



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111227427 A

(43)申请公布日 2020.06.05

(21)申请号 202010047792.3

(22)申请日 2020.01.16

(71)申请人 浙江荣威鞋业有限公司

地址 325000 浙江省温州市瓯海区仙岩工业园沈东路116号

(72)发明人 程海良 唐通华 张千祜

(74)专利代理机构 北京维正专利代理有限公司
11508

代理人 郑博文

(51) Int. Cl.

A43B 5/00(2006.01)

A43B 13/02(2006.01)

B29D 35/12(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种鞋底抗菌的鞋子及其制备工艺

(57)摘要

本发明涉及鞋子的技术领域,公开了一种鞋底抗菌的鞋子,包括鞋底和鞋面,所述鞋底包括如下重量份数的组分:60-80份EVA;5-10份聚碳酸酯;4-6份纳米二氧化钛;0.2-1份硝酸铁;6-8份无水乙醇;0.3-0.5份乙酰丙酮;3-4份异噻唑啉酮。本发明具有以下优点和效果:EVA和聚碳酸酯共混可提高EVA的力学性能;光照下纳米二氧化钛可使细胞发生之类分解和蛋白质变异,达到杀菌抑菌效果;由硝酸铁引入铁离子改变二氧化钛的能级结构,提高纳米二氧化钛的光催化活性;异噻唑啉酮与纳米二氧化钛产生协同作用,增强抗菌效果;另一方面,异噻唑啉酮使纳米二氧化钛有机化,提高纳米二氧化钛和EVA的相容性,解决了纳米二氧化钛和EVA共混稳定性差的问题,使抗菌效果更持久。



1. 一种鞋底抗菌的鞋子,包括鞋底和鞋面,其特征在于:所述鞋底包括如下重量份数的组分:

- 60-80份EVA;
- 5-10份聚碳酸酯;
- 4-6份纳米二氧化钛;
- 0.2-1份硝酸铁;
- 6-8份无水乙醇;
- 0.3-0.5份乙酰丙酮;
- 3-4份异噻唑啉酮。

2. 根据权利要求1所述的一种鞋底抗菌的鞋子,其特征在于:按重量份数计,所述鞋底还包括2-4份聚氧乙烯醚和0.5-3份甘油。

3. 根据权利要求2所述的一种鞋底抗菌的鞋子,其特征在于:所述甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的55-60%。

4. 根据权利要求1所述的一种鞋底抗菌的鞋子,其特征在于:所述硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的10-11%。

5. 根据权利要求1所述的一种鞋底抗菌的鞋子,其特征在于:按重量份数计,所述鞋底还包括2-3份二甲基硅油。

6. 根据权利要求6所述的一种鞋底抗菌的鞋子,其特征在于:按重量份数计,所述鞋底还包括0.5-1份1-十八烯。

7. 根据权利要求1所述的一种鞋底抗菌的鞋子,其特征在于:所述鞋面包括鞋帮面和鞋带,鞋带固定在所述鞋面的顶端,鞋帮面为网状弹力布鞋帮面。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的一种鞋底抗菌的鞋子的制备工艺,其特征在于:包括以下步骤:

S1. 首先将纳米二氧化钛、硝酸铁、无水乙醇和乙酰丙酮混合,在温度为50-60℃的条件下搅拌反应30-35min,得到改性纳米二氧化钛混合物;

S2. 将EVA和聚碳酸酯加入到S1的改性纳米二氧化钛混合物中,升温至90-110℃后,搅拌1-2h,得到初混物;

S3. 向S2的初混物中加入异噻唑啉酮,调整温度至70-80℃搅拌10-15min,得到混合物料;

S4. 将S3得到的混合物料加入双螺杆挤出机下造粒,转速为20-30r/min,将粒料烘干,转入注塑机注塑成型,制得EVA鞋底;

S5. 所述鞋帮面通过缝线缝制固定于EVA鞋底周边,整体定型后得到成品鞋子。

9. 根据权利要求8所述的一种鞋底抗菌的鞋子的制备工艺,其特征在于:所述S2中可同步加入二甲基硅油;所述S3中加入异噻唑啉酮时同步加入聚氧乙烯醚和甘油;所述S3最后可加入1-十八烯,在温度为120-130℃的条件下,搅拌30-35min。

一种鞋底抗菌的鞋子及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及鞋子的技术领域,尤其是涉及一种鞋底抗菌的鞋子及其制备工艺。

