



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105283285 B

(45)授权公告日 2018.08.21

(21)申请号 201480031661.9

(22)申请日 2014.05.13

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105283285 A

(43)申请公布日 2016.01.27

(30)优先权数据  
13/900,868 2013.05.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.11.23

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/037796 2014.05.13

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/189710 EN 2014.11.27

(73)专利权人 T·F·H·发行公司  
地址 美国新泽西

(72)发明人 G·S·阿克塞劳德 A·迦利亚

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51)Int.Cl.  
B29B 13/00(2006.01)  
B29C 45/14(2006.01)

(56)对比文件  
US 2011/0169183 A1,2011.07.14,说明书  
第18,21,26和34段.

US 2002/0179019 A1,2002.12.05,说明书  
第10段.

US 2006/0032459 A1,2006.02.16,说明书  
第32段.

US 2009/0101079 A1,2009.04.23,说明书  
第8,17,21,23段、附图1-2.

CN 101352899 A,2009.01.28,全文.

审查员 贾燕

权利要求书4页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

橡胶和聚酰胺的宠物咀嚼玩具

(57)摘要

一种宠物咀嚼玩具,它包括含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的共混物,其中二烯弹性体被交联,和聚酰胺三元共聚物的 $T_m$ 范围为120°C-250°C。

1. 一种宠物咀嚼玩具,它包括:  
两个端部,其由具有第一肖氏硬度的第一材料组合物形成;和  
连接两个端部的中心轴部分,所述中心轴部分由具有第二肖氏硬度的第二材料组合物形成,其中第二肖氏硬度小于第一肖氏硬度;

其中:

第一材料组合物包括含聚酰胺三元共聚物和交联的二烯弹性体的共混物;

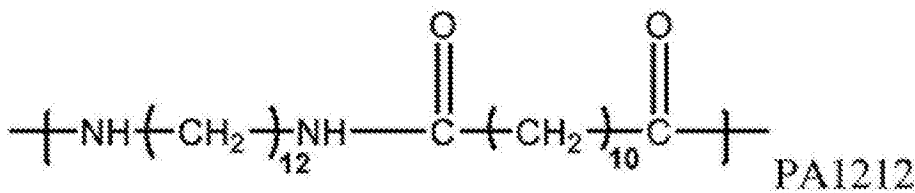
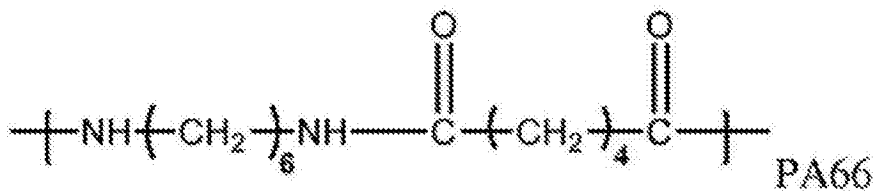
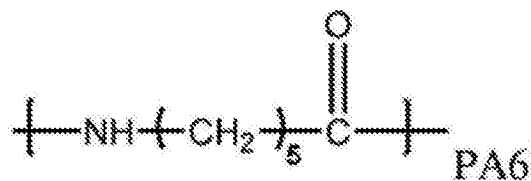
所述聚酰胺三元共聚物的熔点 $T_m$ 范围为 $120^{\circ}\text{C}$ - $250^{\circ}\text{C}$ ;和

第二材料组合物包括弹性体。

2. 权利要求1的宠物咀嚼玩具,其中所述熔点 $T_m$ 范围为 $120^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$ 。

3. 权利要求1的宠物咀嚼玩具,其中所述熔点 $T_m$ 范围为 $120^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$ 。

4. 权利要求1的宠物咀嚼玩具,其中所述聚酰胺三元共聚物包括下述三种聚酰胺均聚物的三元共聚物:



5. 权利要求1的宠物咀嚼玩具,其中所述聚酰胺三元共聚物占第一材料组合物的 $30\text{wt}\%$ - $95\text{wt}\%$ 。

6. 权利要求1的宠物咀嚼玩具,其中所述交联的二烯弹性体占第一材料组合物的 $5\text{wt}\%$ - $50\text{wt}\%$ 。

7. 权利要求1的宠物咀嚼玩具,其中聚酰胺三元共聚物和所述交联的二烯弹性体各自以选择的重量百分比存在,且交联的二烯弹性体与聚酰胺三元共聚物的重量比为 $1:10$ 至 $1:1$ 。

8. 权利要求1的宠物咀嚼玩具,其中所述第一材料组合物的交联的二烯弹性体包括交联的顺式-1,4-聚异戊二烯。

9. 一种宠物咀嚼玩具,它包括:

两个端部,其由第一材料组合物形成;和

连接两个端部的中心轴部分,所述中心轴部分由第二材料组合物形成;

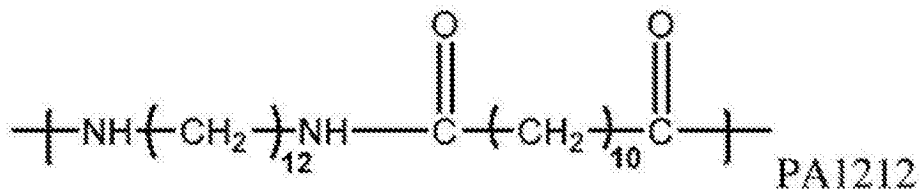
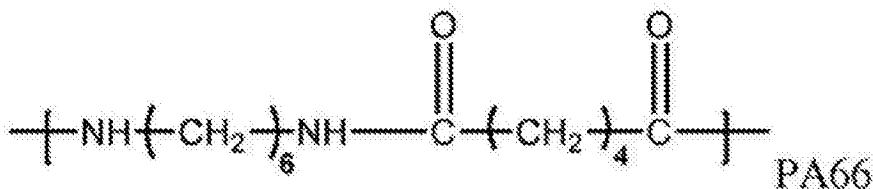
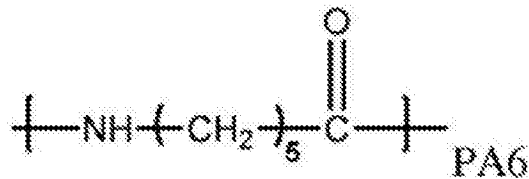
其中:

第一材料组合物和第二材料组合物分别包含第一共混物和第二共混物,所述第一共混物和第二共混物包含由三种不同聚酰胺链段形成的聚酰胺三元共聚物和交联的二烯弹性体,其中第一材料组合物和第二材料组合物中聚酰胺三元共聚物的总量占宠物咀嚼玩具的30%-95wt%;

所述聚酰胺三元共聚物的熔点 $T_m$ 为120°C-200°C;

交联的二烯弹性体包括交联的顺式-1,4-聚异戊二烯;和

所述聚酰胺三元共聚物是下述三种聚酰胺均聚物的三元共聚物:



10. 权利要求9的宠物咀嚼玩具,其中所述熔点 $T_m$ 为120°C-150°C。

11. 一种宠物咀嚼玩具,它包括:

两个端部,其由第一材料组合物形成;和

在两个端部之间且由第二材料组合物形成的中心轴部分;

其中:

第一材料组合物包含第一共混物,所述第一共混物包括第一量的由三种不同聚酰胺链段形成的聚酰胺三元共聚物和交联的二烯弹性体;

第二材料组合物包含第二共混物,所述第二共混物包括第二量的所述由三种不同聚酰胺链段形成的聚酰胺三元共聚物和所述交联的二烯弹性体;

