



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101356312 B

(45) 授权公告日 2015.05.27

(21) 申请号 200680050925.0

(22) 申请日 2006.12.04

(30) 优先权数据

11/300,993 2005.12.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008.07.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2006/046494 2006.12.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/078536 EN 2007.07.12

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 R·韦弗斯 J·G·肯尼迪

A·M·布罗斯基 B·M·蒙卡拉

M·A·普瑞托-古伯特 梁文斌

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟 朱慧宁

(51) Int. Cl.

D06M 15/21(2006.01)

D06M 15/227(2006.01)

D06M 15/263(2006.01)

D06M 23/04(2006.01)

D06N 3/04(2006.01)

A43B 23/08(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

(56) 对比文件

W0 2005/021638 A2, 2005.03.10, 说明书第 [0006], [0008], [0013]-[0014], [0018]-[0020], [0085], [0090], [0101]-[0103] 段.

CN 1268518 A, 2000.10.04, 说明书第 1 页第 25 行至第 5 页第 25 行.

审查员 蔡蕾

权利要求书1页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

用于织物浸渍的聚烯烃水分散体

(57) 摘要

本发明提供了一种通过利用混合物浸渍纤维状结构而形成的制品,所述混合物包括水分散体,该水分散体具有 (a) 至少一种选自基于乙烯的热塑性聚合物、基于丙烯的热塑性聚合物、或其混合物的聚合物;和 (b) 至少一种聚合物稳定剂;(c) 水;并从浸渍的纤维状结构中移除至少部分水。本发明还涉及一种形成硬化织物的方法。该方法可以包括以下步骤:形成混合物,该混合物包括:水分散体,该水分散体具有:(a) 至少一种选自基于乙烯的热塑性聚合物、基于丙烯的热塑性聚合物、或其混合物的聚合物;(b) 至少一种聚合物稳定剂;(c) 水;用混合物浸渍织物;和从浸渍的织物中移除至少部分水。

1. 一种鞋硬衬,其包括:
纤维状结构;和
膜,其中该膜具有:
连续原料聚合物相,其中该原料聚合物选自基于乙烯的热塑性
聚合物、基于丙烯的热塑性聚合物、或其组合;以及
分散在该连续原料聚合物相中的不连续稳定剂相,该稳定剂相包括含有至少一种极性
聚合物的至少一种聚合物稳定剂,
其中通过将浸渍在纤维状结构上的水分散体干燥形成膜且其中在等于或大于原料聚
合物的熔点温度的温度范围内干燥在纤维状结构上的分散体。
2. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中该混合物进一步包括至少一种填料,其中每100
份原料聚合物和聚合物稳定剂的总量,填料为大于0至200份。
3. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中该原料聚合物占水分散体的35体积%至55体
积%。
4. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中该极性聚合物包括含有部分或全部中和的乙
烯-酸共聚物的极性聚烯烃。
5. 根据权利要求4所述的鞋硬衬,其中该极性聚烯烃包括选自乙烯-丙烯酸聚合物、乙
烯-甲基丙烯酸聚合物、或其组合的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中该原料聚合物和至少一种聚合物稳定剂的总量
占水分散体的5体积%至70体积%。
7. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中水分散体具有9至12的pH或0.3至3.0微米
的平均粒度。
8. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中水分散体具有0.5至2.7微米的平均粒度。
9. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中纤维状结构包括选自机织织物、针织物、非织造
织物、或土工布的至少一种。
10. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中纤维状结构包括纤维素的天然纤维。
11. 根据权利要求10所述的鞋硬衬,其中纤维素选自亚麻、大麻、纸浆、或木材。
12. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其中纤维状结构包括羊毛,纤维素制品,聚酰胺、聚
丙烯腈、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚丙烯、聚酯的合成纤维,及其组合中的至少一种。
13. 根据权利要求12所述的鞋硬衬,其中纤维素制品为棉布。
14. 根据权利要求12所述的鞋硬衬,其中聚丙烯腈是合成羊毛。
15. 根据权利要求1所述的鞋硬衬,其进一步包括选自润湿剂、表面活性剂、抗静电剂、
颜料、中和剂、增稠剂、流变改性剂、杀虫剂、杀菌剂,或其组合的至少一种。

用于织物浸渍的聚烯烃水分散体

技术领域

[0001] 本发明一般涉及水分散体和任选包括填料的分散体混合物。更特别地,本发明涉及用于制鞋工业的分散体。

交叉引用声明

[0002] 本申请为非临时申请,要求 2005 年 12 月 15 日提交的美国专利申请系列 No. 11/300,993 的优先权,其题目为“AQUEOUS POLYOLEFIN DISPERSIONS FOR TEXTILE IMPREGNATION”,该专利申请全文并入本文作为参考。

背景技术

[0003] 许多鞋合并硬衬 (shoes incorporate stiffener), 例如内包头 (toe box) (a. k. a. 外包头, 内包头 (toe puff)) 和鞋后帮 (counter) 用于在其整个使用寿命中保持鞋的形状。鞋后帮是插在鞋后部的上方衬里与外面之间的一块重的皮革制品或其他的加硬材料。鞋后帮的作用是加强鞋的后部, 以防止其下垂和变形。内包头是用来保持鞋头 (shoetoe) 形状和保证鞋内脚趾空间的一种加强件, 并对穿鞋者的脚给予合理的保护。

[0004] 用于制造加强件产品用的基础板材的方法包括膜方法、浸渍方法、和烧结方法。使用的优选方法经常取决于最终产品的所需硬度。例如, 存在三种类型的内包头: 硬内包头、柔韧的内包头、和软内包头。硬鞋 (rigid toes) 包括安全鞋。柔韧的鞋可通过指压使之挠曲, 但是仍具有半硬的壁 (wall)。软鞋包括那些仅用于保证鞋的形状 (toeform) 和给予穿鞋者最大舒适度的鞋。对于硬的安全鞋, 可以优选使用膜方法, 因为膜方法制备的材料经常比浸渍材料具有更大的回弹性。

[0005] 在膜方法中, 可以将热塑性板材挤出和层压成重量轻的织物 (textile) (通常为 $20\text{g}/\text{m}^2$), 然后用聚氨酯或聚酰胺粘合剂热熔涂覆 (hot melt coating)。织物 (fabric) 的作用是在挤出板材和粘合剂层之间提供一种相容的层。例如, 在美国专利 No. 4, 814, 037 中, 由多层共挤出塑料形成鞋硬衬。

[0006] 在烧结方法中, 将热塑性粉末, 如聚己内酯或 PVC- 聚己内酯 (例如, TONE™, 一种线型聚己内酯聚酯, 购自陶氏化学公司 (TheDow Chemical Company)) 应用至织物上, 并在烘箱中烧结。例如, 德国专利 No. 2, 621, 195 公开了通过将塑料和填料的粉末混合物熔化至织物上而生产的硬材料。然后使用粘合剂将加强件粘结在鞋的其它部分上。在美国专利 No. 4, 717, 496 中, 在硬化组合中使用的聚酯具有粘结和粘合性质。

[0007] 在浸渍方法中, 用乳液或聚合物溶液浸渍织物。浸渍体系可以是基于水的或基于溶剂的, 并且包括 SBR、天然的及聚氯丁二烯胶乳, 和苯乙烯类聚合物。加强件、织物和在制鞋过程中使用的任何粘合剂的相容性可影响加强件和鞋的回弹性 (永久 (lasting))、硬度、和形状保持。例如, 在 GB 935, 001 中, 形成作为织物基础的热可活化鞋硬衬的空白样用 PS、PVC、PVA 或 SB 共聚物树脂 (其在暴露在溶剂中或 100°C 的温度下时硬化) 负载或浸渍, 但是仍保持可柔软化, 以致在需要时可重新改变材料的形状。美国专利 No. 4, 507, 357 中进

一步在硬化组合中添加增塑剂和氨基塑料。在上述两个专利中,需要低温加工性以保护鞋的其它部分在制作过程中不受损坏。美国专利 No. 6, 391, 380 公开了一种加强件组合,其包括形成胶乳的树脂和粉末状粘合剂聚酯树脂。为了避免在贮存或暴露在中等温度下时软化,美国专利 No. 3, 961, 124 使用了一种具有可交联树脂和过氧化物引发剂的硬化组合,在制鞋过程中热固化该硬化剂。

[0008] 也组合使用上述方法。例如,在美国专利 No. 3, 708, 332 中,使用包含聚苯乙烯和苯乙烯-丁二烯共聚物的混合物来浸渍织物,并使用聚己内酯涂覆以形成鞋硬衬板材。