背景技术

[0002] 鞋子种类繁多,包括运动鞋、板鞋、凉鞋、靴子等等,其中运动鞋的种类也很多,包括跑步鞋、篮球鞋、足球鞋等等,运动鞋广泛用于各种运动领域以及日常生活中。

[0003] 目前,公告号为CN105105409B的专利公开了一种运动鞋,包括运动鞋鞋面、运动鞋鞋底,所述运动鞋鞋面下端与支撑板相连接,所述运动鞋鞋底纵向截面形状呈U型结构,所述运动鞋鞋底内部两侧设有与支撑板相连接的调节杆,所述支撑板与运动鞋鞋底之间设有若干个减震弹簧与导向杆,所述运动鞋鞋底底部设有若干个防滑块,所述防滑块在运动鞋鞋底底部上均匀分布。

[0004] 上述中的现有技术方案存在以下缺陷:上述的运动鞋在使用过程中,产生脚汗难免滋生细菌,使用者穿着鞋子运动后可能产生脚臭的现象,严重的甚至引发脚气,因此有待于进一步的改进。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的不足,本发明的第一个目的在于提供一种鞋底抗菌的鞋子,避免使用者穿着鞋子运动后产生脚臭现象甚至引发脚气的问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了如下技术方案:

一种鞋底抗菌的鞋子,包括鞋底和鞋面,所述鞋底包括如下重量份数的组分:

60-80份EVA;

5-10份聚碳酸酯;

4-6份纳米二氧化钛;

0.2-1份硝酸铁;

6-8份无水乙醇;

0.3-0.5份乙酰丙酮;

3-4份异噻唑啉酮。

[0007] 通过采用上述技术方案,聚碳酸酯具有良好的尺寸稳定性、机械性能和耐热耐寒性,EVA和聚碳酸酯共混可提高EVA的力学性能;纳米二氧化钛经光照作用,可释放羟基自由基和活性阳离子,使细胞发生之类似分解和蛋白质变异,达到杀菌抑菌效果;硝酸铁的添加可引入铁离子,使纳米二氧化钛的能级结构在铁离子的作用下发生改变,达到提高纳米二氧化钛的光催化活性的目的,从而解决纳米二氧化钛对可见光的利用率较低的问题;异噻唑啉酮与纳米二氧化钛产生协同作用,增强抗菌效果;另一方面,异噻唑啉酮又可使纳米二氧化钛有机化,提高纳米二氧化钛和EVA的相容性,解决了纳米二氧化钛和EVA共混稳定性差的问题,使抗菌效果更持久。

[0008] 本发明在一较佳示例中可以进一步配置为:按重量份数计,所述鞋底还包括2-4份

聚氧乙烯醚和0.5-3份甘油。

[0009] 通过采用上述技术方案,在乳化剂聚氧乙烯醚和无水乙醇的辅助作用下,异噻唑啉酮通过超声辐照的作用形成纳米乳液微粒和纳米二氧化钛共混形成纳米混合物,且异噻唑啉酮微乳液通过聚氧乙烯醚和甘油形成的界面层维持稳定,聚碳酸酯具有微孔结构,纳米混合物可填充聚碳酸酯的孔隙,协同提高抗菌性的同时有利于形成致密的抗菌膜层。

[0010] 本发明在一较佳示例中可以进一步配置为:所述甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的55-60%。

[0011] 通过采用上述技术方案,经实验证明,当甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的55-60%时,可形成较稳定的异噻唑啉酮微乳液,从而使异噻唑啉酮纳米乳液微粒和纳米二氧化钛共混形成的纳米混合物更稳定,易于与聚碳酸酯配合形成致密的抗菌膜层。

[0012] 本发明在一较佳示例中可以进一步配置为:所述硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的10-11%。

[0013] 通过采用上述技术方案,经实验证明,当硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的10-11%时,改性纳米二氧化钛的效果更好,因此达到的抗菌效果也更好。

[0014] 本发明在一较佳示例中可以进一步配置为:按重量份数计,所述鞋底还包括2-3份二甲基硅油。

[0015] 通过采用上述技术方案,加入二甲基硅油以提高各组分间的相容性,有利于组分间的稳定且均匀混合。

[0016] 本发明在一较佳示例中可以进一步配置为:按重量份数计,所述鞋底还包括0.5-1份1-十八烯。

[0017] 通过采用上述技术方案,在乙酰丙酮的催化下,通过二甲基硅油和1-十八烯发生取代反应以引入长链烷基,且通过实验证明,当烷基链长度的增加时,纳米聚合物微粒和纳米二氧化钛的抗菌活性也增强。

