



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107698860 B

(45)授权公告日 2020.09.08

(21)申请号 201711033480.1 *C08L 75/06*(2006.01)
(22)申请日 2017.10.30 *C08L 75/08*(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号 *C08K 5/14*(2006.01)
申请公布号 CN 107698860 A *C08K 3/22*(2006.01)
C08K 3/26(2006.01)
(43)申请公布日 2018.02.16 *C08J 9/10*(2006.01)
(73)专利权人 美瑞新材料股份有限公司 *C08J 9/08*(2006.01)
地址 264006 山东省烟台市开发区长沙大 *A43B 13/04*(2006.01)
街35号 *A43B 13/18*(2006.01)
(72)发明人 宋红玮 王光阜 战振生 张生
王仁鸿
(74)专利代理机构 烟台上禾知识产权代理事务
所(普通合伙) 37234
代理人 郑素娟
(51)Int.Cl.
C08L 23/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 105860245 A,2016.08.17
审查员 陈晓雨

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

一种鞋底用高回弹组合物发泡材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种鞋底用高回弹组合物发泡材料及其制备方法,按重量份计,包括如下组份:乙烯-醋酸乙烯共聚物EVA 100份;热塑性聚氨酯/乙烯-醋酸乙烯共聚物合金1-70份;发泡剂0.1-10份;交联剂0.01-10份;填料0-20份;本发明所述的鞋底用高回弹性组合物发泡材料,利用TPU/EVA合金起到了增容剂的作用,形成了EVA/TPU互穿网络结构(IPN),在常规EVA发泡体系中引入了TPU组份,解决两者由于相容性差导致最终组合物发泡材料性能下降的问题。

1. 一种鞋底用高回弹组合物发泡材料,其特征在于,按重量份计,包括如下组份:

VA 含量为 20wt%的 EVA	100 份;
TPU/EVA 合金	50 份;
偶氮二甲酰胺	10 份;
过氧化二异丙苯	5 份;

所述TPU/EVA合金的制备方法为:a、将100重量份的聚醚型TPU弹性体**Mirathane**[®]M70、90重量份VA含量为40%的EVA、1.5重量份马来酸酐和0.25重量份引发剂过氧化二异丙苯置于高混机中预混合;b、控制双螺杆挤出机的反应区温度为140-170℃,降温区温度为90-110℃,将步骤a中所得的混合物经挤出机挤出,挤出后的物料经水下切割造粒;c、将步骤b所得的造粒后的产品干燥,即得;

所述鞋底用高回弹组合物发泡材的制备方法为:

1) 称取相应重量的VA含量为20%的EVA,TPU/EVA合金,偶氮二甲酰胺,过氧化二异丙苯投入高混机中进行初步的混合;

2) 第一次混炼:将步骤1)中经过初步混合的混合物投入密炼机内混炼均匀,混炼温度设定为150℃,混炼15分钟,得到第一级混炼物;

3) 第二次混炼:将步骤2)中所得的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼,炼温度设定为120℃,混炼10分钟得到第二级混炼物;

4) 发泡与定型:将上述步骤3)所得的第二级混炼物投入注射发泡成型机进行一次射出发泡,射出温度控制在150℃,即得。

一种鞋底用高回弹组合物发泡材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发泡材料及其制备方法,尤其涉及一种鞋底用高回弹组合物发泡材料及其制备方法,属于轻量化材料技术领域。

背景技术

[0002] 乙烯-醋酸乙烯共聚物是由乙烯(E)和乙酸乙烯(VA)共聚而制得,英文名EthyleneVinylAcetate,简称EVA。发泡EVA作为目前鞋底材料,尤其是运动鞋鞋底材料的主要材料,具有轻质,柔软,穿着舒适的优点,但是高发泡倍率的EVA鞋底发泡材料在长时间穿着后,发泡EVA材料的回弹性损失非常大,并且永久变形大,力学性能下降严重,且存在耐磨性差等问题,严重影响其在鞋材领域的应用。因而,开发一种具有优异回弹性,较高发泡倍率的鞋底用EVA发泡材料成为许多高校和企业所追求的目标。