[0009] 涉及硬化组合和鞋硬衬的其它专利包括美国专利 Nos. 3, 284, 872、3, 778, 251、和 3, 961, 124 ;英国专利 GB 2, 102, 851、2, 091, 768、2, 024, 279、1, 065, 418、1, 062, 498、和 1, 036, 790, 和 WO 2003/000810, 以及其它的专利。

[0010] 如上所述,包括 SBR、SB、聚氯丁二烯,或聚氯丁二烯和天然胶乳的掺合物的浸渍体系是公知的。这些体系中的每一种都有缺点,例如差的回弹性、弹性、成本、固化要求、和过敏性,以及与鞋的结构中其它组分存在的潜在的差相容性。鉴于这些缺点,需要替换常规胶乳硬化组合物的合适替代品或可选择的产品。

发明内容

[0011] 一方面,本发明涉及包括热塑性聚烯烃的硬化组合,其形成为适用于浸渍纤维状结构的水分散体。另一方面,用所述硬化组合浸渍的纤维状结构可以提供足够在鞋硬衬(例如内包头、鞋后帮等等)中使用的硬度、弹性、回弹、粘合、和形状保持。热塑性聚烯烃硬化组合物的使用是有利的,因为其可以进一步提供与鞋结构中其它组分的改善的相容性。

[0012] 本发明提供了一种通过利用混合物浸渍纤维状结构形成的制品,所述混合物包括水分散体,且之后从浸渍的纤维状结构中除去至少部分的水。该水分散体可以包括 (a) 至少一种选自基于乙烯的热塑性聚合物、基于丙烯的热塑性聚合物、或其混合物的聚合物,(b) 至少一种聚合物稳定剂;和 (c) 水。

[0013] 本发明还提供一种形成硬化的织物产品的方法,所述方法包括下述步骤:形成混合物,所述混合物包括含有至少一种选自基于乙烯的热塑性聚合物、基于丙烯的热塑性聚合物、或其混合物的聚合物的水分散体,且之后利用混合物浸渍适当的织物,并通过从浸渍的织物结构中除去至少部分水使浸渍的织物硬化。该方法可以包括以下步骤:形成混合物,所述混合物包括水分散体,该水分散体具有 (a) 至少一种选自基于乙烯的热塑性聚合物、基于丙烯的热塑性聚合物、或其混合物的聚合物,(b) 至少一种聚合物稳定剂;和 (c) 水;利用混合物浸渍织物;并使浸渍的织物硬化。浸渍和硬化步骤可通过本领域技术人员公知的合适方法实施。

[0014] 从下述的说明书和所附的权利要求书,本发明的其它方面和优点是显而易见的。

附图说明

[0015] 图 1 显示了可用于根据本发明具体实施方案配方分散体的挤出机。

[0016] 图 2 显示了说明根据本发明具体实施方案所述的方法的流程图。

[0017] 图 3 是用于测试本发明具体实施方案的成型工具设备的示意图。

[0018] 图 4 是图 3 的成型工具设备的示意图, 组装和操作其以由本发明具体实施方案形成测试样品。

[0019] 图 5 图示说明了由图 3 的成型工具设备和由本发明具体实施方案形成的测试样品所得的测试。

具体实施方式

发明详述

[0020] 本发明的具体实施方案涉及通过利用分散体浸渍纤维状结构所制得的制品, 所述分散体包括原料聚合物和稳定剂。这样形成的组合物在制鞋工业中特别有用。本发明的具体实施方案可用于制造鞋硬衬, 例如内包头、鞋后帮等等。

[0021] 在某些具体实施方案中, 可以将填料添加至分散体中以形成分散体混合物。为了简明和清楚, 本文中的分散体和分散体混合物将一般称作分散体。

[0022] 如本文所用的“共聚物”是指由两种或两种以上的共聚单体形成的聚合物。如本文所用的“共聚体”是指共聚物, 其中单体单元(两种或两种以上)在聚合物分子中密切分布, 以致该物质在化学组合物中基本上是均相的。

[0023] 原料聚合物

[0024] 本发明的具体实施方案使用基于乙烯的聚合物、基于丙烯的聚合物、和丙烯-乙烯共聚物作为组合物的一种组分。

[0025] 在选择的具体实施方案中, 一种组分由乙烯- α 烯烃共聚物或丙烯- α 烯烃共聚物形成。更特别地, 在优选的具体实施方案中, 原料聚合物包括一种或多种非极性的聚烯烃。

[0026] 在特别的具体实施方案中, 可以使用如聚丙烯、聚乙烯、和其共聚物的聚烯烃, 和其掺合物, 以及乙烯-丙烯-二烯三元共聚物。在一些具体实施方案中, 优选的烯烃聚合物包括在美国专利 No. 3, 645, 992 (Elston 出版) 中所述的均聚物; 如美国专利 No. 4, 076, 698 (Anderson 出版) 中所述的高密度聚乙烯 (HDPE); 非均相支化的线型低密度聚乙烯 (LLDPE); 非均相支化的超低密度线型聚乙烯 (ULDPE); 均相支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚物; 均相支化的基本线型乙烯/ α -烯烃聚合物, 其可以例如通过美国专利 Nos. 5, 272, 236 和 5, 278, 272 中所公开的方法制备, 这些专利公开并入此处作为参考; 和高压、自由基聚合的乙烯聚合物和共聚物, 如低密度聚乙烯 (LDPE) 或乙烯-乙酸乙烯酯聚合物 (EVA)。

[0027] 在美国专利 Nos. 6, 566, 446、6, 538, 070、6, 448, 341、6, 316, 549、6, 111, 023、5, 869, 575、5, 844, 045、或 5, 677, 383 中所述的聚合物组合物也可适用于一些具体实施方案, 上述专利均全文并入本文作为参考。当然也可以使用聚合物的掺合物。在一些具体实施方案中, 掺合物包括两种不同的齐格勒-纳塔聚合物。在其它具体实施方案中, 掺合物可以包括齐格勒-纳塔和茂金属聚合物的掺合物。在其它具体实施方案中, 本文使用的聚合物是两种不同的茂金属聚合物的掺合物。在其它具体实施方案中可以使用单活性位点催化剂。

[0028] 在一些特别的具体实施方案中, 聚合物是基于聚丙烯的共聚物或共聚体。在一

些具体实施方案中,丙烯/乙烯共聚物或共聚体的特征在于具有基本全同立构的丙烯序列。术语“基本全同立构的丙烯序列”和类似术语意思是指该序列具有¹³C NMR测得的大于约0.85,优选大于约0.90,更优选大于约0.92和最优选大于约0.93的全同立构三单元组(mm)。全同立构三单元组在本领域中是公知的,并描述于例如美国专利No. 5,504,172和WO 00/01745中,其是指¹³C NMR波谱测得的共聚物分子链中三单元组单元的全同立构序列。

[0029] 在其它特别的具体实施方案中,原料聚合物可以是基于乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)的聚合物。

[0030] 在其它选择的具体实施方案中,烯烃嵌段共聚物,例如乙烯多嵌段共聚物,如在国际公开No. WO2005/090427和美国专利申请系列No. 11/376,835中所述的那些,可以用作原料聚合物。所述烯烃嵌段共聚物可以是乙烯/ α -烯烃共聚体:(a)具有约1.7至约3.5的Mw/Mn,至少一个熔点T_m(°C)和密度d(克/立方厘米),其中T_m和d的数值对应于下述关系式:T_m > -2002.9+4538.5(d)-2422.2(d)²;或(b)具有约1.7至约3.5的Mw/Mn,且特征在于熔化热, ΔH (J/g),和 ΔT (°C),其定义为最高DSC峰与最高CRYSTAF峰之间的温度差,其中 ΔT 和 ΔH 的数值具有下述关系式:对于 ΔH 大于0和至多130J/g, ΔT > -0.1299(ΔH)+62.81对于 ΔH 大于130J/g, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,其中CRYSTAF峰是使用至少5%的累积聚合物测得,和如果少于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰,则CRYSTAF温度为30°C;或(c)特征在于300%应变和1周期下利用乙烯/ α -烯烃共聚体压模膜测得的弹性回复,Re(%),和具有密度,d(克/立方厘米),其中当乙烯/ α -烯烃共聚体基本不含交联相时,Re和d的数值满足下述关系式:Re > 1481-1629(d);或(d)具有在使用TREF分级时在40°C和130°C之间洗脱的分子级分,且特征在于该级分具有比在相同温度间洗脱的可比的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量,其中,该可比的无规乙烯共聚体具有相同的共聚单体,且具有该乙烯/ α -烯烃共聚体的10%以内的熔体指数、密度及摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计);或(e)具有在25°C时的储能模量G'(25°C),以及100°C时的储能模量G'(100°C),其中,G'(25°C)比G'(100°C)的比为约1:1至约9:1。该乙烯/ α -烯烃共聚体也可以是:(a)具有在使用TREF分级时在40°C和130°C之间洗脱的分子级分,且特征在于该级分具有至少0.5且最高达约1的嵌段指数,以及大于约1.3的分子量分布Mw/Mn;或(b)具有大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数,以及大于约1.3的分子量分布Mw/Mn。