[0018] 本发明在一较佳示例中可以进一步配置为:所述鞋面包括鞋帮面和鞋带,鞋带固定在所述鞋面的顶端,鞋帮面为网状弹力布鞋帮面。

[0019] 通过采用上述技术方案,网状的鞋帮面可提升透气性能,增加鞋内的空气对流。

[0020] 本发明的第二个目的在于提供一种鞋底抗菌的鞋子的制备工艺。

[0021] 为实现上述第二个目的,本发明提供了如下技术方案:

一种鞋底抗菌的鞋子的制备工艺,包括以下步骤:

S1. 首先将纳米二氧化钛、硝酸铁、无水乙醇和乙酰丙酮混合,在温度为50-60℃的条件下搅拌反应30-35min,得到改性纳米二氧化钛混合物;

S2. 将EVA和聚碳酸酯加入到S1的改性纳米二氧化钛混合物中,升温至90-110℃后,搅拌1-2h,得到初混物;

S3. 向S2的初混物中加入异噻唑啉酮,调整温度至70-80℃搅拌10-15min,得到混合物料;

S4. 将S3得到的混合物料加入双螺杆挤出机下造粒,转速为20-30r/min,将粒料烘干,转入注塑机注塑成型,制得EVA鞋底;

S5. 所述鞋帮面通过缝线缝制固定于EVA鞋底周边,整体定型后得到成品鞋子。

[0022] 本发明在一较佳示例中可以进一步配置为:所述S2中可同步加入二甲基硅油;所

述S3中加入异噻唑啉酮时同步加入聚氧乙烯醚和甘油；所述S3最后可加入1-十八烯，在温度为120-130℃的条件下，搅拌30-35min。

[0023] 通过采用上述技术方案，由二甲基硅油的加入提高组分间相容性；异噻唑啉酮、聚氧乙烯醚和甘油产生协同作用，形成稳定的微乳液；加入1-十八烯与二甲基硅油反应引入长链烷基，可提高抗菌效果。

[0024] 综上所述，本发明包括以下至少一种有益技术效果：

1. EVA和聚碳酸酯共混可提高EVA的力学性能；纳米二氧化钛经光照作用，可释放羟基自由基和活性阳离子，使细胞发生之类分解和蛋白质变异，达到杀菌抑菌效果；由硝酸铁引入铁离子改变二氧化钛的能级结构，提高纳米二氧化钛的光催化活性；异噻唑啉酮与纳米二氧化钛产生协同作用，增强抗菌效果；另一方面，异噻唑啉酮使纳米二氧化钛有机化，提高纳米二氧化钛和EVA的相容性，解决了纳米二氧化钛和EVA共混稳定性差的问题，使抗菌效果更持久；

2. 异噻唑啉酮、聚氧乙烯醚和无水乙醇共同作用，再通过超声辐照的作用形成纳米乳液微粒，和纳米二氧化钛共混形成纳米混合物，填充聚碳酸酯的微孔的孔隙，形成致密的抗菌膜层，提高EVA鞋底的抗菌性能；

3. 二甲基硅油以提高各组分间的相容性，在乙酰丙酮的催化下，通过二甲基硅油和1-十八烯发生取代反应以引入长链烷基，且通过实验证明，当烷基链长度的增加时，纳米聚合物微粒和纳米二氧化钛的抗菌活性也增强。

附图说明

[0025] 图1是本发明的制备工艺的流程图。

具体实施方式

[0026] 以下结合附图对本发明作进一步详细说明。

实施例

[0027] 实施例1

参照图1，为本发明公开的一种鞋底抗菌的鞋子的制备工艺，包括以下步骤：

S1. 首先将纳米二氧化钛、硝酸铁、无水乙醇和乙酰丙酮混合，在温度为50℃的条件下搅拌反应30min，得到改性纳米二氧化钛混合物；

S2. 将EVA、聚碳酸酯和二甲基硅油加入到S1的改性纳米二氧化钛混合物中，升温至90℃后，搅拌1h，得到初混物；

S3. 向S2的初混物中加入异噻唑啉酮、聚氧乙烯醚和甘油，调整温度至70℃搅拌10min，最后加入1-十八烯，在温度为120℃的条件下，搅拌30min，得到混合物料；