发明内容

[0003] 本发明针对高发泡倍率的EVA鞋底材料存在的不足,提供一种鞋底用高回弹组合物发泡材料及其制备方法。

[0004] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:

[0005] 一种鞋底用高回弹组合物发泡材料,其特征在于,按重量份计,包括如下组份:

热塑性聚氨酯/乙烯-醋酸乙烯共聚物合金 1-70份;

[0006] 乙烯-醋酸乙烯共聚物 EVA 100份;

发泡剂 0.1-10份;

交联剂 0.01-10份;

[0007] 填料 0-20份;

[0008] 其中,所述热塑性聚氨酯/乙烯-醋酸乙烯共聚物合金可采用如下任意一种方法进行制备:

[0009] 方法一,见专利号201710058676X所公开的工艺方法,包括如下步骤:1)将100重量份的TPU原料经预混后加入到双螺杆挤出机的进料口,将5-95重量份的乙烯-醋酸乙烯共聚物和0.1-10重量份的双活性物质通过侧喂料注入到双螺杆挤出机中,二者无先后顺序,0.1-5重量份的助剂加入到TPU原料中或乙烯-醋酸乙烯共聚物与双活性物质的混合物中;

[0010] 2)控制双螺杆挤出机的反应区温度为50-250℃,进行造粒;

[0011] 3)将步骤2)所得的造粒后的产品干燥,即得;

[0012] 方法二,包括如下步骤:将100重量份的TPU、5-95重量份的EVA、0.1-10重量份的双活性物质和0.1-5重量份的助剂混合均匀,将混合物通过挤出机加工后进行造粒,即得;

[0013] 方法三,包括如下步骤:将100重量份的TPU、5-95重量份的EVA、0.1-10重量份的双活性物质和0.1-5重量份的助剂混合均匀,将混合物通过开炼机加工后进行造粒,即得;

[0014] 方法四,包括如下步骤:将100重量份的TPU、5-95重量份的EVA、0.1-10重量份的双活性物质和0.1-5重量份的助剂混合均匀,将混合物通过密炼机加工后进行造粒,即得;

[0015] 所述双活性物质为含有酸酐基团、羧基-COOH、羟基-OH、氨基-NH或-NH₂、异氰酸酯基-NCO、环氧基团中的一种或多种的化合物,所述助剂包括引发剂。

[0016] 本发明中的EVA材料是众所周知的且是应用于发泡鞋材领域常规的牌号,例如可购自杜邦(DuPont) ELvax®。

[0017] 进一步,所述的双活性物质为马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸酰胺、烯丙基聚乙二醇、氨基酸、环氧树脂中的一种。

[0018] 进一步,方法一中所述的TPU原料包括聚合物多元醇、扩链剂和异氰酸酯,所述聚合物多元醇为聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、端羟基聚丁二烯二醇中的一种或多种的复配,所述的扩链剂为含12个以下碳原子的小分子二元醇或二元胺类,所述异氰酸酯为为甲苯二异氰酸酯TDI、二苯基甲烷二异氰酸酯MDI、六亚甲基二异氰酸酯HDI、二环己基甲烷二异氰酸酯H12MDI、异弗尔酮二异氰酸酯IPDI、苯二亚甲基二异氰酸酯XDI中的一种或多种的复配,方法二、方法三、方法四中所述TPU的硬度为40-95Shore A,优选60-90ShoreA,特别优选70-85ShoreA,其是根据ASTM D2240测得;熔体流动速率为5-100g/10min,其根据ASTM-1238在200℃施加5Kg的重量测得。

[0019] 进一步,热塑性聚氨酯/乙烯-醋酸乙烯合金中乙烯-醋酸乙烯共聚物的醋酸乙烯含量为10-80wt%,优选地,醋酸乙烯的含量为20-50wt%,最优选地醋酸乙烯的含量为25-45%。

[0020] 进一步,所述发泡剂为放热型发泡剂、吸热型发泡剂、发泡微球中的一种或几种的混合物,优选地,所述发泡剂是指偶氮二甲酰胺,偶氮二异丁腈,偶氮二甲酸钡,4,4'-氧代双苯磺酰肼,对甲苯磺酰肼,碳酸氢钠,柠檬酸钠,碳酸氢铵,可膨胀微球中的一种或多种的混合物,其中,可膨胀微球是众所周知的例如购自AKZO Nobel Industries Expancel®系列。

