



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104004234 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201410226380. 0

A43B 13/04(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 05. 26

(56) 对比文件

(73) 专利权人 芜湖风雪橡胶有限公司

CN 101443401 A, 2009. 05. 27,

地址 241000 安徽省芜湖市高新技术产业开发区创业路 5 号

JP 特开 2006160932 A, 2006. 06. 22,

US 2002025395 A1, 2002. 02. 28,

(72) 发明人 苏福男 陆雪龙

审查员 尹巍巍

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 孙向民 董彬

(51) Int. Cl.

C08L 7/00(2006. 01)

C08K 13/02(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

C08K 3/36(2006. 01)

C08K 5/09(2006. 01)

C08K 3/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

用于鞋底的橡胶材料组合物和用于鞋底的橡胶材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于鞋底的橡胶材料组合物,其中,所述橡胶材料组合物包括天然橡胶、氢氧化钙、氧化铁、白炭黑、氧化锌、硬脂酸和硫磺;相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙为 20-40 重量份,所述氧化铁为 20-40 重量份,所述白炭黑为 10-20 重量份,所述氧化锌为 1-6 重量份,所述硬脂酸为 0.2-4 重量份,所述硫磺为 0.2-4 重量份。本发明通过在常规橡胶材料中加入氢氧化钙和氧化铁,使得制得的橡胶材料的硬度大大增加,同时配合白炭黑、氧化锌等材料,进一步增加了制得的橡胶材料的耐摩擦性能,且因氢氧化钙和氧化铁的价格便宜,大大提高了通过该方法制得的橡胶材料的性价比,进而实现了耐磨且性价比高的效果。

1. 一种用于鞋底的橡胶材料组合物,其特征在于,所述橡胶材料组合物包括天然橡胶、氢氧化钙、氧化铁、白炭黑、氧化锌、硬脂酸和硫磺;相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙为 20-40 重量份,所述氧化铁为 20-40 重量份,所述白炭黑为 10-20 重量份,所述氧化锌为 1-6 重量份,所述硬脂酸为 0.2-4 重量份,所述硫磺为 0.2-4 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙为 25-35 重量份,所述氧化铁为 25-35 重量份,所述白炭黑为 12-16 重量份,所述氧化锌为 3-5 重量份,所述硬脂酸为 1-3 重量份,所述硫磺为 1-3 重量份。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,所述材料还包括防老剂、抗氧剂、增塑剂和硫化促进剂;

相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述防老剂为 0.2-4 重量份,所述抗氧剂为 0.3-1.5 重量份,所述增塑剂为 0.5-5 重量份,所述硫化促进剂为 1.5-10 重量份。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,所述白炭黑为 CTAB 比表面积为 150-180m²/g 的白炭黑。

5. 根据权利要求 3 所述的组合物,其中,所述防老剂为 N-苯基-2-萘胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物、2-巯基苯并咪唑、N,N'-二(β-萘基)对苯二胺和 N,N'-二丁基二硫代氨基甲酸镍中的一种或多种;

所述抗氧剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、硫代二丙酸双十二醇酯、硫代二丙酸双月桂酯、硫代二丙酸双十八醇酯和 2,6-二叔丁基-4-甲酚中的一种或多种;

所述增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、癸二酸二辛酯和氯化石蜡中的一种或多种;

所述硫化促进剂为 2-硫醇基苯并噻唑、2,2'-二硫代二苯并噻唑、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、二硫化四甲基秋兰姆和二甲基二硫代氨基甲酸锌中的一种或多种。

6. 一种用于鞋底的橡胶材料的制备方法,其特征在于,该方法包括:

(1) 将白炭黑、氢氧化钙、氧化铁、氧化锌和硬脂酸加入天然橡胶中进行混炼,得到混合物 N1;

(2) 将硫磺加入混合物 N1 中进行混炼;

