



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0043213

(51)^{2020.01} A43B 13/04; C09J 175/04; C09J 175/06; (13) B
A43B 13/32

(21) 1-2021-02048 (22) 05/02/2021
(86) PCT/EP2021/052739 05/02/2021 (87) WO2021/244778 A1 09/12/2021
(30) 20177864.4 02/06/2020 EP
(45) 25/02/2025 443 (43) 25/11/2021 404
(73) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)
Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf, Germany
(72) ROH, Se Hee (KR); RYU, Myoungchul (KR); CHO, Young Tae (ID).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT GIÀY VÀ ĐÉ NGOÀI BẰNG CAO SU CỦA GIÀY,
CHẾ PHẨM DÍNH DÙNG CHO VẬT LIỆU CAO SU CHƯA ĐƯỢC LƯU HÓA

(21) 1-2021-02048

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày bằng cách sử dụng chất dính phân tán polyuretán nền nước ổn định nhiệt và áp suất đặc biệt mà không cần sự xử lý trước bằng chiếu xạ tia cực tím hoặc plasma, cũng như quy trình sản xuất giày bằng cách sử dụng đế ngoài được sản xuất như được mô tả ở đây và chế phẩm dính nền PUD dùng cho các quy trình được mô tả.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày bằng cách sử dụng chất dính phân tán polyuretan nền nước ổn định nhiệt và áp suất đặc biệt mà không cần sự xử lý trước bằng chiếu xạ tia cực tím UV hoặc plasma, cũng như quy trình sản xuất giày bằng cách sử dụng đế ngoài được sản xuất như được mô tả trong bản mô tả sáng chế và chế phẩm dính nền chất phân tán polyuretan dùng cho các quy trình được mô tả.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nói chung, đế ngoài bằng cao su được tạo ra bằng cách lưu hóa cao su chưa được lưu hóa mà được cắt thành hình dạng phẳng hoặc hình dạng có cấu trúc. Các ví dụ về các kỹ thuật thông thường liên quan đến phương pháp tạo ra đế ngoài bằng cao su này được bộc lộ trong bằng độc quyền sáng chế Hàn Quốc số 10-0191275 và công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Hàn Quốc số 2000-0063527 cũng như trong công bố đơn quốc tế số WO 2011/020757 A2.

Bằng độc quyền sáng chế Hàn Quốc số 10-0191275 bộc lộ phương pháp tạo nguyên khối đế ngoài bằng cao su của giày và đế giữa bằng polyuretan, bao gồm các bước: tạo đế ngoài bằng cao su để cho phần lồi có dạng dải có chiều rộng định trước nằm trên toàn bộ chu vi của đế ngoài và các phần lồi được sắp xếp theo kiểu lưới được tạo ra trên bề mặt của đế ngoài; xử lý nhiệt đế ngoài bằng cao su để cho nhiệt độ bề mặt của đế ngoài nằm trong khoảng từ 40 đến 50°C; và phun dung dịch polyuretan nguyên chất lên trên đế ngoài bằng cao su đã được xử lý nhiệt để tạo nguyên khối đế giữa trên đế ngoài bằng cao su.

Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Hàn Quốc số 2000-0063527 bộc lộ đế ngoài của giày và phương pháp sản xuất đế ngoài của giày trong đó đế ngoài và đế giữa được tạo ra đồng thời và được gắn bằng một công đoạn duy nhất.

Công bố đơn quốc tế số WO 2011/020757 A2 bộc lộ các phương pháp sản xuất giày bằng cách sử dụng lớp lót đa chức năng. Trong các công đoạn được mô tả, đế ngoài bằng cao su chưa được lưu hóa được phủ lớp lót đa chức năng gồm có chất phân tán polyuretan (PUD), dung dịch cao su butadien và dung dịch

cao su tự nhiên trước khi lưu hóa. Sau đó, đế ngoài được kích hoạt bằng nhiệt, được phủ chất dính và được gắn vào các bộ phận khác của giày.

Công bố đơn quốc tế số WO 2017103063 A1 bộc lộ quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày, bao gồm các bước: (1) xử lý vật liệu cao su chưa được lưu hóa bằng chiếu xạ tia cực tím hoặc plasma; (2) phết chế phẩm dính vào vật liệu cao su đã được xử lý ở bước (1) và sấy khô vật liệu cao su, trong đó chế phẩm dính chứa chất phân tán polyuretán nền nước ổn định nhiệt và áp suất; (3) lưu hóa vật liệu cao su thu được ở bước (2).