[0021] 进一步,所述交联剂为过氧化二异丙苯,双叔丁基过氧化异丙基苯,偶氮二异丁腈,偶氮异丁氰基甲酰胺,偶氮二环己基甲氧,偶氮二异丁酸二甲酯中的一种或几种的混合物。

[0022] 进一步,所述填料为滑石粉,碳酸钙,陶土,硫酸盐,色粉中的一种或几种的混合物。

[0023] 进一步,所述组合物发泡材料中还包括抗氧化剂、润滑剂、耐UV助剂、助交联剂和发泡促进剂,所述助交联剂为含有2个及以上碳碳双键的化合物,所述发泡促进剂为氧化锌、硬脂酸锌中的任意一种。

[0024] 本发明还要求保护上述高回弹性组合物发泡材料的制备方法,包括如下步骤:

[0025] 1) 按重量份计,称取EVA 100份、热塑性聚氨酯/乙烯-醋酸乙烯共聚物合金1-70份、发泡剂0.1-10份、交联剂0.01-10份、填料0-20份投入到高混机中进行初步的混合;

[0026] 2) 第一次混炼:将步骤1)所得的混合物投入密炼机内混炼均匀,控制混炼时间5-25分钟,混炼温度100-150℃,得到第一级混炼物;

[0027] 3) 第二次混炼:将步骤2)所得的第一级混炼物投入到开炼机中进行第二次混炼,控制混炼时间5-30分钟,混炼温度80-200℃,得到第二级混炼物;4) 发泡与定型:将步骤3)

所得的第二级混炼物置于鞋底制品模具中,后将其置于平板硫化机中进行模压发泡,发泡温度为100-200℃,发泡时间为1-10分钟,然后将模具冷却至10-50℃,得到高回弹性EVA组合物发泡鞋底材料;或者将步骤3)所得的第二级混炼物投入到一次射出的发泡鞋材设备中进行一次射出发泡,射出温度控制在120-180℃,得到高回弹性EVA组合物发泡鞋底材料。

[0028] 进一步,步骤4)中所述的一次射出的发泡鞋材设备是指注射发泡成型机。

[0029] 与现有技术相比,本发明提供的高回弹性组合物发泡材料及其制备方法的有益效果如下:

[0030] 1) 本发明所述的鞋底用高回弹性组合物发泡材料,利用TPU/EVA合金起到了增容剂的作用,形成了EVA/TPU互穿网络结构(IPN),在常规EVA发泡体系中引入了TPU组份,解决两者由于相容性差导致最终组合物发泡材料性能下降的问题;

[0031] 2) 利用TPU优异的回弹性、耐磨性和机械性能,大大改善了发泡EVA鞋底材料的回弹性,压缩永久变形等性能;

[0032] 3) 工艺流程简单,可在现有模压EVA发泡鞋材设备或一次射出EVA发泡鞋材设备直接使用,无需设备改造或新工艺设备的研发与投资。

具体实施方式

[0033] 以下结合实例对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0034] 一、TPU/EVA合金材料的制备

[0035] 实施例1:

[0036] 一种制备TPU合金材料的工艺,包括如下步骤:

[0037] 1) 将分子量为2000g/mol的聚酯多元醇68份、BDO 6份、二苯基甲烷二异氰酸酯MDI 26份加入到双螺杆挤出机的进料口,将95份EVA、MAH(马来酸酐) 10份和引发剂DCP(过氧化二异丙苯) 5份通过侧喂料注入到双螺杆挤出机中;

[0038] 2) 控制双螺杆挤出机的反应区温度为140-200℃,降温区温度为90-110℃,挤出后的物料经水下切割造粒;

[0039] 3) 将步骤2)所得的造粒后的产品干燥,即得。

[0040] 实施例2:

[0041] 一种制备TPU合金材料的工艺,包括如下步骤:

[0042] 1) 将分子量为1500g/mol的聚酯多元醇55份、BDO 7份、二苯基甲烷二异氰酸酯MDI 38份加入到双螺杆挤出机的进料口,将75份EVA、MAH(马来酸酐) 5份和引发剂DCP(过氧化二异丙苯) 0.2份通过侧喂料注入到双螺杆挤出机中;