[0031] 本领域的普通技术人员可以认识到上述所列并非全部合适聚合物。应理解本发明的范围只受权利要求书的限制。

[0032] 稳定剂

[0033] 本发明的具体实施方案使用稳定剂来促进稳定分散体或乳液的形成。在选择的具体实施方案中,稳定剂可以是表面活性剂、聚合物(与上述的具体的原料聚合物不同)、或其混合物。在某些具体实施方案中,稳定剂是极性聚合物,其具有作为共聚单体或接枝单体的极性基团。在优选的具体实施方案中,该稳定剂包括一种或多种极性聚烯烃,其具有作为共聚单体或接枝单体的极性基团。典型的聚合物包括乙烯-丙烯酸(EAA)和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,如可以商品名PRIMACOR™,NUCREL™,和ESCOR™得到的那些和在美国专利Nos. 4,599,392、4,988,781、和5,938,437中描述的那些,这些专利全文并入本文作为参考。其它的聚合物包括乙烯-丙烯酸乙酯(EEA)共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯(EMMA)、和

乙烯-丙烯酸丁酯 (EBA)。本领域的普通技术人员可以认识到也可以使用许多其它有用的聚合物。

[0034] 如果聚合物的极性基团在性质上是酸性或碱性的,可以使用中和剂来部分或完全中和稳定聚合物以形成相应的盐。例如,对于 EAA,中和剂是碱,例如氢氧化铵或氢氧化钾。另一个选择,中和剂可以是例如任意胺,如单乙醇胺,或 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)。本领域的普通技术人员可以认识到合适的中和剂的选择取决于具体配方的组合物,以及该选择在本领域的普通技术人员公知常识的范围内。

[0035] 在本发明的实践中可以使用的其它表面活性剂包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、或非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的例子包括磺酸盐、羧酸盐、和磷酸盐。阳离子表面活性剂的例子包括季胺。非离子表面活性剂的例子包括含有环氧乙烷的嵌段共聚物和硅氧烷表面活性剂。在本发明的实践中有用的表面活性剂可以是外表面活性剂 (external surfactants) 或内表面活性剂 (internalsurfactants)。外表面活性剂是在分散体制备过程中不化学反应入聚合物的表面活性剂。在本文中有用的外表面活性剂的例子包括十二烷基苯磺酸的盐和月桂基磺酸盐。内表面活性剂是在分散体制备过程中化学反应入聚合物的表面活性剂。在本文中有用的内表面活性剂的例子包括 2,2-二羟甲基丙酸及其盐。

[0036] 填料

[0037] 本发明的具体实施方案使用填料作为组合物的一部分。在本发明的实践中,负载在聚烯烃分散体上的合适的填料可以是每 100 份聚烯烃约 0 至约 600 份的填料。在某些具体实施方案中,负载在分散体上的填料可以是每 100 份聚烯烃和聚合物稳定剂的总量约 0 至约 200 份的填料。填料材料可以包括常规的填料,例如磨碎的玻璃、碳酸钙、氢氧化铝、滑石、三氧化铋、飘尘、粘土 (例如膨润土或高岭土),或其它公知的填料。

[0038] 配方

[0039] 因此在优选的配方中,本发明的分散体可以包括含有至少一种非极性聚烯烃的原料聚合物,含有至少一种极性聚烯烃的稳定剂,和任选的填料。关于原料聚合物和稳定剂,在优选的具体实施方案中,该至少一种非极性聚烯烃可以包括组合物中原料聚合物和稳定剂的总量的约 30 重量%至 99 重量%。更优选地,该至少一种非极性聚烯烃包括约 50 重量%至约 80 重量%。还更优选地,该一种或多种非极性聚烯烃包括约 70 重量%。

[0040] 关于填料,通常每 100 份聚合物 (此处聚合物是指与稳定剂结合的非极性聚烯烃),使用大于约 0 至约 1000 份的量。在选择的具体实施方案中,每 100 份使用约 50 至 250 份。在选择的具体实施方案中,每 100 份使用约 10 至 500 份。还在其它的具体实施方案中,每 100 份使用约 20 至 400 份。在其它的具体实施方案中,每 100 份使用约 0 至约 200 份。

[0041] 这些固体材料优选分散在液体介质中,在优选的具体实施方案中,液体介质为水。在优选的具体实施方案中,添加足够的碱中和得到的分散体以获得约 6 至约 14 的 pH 范围。在优选的具体实施方案中,添加足够的碱以保持 pH 在约 9 至约 12 之间。优选控制分散体的水含量,以致固体含量在约 1%至约 74% (以体积计) 之间。在另一具体实施方案中,固体含量在约 25%至约 74% (以体积计) 之间。在特别优选的具体实施方案中,固体的范围在约 30%至约 50%之间 (无填料,以重量计)。

[0042] 在某些具体实施方案中,用混合物浸渍的纤维状结构或织物可具有每 100 重量份

的织物约 10 至约 150 份的至少一种聚合物和聚合物稳定剂的总量。在其它具体实施方案中,用混合物浸渍的纤维状结构或织物可具有每 100 重量份的织物约 10 至约 600 份的填料、至少一种聚合物和聚合物稳定剂的总量;在其它具体实施方案中,为约 10 至约 300 份。

[0043] 根据本发明具体实施方案形成的分散体,特征在于具有约 0.3 至约 3.0 微米的平均粒度。在其它具体实施方案中,分散体具有约 0.5 微米至约 2.7 微米的平均粒度。在其它具体实施方案中,为约 0.8 微米至约 1.2 微米。本发明的“平均粒度”是指体积平均粒度。为了测量粒度,例如可使用激光衍射技术。本说明书中的粒度是指分散体中的聚合物的直径。对于非球形的聚合物颗粒,颗粒的直径是颗粒长轴和短轴的平均值。可在 Beckman-Coulter LS230 激光衍射粒度分析仪或其它合适装置上测量。

[0044] 例如,本发明的配方可包括表面活性剂、起沫剂、分散剂、增稠剂、阻燃剂、颜料、抗静电剂、增强纤维、抗氧化剂、中和剂、流变改性剂、防腐剂、杀虫剂、酸清除剂、润湿剂等等。而为了本发明的目的,任选的其它组分可以是在制造过程中或之后对产品稳定性有利。

[0045] 此外,本发明的具体实施方案任选地包括填料润湿剂。填料润湿剂一般可助于使填料和聚烯烃分散体更相容。有用的润湿剂包括磷酸盐,例如六偏磷酸钠。在本发明的组合中,可以包括浓度为每 100 重量份填料至少约 0.5 重量份的填料润湿剂。

[0046] 而且,本发明的具体实施方案可任选地包括增稠剂。增稠剂用于本发明中以增加低粘度分散体的粘度。在本发明的实践中适合使用的增稠剂可以是本领域中已知的任何增稠剂,例如聚丙烯酸酯类或相关非离子增稠剂,如改性的纤维素醚。例如,合适的增稠剂包括 ALCOGUM™ VEP-II (Alco Chemical Corporation 的商品名), RHEOVIS™ 和 VISCALEX™ (Ciba Ceigy 的商品名), UCAR® 增稠剂 146, 或 ETHOCEL™ 或 METHOCEL™ (陶氏化学公司 (the Dow Chemical Company) 的商品名) 和 PARAGUM™ 241 (Para-Chem Southern, Inc. 的商品名), 或 BERMACOL™ (Akzo Nobel 的商标) 或 AQUALON™ (Hercules 的商标) 或 ACUSOL® (Rohm and Haas 的商标)。可以使用任何必须量的增稠剂来制备所需粘度的分散体。

[0047] 因此,分散体的最终粘度是可控制的。可以以常规的方法向包括一定量填料的分散体中添加增稠剂,以得到所需的粘度。利用合适的增稠剂定量给料(以 100phr 的聚合物分散体计,至多 4%,优选低于 3%),该分散体的粘度可以达到 +3000cP (布鲁克菲尔德 (Brookfield) 锭子 4, 20 rpm)。在与填料和添加剂配方之前,所述的起始聚合物分散体具有 20 至 1000cP 的初始粘度(以 50 rpm, 使用锭子 RV3 在室温下测得的布鲁克菲尔德粘度)。还更优选地,分散体的起始粘度可以在约 100 至约 600cP 之间。