Mặc dù các phương pháp được mô tả trên đây có ưu điểm so với các phương pháp thông thường ở chỗ có các công đoạn tránh được các bước rửa bỏ sung tốn nhân công, nhưng vẫn cần làm đơn giản quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su và/hoặc quy trình sản xuất giày.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất giày đơn giản hơn.

Để hoàn thành mục đích nêu trên, khía cạnh thứ nhất của sáng chế đề xuất quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày, bao gồm các bước:

- (1) chuẩn bị vật liệu cao su chưa được lưu hóa;
- (2) phết chế phẩm dính vào vật liệu cao su chưa được lưu hóa ở bước (1) và sấy khô vật liệu cao su chưa được lưu hóa, trong đó chế phẩm dính chứa chất phân tán polyuretán nền nước ổn định nhiệt và áp suất; và
- (3) lưu hóa vật liệu cao su thu được ở bước (2),

trong đó chế phẩm dính chứa các thành phần dưới đây, tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm:

- a) 85 đến 99,9% trọng lượng của chất phân tán polyuretán nền nước, tốt hơn là polyuretán nền polyeste polyol;
- b) 0,1 đến 1% trọng lượng của ít nhất một chất liên kết ngang, tốt hơn là polycarbođiimit;
- c) 0,1 đến 10% trọng lượng của ít nhất một chất tăng dính nền polyolefin cải biến, tốt hơn là chứa polyolefin cải biến, (met)acrylat, và chất nhũ hóa;

- d) 0 đến 5% trọng lượng của ít nhất một chất độn, tốt hơn là silic oxit được hun khói;
- e) 0 đến 0,1% trọng lượng của ít nhất một chất huỳnh quang; và
- f) 0 đến 1% trọng lượng của ít nhất một chất tăng quánh HEUR.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất giày, bao gồm các bước:

- (1) kích hoạt bằng nhiệt để ngoài bằng cao su của giày thu được theo quy trình sản xuất để ngoài bằng cao su của giày như được mô tả ở đây; và
- (2) gắn để ngoài bằng cao su của giày đã được kích hoạt vào một hoặc nhiều bộ phận khác của giày, tốt hơn là để giữa giày.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm dính dùng cho vật liệu cao su chưa được lưu hóa, chứa các thành phần dưới đây, tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm:

- a) 85 đến 99,9% trọng lượng của chất phân tán polyuretan nền nước, tốt hơn là polyuretan nền polyeste polyol;
- b) 0,1 đến 1% trọng lượng của ít nhất một chất liên kết ngang, tốt hơn là polycarbođiimit;
- c) 0,1 đến 10% trọng lượng của ít nhất một chất tăng dính nền polyolefin cải biến, tốt hơn là chứa polyolefin cải biến, (met)acrylat, và chất nhũ hóa;
- d) 0 đến 5% trọng lượng của ít nhất một chất độn, tốt hơn là silic oxit được hun khói;
- e) 0 đến 0,1% trọng lượng của ít nhất một chất huỳnh quang; và
- f) 0 đến 1% trọng lượng của ít nhất một chất tăng quánh HEUR.

Việc sử dụng chế phẩm dính để xử lý vật liệu cao su chưa được lưu hóa, tốt hơn là để ngoài bằng cao su của giày, cũng nằm trong phạm vi của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết dưới đây.

Bất ngờ được phát hiện ra là bằng cách sử dụng quy trình như được mô tả ở đây, một vài bước rửa cần thiết trong các quy trình thông thường đã biết, ví dụ, từ KR 10-0191275 và KR 2000-0063527, cũng như các bước tạo lớp lót và gắn kết có thể được bỏ qua. Ngoài ra, sự xử lý đặc biệt bằng chiếu xạ tia cực tím hoặc plasma như được bộc lộ trong WO 2017103063 A1 cũng có thể được bỏ qua. Việc ứng dụng PUD ổn định nhiệt và áp suất đặc biệt tránh được việc phải sử dụng các bước bổ sung này và do vậy làm đơn giản đáng kể và đẩy nhanh quy trình sản xuất. Cụ thể hơn là, các quy trình hiện tại bao gồm bước thứ nhất thực hiện ép nhiệt đế ngoài bằng cao su chưa được lưu hóa để lưu hóa vật liệu cao su, tiếp sau là bước tẩy nhờn đế ngoài bằng cao su, sấy khô, tạo lớp lót, sấy khô tiếp, kích hoạt bằng nhiệt vật liệu đế ngoài bằng cao su, phết chất dính, sấy khô và gắn các bộ phận khác của giày. Quy trình cải tiến được mô tả trong WO 2011/020757 A2 vẫn cần sử dụng chế phẩm lót đa chức năng mà được phủ lên trên vật liệu cao su chưa được lưu hóa của đế ngoài mà không cần bước tẩy nhờn trước trước khi thực hiện lưu hóa. Sau khi lưu hóa, vật liệu được kích hoạt bằng nhiệt và sau đó chất dính được phết để tạo thuận lợi cho việc gắn các bộ phận khác của giày. Quy trình cải tiến hơn nữa được mô tả trong WO 2017103063 A1 vẫn cần chiếu xạ tia cực tím hoặc plasma để xử lý trước vật liệu cao su. Ngược lại các phương pháp này, quy trình theo sáng chế bao gồm bước chuẩn bị vật liệu chưa được lưu hóa, thay thế bước tạo lớp lót, sau đó trực tiếp phết chế phẩm dính mà không cần chiếu xạ tia cực tím hoặc xử lý plasma. Sau khi lưu hóa, vật liệu đế ngoài bằng cao su được kích hoạt bằng nhiệt ở nhiệt độ ít nhất 55°C và sau đó các bộ phận khác của giày được gắn.