[0043] 2) 控制双螺杆挤出机的反应区温度为50-250℃,降温区温度为90-110℃,挤出后的物料经水下切割造粒;

[0044] 3) 将步骤2)所得的造粒后的产品干燥,即得。

[0045] 实施例3:

[0046] 一种制备TPU合金材料的工艺,包括如下步骤:

[0047] 1) 将70重量份的分子量为1800g/mol的聚醚多元醇与BDO 5份、甲苯二异氰酸酯TDI 25份加入到双螺杆挤出机的进料口,将65份EVA(三井化学的Evaflex®150Y)、丙烯酸

0.1份和引发剂DCP(过氧化二异丙苯)0.1份通过侧喂料注入到双螺杆挤出机中;

[0048] 2) 控制双螺杆挤出机的反应区温度为140-180℃,降温区温度为90-110℃,挤出后的物料经水下切割造粒;

[0049] 3) 将步骤2) 所得的造粒后的产品干燥,即得。

[0050] 实施例4:

[0051] 一种制备TPU合金材料的工艺,包括如下步骤:

[0052] 1) 将45重量份的分子量为1000g/mol的聚醚多元醇与BD0 8份、甲苯二异氰酸酯TDI 47份加入到双螺杆挤出机的进料口,将34份EVA、丙烯酸酰胺0.5份和引发剂DCP(过氧化二异丙苯)0.15份通过侧喂料注入到双螺杆挤出机中;

[0053] 2) 控制双螺杆挤出机的反应区温度为140-170℃,降温区温度为90-110℃,挤出后的物料经水下切割造粒;

[0054] 3) 将步骤2) 所得的造粒后的产品干燥,即得。

[0055] 实施例5:

[0056] 一种制备TPU合金材料的工艺,包括如下步骤:

[0057] 1) 将45重量份的分子量为1800g/mol的聚醚多元醇与BD0 8份、六亚甲基二异氰酸酯HDI 47份加入到双螺杆挤出机的进料口,将45份EVA、丙烯酸酰胺1.5份和引发剂DCP(过氧化二异丙苯)0.25份通过侧喂料注入到双螺杆挤出机中;

[0058] 2) 控制双螺杆挤出机的反应区温度为140-170℃,降温区温度为90-110℃,挤出后的物料经水下切割造粒;

[0059] 3) 将步骤2) 所得的造粒后的产品干燥,即得。

[0060] 实施例6:

[0061] 一种制备TPU合金材料的工艺,包括如下步骤:

[0062] 1) 将45重量份的分子量为1800g/mol的聚醚多元醇与BD0 8份、六亚甲基二异氰酸酯HDI 47份加入到双螺杆挤出机的进料口,将5份EVA、甲基丙烯酸甲酯0.1份和引发剂DCP(过氧化二异丙苯)1份通过侧喂料注入到双螺杆挤出机中;

[0063] 2) 控制双螺杆挤出机的反应区温度为140-170℃,降温区温度为90-110℃,挤出后的物料经水下切割造粒;

[0064] 3) 将步骤2) 所得的造粒后的产品干燥,即得。

[0065] 实施例7:

[0066] 一种制备TPU合金材料的工艺,包括如下步骤:

[0067] 1) 将45重量份的分子量为1800g/mol的聚醚多元醇与BD0 8份、六亚甲基二异氰酸酯HDI 47份加入到双螺杆挤出机的进料口,将75份EVA、丙烯酸丁酯6份和引发剂DCP(过氧化二异丙苯)2份通过侧喂料注入到双螺杆挤出机中;

[0068] 2) 控制双螺杆挤出机的反应区温度为140-170℃,降温区温度为90-110℃,挤出后的物料经水下切割造粒;

[0069] 3) 将步骤2) 所得的造粒后的产品干燥,即得。

[0070] 实施例8:

[0071] 一种制备TPU合金材料的工艺,包括如下步骤:

[0072] 1) 将100重量份的聚醚型TPU弹性体Mirathane®M70、90份VA含量为40%的EVA、

马来酸酐1.5份和引发剂DCP(过氧化二异丙苯)0.25份置于高混机中预混合;