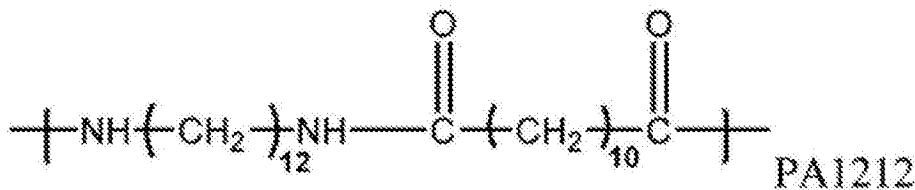
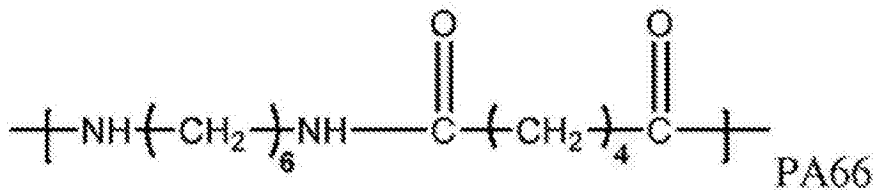
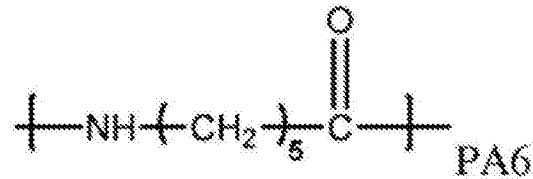
所述聚酰胺三元共聚物的熔点 $T_m$ 为120°C-250°C;和

所述第一共混物中所述聚酰胺三元共聚物的所述第一量不同于所述第二共混物中所述聚酰胺三元共聚物的所述第二量。

12. 权利要求11的宠物咀嚼玩具,其中所述熔点 $T_m$ 范围为 $120^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$ 。

13. 权利要求11的宠物咀嚼玩具,其中所述熔点 $T_m$ 范围为 $120^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$ 。

14. 权利要求11的宠物咀嚼玩具,其中所述聚酰胺三元共聚物包括下述三种聚酰胺均聚物的三元共聚物:



15. 权利要求11的宠物咀嚼玩具,其中所述交联的二烯弹性体包括交联的顺式-1,4-聚异戊二烯。

16. 一种制造宠物咀嚼玩具的方法:

提供第一材料组合物,所述第一材料组合物包括含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的共混物,其中所述二烯弹性体被交联,所述聚酰胺三元共聚物的熔点 $T_m$ 范围为 $120^{\circ}\text{C}$ - $250^{\circ}\text{C}$ ,且具有第一肖氏硬度;

提供第二材料组合物,其中第二材料组合物包括含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体且具有第二肖氏硬度的共混物,所述第一肖氏硬度高于所述第二肖氏硬度;

在第一模塑装置内,用第一材料组合物形成宠物咀嚼玩具的两个端部,其中两个端部的每一个包括内腔;和

在第二模塑装置内,用第二材料组合物形成宠物咀嚼玩具的中心轴部分,其中第二材料组合物流入到每一端部的内腔内,将中心轴部分连接到每一端部上。

17. 权利要求16的方法,其中:

通过注塑,进行宠物咀嚼玩具的两个端部和中心轴部分的各自的形成。

18. 权利要求16的方法,其中:

提供含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的第一材料组合物进一步包括在引入第一材料组合物到第一模塑装置内之前,在强力内混装置内混合该弹性体和所述聚酰胺三元共聚物。

19. 权利要求18的方法,其中:

在强力内混装置内混合聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体进一步包括在该强力内混装置内交联含所述弹性体和所述聚酰胺三元共聚物的第一材料组合物。

20. 权利要求19的方法,进一步包括:

提供含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的第一材料组合物进一步包括在引入第一材料组合物到第一模塑装置内之前,将含二烯弹性体和所述聚酰胺三元共聚物的第一材料组合物形成为片材,和将该片材切割成较小的部分。

## 橡胶和聚酰胺的宠物咀嚼玩具

### 发明领域

[0001] 本发明涉及由聚合物材料组合物制成的宠物咀嚼玩具,所述聚合物材料组合物包括弹性体,例如橡胶,和聚酰胺三元共聚物,以及模塑方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 大多数狗享受在物品上咀嚼,尽管对所喜欢物质的硬度的偏爱程度会变化。一些狗喜欢在非常硬的材料,例如牛骨,木材和尼龙上咀嚼,而其他狗偏爱比较软的咀嚼物,例如聚氨酯或橡胶。一些狗因其年龄导致不可能在非常硬的物质上咀嚼。年轻的狗可具有没有充分发育的牙齿,而老年狗可能具有患病的牙龈或者可能已经失去了它们的一些牙齿。