“Ổn định nhiệt và áp suất”, như được sử dụng ở đây liên quan đến chất dính PUD, nói đến PUD có thể chịu nhiệt và áp suất thường áp dụng cho việc lưu hóa cao su, nghĩa là lưu hóa. Thường có nghĩa là nhiệt độ khoảng chừng 150 đến 200°C, thường khoảng chừng 160°C, và áp suất nằm trong khoảng từ 50 đến 200 bar (kgf/cm²), thường khoảng chừng 150 bar, trong khoảng chừng 5 đến 10 phút. Có nghĩa là PUD không bị biến chất polyme đáng kể ở các điều kiện này.

Đã phát hiện ra là chế phẩm dính theo sáng chế có thể đạt được độ bền gắn kết tốt khi được lưu hóa/được tạo liên kết ngang trực tiếp trên bề mặt cao su trong quá trình lưu hóa cao su mà không cần sự xử lý trước bằng chiếu xạ tia cực tím hoặc plasma. Điều này có ưu điểm là không cần lớp lót bổ sung mà

được sử dụng để đảm bảo độ tương thích và độ bám dính giữa vật liệu cao su và chất dính.

Vật liệu cao su có thể là vật liệu cao su bất kỳ đã biết và được sử dụng để sản xuất giày. Do vậy, gồm cả vật liệu cao su tự nhiên cũng như tổng hợp, như các cao su nền butadien, bao gồm, không kể các loại khác, cao su butadien, cao su acrylonitril butadien, cao su styren-butadien-styren và tương tự. Vật liệu cao su mà được chuẩn bị ở bước (1) của quá trình được mô tả ở đây cũng đã được tạo hình dạng từ trước, ví dụ bằng cách cắt hoặc kỹ thuật tạo hình khác bất kỳ, thành hình dạng phẳng hoặc có cấu trúc của đế ngoài của giày. Hình dạng sau cùng của đế ngoài thường thu được trong quá trình lưu hóa, thông thường được thực hiện bằng cách ép nhiệt.

Ở bước tiếp theo, vật liệu cao su chưa được lưu hóa và xử lý được cho tiếp xúc với chế phẩm dính chứa PUD, thường bằng cách phun/quét chổi/sơn chế phẩm lên trên bề mặt vật liệu cao su. Theo cách khác, các kỹ thuật phủ và phết đã biết có thể được sử dụng. PUD là chất phân tán polyuretan polyme nền nước, tốt hơn là chứa các chất rắn với lượng là 30 hoặc lớn hơn, thường 40 đến 60% trọng lượng (ví dụ, như được xác định bằng cách sấy khô tổn hao đo ở 150°C trong 30 phút để làm bay hơi nước/dung môi), với các chất rắn chủ yếu chứa các hạt polyuretan polyme có đường kính nằm trong khoảng từ 30 đến 1000nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 500nm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150 đến 300nm (như được xác định bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS) theo ISO 22412).

Pha lỏng của chất phân tán chứa hoặc gồm có nước, và có thể, trong một số các phương án, cũng bao gồm các lượng nhỏ dung môi hữu cơ hoặc các thành phần lỏng khác, mặc dù được ưu tiên chủ yếu chứa nước, nghĩa là, đến khoảng chừng 95% thể tích. Trong PUD, pha lỏng chiếm 40 đến 70% trọng lượng, thường 40 đến 60% trọng lượng.