其中,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙的用量为 20-40 重量份,所述氧化铁的用量为 20-40 重量份,所述白炭黑的用量为 10-20 重量份,所述氧化锌的用量为 1-6 重量份,所述硬脂酸的用量为 0.2-4 重量份,所述硫磺的用量为 0.2-4 重量份。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其中,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙的用量为 25-35 重量份,所述氧化铁的用量为 25-35 重量份,所述白炭黑的用量为 12-16 重量份,所述氧化锌的用量为 3-5 重量份,所述硬脂酸的用量为 1-3 重量份,所述硫磺的用量为 1-3 重量份。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其中,所述制备方法还包括将防老剂、抗氧剂、增塑剂和硫化促进剂加入混合物 N1 中进行混炼。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其中,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述防老剂的用量为 0.2-4 重量份,所述抗氧剂的用量为 0.3-1.5 重量份,所述增塑剂的用量为 0.5-5 重量份,所述硫化促进剂的用量为 1.5-10 重量份。

10. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,所述白炭黑为CTAB比表面积为150-180m²/g 的白炭黑。

11. 根据权利要求8所述的制备方法,其中,所述防老剂为N-苯基-2-萘胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物、2-巯基苯并咪唑、N,N'-二(β-萘基)对苯二胺和N,N-二丁基二硫代氨基甲酸镍中的一种或多种;

所述抗氧剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、硫代二丙酸双十二醇酯、硫代二丙酸双月桂酯、硫代二丙酸双十八醇酯和2,6-二叔丁基-4-甲酚中的一种或多种;

所述增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、癸二酸二辛酯和氯化石蜡中的一种或多种;

所述硫化促进剂为2-硫醇基苯并噻唑、2,2'-二硫代二苯并噻唑、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、二硫化四甲基秋兰姆和二甲基二硫代氨基甲酸锌中的一种或多种。

用于鞋底的橡胶材料组合物和用于鞋底的橡胶材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及鞋底制造领域,具体地,涉及一种用于鞋底的橡胶材料组合物和用于鞋底的橡胶材料的制备方法。

背景技术

[0002] 橡胶作为鞋底常用的材料,在鞋底制作中的应用及其广泛,在鞋的使用过程中,鞋底的耐磨性能直接决定鞋的使用寿命,因而一个好的耐磨鞋底可以大大增加鞋的使用寿命,因而在对鞋的选择过程中,经常会将鞋底的耐磨性能作为重要的选择依据。

[0003] 在现有技术中,因橡胶材料柔软舒适的特性,使得其作为鞋底受到很大的欢迎,但是也造成了其不耐磨的特性。

[0004] 因此,提供一种耐磨且具有高性价比的用于鞋底的橡胶材料及其制备方法是本发明亟需解决的问题。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术,本发明的目的是为了克服现有技术中橡胶鞋底不耐磨,在使用过程中,尤其是长期在恶劣的环境中使用会大大降低鞋的整体使用寿命的问题,提供一种用于鞋底的橡胶材料组合物和用于鞋底的橡胶材料的制备方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供一种用于鞋底的橡胶材料组合物,其中,所述橡胶材料组合物包括天然橡胶、氢氧化钙、氧化铁、白炭黑、氧化锌、硬脂酸和硫磺;相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙为 20-40 重量份,所述氧化铁为 20-40 重量份,所述白炭黑为 10-20 重量份,所述氧化锌为 1-6 重量份,所述硬脂酸为 0.2-4 重量份,所述硫磺为 0.2-4 重量份。

[0007] 本发明还提供了一种用于鞋底的橡胶材料的制备方法,其中,该方法包括:

[0008] (1) 将白炭黑、氢氧化钙、氧化铁、氧化锌和硬脂酸加入天然橡胶中进行混炼,得到混合物 N1;

[0009] (2) 将硫磺加入混合物 N1 中进行混炼;

[0010] 其中,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙的用量为 20-40 重量份,所述氧化铁的用量为 20-40 重量份,所述白炭黑的用量为 10-20 重量份,所述氧化锌的用量为 1-6 重量份,所述硬脂酸的用量为 0.2-4 重量份,所述硫磺的用量为 0.2-4 重量份。