[0073] 2) 控制双螺杆挤出机的反应区温度为140-170℃,降温区温度为90-110℃,将步骤1)中所得的混合物经挤出机挤出,挤出后的物料经水下切割造粒;3) 将步骤2)所得的造粒后的产品干燥,即得。

[0074] 我们将实施例7和实施例8所得的TPU/EVA合金材料应用于高回弹性组合物中,组合物的具体组成、制备方法及性能如下:

[0075] 二、鞋底用高回弹性组合物发泡材料

[0076] 实施例9:

[0077] 一种鞋底用高回弹组合物发泡材料,按重量份计,包括如下组份:

VA 含量为 10wt%的 EVA 100 份;

实施例 7 所得的 TPU/EVA 合金 1 份;

[0078]

偶氮二甲酰胺 AC 1 份;

双叔丁基过氧化异丙基苯 1 份。

[0079] 上述发泡材料的制备过程如下:

[0080] 1) 称取相应重量的EVA,TPU/EVA合金,偶氮二甲酰胺(AC),双叔丁基过氧化异丙基苯DCP投入高混机中进行初步的混合;

[0081] 2) 第一次混炼:将步骤1)中经过初步混合的混合物投入密炼机内混炼均匀,混炼温度设定为100℃,混炼10分钟,得到第一级混炼物;

[0082] 3) 第二次混炼:将步骤2)中所得的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼,炼温度设定为100℃,混炼5分钟得到第二级混炼物;

[0083] 4) 发泡与定型:将上述步骤3)所得的第二级混炼物置于鞋底制品模具中,然后将鞋底制品模具置于平板硫化机中进行模发泡,发泡时间为1分钟,发泡温度为100℃,然后将模具冷却至10℃,得到高回弹性EVA组合物鞋底发泡材料。

[0084] 通过上述步骤制备的组合物鞋底发泡材料与市场上现有EVA发泡产品的物性测试结果数据如表1所示。

[0085] 表1

[0086]

项目	测试标准	单位	实施例9产品	市场EVA发泡产品
密度	ASTM-D792	g/cm ³	0.2	0.25
硬度	GB/T10807-2006	Shore	45	45
拉伸强度	ISO1798-2008	MPa	5.0	1.5
断裂伸长率	ISO1798-2008	%	500	300
撕裂强度	GB/T10808-2006	N/mm	8	4.2
回弹性	GB/T6670-2008	%	60	50
压缩永久变形	GB/T6669-2008	%	25	35
耐磨性	DIN53516	Mm ³	400	500

[0087] 实施例10:

[0088] 一种鞋底用高回弹组合物发泡材料,按重量份计,包括如下组份:

[0089] VA 含量为 20wt% 的 EVA 100 份；
 实施例 8 所得的 TPU/EVA 合金 50 份；
 偶氮二甲酰胺 10 份；
 过氧化二异丙苯 DCP 5 份；

[0090] 上述发泡材料的制备方法如下：

[0091] 1) 称取相应重量的 VA 含量为 20% 的 EVA, TPU/EVA 合金, 偶氮二甲酰胺, 过氧化二异丙苯 (DCP) 投入高混机中进行初步的混合；

[0092] 2) 第一次混炼: 将步骤 1) 中经过初步混合的混合物投入密炼机内混炼均匀, 混炼温度设定为 150℃, 混炼 15 分钟, 得到第一级混炼物；

[0093] 3) 第二次混炼: 将步骤 2) 中所得的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼, 混炼温度设定为 120℃, 混炼 10 分钟得到第二级混炼物；

[0094] 4) 发泡与定型: 将上述步骤 3) 所得的第二级混炼物投入注射发泡成型机进行一次射出发泡, 射出温度控制在 150℃, 得到高回弹性 EVA 组合物发泡鞋底材料。

[0095] 通过上述步骤制备的组合物发泡材料与市场上现有 EVA 发泡产品的物性测试结果数据如表 2 所示。

[0096] 表 2

[0097]