[0048] 而且,本发明的具体实施方案的特征在于当向聚合物/稳定剂添加填料后其的稳定性。在该上下文中,稳定性是指所得聚烯烃水分散体的粘度的稳定性。为了测试稳定性,在一段时间内测量粘度。优选地,当在室温存储时,在 24 小时的期间内,在 20°C 测得的粘度应保持在初始粘度的 +/-10%。

[0049] 在特别的具体实施方案中,原料聚合物、稳定剂、和填料在挤出机中与水和中和剂(如氨、氢氧化钾、或两者的组合)一起熔融-捏和,以形成分散体混合物。本领域的普通技术人员将会认识到可以使用很多其它的中和剂。在一些具体实施方案中,可以在掺合原料聚合物和稳定剂后添加填料。在其它优选的具体实施方案中,可以在形成分散体后添加填料。

[0050] 可以使用本领域公知的任何熔融-捏和方法。在一些具体实施方案中,使用捏和机、BANBURY[®]混合机、单螺杆挤出机、或多螺杆挤出机。根据本发明,制备分散体的方法不受限制。例如,一个优选的方法是根据美国专利 No. 5, 756, 659 和美国专利 No. 6, 455, 636 所述的包括熔融-捏和上述组分的方法。

[0051] 图 1 图示说明了可在本发明具体实施方案中使用的挤出装置。挤出机 20,在某些具体实施方案中为双螺杆挤出机,与背压调节仪、熔融泵 (melt pump)、或齿轮泵 30 连接。具体实施方案也提供了碱存储池 40 和原生水 (initial water) 存储池 50,每一个存储池均包括泵 (未显示)。从碱存储池 40 和原生水存储池 50 可分别提供所需量的碱和原生水。可以使用任何合适的泵,但是在一些具体实施方案中,使用能提供在 240 巴压力下约 150cc/min 的流动的泵,以向挤出机 20 提供碱和原生水。在其它具体实施方案中,液体注射泵提供 200 巴下 300cc/min 或 133 巴下 600cc/min 的流动。在某些具体实施方案中,在预热器中预热碱和原生水。

[0052] 从进料器 80 进料丸状、粉末或片状的树脂至挤出机 20 的入口 90,在其中熔融或混合树脂。在一些具体实施方案中,在树脂中添加分散剂和与树脂一起添加,在其它具体实施方案中,将分散剂单独提供给双螺杆挤出机 20。然后将树脂熔体从挤出机的混合和输送区传输至乳化区,在这里从存储池 40 和 50,通过入口 55 添加初始量的水和碱。在一些具体实施方案中,可以向水流中额外添加或唯一添加分散剂。在一些具体实施方案中,可以在挤出机 20 的稀释和冷却区使用来自存储池 60 的入口 95 的另外的水进一步稀释乳化的混合物。典型地,在冷却区,将分散体稀释到至少 30 重量%的水。此外,可以任意次稀释已稀释过的混合物,直到获得所需的稀释水平。在一些具体实施方案中,不向双螺杆挤出机 20 中添加水,而是在熔体从挤出机出来后,向包含树脂熔体的流中添加水。在这种情况下,消除在挤出机 20 中形成的蒸汽压。

[0053] 有利地,在某些具体实施方案中通过使用挤出机,可以在单个步骤中掺合原料聚合物和稳定剂而形成分散体。而且,有利地,通过使用上述所列的一种或多种稳定剂,对于填料和其它添加剂,分散体是稳定的。对于填料,现有的包括聚烯烃原料聚合物的配方是不稳定的。

[0054] 有利地,根据本文公开的具体实施方案形成的聚烯烃分散体提供了将分散体应用于或将分散体浸渍形成膜、片材、织物、或纤维,以及获得良好的粘合性,和维持柔韧的层压材料的能力。在特别的具体实施方案中,发明人还发现本文公开分散体对极性底材具有良好的粘合性。

[0055] 在一些具体实施方案中,可以使用本领域技术人员公知的任何施用方法将聚烯烃分散体或分散体混合物应用到纤维状结构上。在其它具体实施方案中,可以使用聚烯烃分散体或分散体混合物浸渍纤维状结构。在某些具体实施方案中,纤维状结构可以包括织物、土工布、和天然纤维。在某些具体实施方案中,纤维状结构可以是棉布,羊毛,合成羊毛,包括人造纤维的纤维素制品,聚酰胺、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚丙烯、聚酯的合成纤维,或其组合。在其它具体实施方案中,纤维状结构可以是亚麻、大麻、纤维素、纸浆、木材,或其组合。

[0056] 在制备泡沫时,通常优选使分散体起沫。在本发明的实践中,优选使用气体作为起沫剂。合适的起沫剂的例子包括:气体和/或气体混合物,例如空气、二氧化碳、氮气、氩气、

氦气等等。特别优选使用空气作为起沫剂。典型地通过向液体中机械引入气体来引入起沫剂而形成泡沫。该技术被称作机械起沫。在制备泡沫聚烯烃背材 (backing) 时, 优选将所有的组分混合, 然后使用如 OAKES、MONDO、或 FIRESTONE 发泡机的设备在混合物中掺入空气或气体。

[0057] 用于制备稳定泡沫的表面活性剂在本文中被称作泡沫稳定剂。泡沫稳定剂在本发明的实践中是有用的。本领域的普通技术人员将会认识到可以使用多种泡沫稳定剂。泡沫稳定剂可以包括, 例如, 硫酸盐、琥珀酰胺酸酯、和磺化琥珀酰胺酸酯。

[0058] 在本发明的一个具体实施方案中, 如图 2 中所示的流程图, 形成聚烯烃分散体 (ST100)。接着, 使分散体 (ST110) 起沫, 其例如可以通过与空气机械混合来完成。然后是织物、纤维、片材、或膜与泡沫 (ST120) 接触。例如, 将泡沫涂覆或铺展在织物上, 或将织物浸渍在泡沫中。在选择的具体实施方案中, 在约 65°C 至约 125°C 之间应用聚烯烃分散体。在其它具体实施方案中, 在约 70°C 至约 120°C 之间应用聚烯烃分散体。在优选的具体实施方案中, 在约 85°C 至约 95°C 之间应用聚烯烃分散体。

[0059] 如上文中所述, 浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体可以通过任何常规的干燥方法干燥。所述常规的干燥方法包括, 但不限于, 风干、对流烘箱干燥、热风干燥、微波炉干燥、和 / 或红外烘箱干燥。如上文中所述, 浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体可以在任意温度下干燥; 例如, 其可以在等于或大于原料聚合物的熔点温度的温度范围内干燥; 或可选择地, 其可在小于原料聚合物的熔点的温度范围内干燥。如上文中所述, 浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体可以在约 60° F (15.5°C) 至约 700° F (371°C) 的温度范围内干燥; 本文包括和公开了从约 60° F (15.5°C) 至约 700° F (371°C) 的所有单个值和子范围; 例如, 如上文中所述, 浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体可以在约 60° F (15.5°C) 至约 500° F (260°C) 的温度范围内干燥; 或可选择地, 如上文中所述, 浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体可以在约 60° F (15.5°C) 至约 450° F (232.2°C) 的温度范围内干燥。如上文中所述, 可以在小于约 40 分钟的时间内, 将浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体的温度升高至等于或大于原料聚合物的熔点温度的温度。本文包括和公开了小于约 40 分钟的所有单个值和子范围; 例如, 如上文中所述, 可以在小于约 20 分钟的时间内, 将浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体的温度升高至等于或大于原料聚合物的熔点温度的温度, 或可选择地, 如上文中所述, 可以在小于约 10 分钟的时间内, 将浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体的温度升高至等于或大于原料聚合物的熔点温度的温度, 或另一个选择, 如上文中所述, 可以在约 0.5 至 600 秒的时间内, 将浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体的温度升高至等于或大于原料聚合物的熔点温度的温度。在另一个选择中, 如上文中所述, 可以在小于约 40 分钟的时间内, 将浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体的温度升高至小于原料聚合物的熔点温度的温度。本文包括和公开了小于约 40 分钟的所有单个值和子范围; 例如, 如上文中所述, 可以在小于约 20 分钟的时间内, 将浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体的温度升高至小于原料聚合物的熔点温度的温度, 或可选择地, 如上文中所述, 可以在小于约 10 分钟的时间内, 将浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体的温度升高至小于原料聚合物的熔点温度的温度, 或另一个选择, 如上文中所述, 可以在约 0.5 至 600 秒的时间内, 将浸渍在底材 (例如纤维状结构) 中的分散体的温度升高至小于原料聚合物的熔点温度的温度。

[0060] 如上文中所述,在等于或大于原料聚合物的熔点温度的温度范围内干燥浸渍在底材(例如纤维状结构)中的分散体是重要的,因为其有利于具有连续的原料聚合物相和不连续的稳定剂相的膜的形成,所述不连续的稳定剂相分散在连续的原料聚合物相中,从而改善了耐油脂性以及为湿气和蒸汽的传递提供了障碍。

