

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23349**

(13) **С1**

(46) **2021.04.30**

(51) МПК

A 43B 13/04 (2006.01)

C 08J 11/04 (2006.01)

(54) **ГРАНУЛИРОВАННАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ОБУВНЫХ ПОДОШВ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ**

(21) Номер заявки: а 20180001

(22) 2018.01.03

(43) 2019.08.30

(71) Заявители: Государственное научное учреждение "Институт механики металлополимерных систем имени В.А.Белого Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Буркин Александр Николаевич; Шаповалов Виктор Михайлович; Зотов Сергей Валентинович; Овчинников Константин Владимирович; Гольдаде Виктор Антонович; Радюк Анастасия Николаевна; Соколова Надежда Михайловна; Борозна Вилия Дмитриевна; Ковальков Николай Семенович (ВУ)

(73) Патентообладатели: Государственное научное учреждение "Институт механики металлополимерных систем имени В.А.Белого Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 4393 С1, 2002.

ВУ 5190 С1, 2003.

SU 1643566 А1, 1991.

RU 2181129 С2, 2002.

FR 2716090 А1, 1995.

SU 1407937 А1, 1988.

(57)

1. Гранулированная композиция для получения обувных подошв методом литья, содержащая полиуретановый компонент, представляющий собой отходы пенополиуретана, частично вспененного термопластичного полиуретана или их механической смеси, образующиеся при производстве обуви, масло вазелиновое и стеарат кальция в качестве пластификаторов, концентрат вспенивающей добавки с температурой разложения агента-порообразователя не ниже 180 °С в качестве модифицирующего компонента и при необходимости вторичный полиэтилен с показателем текучести расплава не менее 4 г/10 мин при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полиуретановый компонент	78,0-93,0
масло вазелиновое	1,0
стеарат кальция	1,0
концентрат вспенивающей добавки	5,0-8,0
вторичный полиэтилен	0-15,0.

2. Гранулированная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит углерод технический в качестве пигмента.

ВУ 23349 С1 2021.04.30

Изобретение относится к обувному производству и касается материалов, применяемых для изготовления деталей низа обуви.

Основной деталью низа обуви является подошва, изготавливаемая методом литья под давлением. Применяемые материалы для подошв - поливинилхлорид, полиуретаны и термоэластопласты, которые в Беларуси не производятся. В этом списке особое место занимают термоэластопласты, которые сочетают пластические свойства термопластичных полимеров и эластические свойства каучуков, а также могут быть использованы повторно [1]. Известен ряд подобных технических решений - с использованием ДСТ-30 [2], бутадиев-стирольного блок-сополимера термоэластопласта в многокомпонентной смеси с высокостирольным полимером и сополимером этилена с винилацетатом [3], оутадиев-стирольного каучука или дивинил-стирольного термоэластопласта в сочетании с дополнительными компонентами [4], смеси изопренового и бутадиевенового каучуков и полиэтилена высокого давления [5] и др. В большинстве таких рецептур предусмотрено использование агентов-порообразователей для снижения плотности формируемого изделия.

Опыт применения термоэластопластов показывает, что многократное повторное их использование не оправдано ввиду накопления структурных деформаций, что неизбежно снижает показатели технологических и эксплуатационных свойств изделий.

Считается, что перспективным материалом для формованных подошв является полиуретан, высокие показатели физико-механических свойств которого обеспечивают соответствие базовым эксплуатационным и технологическим требованиям, предъявляемым к обувным подошвам [6, 7]. Импортируемые в Беларусь материалы данного типа фактически представляют собой "полиуретановые системы" - смеси (композиты) полиуретанов различных марок с агентами-порообразователями, их полимерными носителями и некоторыми модификаторами. Основные производители полиуретановых композитов для изготовления подошв - компании "Bayer Material Science AG" (Германия), "Elastogran Polyurethan GmbH-EPU" - дочернее предприятие "BASF AG" (Германия) и "ICI" (Великобритания), "Dow Chemical Co" (США), "Huntsman-NMG" (США) [8]. Популярны литьевые полиуретановые композиты Bauflex 900, TT, T, S для облегченных подошв и термопластичные полиуретаны Desmoran для подошв повышенной прочности. В изделиях на основе материалов Elastopan S (обычные полиуретаны) и Elastollan (термопластичные полиуретаны) достигаются значения плотности 0,41-0,55 г/см³, твердости до 60 усл.ед., предел прочности при растяжении 2,9-5,5 МПа, относительное удлинение при разрыве 370-450 %, сопротивление многократному изгибу без повреждений 100 тыс. циклов (20 °С) и 40-30 тыс. циклов (-30 °С), истираемость 50-59 мг. Известны также полиуретановые композиты Voralast компании "Dow Chemical", Extra, Norma и Avalon компании "Huntsman-NMG".