项目	测试标准	单位	实施例 10 产品	市场 EVA 发泡产品
密度	ASTM-D792	g/cm ³	0.21	0.25
硬度	GB/T10807-2006	Shore	45	45
拉伸强度	ISO1798-2008	MPa	6	1.5
断裂伸长率	ISO1798-2008	%	550	300
撕裂强度	GB/T10808-2006	N/mm	10.4	4.2
落球回弹性	GB/T6670-2008	%	58	50
压缩永久变形	GB/T6669-2008	%	20	35
耐磨性	DIN53516	Mm ³	380	500

[0098] 实施例 11:

[0099] 一种鞋底用高回弹组合物发泡材料, 按重量份计, 包括如下组份:

VA 含量为 20wt% 的 EVA 100 份；
 实施例 7 所得的 TPU/EVA 合金 20 份；
 [0100] 碳酸氢钠 5 份；
 过氧化二异丙苯 DCP 3 份。

[0101] 上述发泡材料的制备方法如下：

[0102] 1) 称取相应重量的 VA 含量为 20% 的 EVA, TPU/EVA 合金, 碳酸氢钠, 过氧化二异丙苯 (DCP) 投入高混机中进行初步的混合；

[0103] 2) 第一次混炼: 将步骤 1) 中经过初步混合的混合物投入密炼机内, 混炼温度设定

为120℃,混炼25分钟,得到第一级混炼物;

[0104] 3) 第二次混炼:将步骤2)中所得的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼,炼温度设定为110℃,混炼30分钟得到第二级混炼物;

[0105] 4) 发泡与定型:将上述步骤3)所得的第二级混炼物置于鞋底制品模具中,然后将鞋底制品模具置于平板硫化机中进行模发泡,发泡时间为10分钟,发泡温度为130℃,然后将模具冷却至30℃,得到高回弹性EVA组合物鞋底发泡材料。

[0106] 通过上述步骤制备的组合物鞋底发泡材料与市场上现有EVA发泡产品的物性测试结果数据如表3所示。

[0107] 表3

[0108]

项目	测试标准	单位	实施例11产品	市场EVA发泡产品
密度	ASTM-D792	g/cm ³	0.22	0.25
硬度	GB/T10807-2006	Shore	45	45
拉伸强度	ISO1798-2008	MPa	5.5	1.5
断裂伸长率	ISO1798-2008	%	510	300
撕裂强度	GB/T10808-2006	N/mm	8.8	4.2
落球回弹性	GB/T6670-2008	%	61	50
压缩永久变形	GB/T6669-2008	%	22	35
耐磨性	DIN53516	Mm ³	350	500

[0109] 实施例12:

[0110] 一种鞋底用高回弹组合物发泡材料,按重量份计,包括如下组份:

VA 含量为 25wt%的 EVA 100 份;

实施例 7 所得的 TPU/EVA 合金 25 份;

[0111]

偶氮二甲酰胺 AC 10 份;

过氧化二异丙苯 DCP 3 份。

[0112] 上述发泡材料的制备方法如下:

[0113] 1) 称取相应重量的VA含量为25%的EVA,TPU/EVA合金,偶氮二甲酰胺(AC),过氧化二异丙苯(DCP)投入高混机中进行初步的混合;

[0114] 2) 第一次混炼:将步骤1)中经过初步混合的混合物投入密炼机内,混炼温度设定为140℃,混炼10分钟,得到第一级混炼物;

[0115] 3) 第二次混炼:将步骤2)中所得的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼,炼温度设定为120℃,混炼15分钟得到第二级混炼物;

[0116] 4) 发泡与定型:将上述步骤3)所得的第二级混炼物投入转盘式注射发泡成型机进行一次射出发泡,射出温度控制在150℃,最终得到高回弹性EVA组合物鞋底发泡材料。

[0117] 通过上述步骤制备的组合物发泡材料与市场上现有EVA发泡产品的物性测试结果数据如表4所示。

[0118] 表4

[0119]

项目	测试标准	单位	实施例12产品	市场EVA发泡产品
----	------	----	---------	-----------

密度	ASTM-D792	g/cm ³	0.22	0.25
硬度	GB/T10807-2006	Shore	45	45
拉伸强度	ISO1798-2008	MPa	9.2	1.5
断裂伸长率	ISO1798-2008	%	480	300
撕裂强度	GB/T10808-2006	N/mm	10.4	4.2
落球回弹性	GB/T6670-2008	%	62	50
压缩永久变形	GB/T6669-2008	%	18	35
耐磨性	DIN53516	Mm ³	400	500