[0004] 此外,咀嚼玩具可用作提供狗和人之间互动的载体。例如,一些人喜欢用咀嚼玩具拿来玩耍。据报道,已发现动物和它们的主人之间的互动不仅有益于动物,因为它提供具有必要锻炼和伙伴关系的动物,而且同样有益于它们的主人,以及许多经报道的健康有关的优势。

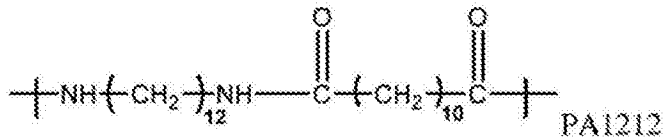
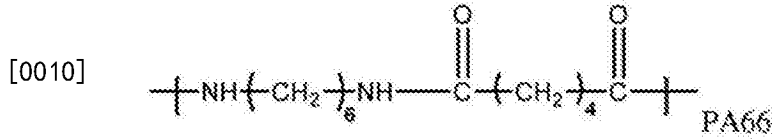
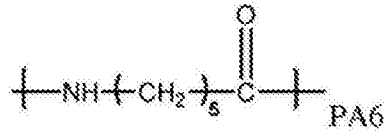
[0005] 因此,现有技术充满了旨在形成各种咀嚼玩具的公开内容。然而,仍然需要提供满足其他要求的咀嚼玩具。例如,同样有用的是可提供不仅对动物来说感兴趣,而且同样对动物主人来说感兴趣的动物咀嚼物。另外,同样有用的是可提供提高动物或主人的咀嚼物触感的动物咀嚼物。因此,新型结构的动物玩具可涉及激发不仅动物,而且孩子,青少年或成年主人的兴趣,这可增加主人与它们的动物互动的时间段。

[0006] 更特别地,可以优选的是咀嚼玩具具有合理的耐久性并维持动物的兴趣不止一次互动。进一步地,可以优选的是,这种咀嚼玩具包括一种或多种聚合物组合物,使得对于动物来说,可提供各种咀嚼经历。为此,若具有不同物理性能,例如硬度或不同吸引力性能的不同组合物可结合到单一宠物咀嚼玩具内的话,则该动物可偏爱组合物之一而不是其他,且较长时间段地维持对该咀嚼玩具的兴趣。

### [0007] 发明概述

[0008] 一种宠物咀嚼玩具,它包括含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的共混物,其中所述二烯弹性体被交联,和所述聚酰胺三元共聚物的 $T_m$ 范围为 $120^{\circ}\text{C}$ - $250^{\circ}\text{C}$ 。

[0009] 一种宠物咀嚼玩具,它包括含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的共混物,其中该二烯弹性体被交联,和该聚酰胺三元共聚物包括下述三种聚酰胺均聚物的三元共聚物:



[0011] 该聚酰胺三元共聚物的熔点为120℃-200℃,和二烯橡胶包括交联的顺式-1,4-聚异戊二烯,和其中该聚酰胺三元共聚物的存在量为宠物咀嚼玩具的30wt%-95wt%。

[0012] 一种宠物咀嚼玩具,它包括在两个端部之间的中心轴部分,其中第一材料组合物形成端部,其中第一材料组合物包括含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的共混物,其中该二烯弹性体被交联,和该聚酰胺三元共聚物的 $T_m$ 范围为120℃-250℃。该聚酰胺三元共聚物的存在水平为宠物咀嚼玩具的30%-95wt%,和二烯弹性体的存在水平为宠物咀嚼玩具的5%-50wt%。中心轴部分包括第二材料组合物,其中第二组合物包括含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的共混物,其中该二烯弹性体的存在水平为大于宠物咀嚼物的50wt%到75wt%。