[0061] 浸渍控制

[0062] 使用混合物或分散体混合物浸渍纤维状结构的量或程度可以被控制。例如,可以通过在压延机(calender)之间挤压织物,并除去多余的材料来控制浸渍。例如,还可以通过调节混合物的粘度、水分散体中的组合聚合物和稳定剂的浓度、混合物中的填料浓度、或水分散体的极性中的一种或多种来控制浸渍。

[0063] 在某些具体实施方案中,浸渍的织物可以具有每 100 重量份的浸渍的织物约 15 至约 75 份的至少一种聚合物和聚合物稳定剂的总量。为了保持所需的浸渍的程度,例如在某些具体实施方案中,可以将聚烯烃控制在占水分散体的约 35 重量%至约 55 重量%。在其它的具体实施方案中,可以将聚烯烃控制在占水分散体的约 40 体积%至约 50 体积%。在其它的具体实施方案中,可以控制混合物的粘度在约 20 至约 3000cP 的范围内。

[0064] 本领域的技术人员可以理解,所需的浸渍程度或量可以为从纤维状结构的部分饱和至纤维状结构的完全饱和的范围。所需的浸渍程度可以取决于包括例如被浸渍纤维的性质和浸渍的性质的变量。本领域的技术人员还可以理解,所要得到的浸渍结构的最终性能将会影响特定成分(例如纤维和分散体)和加工参数的选择。

[0065] 在一个特别的具体实施方案中,利用聚烯烃分散体浸渍的纤维状结构可以用作鞋中的加强件。例如,可以浸渍、形成、和干燥纤维状结构,其中该形成得到上面的组合加强件(assembly stiffener),例如鞋后帮或内包头(toe puff)(内包头(toe box)),将其加进鞋中以帮助保持鞋的各个部分为所需结构。

[0066] 实施例

[0067] 聚合物分散体。在这些实施例中使用两种聚烯烃分散体,且包括原料聚合物/稳定剂混合物。第一种聚烯烃分散体使用 VERSIFY™ DP4200/PRIMACOR™ 5980I 混合物形成,和第二种聚烯烃分散体使用 ENGAGE™ 8200/PRIMACOR™ 5980I 混合物形成,其均购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)(Midland,MI)。PRIMACOR™ 5980I 是乙烯-丙烯酸共聚物(20.5 重量%的丙烯酸;MFR 为 13.8,在 125℃下使用 2.16kg 的重量;0.958g/cc);VERSIFY™DP4200 是基于丙烯的弹性体(9 摩尔%的乙烯;MFR 为 25,在 230℃下使用 2.16kg 的重量);ENGAGE™ 8200 是基于乙烯的弹性体(乙烯-辛烯共聚物;5 MI;0.870g/cc)。

[0068] 通过同时进料 DP4200 丸粒(以 13.9 lb/hr)和 5980I 丸粒(以 2.9 lb/hr)至挤出机进料漏斗来制造 VERSIFY™ DP4200/PRIMACOR™ 5980I 分散体。分别以 19 和 8.3cc/min 泵加去离子水和 25% (w/w) 的氢氧化钾水溶液,组合,并加热至约 160℃,然后注射入乳化区的挤出机筒中,其中在约 150℃操作该筒。以 90cc/min 泵加去离子水,加热至约 110℃,然后注射入稀释区的挤出机筒,在该区中在约 80℃下操作该筒。控制产物稀释在约 300psig 压力下。得到的 VERSIFY™ DP4200/PRIMACOR™ 5980I 分散体具有 51.6 重量%的固体含量,约 10.0 的 pH,由 Beckman Coulter LS 230 测得的约 1.0 微米的体积平均粒度,和小于 2 的多分散性(定义为体积平均粒度除以数均粒度(number mean particle size))。

[0069] 通过首先以 70/30 的比例预掺合 8200 丸粒和 5980I 丸粒来制造 ENGAGE™ 8200/

PRIMACOR™ 5980I 分散体。以 15 lb/hr 将掺合物作为外围丸粒 (ambient pellet) 进料至挤出机进料斗中。分别以 14.6 和 15.3cc/min 泵加去离子水和 25% (w/w) 的氢氧化钾水溶液, 组合, 并加热至约 130°C, 然后注射入乳化区的挤出机筒中, 其中在约 130°C 操作该筒。以 85cc/min 泵加去离子水, 加热至约 75°C, 然后注射入稀释区的挤出机筒, 在该区中在约 70°C 下操作该筒。稀释的产品通过设为约 300 PSIG 的背压调节仪, 在约 70°C 下出口, 并收集。得到的 ENGAGE™ 8200/PRIMACOR™ 5980I 分散体具有 44.9 重量%的固体含量, 10.2 的 pH, 由 Beckman Coulter LS 230 测得的约 1 微米的体积平均粒度, 和小于 2 的多分散性。

[0070] 机织织物片材。Forestali Srl. 提供的两种棉 - 聚酯织物用来进行织物浸渍试验。织物“A”具有 321.77g/m²的每平方米重量, 织物“B”具有 228.85g/m²的重量。

[0071] 分散体配方。使用上述的聚合物分散体形成两种包括碳酸钙填料 (Hydrocarb 90 GD 淤浆; 62.5 重量%固体; 来自 Omya) 的分散体混合物。评估的分散体配方描述于下表 1 中。表 1. 聚烯烃分散体配方

| 分散体 | 聚合物分散体 | | 填料 | pH | 固体 | 粘度 |
|-----|------------------------------|------|------|-------|-------|------|
| | 型号 | 重量% | 重量% | | 重量% | mPas |
| A | DP4200 / Primacor 5980i | 66.5 | 32.5 | 9.94 | 54.39 | 110 |
| B | Engage 8200 / Primacor 5980i | 66.5 | 32.5 | 10.05 | 49.81 | 90 |

[0072] 称取聚合物分散体和填料淤浆, 并在标准的造纸胶乳 Heidolph Bench 搅拌器中以 1000rpm 混合 10 分钟。在布鲁克菲尔德粘度计 (锭子 R3@100 RPM) 中测量粘度。使用 Knick Portamess pH 仪测量 pH。使用 CEM Smart 系统 5 测量固体。

[0073] 织物浸渍。在实验室浸渍单元 (Mathis Lab Padder, WernerMathis AG 制造, 织物机器, 实验室装置, 苏黎士) 中浸渍片材。浸渍方法分两步进行。首先, 如上表 1 所述, 室温下在分散体中浸泡织物片材 2 分钟。然后室温下在压延辊之间挤压该片材以除去多余的液体。通过调节辊间的压力来控制每平方米的所需重量。然后在对流烘箱中于 130°C 干燥浸渍的片材 7 分钟。以这种方式浸渍 4 个样品, 并描述在表 2 中。表 2. 浸渍条件

| 浸渍的 | 织物 | 分散体 | 挤压条件 | 干的 | 湿的 | 干燥后的 | 比例 | 浸渍的 | 之前 | 比例 |
|-----|----|-----|------------------|------|-------|-------|------|---------------------|---------------------|------|
| 样品 | 型号 | 配方 | 方法 | (g) | (g) | (g) | | (g/m ²) | (g/m ²) | |
| 1 | A | B | 3m/min@ 1.5 巴 | 10.2 | 27.92 | 17.36 | 1.71 | 556.41 | 321.77 | 1.73 |
| 2 | A | A | 3m/min@ 1.0 巴 | 10.2 | 37.2 | 23.37 | 2.3 | 749.04 | 321.77 | 2.33 |
| 3 | B | B | 3m/min@ 1.5 巴 | 6.91 | 17.22 | 11.65 | 1.69 | 373.4 | 228.85 | 1.63 |
| 4 | B | A | 3m/min@ 1.0 巴 | 6.89 | 21.85 | 14.58 | 2.12 | 467.31 | 228.85 | 2.04 |

[0074] 样品测试结果。测试加强件的加工性能和性能。加工性能与 VICAT 和开放时间 (open time) 有关。根据 SATRA TM83 测量性能, 其包括硬度、面积形状保持 (area shape

retention)、和回弹性。为了测量这些性能,在图 3、4 和 5 所示的设计中在 90℃ 下热成型拱顶 (dome)。

[0075] 参见图 3,将试验样品 210 夹在成型工具 212 中,该成型工具 212 包括夹环 214,金属圆筒 216,和活塞 218。然后通过 95℃ 的烘箱中加热组合件 8.5 分钟来加热活化试验样品 210。从烘箱中取出加热活化的组合件,并通过推如图 4 所示的活塞 218,使试验样品 210 迅速形成拱形(大约 1 分钟之内)。然后将形成的试验样品 210 放置在风机前的标准控制的环境(20℃和 65%相对湿度)中至少 1.5 小时。