S4. 将S3得到的混合物料加入双螺杆挤出机下造粒，转速为10r/min，将粒料烘干，转入注塑机注塑成型，制得EVA鞋底；

S5. 所述鞋帮面通过缝线缝制固定于EVA鞋底周边，整体定型后得到成品鞋子。

[0028] 实施例1中，甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的55%，硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的10%，各组分含量如下表1所示。

[0029] 实施例2

参照图1,为本发明公开的一种鞋底抗菌的鞋子的制备工艺,包括以下步骤:

S1. 首先将纳米二氧化钛、硝酸铁、无水乙醇和乙酰丙酮混合,在温度为60℃的条件下搅拌反应35min,得到改性纳米二氧化钛混合物;

S2. 将EVA、聚碳酸酯和二甲基硅油加入到S1的改性纳米二氧化钛混合物中,升温至110℃后,搅拌2h,得到初混物;

S3. 向S2的初混物中加入异噻唑啉酮、聚氧乙烯醚和甘油,调整温度至80℃搅拌15min,最后加入1-十八烯,在温度为130℃的条件下,搅拌35min,得到混合物料;

S4. 将S3得到的混合物料加入双螺杆挤出机下造粒,转速为20r/min,将粒料烘干,转入注塑机注塑成型,制得EVA鞋底;

S5. 所述鞋帮面通过缝线缝制固定于EVA鞋底周边,整体定型后得到成品鞋子。

[0030] 实施例2中,甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的60%,硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的10-11%,各组分含量如下表1所示。

[0031] 实施例3

参照图1,为本发明公开的一种鞋底抗菌的鞋子的制备工艺,包括以下步骤:

S1. 首先将纳米二氧化钛、硝酸铁、无水乙醇和乙酰丙酮混合,在温度为56℃的条件下搅拌反应33min,得到改性纳米二氧化钛混合物;

S2. 将EVA、聚碳酸酯和二甲基硅油加入到S1的改性纳米二氧化钛混合物中,升温至98℃后,搅拌1-2h,得到初混物;

S3. 向S2的初混物中加入异噻唑啉酮、聚氧乙烯醚和甘油,调整温度至75℃搅拌12min,最后加入1-十八烯,在温度为124℃的条件下,搅拌35min,得到混合物料;

S4. 将S3得到的混合物料加入双螺杆挤出机下造粒,转速为20r/min,将粒料烘干,转入注塑机注塑成型,制得EVA鞋底;

S5. 所述鞋帮面通过缝线缝制固定于EVA鞋底周边,整体定型后得到成品鞋子。

[0032] 实施例3中,甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的56%,硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的10.5%,各组分含量如下表1所示。

[0033] 对比例**对比例1**

与实施例1的区别在于,仅添加EVA、聚碳酸酯和纳米二氧化钛,各组分含量如下表2所示。

[0034] 对比例2

与实施例1的区别在于,将异噻唑啉酮替换为吡啶硫酮锌,各组分含量如下表2所示。

[0035] 对比例3

与实施例1的区别在于,将聚氧乙烯醚替换为甘油辛酸酯,各组分含量如下表2所示。

[0036] 对比例4

与实施例1的区别在于,不添加二甲基硅油,各组分含量如下表2所示。

[0037] 对比例5

与实施例1的区别在于,将1-十八烯替换为 α -十二烯烃,各组分含量如下表2所示。

[0038] 对比例6

与实施例1的区别在于,不添加二甲基硅油和1-十八烯,各组分含量如下表2所示。

[0039] 对比例7

与实施例1的区别在于,硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的6%,各组分含量如下表2所示。

[0040] 对比例8

与实施例1的区别在于,硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的14%,各组分含量如下表2所示。

[0041] 对比例9

与实施例1的区别在于,甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的50%,各组分含量如下表2所示。

[0042] 对比例10

与实施例1的区别在于,甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的62%,各组分含量如下表2所示。

[0043] 表1 各实施例的组分含量表

| | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 |
|--------|------|------|------|
| EVA | 60 | 80 | 72 |
| 聚碳酸酯 | 5 | 10 | 8 |
| 纳米二氧化钛 | 4 | 6 | 5 |
| 硝酸铁 | 0.2 | 1 | 0.8 |
| 无水乙醇 | 6 | 8 | 7 |
| 乙酰丙酮 | 0.3 | 0.5 | 0.4 |
| 异噻唑啉酮 | 3 | 4 | 4 |
| 聚氧乙烯醚 | 2 | 4 | 2 |
| 甘油 | 0.5 | 3 | 1.6 |
| 二甲基硅油 | 2 | 3 | 2 |
| 1-十八烯 | 0.5 | 1 | 0.7 |