Các hạt polyuretan polyme có thể được tạo thành từ polyuretan thích hợp bất kỳ, thường là polyuretan rắn nhiệt, tốt hơn là được tạo thành từ polyeste hoặc các polyeste polyol và lượng dư mol, liên quan đến tỷ số mol của isoxyanat và các nhóm hydroxyl, của các polyisoxyanat. Tốt hơn là các polyol là các polyol thẳng. Trong các phương án khác nhau, polyuretan là polyuretan có NCO ở cuối mạch, tốt hơn là thu được từ hỗn hợp phản ứng chứa polyeste polyol, tốt hơn là

thu được từ hỗn hợp phản ứng chứa axit adipic và 1,4-butanediol, và lượng dư mol liên quan đến tỷ số mol của isoxyanat và các nhóm hydroxyl của các polyisoxyanat, tốt hơn là diisoxyanat béo, tốt hơn nữa là hexametylendiisoxyanat (HDI) hoặc isophorondiisoxyanat (IPDI).

Trong các phương án khác nhau, chế phẩm dính chứa, ngoài PUD, chứa các hạt polyuretan polyme và nước, một hoặc nhiều thành phần bổ sung, như, ví dụ, các phụ gia đã biết, bao gồm các chất độn, các chất làm ổn định, các chất bảo quản, các chất chống tạo bọt, các chất nhũ hóa, các chất biến đổi lưu biến học, các chất màu, và tương tự.

Các chế phẩm dính của sáng chế tốt hơn là chứa ít nhất một chất liên kết ngang, với chất liên kết ngang tốt hơn là được chọn từ các polycarbođiimit và polyaziridin, tốt hơn nữa là các polycarbođiimit. Các chất liên kết ngang ví dụ mà có thể được sử dụng theo sáng chế bao gồm, không bị hạn chế, N,N'-dixyclohexylcarbođiimit (DCC) và N,N'-diisopropylcarbođiimit (DIC). Chất liên kết ngang có ưu điểm, vì nó làm cho polyuretan ổn định nhiệt và áp suất và ít bị giảm chất lượng hơn, như nêu trên đây. Các chất dính nền PUD sẵn có trên thị trường không có chất liên kết ngang như vậy thường không có độ ổn định nhiệt và áp suất được yêu cầu cần thiết để chịu được các điều kiện lưu hóa cao su.

Chất tăng dính nền polyolefin cải biến có hiệu quả cải thiện độ tương thích giữa cao su và PUD trong chất dính và cải biến bề mặt cao su để tạo sự phát triển bám dính ban đầu.

Là thành phần chính trong chất tăng độ bám dính, các polyolefin cải biến nói chung bao gồm các polyolefin cải biến thu được bằng sự cải biến axit carboxylic chưa no hoặc axit anhydrit, sự cải biến acryl, sự cải biến clo hóa hoặc kết hợp của các sự cải biến như vậy của các polyolefin. Như polyolefin cải biến có mạch polyoxyalkylen, cũng được sử dụng mạch polyoxyetylen, mạch polyoxypropylen hoặc mạch khối polyoxyetylen và polyoxypropylen.

Theo tùy chọn, chất tăng độ bám dính chứa một hoặc nhiều (met)acrylat để cải thiện độ tương thích với cao su và lớp chất dính đã gắn kết, và do vậy tăng khả năng gắn kết của chế phẩm dính. Như các ví dụ về các (met)acrylat, cũng nêu ra các alkyl este của axit (met)acrylic như metyl (met)acrylat, etyl (met)acrylat, n- hoặc i-propyl (met)acrylat, n-, i- hoặc t-butyl (met)acrylat, 2-

ethylhexyl (met)acrylat, xyclohexyl (met)acrylat, lauryl (met)acrylat, stearyl (met)acrylat và tương tự, và bất kỳ chất nào trong số này cũng được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp của hai chất hoặc nhiều hơn. Trong toàn bộ bản mô tả, thuật ngữ “(meth)acrylic” có nghĩa là “acrylic hoặc methacrylic”, và thuật ngữ “(met)acrylat” có nghĩa là “acrylat hoặc metacrylat”.

Các polyolefin cải biến cũng được bổ sung trong chế phẩm dính làm chất phân tán trong nước thu được bằng cách phân tán polyolefin cải biến trong môi trường nước, và tùy chọn bổ sung chất nhũ hóa.