[0013] 一种制造宠物咀嚼玩具的方法,所述宠物咀嚼玩具包括第一材料组合物,所述第一材料组合物包括含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的共混物,其中该二烯弹性体被交联,和该聚酰胺三元共聚物的 $T_m$ 范围为120℃-250℃且具有第一肖氏硬度。然后人们可提供第二材料组合物,其中第二材料组合物包括具有第二肖氏硬度计硬度的含聚酰胺三元共聚物和二烯弹性体的共混物,其中第一肖氏硬度计硬度高于所述第二肖氏硬度计硬度。然后人们可在第一模塑装置内用第一材料组合物形成宠物咀嚼玩具的两个端部,其中两个端部中的每一个包括内腔,且在第二模塑装置内用第二材料组合物形成宠物咀嚼玩具的中心轴部分,其中第二材料组合物流入到每一端部的内腔内,将中心轴部分连接到每一端部上。

[0014] 附图

[0015] 通过结合附图参考本文描述的实施方案的下述说明,本发明公开内容的以上提及的和其他的特征,以及实现这些特征的方式将更加显而易见和更好地理解,其中:

[0016] 图1是根据本发明公开内容的一个实施方案的宠物咀嚼玩具10的正面视图;

[0017] 图2是图1的宠物咀嚼玩具10的侧面视图;

[0018] 图3是沿着图2的3-3线纵向获取的图1的宠物咀嚼玩具10的截面视图;

[0019] 图4是根据本发明公开内容的第二实施方案的宠物咀嚼玩具10的侧面视图;

[0020] 图5是沿着线5-5获取的图4的宠物咀嚼玩具10的截面视图;和

[0021] 图6是由聚酰胺-6;聚酰胺-6,6;和聚酰胺-6,12链段形成的聚酰胺三元共聚物的

熔融温度图表。

[0022] 详细说明

[0023] 可以理解,本公开的公开内容不限于其应用到在下述说明中列出 或者在附图中阐述的组件的结构和布局的细节上。本文的发明可以实 施其他实施方案且可按照各种方式实践或实施。此外,可理解,本文 中所使用的措辞和术语为的是说明目的,且不应被视为限制,因为 这些可以被本领域技术人员理解。

[0024] 在图1-3所示的例举的实施方案中,根据本发明公开内容的宠物 咀嚼玩具10可具有骨头形状,尤其具有伸长的中心轴部分30 (它可以 是圆柱形)的伸长的主体20。该宠物咀嚼玩具10可进一步包括至少一 个扩大的侧翼端部40,它可模拟骨头的骨节部分。正因为如此,在咀 嚼玩具的每一端部处具有扩大的侧翼端部40情况下,该玩具可具有 杠铃的通用形状。正如以下更加详细地解释的,中心轴部分30和侧 翼端部40可尤其由两种不同的材料组合物形成,这两种不同的材料组 合物在化学组成和/或一种或多种物理性能上不同。用 另一种方式描 述,中心轴部分30和侧翼端部40不必然由相同的材料组合物形成。

[0025] 如图3所示,侧翼端部40可包括在其内形成的内腔42,可使用 所述内腔42,在形成 宠物咀嚼玩具10的过程中与中心轴部分30的 突起物37相连。更特别地,可通过首先在第一 模具内由第一材料组合 物模塑,例如通过注塑侧翼端部40,形成咀嚼玩具10。之后,可将 侧翼端部40插入到第二模具内,其中可引入第二材料组合物,形成中 心轴部分30,且与此 同时,第二材料组合物流入到内腔42内,形成 突起物37,机械锁定侧翼端部40到中心轴部 分30上。类似于侧翼端 部40,中心轴部分30也可通过注塑形成。

[0026] 在图4-5所示的咀嚼玩具10的另一实施方案中,中心轴部分30 和/或侧翼端部40 可任选地包括多个突起物32,44和46,它们可与和 宠物咀嚼玩具10一起使用的动物牙齿互 动。突起物32,44和46可 具有类似或变化的几何形状。突起物32,44和46的直径或厚度可等 于或小于中心轴部分30的直径或厚度。该突起物可以是肋条32,44 或销46的形式,且具有 例如圆形,正方形,三角形,矩形,六边形等 轮廓。突起物32,44和46可以或者可以没有限制 它们布置在其内的 形式,例如径向,轴向或周向。