[0076] 硬度,一般称作形成的拱顶的压缩强度,其以对应于耐磨性条件的方式提供了加强件的强度的测量。在拉伸试验机中使用带有水平较低表面的圆柱形柱塞以恒定的速率压缩形成的拱顶的顶部,直至其塌陷。记录最大值作为初始硬度。重复该操作,在另外塌陷 9 次后,测量第 10 次塌陷的负载,并记为最终硬度。根据 SATRA TM83 测量拱形试验样品的压缩强度。硬度可在 10N(对于时装鞋)至 180N(对于军靴)的范围内。

[0077] 根据 SATRA TM83 测量面积形状保持。形成拱形的样品,通过测量拱形的高度来确定试验样品的形状保持。进行两个测量:在第一次塌陷(拱顶的初始压缩)之后和 10 次塌陷(最终形状保持)之后。面积形状保持定义为: $ASR = 100(H1/H2)^2$ 其中 H1 是相关成型工具的高度(金属模具的拱顶)和 H2 是如图 5 所示的第 1 次或第 10 次塌陷之后的形成的拱顶的内部高度。加强件越硬,形状保持越高,以避免鞋变形。

[0078] 根据 SATRA TM83 计算回弹性,其定义为最终硬度(10 次载荷塌陷之后)与初始硬度的比值。回弹性提供了一种在穿着过程中抵抗小的和大的变形的测量。

[0079] 标准 CRYSTAF 方法

[0080] 使用 CRYSTAF 200 单元(来自 PolymerChar,Valencia,西班牙)通过结晶分析分级(CRYSTAF)确定支化分布。将样品在 160℃ 的 1,2,4 三氯苯(0.66mg/mL)中溶解 1 小时,并在 95℃ 下稳定 45 分钟。以 0.2℃/min 的冷却速率将样品温度从 95℃ 降至 30℃。使用红外检测仪测量聚合物溶液的浓度。当聚合物在温度降低结晶时测量累积溶解的浓度。累积分布的解析导数反映了聚合物的短链支化分布。

[0081] 利用包含在 CRYSTAF 软件(版本 2001. b, PolymerChar,Valencia,西班牙)中的峰分析模块来辨别 CRYSTAF 峰温度和面积。CRYSTAF 峰寻址路线辨别峰温度为 dW/dT 曲线中的最大值,以及辨别导数曲线中的被辨别峰的一边上的两个最大正拐点之间的面积。为了计算 CRYSTAF 曲线,优选的操作参数是 70℃ 的温度限定,以及在 0.1 温度限定之上和 0.3 温度限定之下的平滑参数。

[0082] 挠曲 / 割线模量 / 储能模量

[0083] 使用 ASTM D 1928 对样品进行压缩模塑。根据 ASTM D-790 测量挠曲和 2% 割线模量。根据 ASTM D 5026-01 或等效技术测量储能模量。

[0084] DSC 标准方法

[0085] 使用配备有 RCS 冷却配件和自动进样器的 TAI 型号 Q1000DSC 测定差示扫描量热结果。使用 50ml/min 的氮气吹扫流。将样品压成薄膜,并在压模内约 175℃ 下熔融,然后空气冷却至室温(25℃)。然后将 3-10mg 的材料切进 6mm 直径的盘中,精确称量,放置在轻的铝盘(约 (ca) 50mg)中,然后卷缩盖住。使用下面的温度程序研究样品的热行为。将样品迅速加热至 180℃,并等温保持 3 分钟以除去任何以前的热历史。然后以 10℃/min 的冷却

速率将样品冷却至 -40°C ，并在 -40°C 下保持 3 分钟。然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将样品加热至 150°C 。记录冷却和第二次加热曲线。

[0086] 对在 -30°C 至熔融结束之间绘出的线性基线，测得 DSC 熔融峰为热流速率 (W/g) 的最大值。测得熔化热为使用线性基线的 -30°C 至熔融结束之间的熔融曲线下的面积。

[0087] 按照以下进行 DSC 校准。首先，通过在铝 DSC 盘中不装样品，从 -90°C 运行 DSC 来获得基线。然后通过将样品加热至 180°C ，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率将样品冷却至 140°C ，然后在 140°C 等温保持样品 1 分钟，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率将样品从 140°C 加热至 180°C ，通过上述操作步骤分析 7 毫克的新制钢样品。测得钢样品的熔化热和熔化起点，并检测熔化起点在偏离 156.6°C 为 0.5°C 之内，和熔化热在偏离 $28.71\text{J}/\text{g}$ 为 $0.5\text{J}/\text{g}$ 之内。然后在 DSC 盘内以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的冷却速率将一小滴新制样品从 25°C 冷却至 -30°C 来分析去离子水。在 -30°C 下等温保持样品 2 分钟，并以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率加热至 30°C 。确定熔化起点，并检测其在偏离 0°C 为 0.5°C 之内。

[0088] GPC 方法

[0089] 凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories Model PL-210 或 Polymer Laboratories Model PL-220 仪组成。在 140°C 下操作柱和转盘室 (carousel compartment)。使用三个 Polymer Laboratories 10-微米混合-B 柱。溶剂是 1,2,4 三氯苯。以 0.1 克聚合物在含有 200ppm 丁化羟基甲苯 (butylated hydroxytoluene) (BHT) 的 50 毫升溶剂中的浓度制备样品。通过在 160°C 下轻轻搅拌 2 小时制备样品。使用的注射体积是 100 微升，流动速率是 $1.0\text{ml}/\text{分钟}$ 。

[0090] GPC 柱设置的校准使用分子量范围为 580 至 8,400,000 的 21 个窄分子量分布的聚苯乙烯标样进行，将其布置在 6 个“鸡尾酒 (cocktail)”混合物中，所述混合物在单独的分子量之间具有至少十倍的差别。该标样购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000，以在 50 毫升溶剂中 0.025 克来制备该聚苯乙烯标样；而对于分子量小于 1,000,000，以在 50 毫升溶剂中 0.05 克来制备该聚苯乙烯标样。将该聚苯乙烯标样在 80°C 溶解并和缓地搅拌 30 分钟。首先运行窄标样混合物并按照渐减的最高分子量组分的次序，以最小化降解。使用下列公式将聚苯乙烯标样峰分子量转换为聚乙烯分子量（如在 Williams 和 Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968) 中所述）： $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

[0091] 使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 来进行聚乙烯等价分子量的计算。

[0092] 密度

[0093] 根据 ASTM D 1928 来制备用于密度测量的样品。使用 ASTM D792，方法 B 在 1 小时内的样品冲压下进行测量。

[0094] ATREF

[0095] 根据在美国专利 No. 4,798,081 和 Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, *J. Polym. Sci.*, 20, 441-455 (1982) 中描述的方法进行分析升温洗脱分级 (ATREF) 分析，将上述专利文献全文并入本文作为参考。将要分析的组合物溶解在三氯苯中，通过以 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率缓慢降低温度至 20°C 使其在含惰性载体（不锈钢粒 (stainless steel shot)）的柱中结晶。所述柱配有红外检测器。然后通过以 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

的速率从 20℃ 缓慢升高洗脱溶剂（三氯苯）的温度至 120℃，并从柱中洗脱结晶的聚合物样品来生成 ATREF 色谱曲线。

[0096] ^{13}C NMR 分析

[0097] 通过在 10 毫米 NMR 管中在 0.4 克样品中添加大约 3 克 50/50 四氯乙烷 $-d^2$ / 邻二氯苯的混合物制备样品。通过将管及其内容物加热至 150℃，将样品溶解和均化。使用 JEOL Eclipse™ 400MHz 谱仪或 Varian Unity Plus™ 400MHz 谱仪（对应于 100.5MHz 的 ^{13}C 共振频率）收集数据。使用具有 6 秒脉冲重复延迟的 4000 瞬态 / 数据文件采集数据。为了获得最小的信噪比（signal-to-noise）用于定量分析，一起添加多个数据文件。谱宽为 25,000Hz 的谱宽，具有 32K 数据点的最小文件大小。在 130℃ 下于 10 mm 宽谱带（broad band）探头中分析样品。使用 Randall's 三单元组方法（Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)）测定共聚单体并入，该文献全文并入此处作为参考。