Như các ví dụ về các chất nhũ hóa, cũng nêu ra các chất nhũ hóa không ion như polyoxyetylen monooleyl ete, polyoxyetylen monostearyl ete, polyoxyetylen monolauryl ete, polyoxyetylen tridexyl ete, polyoxyetylen phenyl ete, polyoxyetylen nonylphenyl ete, polyoxyetylen octylphenyl ete, polyoxyetylen monolaurat, polyoxyetylen monostearat, polyoxyetylen monooleat, sorbitan monolaurat, sorbitan monostearat, sorbitan trioleat và polyoxyetylen sorbitan monolaurat; và các chất nhũ hóa anion như các muối natri hoặc các muối amoni của axit alkylsulfonic, axit alkylbenzenesulfonic và axit alkylphosphoric; cũng như các chất nhũ hóa anion chứa nhóm polyoxyalkylen có nhóm anion và nhóm polyoxyalkylen như nhóm polyoxyetylen hoặc nhóm polyoxypropylen trong phân tử hoặc các chất nhũ hóa anion phản ứng có nhóm anion và nhóm chưa no có thể polyme hóa trong phân tử, bất kỳ trong số các loại nêu trên cũng được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều loại.

Trong các phương án khác nhau, chế phẩm dính chứa các thành phần dưới đây, tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm:

- a) 85 đến 99,9% trọng lượng, tốt hơn là 90 đến 99% trọng lượng của chất phân tán polyuretan nền nước;
- b) 0,1 đến 1% trọng lượng, tốt hơn là 0,1 đến 0,5% trọng lượng của ít nhất một chất liên kết ngang;
- c) 0,1 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là 0,05 đến 10 trọng lượng của ít nhất một chất tăng dính nền polyolefin cải biến;
- d) 0 đến 5% trọng lượng, tốt hơn là 0,2 đến 3% trọng lượng của ít nhất một chất độn;

e) 0 đến 0,1% trọng lượng, tốt hơn là 0,01 đến 0,05% trọng lượng của ít nhất một chất huỳnh quang; và

f) 0 đến 1% trọng lượng, tốt hơn là 0,3 đến 0,8% trọng lượng của ít nhất một chất tăng quánh HEUR.

Trong một phương án ưu tiên, chất tăng dính nền polyolefin cải biến chứa polyolefin cải biến, (met)acrylat, và chất nhũ hóa. Chất độn được sử dụng trong chế phẩm dính cũng được chọn từ tất cả các chất độn đã biết thích hợp cho các chất dính nền PUD và các ứng dụng cao su được bộc lộ. Các chất độn được ưu tiên là các silic oxit được hun khói.

Nhóm được ưu tiên khác của các phụ gia được sử dụng trong chế phẩm dính là các chất tăng trắng nhờ hiệu ứng quang học. Cũng sử dụng các chất tăng trắng nhờ hiệu ứng quang học mà thường có trong các chất dính. Chúng được bổ sung như là dung dịch nước hoặc dung dịch trong dung môi hữu cơ vào dung dịch polyme. Các ví dụ về chất tăng trắng nhờ hiệu ứng quang học là các dẫn xuất của axit điaminostilbeneđisulfonic hoặc các muối kim loại kiềm của nó. Thích hợp là, ví dụ, các muối của axit 4,4'-bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilbene-2,2'-disulfonic hoặc các hợp chất có cấu trúc tương tự mà thay vì nhóm morpholino mang nhóm dietanolamino, nhóm metylamino, nhóm anilino hoặc nhóm 2-metoxetylamiđ. Hơn nữa, các chất tăng trắng của loại điphenylstyryl được thể cũng có mặt trong chế phẩm dính, và các ví dụ là các muối kim loại kiềm của 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl, 4,4'-bis(4-chloro-3-sulfostyryl)biphenyl hoặc 4-(4-chlorostyryl)-4'-(2-sulfostyryl)biphenyl. Các dạng trộn của các chất tăng trắng nêu trên cũng được sử dụng.

Các chất tăng quánh loại HEUR (các etylen oxit-uretan copolyme khối được cải biến kỵ hydro) cũng đã biết trong kỹ thuật và tất cả các chất tăng quánh loại này thích hợp cho các ứng dụng được bộc lộ có thể được sử dụng.

Chế phẩm dính tốt hơn là chất lỏng và có độ nhớt nhỏ hơn 5.000mPa·s, tốt hơn là từ 10 đến 2.000mPa·s, tốt hơn nữa là 50 đến 1.000mPa·s ở 25°C như được xác định bởi nhớt kế Brookfield (trục (Spindle) số 63, 12rpm). Điều này cho phép dễ dàng phết chế phẩm lên trên vật liệu cao su chưa được lưu hóa bằng phương tiện hiện tại mà không cần nhúng một cách không cần thiết, v.v..

