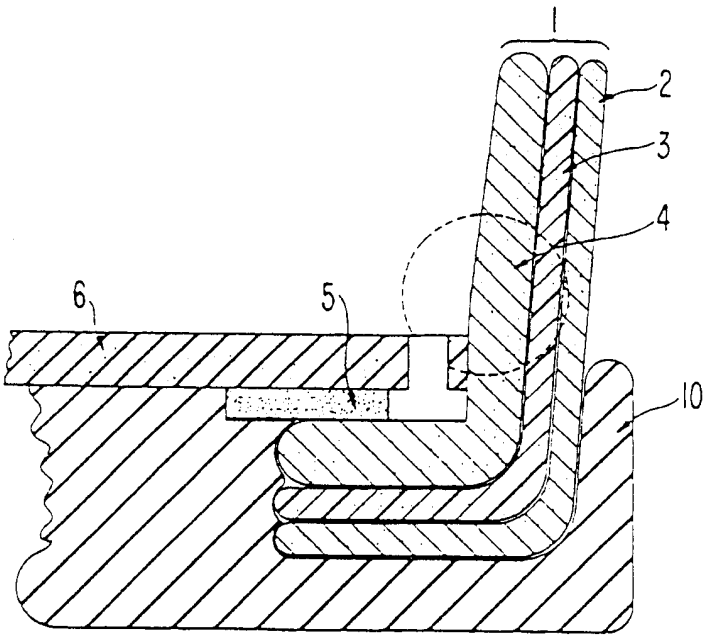


图 7a

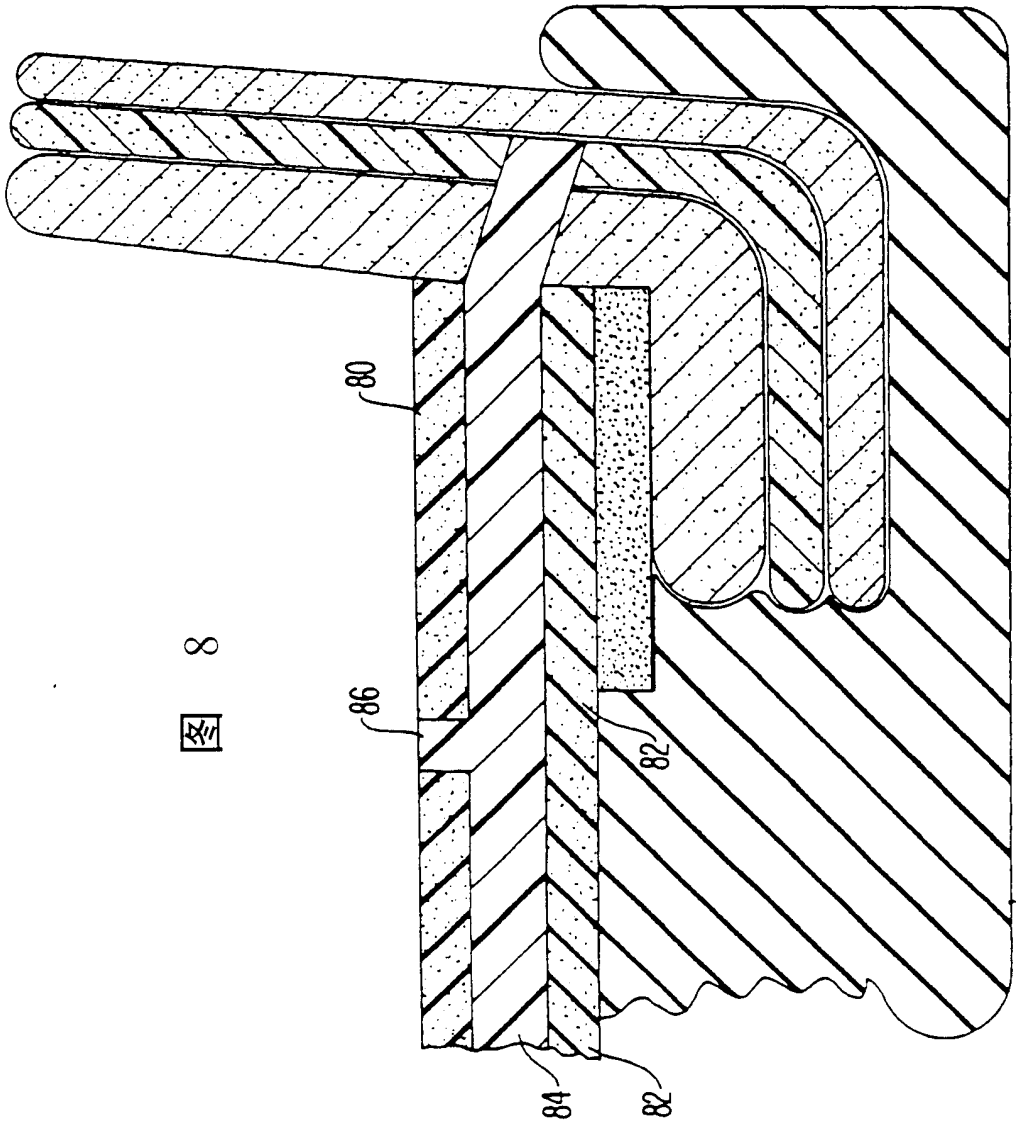


图 8