[0120] 实施例13:

[0121] 一种鞋底用高回弹组合物发泡材料,按重量份计,包括如下组份:

VA 含量为 25wt%的 EVA 100 份;

实施例 8 所得的 TPU/EVA 合金 70 份;

[0122] 对甲苯磺酰肼 3 份;

双叔丁基过氧化异丙基苯 10 份;

碳酸钙 5 份。

[0123] 上述发泡材料的制备方法如下:

[0124] 1) 称取相应重量的VA含量为25%的EVA,TPU/EVA合金,对甲苯磺酰肼,双叔丁基过氧化异丙基苯和碳酸钙投入高混机中进行初步的混合;

[0125] 2) 第一次混炼:将步骤1)中经过初步混合的混合物投入密炼机内,混炼温度设定为100℃,混炼10分钟,得到第一级混炼物;

[0126] 3) 第二次混炼:将步骤2)中所得的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼,炼温度设定为120℃,混炼20分钟得到第二级混炼物;

[0127] 4) 发泡与定型:将上述步骤3)所得的第二级混炼物投入转盘式注射发泡成型机进行一次射出发泡,射出温度控制在120℃,最终得到高回弹性EVA组合物鞋底发泡材料。

[0128] 通过上述步骤制备的组合物发泡材料与市场上现有EVA发泡产品的物性测试结果数据如表5所示。

[0129] 表5

[0130]

项目	测试标准	单位	实施例13产品	市场EVA发泡产品
密度	ASTM-D792	g/cm ³	0.23	0.25
硬度	GB/T10807-2006	Shore	45	45
拉伸强度	ISO1798-2008	MPa	3.8	1.5
断裂伸长率	ISO1798-2008	%	500	300
撕裂强度	GB/T10808-2006	N/mm	6.0	4.2
落球回弹性	GB/T6670-2008	%	62	50
压缩永久变形	GB/T6669-2008	%	20	35
耐磨性	DIN53516	Mm ³	410	500

[0131] 实施例14:

[0132] 一种鞋底用高回弹EVA组合物发泡材料,按重量份计,包括如下组份:

VA 含量为 25wt%的 EVA 100 份;

实施例 8 所得的 TPU/EVA 合金 35 份;

[0133] 柠檬酸钠 0.1 份;

双叔丁基过氧化异丙基苯 5 份;

钛白粉 20 份。

[0134] 上述发泡材料的制备方法如下:

[0135] 1) 称取相应重量的VA含量为25%的EVA,TPU/EVA合金,柠檬酸钠,双叔丁基过氧化异丙基苯和钛白粉投入高混机中进行初步的混合;

[0136] 2) 第一次混炼:将步骤1)中经过初步混合的混合物投入密炼机内,混炼温度设定为100℃,混炼10分钟,得到第一级混炼物;

[0137] 3) 第二次混炼:将步骤2)中所得的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼,炼温度设定为120℃,混炼15分钟得到第二级混炼物;

[0138] 4) 发泡与定型:将上述步骤3)所得的第二级混炼物置于鞋底制品模具中,然后将鞋底制品模具置于平板硫化机中进行模发发泡,发泡时间为1分钟,发泡温度为200℃,然后将模具冷却至30℃,得到高回弹性EVA组合物鞋底发泡材料。

[0139] 通过上述步骤制备的组合物发泡材料与市场上现有EVA发泡产品的物性测试结果数据如表6所示。

[0140] 表6

[0141]

项目	测试标准	单位	实施例14产品	市场EVA发泡产品
密度	ASTM-D792	g/cm ³	0.24	0.25
硬度	GB/T10807-2006	Shore	45	45
拉伸强度	ISO1798-2008	MPa	3.0	1.5
断裂伸长率	ISO1798-2008	%	450	300
撕裂强度	GB/T10808-2006	N/mm	6.0	4.2
落球回弹性	GB/T6670-2008	%	62	50
压缩永久变形	GB/T6669-2008	%	18	35
耐磨性	DIN53516	Mm ³	380	500