Bước lưu hóa vật liệu cao su được xử lý với chế phẩm dính tốt hơn là được thực hiện bằng cách ép nhiệt. Sự ép nhiệt này làm lưu hóa cao su và thường được thực hiện ở nhiệt độ trên 120°C, như 150 đến 200°C, tốt hơn là khoảng chừng 160°C, và dưới áp suất tăng, như 50 bar hoặc lớn hơn, thường 50 đến 200 bar, tốt hơn là khoảng chừng 150 bar. Sự ép nhiệt được thực hiện trong thời gian đủ để lưu hóa hoàn toàn vật liệu cao su, thường 2 phút hoặc lớn hơn, như 3 đến 30 phút, thường 5 đến 10 phút. Để ép nhiệt, phương tiện đã biết hiện tại cũng được sử dụng. Trên thực tế, bước ép nhiệt được thực hiện ở cùng các điều kiện và sử dụng cùng phương tiện như hiện đã biết trong kỹ thuật. Như nêu trên đây, bước hóa cứng cũng bao gồm dấu hiệu tạo vật liệu cao su thành hình dạng sau cùng của đế ngoài. Thông thường, vật liệu cao su được chuẩn bị ở dạng phôi tạo hình trước, ví dụ, có thể được cắt thành hình dạng của đế ngoài. Trong các phương án này, quá trình lưu hóa, cụ thể là bằng cách ép nhiệt, tạo hình dạng sau cùng cho đế ngoài. Quá trình ép nhiệt (lưu hóa) vì vậy cũng được thực hiện trong khuôn.

Quá trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày tốt hơn là không có các bước rửa bổ sung hoặc các bước tạo lớp lót hoặc phết chất dính ngoài ra được mô tả trên đây. Tuy nhiên, sau khi phết chất dính, bước sấy khô có thể được thực hiện.

Khi đế ngoài của giày đã được sản xuất, đế ngoài bằng cao su cũng được sử dụng để sản xuất giày hoàn chỉnh. Trong quy trình này, đế ngoài thường được gắn vào các bộ phận khác của giày, cụ thể là đế giữa. Quy trình này thường được thực hiện bằng cách kích hoạt bằng nhiệt đế ngoài bằng cao su của giày và sau đó gắn các bộ phận khác của giày, cụ thể là đế giữa giày, vào đế ngoài. Các bộ phận khác của giày mà có thể được gắn vào đế ngoài hoặc đế giữa trong quy trình này bao gồm, không hạn chế, đế trong, phần trên và tương tự.

Bước kích hoạt bằng nhiệt vật liệu đế ngoài bằng cao su đã biết trong kỹ thuật và tốt hơn là bao gồm bước gia nhiệt vật liệu đến nhiệt độ lớn hơn 50 hoặc 55°C hoặc cao hơn. Nhiệt độ được ưu tiên nằm trong khoảng từ 55 đến 65°C. Tốt hơn là bước này được thực hiện nằm trong khoảng từ 30 đến 200 giây, tốt hơn nữa là khoảng chừng 100 giây. Sau đó, đế ngoài bằng cao su đã được kích hoạt được gắn vào bộ phận khác của giày, tốt hơn là đế giữa, và tùy chọn phần trên của giày, thường bằng cách sử dụng máy gắn đế (có vách) thủy lực.

Như đã được mô tả đối với quy trình sản xuất đế ngoài của giày, quy trình sản xuất giày tốt hơn là không bao gồm các bước bổ sung là tẩy nhờn hoặc làm sạch đế ngoài trước khi kích hoạt bằng nhiệt và gắn hoặc các bước tạo lớp lót hoặc phết chất dính khác vào đế ngoài bằng cao su của giày trước bước kích hoạt và gắn. Tuy nhiên, có thể cho các bộ phận khác của giày, cụ thể là đế giữa, được thực hiện các xử lý thông thường trước khi gắn vào đế ngoài.

Như được mô tả trên đây, phương pháp sản xuất giày theo sáng chế, so với các phương pháp sản xuất giày thông thường, có ưu điểm ở chỗ các bước rửa và tạo lớp lót đế ngoài bằng cao su không cần được thực hiện, do vậy nâng cao năng suất. Hơn nữa, phương pháp sản xuất giày giày theo sáng chế có ưu điểm ở chỗ các chi phí sản xuất có thể được giảm bằng cách giảm số lượng nhân công và phương tiện do không cần các công đoạn rửa và tạo lớp lót và giày có thể được sản xuất theo cách thân thiện với môi trường do không cần công đoạn rửa.

Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm dính đặc biệt được sử dụng trong các quy trình của sáng chế và sử dụng để xử lý vật liệu cao su chưa được lưu hóa, tốt hơn là đế ngoài bằng cao su của giày. Cần hiểu là tất cả các phương án được bộc lộ trên đây liên quan đến các quy trình sáng tạo, cụ thể là liên quan đến thành phần của chất dính, được áp dụng tương tự cho chế phẩm dính và sử dụng chế phẩm dính này.