[0011] 本发明通过在常规橡胶材料中加入氢氧化钙和氧化铁,通过二者良好的耐磨性能,使得制得的橡胶材料的硬度大大增加,同时配合使用白炭黑、氧化锌等材料,进一步增加了制得的橡胶材料的耐摩擦性能,且因氢氧化钙和氧化铁的价格较便宜,从而大大提高了通过该方法制得的橡胶材料的性价比,进而实现了耐磨且性价比高的效果。

[0012] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0013] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0014] 本发明提供了一种用于鞋底的橡胶材料组合物,其特征在于,所述橡胶材料组合物包括天然橡胶、氢氧化钙、氧化铁、白炭黑、氧化锌、硬脂酸和硫磺;相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙为 20-40 重量份,所述氧化铁为 20-40 重量份,所述白炭黑为 10-20 重量份,所述氧化锌为 1-6 重量份,所述硬脂酸为 0.2-4 重量份,所述硫磺为 0.2-4 重量份。

[0015] 通过在常规橡胶材料中加入氢氧化钙和氧化铁,通过二者良好的耐磨性能,使得制得的橡胶材料的硬度大大增加,同时配合使用白炭黑、氧化锌等材料,进一步增加了制得的橡胶材料的耐摩擦性能,且因氢氧化钙和氧化铁的价格较便宜,从而大大提高了通过该方法制得的橡胶材料的性价比,进而实现了耐磨且性价比高的效果。

[0016] 为了达到更好的耐磨效果且不破坏橡胶的理化性能,在本发明的一种优选的实施方式中,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙为 25-35 重量份,所述氧化铁为 25-35 重量份,所述白炭黑为 12-16 重量份,所述氧化锌为 3-5 重量份,所述硬脂酸为 1-3 重量份,所述硫磺为 1-3 重量份。

[0017] 为了使制得的橡胶材料的性能更为优化,更可以达到耐磨的效果,在本发明的另一优选的实施方式中,所述材料还包括防老剂、抗氧剂、增塑剂和硫化促进剂;相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述防老剂为 0.2-4 重量份,所述抗氧剂为 0.3-1.5 重量份,所述增塑剂为 0.5-5 重量份,所述硫化促进剂为 1.5-10 重量份。

[0018] 在本发明中,应当理解的是,所述天然橡胶为本领域技术人员所常规使用的各种天然橡胶,在本发明中,对于天然橡胶的种类可以不做特殊要求,只要是本领域常规使用的天然橡胶均可使用,例如烟片胶、颗粒胶、乳胶等。

[0019] 在本发明中,所述白炭黑为本领域所常规使用的白炭黑,例如气相法白炭黑、沉淀法白炭黑等。为了使制得的橡胶材料具有更优的耐磨性能,在本发明的一种优选的实施方式中,所述白炭黑为 CTAB 比表面积为 150-180m²/g 的白炭黑。

[0020] 在本发明中,所述防老剂为本领域技术人员所常规使用的防老剂,例如,在本发明中,所述防老剂可以为 N-苯基-2-萘胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物、2-巯基苯并咪唑、N,N'-二(β-萘基)对苯二胺和 N,N'-二丁基二硫代氨基甲酸镍中的一种或多种,优选地,所述防老剂可以选用 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物;

[0021] 在本发明中,所述抗氧剂为本领域所常规使用的抗氧剂,例如,所述抗氧剂可以为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、硫代二丙酸双十二醇酯、硫代二丙酸双月桂酯、硫代二丙酸双十八醇酯和 2,6-二叔丁基-4-甲酚中的一种或多种,优选地,所述抗氧剂可以为硫代二丙酸双十二醇酯;

[0022] 在本发明中,所述增塑剂为本领域技术人员所常使用的增塑剂,例如,所述增塑剂可以为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、癸二酸二辛酯和氯化石蜡中的一种或多种,优选地,所述增塑剂可以邻苯二甲酸二丁酯。

[0023] 在本发明中,所述硫化促进剂为本领域所公知的硫化促进剂的类型,例如,所述硫化促进剂可以为 2-巯醇基苯并噻唑、2,2'-二硫代二苯并噻唑、N-环己基-2-苯并噻