[0098] 嵌段指数

[0099] 利用平均嵌段指数 (ABI) 和分子量分布 (M_w/M_n) 来表征乙烯 / α -烯烃共聚体，ABI 大于 0 且至多为约 1.0， M_w/M_n 大于约 1.3。对于每一个在 20℃ 至 110℃（间隔为 5℃，尽管也可以使用其它温度间隔，如 1℃、2℃、10℃）的制备 TREF（即通过升温洗脱分级的聚合物的级分）中获得的聚合物级分，平均嵌段指数 ABI 是嵌段指数（“BI”）的重量平均：

[0100]
$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

[0101] 其中， BI_i 是在制备 TREF 中获得的本发明乙烯 / α -烯烃共聚体的第 i 级分的嵌段指数，和 w_i 是第 i 级分的重量百分数。类似地，在下文中关于平均的二阶矩的平方根被称作二阶矩重量平均嵌段指数，可以定义如下：

[0102]

$$\text{二阶矩重量平均 BI} = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{(N-1) \sum w_i}}$$

[0103] 其中 N 定义为 BI_i 大于 0 的级分的数目。参见图 9，对于每个聚合物级分，BI 由下面两个方程式之一来定义（两者给出相同的 BI 值）：

$$[0104] \quad BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0105] 其中， T_X 是第 i 级分的 ATREF（即分析 TREF）洗脱温度（优选以开尔文表示）， P_X 是第 i 级分的乙烯摩尔分数，其可通过下述的 NMR 或 IR 测量。 P_{AB} 是整个乙烯 / α -烯烃共聚体（分级前）的乙烯摩尔分数，其也可通过 NMR 或 IR 测量。 T_A 及 P_A 是纯“硬链段”（其是指共聚体的结晶链段）的 ATREF 洗脱温度及乙烯摩尔分数。作为近似或对于“硬链段”组成未知的聚合物， T_A 及 P_A 值设定为对高密度聚乙烯均聚物的那些。

[0106] T_{AB} 是与本发明共聚物有相同组成（具有乙烯摩尔分数 P_{AB} ）和分子量的无规共聚物的 ATREF 洗脱温度。 T_{AB} 可以由乙烯的摩尔分数（NMR 测得）使用下列方程式计算：

[0107]
$$\ln P_{AB} = \alpha / T_{AB} + \beta$$

[0108] 其中， α 及 β 是两个常数，其可通过使用数种已表征的宽组成无规共聚物的制备 TREF 级分和 / 或已表征的窄组成无规乙烯共聚物校准而决定。需注意 α 及 β 可随仪器而改变。而且，需以相关的聚合物组成，使用用于制备 TREF 级分的合适的分子量范围和共聚

单体类型,和 / 或用于形成校准曲线的无规共聚物来形成合适的校准曲线。有些微的分子量影响。若校准曲线是由相似分子量范围获得,此影响基本上可忽略。在某些具体实施方案中,如图 8 所示,无规乙烯共聚物和 / 或无规共聚物的制备 TREF 级分满足下列关系式:

$$[0109] \quad \ln P = -237.83/T_{\text{ATREF}} + 0.639$$

[0110] 对于窄组成无规共聚物和 / 或宽组成无规共聚物的制备 TREF 级分,上述校准方程涉及乙烯的摩尔分数 P、分析 TREF 洗脱温度 T_{ATREF} 。 T_{x0} 是相同组成 (即相同的共聚单体类型和含量) 和相同分子量且具有乙烯摩尔分数 P_x 的无规共聚物的 ATREF 温度。 T_{x0} 可以由测得的 P_x 摩尔分数由 $\ln P_x = \alpha / T_{x0} + \beta$ 计算。反过来, P_{x0} 是相同组成 (即相同的共聚单体类型和含量) 和相同分子量且具有 T_x 的 ATREF 温度的无规共聚物的乙烯摩尔分数,其可以使用测得的 T_x 值由 $\ln P_{x0} = \alpha / T_x + \beta$ 计算。

[0111] 一旦获得每个制备 TREF 级分的嵌段指数 (BI), 可以计算整个聚合物的重均嵌段指数 ABI。

[0112] 机械性能—拉伸、滞后、和撕裂

[0113] 使用 ASTM D 1708 微拉伸样品测量单轴拉伸的应力-应变行为。使用 Instron 在 21°C 下以 500% min^{-1} 拉伸样品。由 5 个样品的平均报告拉伸强度和断裂伸长。

[0114] 100% 及 300% 的滞后现象使用 ASTM D 1708 微拉伸样品以 Instron™ 仪由周期性载荷至 100% 及 300% 应变而决定。样品是在 21°C 下以 267% 分钟⁻¹ 载荷及卸荷 3 周期。使用环境室进行 300% 及 80°C 下的周期性实验。在 80°C 实验中,在测试前,样品在测试温度下平衡 45 分钟。在 21°C, 300% 应变的周期性实验中,记录第一次卸荷周期的 150% 应变的收缩应力。所有实验的回复百分数由第一次卸荷周期使用载荷回至基线时的应变计算。回复百分数定义为:

[0115]

$$\text{回复\%} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

[0116] 其中, ε_f 为周期性载荷取得的应变,且 ε_s 为第一次卸荷周期期间载荷回至基线时的应变。

[0117] 上述制备和测试的样品比得上两个市售的鞋硬衬, Elastofom 172/0N (用胶乳浸渍的凸起的 (raised) 棉织物,通常用于内包头中) 和 Fenise 130/NL (用胶乳浸渍的凸起的棉织物,通常用于鞋后帮中), 每种由 Forestali Srl. 提供。表 3 中给出了压缩力和形状保持测量的结果。表 3. 浸渍的织物样品的性能测试结果的比较

| 样品 | 1 | 2 | 3 | 4 | Elastoform 172/ON | Fenise 130NL |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|----------------------|-----------------|
| 测试方法 Satra TM83 | | | | | | |
| 性能 | 单位 | | | | | |
| 样品厚度 | 0.89 | 1.08 | 0.73 | 0.79 | 0.73 | 1.23 |
| 初始高度 | 8.91 | 9.00 | 9.05 | 9.26 | 8.76 | 8.84 |
| 最终高度 | 8.88 | 8.98 | 8.96 | 9.10 | 8.84 | 8.62 |
| 初始形状保持 | 91.20 | 93.05 | 94.09 | 98.40 | 88.15 | 89.67 |
| 最终形状保持 | 90.48 | 92.53 | 92.12 | 95.13 | 89.77 | 85.36 |
| 第 1 次塌陷载荷硬度 | 18.55 | 42.35 | 7.72 | 16.64 | 16.43 | 81.17 |
| 第 10 次塌陷载荷硬度 | 13.76 | 31.97 | 5.37 | 10.83 | 11.06 | 48.00 |
| 回弹性 | 74.20 | 75.50 | 69.60 | 65.05 | 67.32 | 59.14 |

[0118] 上述结果表明本发明的鞋硬衬提供了回弹性、形状保持、和硬度的所需平衡。在约 5 至约 32 的不同硬度的范围内，聚烯烃浸渍的样品 1-4 显示了比 Fenise 样品（具有约 59 的回弹性和 85 至 90 之间的形状保持）更高的回弹性（大于约 65）和较高的形状保持（大于约 90）。相对于 Elastoform 比较样品，聚烯烃浸渍的织物也显示了类似和较高的回弹性和形状保持。

[0119] 与Elastoform样品相比,对于相近的硬度,使用 VERSIFY™聚烯烃分散体浸渍的样品 4 具有相近的回弹性和更好的形状保持。与Elastoform 级别相比较,对相近的硬度,用 ENGAGE™ 8200 分散体浸渍的织物(由样品 A 代表)具有相近的形状保持和更好的回弹性。

[0120] 浸渍控制。如上所述,通过在压延机之间挤压织物,并除去多余的材料可以控制浸渍的量。例如,还可以通过调节混合物的粘度、水分散体中组合聚合物和稳定剂的浓度、混合物中的填料浓度、或水分散体的极性中的一种或多种来控制浸渍。

[0121] 作为控制浸渍的例子,进行试验以测定在不同分散体固体浓度下实现的浸渍的量,目标是 20 重量%的浸渍,结果列于表 4 中。使用的分散体是初始固体浓度为 41.4 重量%的 DP4200/PRIMACOR5980I 分散体。使用的织物样品包括 Boeren Bond 地球物理织物(geophysical textile)和 Don&Low sr-PP 织物。