Установленным фактом считается, что возможности повторного использования полиуретанов в обувном производстве сильно ограничены. Это связано с процессами деструкции, окисления и вторичной сшивки, происходящими в полимере с течением времени и стимулируемыми любыми видами воздействия на материал. Накопление перерабатываемых крупнотоннажных отходов полиуретанов создает комбинацию производственных, экономических и экологических проблем. В дополнение к этому сложную технологическую задачу представляет собой вспенивание вторичных полиуретанов: регулируемое порообразование затруднено вследствие вышеупомянутых неизбежных и необратимых процессов накопления деформаций в структуре вторичных полимеров, которые способны кардинально изменить их термические, реологические и другие характеристики. Тем не менее известны экзотические методы получения вспененных полиуретанов, например, с помощью термически раздуваемых содержащих углеводороды микросфер [9] или с помощью воды в комбинации с другими ингредиентами [10].

Прототипом изобретения является композиция для обувных подошв [11], в которой основой является термоэластопласт (ДСТ-75), к которому добавлены вторичный полимер

ВУ 23349 С1 2021.04.30

(отходы полиуретана, образующиеся при производстве обуви), пластификатор и пигмент при следующем соотношении компонентов, мас. %: термоэластопласт 75,0-90,0, отходы полиуретана 5,0-20,0, пластификатор 3,0-5,0, пигмент 1,0-4,0. По мере увеличения содержания отходов полиуретана механические свойства изделия ухудшаются, причем при 20 %-ном содержании полиуретана достигается плотность 0,65-0,75 г/см³, прочность при растяжении 1,8-2,6 МПа, удлинение при разрыве 220-300 %, твердость 45-55 усл.ед.

Недостаток прототипа - высокое (более 75 мас. %) содержание термоэластопласта ДСТ-75 и отсутствие выраженного акцента на рециклинге полиуретановых отходов.

Задачи, на решение которых направлено изобретение:

рециклинг отходов обувных производств - пенополиуретана, частично вспененного термопластичного полиуретана, а также их механической смеси в произвольной комбинации (далее - полиуретановый компонент) с целью повышения уровня безотходности производства;

повышение совместимости компонентов композиционного материала для литья подошв;

снижение массы и обеспечение пористости материала подошв.

Поставленные задачи решаются за счет того, что заявляемая гранулированная композиция для получения обувных подошв методом литья содержит полиуретановый компонент, представляющий собой отходы пенополиуретана, частично вспененного термопластичного полиуретана или их механической смеси, образующиеся при производстве обуви, масло вазелиновое и стеарат кальция в качестве пластификаторов, концентрат вспенивающей добавки с температурой разложения агента-порообразователя не ниже 180 °С в качестве модифицирующего компонента и при необходимости вторичный полиэтилен с показателем текучести расплава не менее 4 г/10 мин при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полиуретановый компонент	78,0-93,0
масло вазелиновое	1,0
стеарат кальция	1,0
концентрат вспенивающей добавки	5,0-8,0
вторичный полиэтилен	0-15,0.

Заявляемая гранулированная композиция для получения обувных подошв методом литья также может дополнительно содержать углерод технический в качестве пигмента.

Сущность изобретения состоит в том, что с помощью данного композиционного состава решается ряд взаимосвязанных технических задач.

Полиуретановый компонент в условиях литья под давлением обеспечивает формирование эластичной полимерной матрицы, сохраняющей основные свойства исходных полиуретанов обувного назначения.

Масло вазелиновое реализует функцию пластификации полимерной матрицы (т.е. участвует в регулировании течения расплава), а также осуществляет смазывание компонентов композита с целью облегчения их взаимного агломерирования.

Стеарат кальция реализует функцию твердой смазки, а также повышает устойчивость вторичных полимеров к термоокислению.

В составе модифицирующих компонентов - концентратов вспенивающих добавок - содержатся агенты-порообразователи с температурами начала интенсивного разложения выше 190 °С (БАСКО П0027/12-ПЭ) или выше 180 °С (Maxithen HP7DA0660TR), инкапсулированные в полимерном носителе (полиэтилен высокого давления). Агенты-порообразователи равномерно распределены в объеме композита благодаря следующему:

- 1) проводится предварительное смешение компонентов и гранулирование смеси;
- 2) в условиях литья изделий под давлением в бункере термопласт-автомата происходит инфильтрация агента-порообразователя в микрообъемы полимерной матрицы вслед-

ВУ 23349 С1 2021.04.30

ствии быстрого растекания расплавленного высокотекучего носителя и смешения его с композиционным расплавом.

Разложение агента-порообразователя происходит уже после его распределения в объеме отливки - при температурах выше 190 °С (БАСКО П0027/12-ПЭ) или выше 180 °С (Maxithen HP7DA0660TR). Выделение газообразных продуктов разложения обеспечивает образование мелких пор, равномерно распределенных по объему формуемого изделия.