[0142] 实施例15:

[0143] 一种鞋底用高回弹组合物发泡材料,按重量份计,包括如下组份:

VA 含量为 25wt% 的 EVA 100 份；

实施例 7 所得的 TPU/EVA 合金 50 份；

[0144] 偶氮二钾酸钡 10 份；

双叔丁基过氧化异丙基苯 0.01 份；

陶土 15 份。

[0145] 上述发泡材料的制备方法如下：

[0146] 1) 称取相应重量的 VA 含量为 25% 的 EVA, TPU/EVA 合金, 偶氮二钾酸钡, 双叔丁基过氧化异丙基苯和陶土投入高混机中进行初步的混合；

[0147] 2) 第一次混炼: 将步骤 1) 中经过初步混合的混合物投入密炼机内, 混炼温度设定为 100℃, 混炼 10 分钟, 得到第一级混炼物；

[0148] 3) 第二次混炼: 将步骤 2) 中所得的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼, 混炼温度设定为 120℃, 混炼 25 分钟得到第二级混炼物；

[0149] 4) 发泡与定型: 将上述步骤 3) 所得的第二级混炼物投入转盘式注射发泡成型机进行一次射出发泡, 射出温度控制在 180℃, 最终得到高回弹性 EVA 组合物鞋底发泡材料。

[0150] 通过上述步骤制备的组合物发泡材料与市场上现有 EVA 发泡产品的物性测试结果数据如表 7 所示。

[0151] 表 7

[0152]

项目	测试标准	单位	实施例 15 产品	市场 EVA 发泡产品
密度	ASTM-D792	g/cm ³	0.18	0.25
硬度	GB/T10807-2006	Shore	45	45
拉伸强度	ISO1798-2008	MPa	2.8	1.5
断裂伸长率	ISO1798-2008	%	420	300
撕裂强度	GB/T10808-2006	N/mm	5.5	4.2
落球回弹性	GB/T6670-2008	%	62	50
压缩永久变形	GB/T6669-2008	%	20	35
耐磨性	DIN53516	Mm ³	380	500

[0153] 对比例 1:

[0154] 1) 称取 100 重量份 VA 含量为 10% 的 EVA, 1 重量份 TPU, 1 重量份偶氮二甲酰胺 AC, 投入高混机中进行初步的混合；

[0155] 2) 第一次混炼: 将步骤 1) 中经过初步混合的混合物投入密炼机内, 混炼温度设定为 100℃, 混炼 5 分钟, 得到第一级混炼物；

[0156] 3) 第二次混炼: 将步骤 2) 中得到的第一级混炼物投入开炼机进行第二次混炼, 混炼温度设定为 100℃, 混炼 5 分钟得到第二级混炼物；

[0157] 4) 发泡与定型: 将上述步骤 3) 所得的第二级混炼物置于鞋底制品模具中, 将制品模具置于平板硫化机中进行模发发泡, 发泡时间为 1 分钟, 发泡温度为 100℃, 然后将模具冷却至 10℃, 得到 EVA 组合物鞋底发泡材料。

[0158] 将对比例1所得组合物发泡材料与实施例9所得产品的物性测试数据进行比较,结果如表8所示:

[0159] 表8

[0160]

项目	测试标准	单位	实施例9	对比实施例1
密度	ASTM-D792	g/cm ³	0.2	0.24
硬度	GB/T10807-2006	Shore	45	45
拉伸强度	ISO1798-2008	MPa	5.0	0.8
断裂伸长率	ISO1798-2008	%	500	220
撕裂强度	GB/T10808-2006	N/mm	8	3.5
落球回弹性	GB/T6670-2008	%	60	52
压缩永久变形	GB/T6669-2008	%	25	48
耐磨性	DIN53516	Mm ³	400	550

[0161] 从表1-表8中的数据可以看出,采用本发明技术方案所制备的产品性能明显优于EVA与TPU直接混合发泡或现有常规EVA发泡体系所制备的产品性能;另一面本发明利用TPU优异的耐磨性,机械性能,大大改善了现有发泡EVA材料的回弹性,压缩永久变形等性能,并且简化工艺流程,无需进行设备改造或设备研发、投资,生产成本降低。

[0162] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。