[0122] 通过在分散体中第一次浸渍织物获得浸渍的织物样品。弄湿后,将织物从分散体中取出,使多余的分散体从织物上滴掉。将湿织物垂直悬挂在烘箱中干燥,使用上述的额外的风干。对于样品 7,形成三个片材复合材料,其中只浸渍中间的片材,然后干燥和固结片材。表 4. 样品条件和结果

| 样品 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----------|---------------|-------------------------|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 织物型号 | D&L | D&L | D&L | BBG | BBG | BBG | BBG |
| 初始重量(g) | 13.7 | 13.7 | 41.1 (13.5, 13.9, 13.7) | 9.1 | 9.2 | 9.3 | 9.5 |
| 分散体浓度 | 初始 | 初始 | 初始 | 稀释至初始浓度的 62% | 稀释至初始浓度的 62% | 稀释至初始浓度的 30% | 稀释至初始浓度的 30% |
| 干燥条件 | 80°C 6min. | 80°C 6min | 80°C 6min | 100°C 4min | 100°C 8min | 100°C 4min | 100°C 4min |
| 干重(g) | 33.5 | 29.8 | 77.0 | 12.5 | 12.7 | 10.3 | 10.4 |
| %浸渍 | 59.1 | 54.0 | 58.3 | 27.2 | 27.6 | 9.7 | 8.7 |
| 固结条件 | | 150C, 350kN, 3min | 150C, 350kN, 3min | | | | |
| 固结后的重量(g) | | 29.5 | 61.6 | | | | |
| %浸渍 | | 53.0 | 33.3 | | | | |

[0123] 用于样品 5-7 的分散体的浓度 / 粘度太高, 在干燥前不从片材排除多余的分散体时, 不能达到显著低的浸渍百分比。尽管分散体太粘而不能制造具有 20 重量%浸渍的片材, 但是注意到分散体与织物粘合得非常好。

[0124] 在用 50%的水稀释分散体后, 分散体粘合的很好, 且导致较低程度的织物浸渍, 但是仍超出了 20 重量%的目标。进一步稀释至 75%水 / 25%初始分散体, 溶液显得过于极性, 观察到分散体流变成区域, 导致织物表面润湿不均匀。上述例子表明分散体粘度或浓度可用来影响浸渍的程度。

[0125] 试验观察。在固结后, 样品 6 导致形成高度透明的片材。相反地, 样品 7, 夹心复合材料, 在固结后没有好的透明度。此外, 在固结过程中, 观察到水从复合材料中沸腾蒸发出来。4 分钟的干燥时间看起来是足够的: 延长样品 9 的干燥时间, 但是在 4 分钟后没有观察到另外的重量损失。

[0126] 有利地, 本发明的一个或多个具体实施方案提供了具有其目的应用的良好性能的组合、方法、和制品。在一个应用中, 例如本发明的一个或多个具体实施方案可用作鞋中的加强件, 例如内包头或鞋后帮。此外, 本发明的一个或多个具体实施方案提供了用具有改善的硬度、弹性、回弹、粘合、形状保持或相容性的硬化组合物浸渍的纤维状结构。

[0127] 尽管由限定数量的具体实施方案描述了本发明, 但是具有本公开的利益的本领域的技术人员将会认识到, 可以设计不脱离本文所公开的发明的范围的其它具体实施方案。因此, 本发明的范围仅应由所附的权利要求书限定。

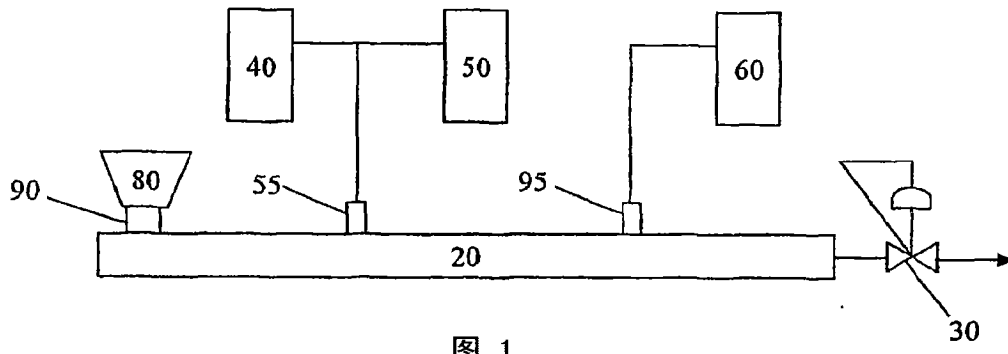


图 1

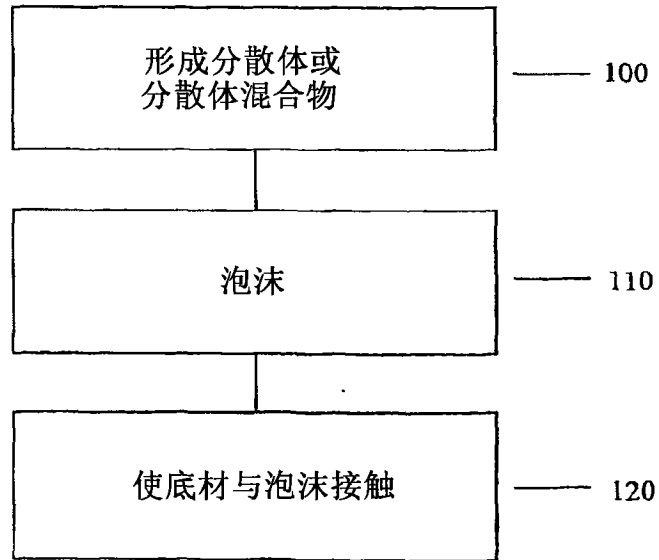


图 2

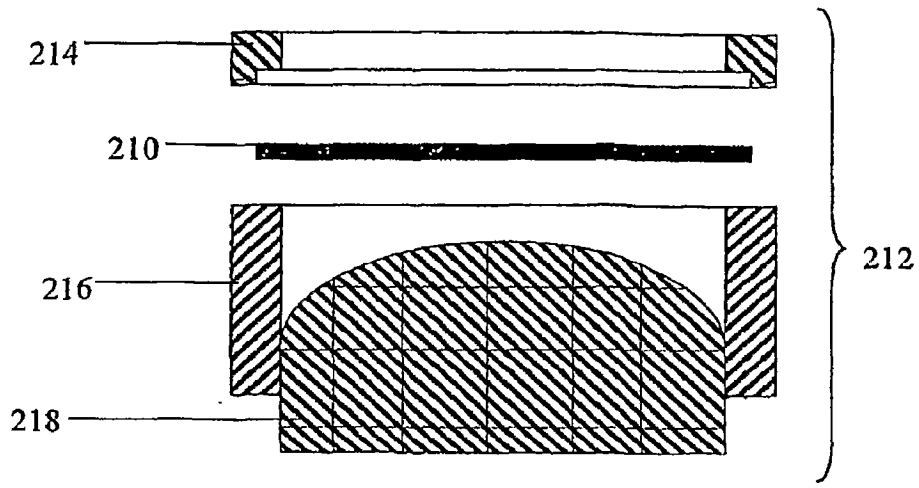


图 3

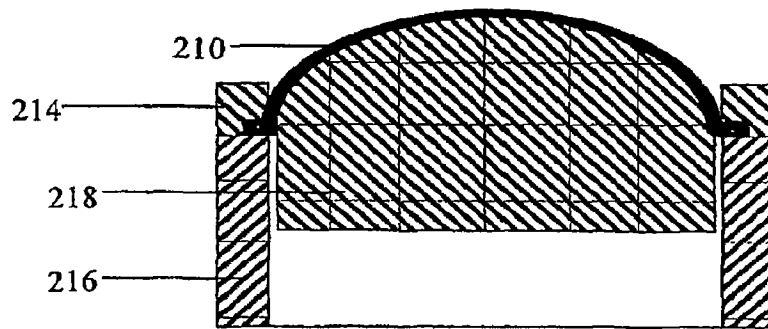


图 4

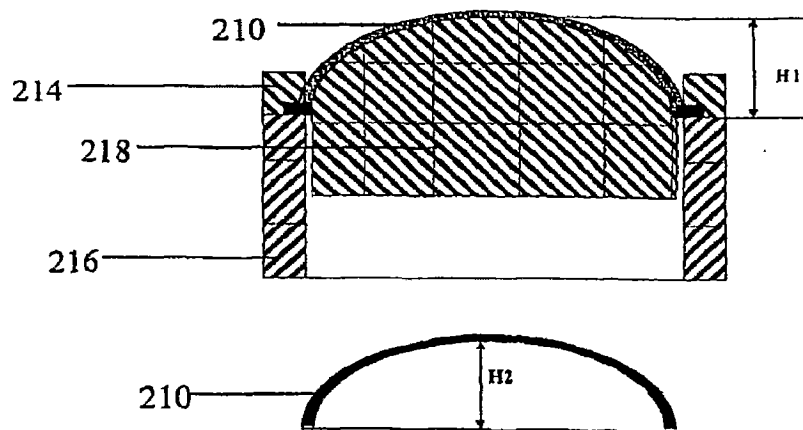


图 5