Вторичный полиэтилен имеет температуру плавления гораздо более низкую, чем температуры в пресс-форме, и приемлемую текучесть расплава. В условиях литья под давлением расплав полиэтилена принимает участие в распределении агентов-порообразователей и других компонентов композиции по объему формуемого изделия, за счет чего обеспечивается наибольшая полнота реализации ими функциональной активности. Кроме того, вторичный полиэтилен сам способен легко вспениваться под действием порообразующего агента, придавая дополнительную пористость сформованному изделию. Малое содержание вторичного полиэтилена нивелирует его низкую термодинамическую совместимость с полиуретанами. Вторичный полиэтилен сам непосредственно является одним из видов крупнотоннажных полимерных отходов.

Красящий пигмент, например углерод технический в виде гранулированного суперконцентрата, может быть использован при необходимости однородного окрашивания композиции, будучи применен в малых дозах, не нарушающих взаимное соотношение концентраций основных компонентов.

В целом предлагаемая рецептура позволяет в определенной степени преодолеть сложности, связанные с низким уровнем свойств вторичных полиуретанов, за счет комплексного целевого действия введенных в композицию функциональных добавок.

Приведем пример реализации изобретения.

Рецептурные составы композитов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептурные составы композитов

№ п/п	Компоненты, мас. %	Рецептурные составы				
		1	2	3	4	5
1	Полиуретановый компонент	94,0	93,0	90,0	78,0	73,0
2	Вторичный полиэтилен	-	-	-	15,0	20,0
3	Концентрат вспенивающих добавок	4,0	5,0	8,0	5,0	5,0
4	Масло вазелиновое	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
5	Стеарат кальция	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Принципиальная технологическая схема процесса приготовления композита включает нижеследующие стадии: подготовка полиуретанового компонента; приготовление смеси компонентов; получение композита методом гранулирования полученной смеси. Подготовка полиуретанового компонента заключается в дроблении полиуретановых отходов с последующей сушкой. При дроблении получают частицы с линейными размерами не более 15 мм. Приготовление смеси компонентов заключается в их механическом смешении в смесителе. Приготовление композита заключается в гранулировании смеси компонентов при температурах в зонах от 150 до 170 °С (для предотвращения преждевременного разложения агентов-порообразователей) с получением цилиндрических гранул диаметром 2 мм и высотой не более 5 мм. Из гранулированных композитов по рецептурам табл. 1 на оборудовании "Main Group" изготовлены отливки в виде пластин, а также подошв. Предварительный расчет себестоимости пары подошв показал, что можно получить существенный экономический эффект в размере 1-2 бел. рублей на указанную выше единицу продукции.

Для отливок определяли следующие показатели: твердость по Шору А (ГОСТ 263-75), плотность (ГОСТ 267-73), условная прочность и относительное удлинение при разрыве

ВУ 23349 С1 2021.04.30

(ГОСТ 270-75), сопротивление истиранию (ГОСТ 426-77). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства отливок

Показатели	Рецептуры				
	1	2	3	4	5
Твердость по Шору А, усл.ед.	60	65	62	68	70
Плотность, г/см ³	0,99	0,92	0,92	0,95	0,92
Условная прочность, МПа	1,47	1,50	1,50	1,86	1,65
Относительное удлинение при разрыве, %	65	65	65	62	57
Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	3,5	3,5	3,5	3,6	3,6

Выводы:

отливка по рецептуре № 1 имеет наивысшую плотность и наименьшую твердость, очевидно, благодаря недостаточно полной реализации порообразующего эффекта;

отливка по рецептуре № 5 имеет наименьшую плотность, но пониженную эластичность, очевидно, благодаря избыточному содержанию вторичного полиэтилена;

отливки по рецептурам № 2, 3 и 4 имеют наиболее приемлемый уровень свойств и по основным нормируемым показателям соответствуют требованиям, предъявляемым к подошвенным материалам, уступая лишь зарубежным композиционным материалам, изготовленным без применения вторичных полимеров.

Использование изобретения позволит обеспечить повторную переработку одного из наиболее массовых видов обувных отходов - вторичных полиуретанов, образовавшихся при использовании дорогостоящих полиуретановых композитов зарубежного производства, а также снизить стоимость отечественной обуви и повысить ее конкурентоспособность на мировом рынке.

Источники информации:

1. Краснов Б.Я. Материаловедение обувного и кожгалантерейного производства. 3-е изд. - М.: Легпромбытиздат, 1988. - С. 208.
2. Патент РФ 2161429, 2001.
3. Патент РФ 2181129, 2002.
4. Патент РФ 2189768, 2002.
5. Патент РФ 2203912, 2003.
6. Морозова Л.П. и др. Справочник обувщика. - М.: Легпромбытиздат, 1988. - С. 432.
7. Никитина Л.Л., Гарипова Г.И. Особенности проектирования формованных подошв из полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 12. - С. 159-165.
8. Фомченкова Л.Н. Полиуретаны для низа обуви // STEP. - 1999. - № 5. - С. 84-85.
9. Патент РФ 2229486, 2003.
10. Патент РФ 2458079, 2012.
11. Патент РБ 4393, 2002 (прототип).