Mặc dù các phương án ưu tiên của sáng chế đã được bộc lộ vì mục đích minh họa, tuy nhiên người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ biết rõ là các cải biến, bổ sung và thay thế khác nhau là có thể thực hiện được mà không nằm ngoài phạm vi và bản chất của sáng chế như được nêu ra trong các yêu cầu bảo hộ đi kèm theo.

Các ví dụ dưới đây nhằm minh họa sáng chế, tuy nhiên, không làm giới hạn sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Chế phẩm dính

Số	Vật liệu	Phần trọng lượng
1	PUD polyeste (nền polyuretan prepolymer có NCO ở cuối mạch được điều chế từ axit adipic/1,4-butanediol và HDI(bazơ)/IPDI) - hàm lượng chất rắn: 48-50% - cỡ hạt: 200-240nm (được xác định bằng DLS)	93,0
2	Polyolefin cải biến (khoảng chừng 10% dung dịch nước chứa (met)acrylat và chất nhũ hóa, sẵn có trên thị trường từ Soo Technical Corporation, South Korea có tên thương mại ST-NIC-2000)	5,0
3	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide hoặc N,N'-diisopropylcarbodiimide (trong 2-methoxy-1-methyl-ethyl acetat)	0,2
4	Silic oxit được hun khói (15% dung dịch trong nước)	1,0
5	Chất tăng trắng nhờ hiệu ứng quang học (chất lỏng Tinopal® NFW 10, sẵn có trên thị trường từ BASF)	0,02
6	Chất tăng quánh loại HEUR	0,5

Sản xuất:

1. Cho vật liệu số 1 vào bình và bắt đầu trộn trong 30 phút.
2. Trộn vật liệu số 2 và số 3 theo thứ tự và trộn trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng.
3. Cho vật liệu số 4 từ từ và trộn trong 1 giờ.
4. Cho vật liệu số 5 từ từ và trộn trong 1 giờ.
5. Cho vật liệu số 6 bằng cách nhỏ giọt trong 1 giờ và trộn trong 3 giờ.

Ví dụ 2: Sản xuất giày

Chế phẩm dính theo ví dụ 1 được phết đều vào đế ngoài bằng cao su chưa được lưu hóa bằng cách sử dụng thiết bị phun và sau đó quá trình lưu hóa cao su được thực hiện ở 160°C và 150bar trong 420 giây. Đế ngoài bằng cao su đã được lưu hóa được kích hoạt bằng nhiệt trong buồng nung ở 55°C trong khoảng chừng 100 giây. Sau đó, đế ngoài bằng cao su đã được kích hoạt bằng nhiệt được gắn thủ công vào đế giữa và phần trên và sau đó được gắn tiếp bằng cách sử dụng máy gắn đế có vách thủy lực để sản xuất giày.

Sau 1 ngày và/hoặc 18 ngày, các thí nghiệm đo độ bền gắn kết giữa đế ngoài bằng cao su và đế giữa được thực hiện bằng cách đo độ bền bóc bằng cách sử dụng thiết bị thí nghiệm bóc (5580, Instron).

Độ bền gắn kết của giày được sản xuất theo sáng chế lần lượt là 7,5 và 8,1 kgf/cm² sau 1 ngày và 18 ngày và các vật liệu cao su bị vỡ. Cũng quan sát được đối với giày đã được sản xuất bằng cách sử dụng cùng quy trình ngoại trừ Dispercoll U 2793 XP (chất dính nền PUD, sẵn có trên thị trường từ Bayer MaterialScience), là độ bền gắn kết chỉ là 4,0 và 4,3kgf/cm² lần lượt sau 1 ngày và 18 ngày và các chất dính được tách khỏi vật liệu cao su.

Để so sánh, độ bền gắn kết trung bình của giày được sản xuất theo quy trình sản xuất thông thường bằng cách sử dụng sự xử lý trước bằng chiếu xạ UV như được mô tả trong ví dụ 1 của WO 2017103063 A1, và của giày được sản xuất theo các bước xử lý của sáng chế nhưng sử dụng chế phẩm dính không có chất tăng dính cũng được xác định lần lượt là 5,0kgf/cm², và 3,5kgf/cm² với lỗi cục bộ, đây là các mức thấp hơn đáng kể so với quy trình của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày, quy trình này bao gồm các bước:

a) chuẩn bị vật liệu cao su chưa được lưu hóa;

b) phết chế phẩm dính vào vật liệu cao su chưa được lưu hóa ở bước (1) và sấy khô vật liệu cao su, trong đó chế phẩm dính chứa chất phân tán polyuretan nền nước ổn định nhiệt và áp suất; và