唑次磺酰胺、二硫化四甲基秋兰姆和二甲基二硫代氨基甲酸锌中的一种或多种,优选为 2, 2' - 二硫代二苯并噻唑。

[0024] 本发明还提供了一种用于鞋底的橡胶材料的制备方法,其中,该方法包括:

[0025] (1) 将白炭黑、氢氧化钙、氧化铁、氧化锌和硬脂酸加入天然橡胶中进行混炼,得到混合物 N1;

[0026] (2) 将硫磺加入混合物 N1 中进行混炼;

[0027] 其中,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙的用量为 20-40 重量份,所述氧化铁的用量为 20-40 重量份,所述白炭黑的用量为 10-20 重量份,所述氧化锌的用量为 1-6 重量份,所述硬脂酸的用量为 0.2-4 重量份,所述硫磺的用量为 0.2-4 重量份。

[0028] 为了达到更好的防滑效果且不破坏橡胶的理化性能,在本发明的一种优选的实施方式中,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述氢氧化钙的用量为 25-35 重量份,所述氧化铁的用量为 25-35 重量份,所述白炭黑的用量为 12-16 重量份,所述氧化锌的用量为 3-5 重量份,所述硬脂酸的用量为 1-3 重量份,所述硫磺的用量为 1-3 重量份。

[0029] 为了使制得的橡胶材料的性能更为优化,更可以达到耐磨且耐用的效果,在本发明的一种优选的实施方式中,所述制备方法还包括将防老剂、抗氧剂、增塑剂和硫化促进剂加入混合物 N1 中进行混炼;优选地,相对于 100 重量份的所述天然橡胶,所述防老剂的用量为 0.2-4 重量份,所述抗氧剂的用量为 0.3-1.5 重量份,所述增塑剂的用量为 0.5-5 重量份,所述硫化促进剂的用量为 1.5-10 重量份。

[0030] 在所述制备方法中,所述白炭黑、所述白炭黑、所述防老剂、所述抗氧剂、所述增塑剂和所述硫化促进剂均与前文描述的相同。

[0031] 根据本发明的一种优选的制备方法包括:

[0032] (1) 将氢氧化钙、氧化铁、白炭黑、氧化锌和硬脂酸加入天然橡胶中进行混炼,得到混合物 N1;

[0033] (2) 将防老剂、抗氧剂、增塑剂和硫化促进剂加入 N1 中进行混炼,得到混合物 N2

[0034] (3) 将硫磺加入混合物 N2 中进行混炼。

[0035] 需要阐述的是,在本发明中,所述天然橡胶为泰国 3# 烟片胶,所述沉淀法白炭黑为无锡确成硅化学有限公司的传统型二氧化硅 (CTAB 比表面积为 $170\text{m}^2/\text{g}$),所述 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉聚合物和 2, 2' - 二硫代二苯并噻唑为青岛鲁化化工有限公司的市售品,所述硫代二丙酸双十二醇酯为山东省临沂市三丰化工有限公司的牌号为 SONOX DLTDP 的市售品,所述氧化锌、硬脂酸、所述邻苯二甲酸二丁酯和所述硫磺为常规市售品,所述氢氧化钙和所述氧化铁为常规市售的氢氧化钙和氧化铁粉末。

[0036] 实施例 1

[0037] 将 25g 氢氧化钙、25g 氧化铁、12g 白炭黑、3g 氧化锌和 1g 硬脂酸加入 100gNR(天然橡胶)中进行混炼,得到混合物 N1;将 1g 硫磺加入混合物 N1 中进行混炼,得到橡胶材料 A1。

[0038] 实施例 2

[0039] 将 30g 氢氧化钙、30g 氧化铁、14g 白炭黑、4g 氧化锌和 2g 硬脂酸加入 100gNR(天然橡胶)中进行混炼,得到混合物 N1;将 2g 硫磺加入混合物 N1 中进行混炼,得到橡胶材料 A2。