表2 合对比例的组分含量表

| | 对比例1 | 对比例2 | 对比例3 | 对比例4 | 对比例5 | 对比例6 | 对比例7 | 对比例8 | 对比例9 | 对比例10 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| EVA | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| 聚碳酸酯 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 纳米二氧化钛 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 硝酸铁 | / | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.24 | 0.56 | 0.2 | 0.2 |
| 无水乙醇 | / | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 乙酰丙酮 | / | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 异噻唑啉酮/吡啶硫酮锌 | / | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 聚氧乙烯醚/甘油辛酸酯 | / | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 甘油 | / | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1 | 1.24 |
| 二甲基硅油 | / | 2 | 2 | / | 2 | / | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 1-十八烯/ α -十二烯 | / | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | / | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

性能检测试验

以大肠杆菌ATCC8099以及金黄色葡萄球菌ATCC6538为例,抗菌率为在抗菌剂含量和实验条件一定的情况下,抑制和杀死细菌的最大百分率。在温度为 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,将试样鞋底置于专用的塑料袋中,对应 10cm^2 的试样鞋底,加入2mL接种菌液,在塑料袋中引入和接种菌液

量相当的空气,将塑料袋热封,在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡24h,用稀释平板培养法测定存活菌数,计算抗菌率,测试结果如下表3所示。

[0044] 表3 各实施例和对比例的抗菌率测试结果

| | 抗菌率/(大肠杆菌ATCC8099) | 抗菌率/(金黄色葡萄球菌ATCC6538) |
|-------|--------------------|-----------------------|
| 实施例1 | 99.8 | 99.4 |
| 实施例2 | 100 | 99.8 |
| 实施例3 | 99.9 | 99.6 |
| 对比例1 | 90.3 | 89.2 |
| 对比例2 | 96.2 | 95.8 |
| 对比例3 | 96.5 | 96.1 |
| 对比例4 | 95.8 | 95.5 |
| 对比例5 | 95.4 | 95.0 |
| 对比例6 | 94.6 | 94.2 |
| 对比例7 | 94.9 | 94.5 |
| 对比例8 | 95.2 | 94.8 |
| 对比例9 | 95.8 | 95.4 |
| 对比例10 | 95.7 | 95.2 |

综上所述,可得出以下结论:

1. 由实施例1和对比例1的对比,可知本发明的组分添加相比于普通的EVA鞋底具有更好的抗菌性能。

[0045] 2. 由实施例1和对比例2-3的对比,可得出异噻唑啉酮和聚氧乙烯醚具有协同作用的结论,二者的共同添加可有效提高EVA鞋底的抗菌性能。

[0046] 3. 由实施例1和对比例4-6的对比,可知二甲基硅油和1-十八烯的共同添加使EVA鞋底的抗菌效果得到提高。

[0047] 4. 由实施例1和对比例7-8的对比,可得出当硝酸铁的重量份数占纳米二氧化钛的重量份数的10-11%时,EVA鞋底的抗菌性能更好的结论。

[0048] 5. 由实施例1和对比例9-10的对比,可知甘油的重量份数占聚氧乙烯醚的重量份数的55-60%时,得到的EVA鞋底的抗菌效果更好。

[0049] 本具体实施方式的实施例均为本发明的较佳实施例,并非依此限制本发明的保护范围,故:凡依本发明的结构、形状、原理所做的等效变化,均应涵盖于本发明的保护范围之内。

S1. 首先将纳米二氧化钛、硝酸铁、无水乙醇和乙酰丙酮混合，在温度为50-60℃的条件下搅拌反应30-35min，得到改性纳米二氧化钛混合物；

S2. 将EVA、聚碳酸酯和二甲基硅油加入到S1的改性纳米二氧化钛混合物中，升温至90-110℃后，搅拌1-2h，得到初混物；

S3. 向S2的初混物中加入异噻唑啉酮、聚氧乙烯醚和甘油，调整温度至70-80℃搅拌10-15min，最后加入1-十八烯，在温度为120-130℃的条件下，搅拌30-35min，得到混合物料；

S4. 将S3得到的混合物料加入双螺杆挤出机下造粒，转速为20-30r/min，将粒料烘干，转入注塑机注塑成型，制得EVA鞋底；

S5. 所述鞋帮面通过缝线缝制固定于EVA鞋底周边，整体定型后得到成品鞋子。

图1