c) lưu hóa vật liệu cao su thu được ở bước (2),

trong đó chế phẩm dính chứa các thành phần dưới đây, tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm:

a) 85 đến 99,9% trọng lượng của chất phân tán polyuretan nền nước, tốt hơn là polyuretan nền polyeste polyol;

b) 0,1 đến 1% trọng lượng của ít nhất một chất liên kết ngang, tốt hơn là polycarbodiimit;

c) 0,1 đến 10% trọng lượng của ít nhất một chất tăng dính nền polyolefin cải biến;

d) 0 đến 5% trọng lượng của ít nhất một chất độn, tốt hơn là silic oxit được hun khói;

e) 0 đến 0,1% trọng lượng của ít nhất một chất tăng trắng nhờ hiệu ứng quang học; và

f) 0 đến 1% trọng lượng của ít nhất một chất tăng quánh HEUR.

2. Quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày theo điểm 1, trong đó:

(i) vật liệu cao su chưa được lưu hóa ở bước (1) là phôi tạo hình trước của đế ngoài bằng cao su của giày; và/hoặc

(ii) vật liệu cao su thu được ở bước (2) được lưu hóa và được tạo thành đế ngoài bằng cao su của giày ở bước (3); và/hoặc

(iii) vật liệu cao su được lưu hóa ở bước (3) bằng cách ép nhiệt.

3. Quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó quy trình này không bao gồm bước bổ sung để xử lý vật liệu cao su chưa được lưu hóa bằng chiếu xạ tia cực tím hoặc plasma.
4. Quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó polyuretan là polyuretan có NCO ở cuối mạch, tốt hơn là thu được từ hỗn hợp phản ứng chứa polyeste polyol, tốt hơn là thu được từ hỗn hợp phản ứng chứa axit adipic và 1,4-butanediol, và lượng dư mol liên quan đến tỷ số mol của isoxyanat và các nhóm hydroxyl của polyisoxyanat, tốt hơn là diisoxyanat béo, tốt hơn nữa là HDI hoặc IPDI.
5. Quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất liên kết ngang được chọn từ nhóm gồm các polycarbođiimit và các polyaziridin, tốt hơn là các polycarbođiimit.
6. Quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó chất tăng dính nền polyolefin cải biến chứa các polyolefin cải biến thu được bằng sự cải biến axit carboxylic chưa no hoặc axit anhydrit, cải biến acryl, cải biến clo hóa hoặc các dạng kết hợp của chúng của các polyolefin.
7. Quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó chất độn là silic oxit được hun khói.
8. Quy trình sản xuất đế ngoài bằng cao su của giày theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó chế phẩm dính là chất lỏng và có độ nhớt nhỏ hơn 5.000mPa·s, tốt hơn là 10 đến 2.000mPa·s, tốt hơn nữa là 50 đến 1.000mPa·s ở 25°C như được xác định bằng nhớt kế Brookfield (Trục số 63, 12rpm).
9. Quy trình sản xuất giày, quy trình này bao gồm các bước:
 - (1) kích hoạt bằng nhiệt đế ngoài bằng cao su của giày thu được bằng quy trình theo một trong số các điểm từ 1 đến 8; và
 - (2) gắn đế ngoài bằng cao su của giày đã được kích hoạt vào một hoặc nhiều bộ phận khác của giày, tốt hơn là đế giữa giày.
10. Quy trình sản xuất giày theo điểm 9, trong đó trong đó quy trình này không bao gồm bước bổ sung để tẩy nhòn hoặc làm sạch hoặc tạo lớp lót hoặc phết

chất dính vào đế ngoài bằng cao su của giày trước bước (2).

11. Chế phẩm dính dùng cho vật liệu cao su chưa được lưu hóa, chế phẩm này chứa các thành phần dưới đây, tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm:

- a) 85 đến 99,9% trọng lượng của chất phân tán polyuretan nền nước, tốt hơn là polyuretan nền polyeste polyol;
- b) 0,1 đến 1% trọng lượng của ít nhất một chất liên kết ngang, tốt hơn là polycarbođiimit;
- c) 0,1 đến 10% trọng lượng của ít nhất một chất tăng dính nền polyolefin cải biến, tốt hơn là chứa polyolefin cải biến, (met)acrylat, và chất nhũ hóa;
- d) 0 đến 5% trọng lượng của ít nhất một chất độn, tốt hơn là silic oxit được hun khói;
- e) 0 đến 0,1% trọng lượng của ít nhất một chất tăng trắng nhờ hiệu ứng quang học; và
- f) 0 đến 1% trọng lượng của ít nhất một chất tăng quánh HEUR.