[0040] 实施例 3

[0041] 将 35g 氢氧化钙、35g 氧化铁、16g 白炭黑、5g 氧化锌和 3g 硬脂酸加入 100gNR(天然橡胶)中进行混炼,得到混合物 N1;将 3g 硫磺加入混合物 N1 中进行混炼,得到橡胶材料 A3。

[0042] 实施例 4

[0043] 将 25g 氢氧化钙、25g 氧化铁、12g 白炭黑、3g 氧化锌和 1g 硬脂酸加入 100gNR(天然橡胶)中进行混炼,得到混合物 N1;将 0.2g2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉聚合物、0.3g 硫代二丙酸双十二醇酯、0.5g 邻苯二甲酸二丁酯和 1.5g2, 2'-二硫代二苯并噻唑加入 N1 中进行混炼,得到混合物 N2;将 1g 硫磺加入混合物 N2 中进行混炼,得到橡胶材料 A4。

[0044] 实施例 5

[0045] 将 30g 氢氧化钙、30g 氧化铁、14g 白炭黑、4g 氧化锌和 2g 硬脂酸加入 100gNR(天然橡胶)中进行混炼,得到混合物 N1;将 0.2g2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉聚合物、0.3g 硫代二丙酸双十二醇酯、0.5g 邻苯二甲酸二丁酯和 1.5g2, 2'-二硫代二苯并噻唑加入 N1 中进行混炼,得到混合物 N2;将 2g 硫磺加入混合物 N2 中进行混炼,得到橡胶材料 A5。

[0046] 实施例 6

[0047] 将 35g 氢氧化钙、35g 氧化铁、16g 白炭黑、5g 氧化锌和 3g 硬脂酸加入 100gNR(天然橡胶)中进行混炼,得到混合物 N1;将 0.2g2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉聚合物、0.3g 硫代二丙酸双十二醇酯、0.5g 邻苯二甲酸二丁酯和 1.5g2, 2'-二硫代二苯并噻唑加入 N1 中进行混炼,得到混合物 N2;将 3g 硫磺加入混合物 N2 中进行混炼,得到橡胶材料 A6。

[0048] 实施例 7

[0049] 按照实施例 4 中的实施方式进行制备,不同的是,本实施例中氢氧化钙的用量为 20g,氧化铁的用量为 20g,得到橡胶材料 A7。

[0050] 实施例 8

[0051] 按照实施例 6 中的实施方式进行制备,不同的是,本实施例中氢氧化钙的用量为 40g,氧化铁的用量为 40g,得到橡胶材料 A8。

[0052] 对比例 1

[0053] 按照实施例 4 中的实施方式进行制备,不同的是,本实施例中氢氧化钙的用量为 10g,氧化铁的用量为 10g,得到橡胶材料 D1。

[0054] 对比例 2

[0055] 按照实施例 6 中的实施方式进行制备,不同的是,本实施例中氢氧化钙的用量为 60g,氧化铁的用量为 60g,得到橡胶材料 D2。

[0056] 测试例

[0057] 将实施例 1-8 和对比例 1、2 中得到的橡胶材料根据 HG/T3836 检测标准,对橡胶材料摩擦系数进行检测,得到的结果如表 1 所示:

[0058] 表 1

[0059]

	摩擦系数
A1	2.8

A2	3.1
A3	2.7
A4	2.9
A5	3.2
A6	3.0
A7	1.2
A8	1.1
D1	0.5
D2	0.6

[0060] 通过表 1 可以看出,通过在常规橡胶材料中加入氢氧化钙和氧化铁,通过氢氧化钙和氧化铁良好的耐磨性能,使得制得的橡胶材料的硬度大大增加,同时配合使用白炭黑、氧化锌等材料,大大提高了制得的橡胶材料的摩擦系数,进一步增加了制得的橡胶材料的耐摩擦性能,同时也可通过对比例看出,在本发明规定的范围外的氢氧化钙和氧化铁的含量并不能达到耐磨的效果,且因氢氧化钙和氧化铁的价格较便宜,从而大大提高了通过该方法制得的橡胶材料的性价比,进而实现了耐磨且性价比高的效果。

[0061] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0062] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0063] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。