[0027] 如图5所示,与第一实施方案相反,形成侧翼端部40所使用的第 一材料组合物可 跨越中心轴部分30长度延伸,且提供连接相对侧翼 端部40的中心轴部分30的内部桥30b。 正如所示的,内部桥30b可 提供有一个或多个盲孔凹陷(blind hole recesses) 34,所述盲 孔凹陷34 可被第二材料组合物填充,从而形成中心轴部分30的外部覆盖物 30a,将第二材 料组合物锁定到第一材料组合物上。这种盲孔凹陷34 可定义为没有通过内部桥30b充分地 突出的凹陷。进一步地,如图5 所示,盲孔凹陷34可以被底切(undercut) 或者死锁(die-lock),以进 一步改进第二材料组合物保留到第一材料组合物上。

[0028] 更特别地,在35处所示的,一些或所有这些盲孔凹陷34可包括 底切或死锁状况, 于是盲孔凹陷35的截面尺寸在与盲孔凹陷35的底 部36相邻的相同点处,小于在盲孔凹陷 38的底部处。通过这一状况, 当在内部桥30b的盲孔凹陷35内模塑第二材料组合物时,形成 外部 覆盖物30a的第二材料组合物可在其内机械锁定,且难以取出。另外, 在形成侧翼端 部40的第一材料组合物和形成中心轴部分30的外部 覆盖物30a的第二材料组合物之间的 接头39可包括所示的底切或死锁 部分,进一步辅助保留中心轴部分30的外部覆盖物30a到 内部桥30b 上。

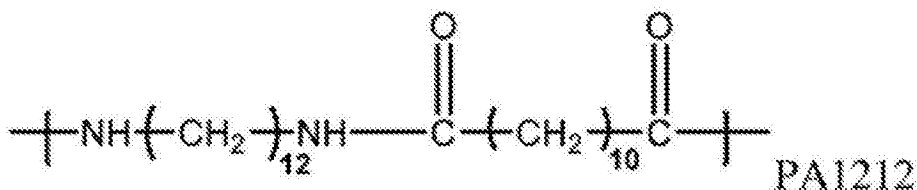
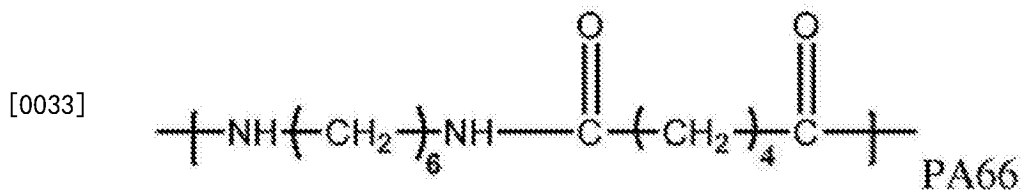
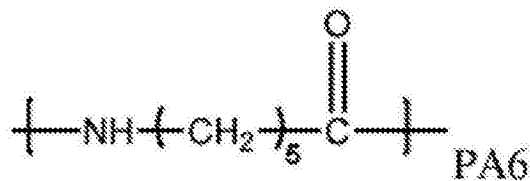


[0029] 还应当理解,通过选择性放置所示的盲孔凹陷34到中心轴部分 30的内部桥30b上,人们可选择性包围并有效地连接中心轴部分30 的外部覆盖物30a,正如所述的,所述外部覆盖物30a具有与侧翼端部40和内部桥30b所使用的第一材料组合物不同的材料组合物。另外,考虑到相对于被动物咀嚼的应用,可理解使用盲孔凹陷34,35 可确保外部覆盖物30a不容易从咀嚼玩具10的中心轴部分30中的内 部桥30b中去除。在其中第二材料组合物比第一材料组合物相对软 那些情况下,这可提供相对更加耐久的宠物咀嚼玩具10。

[0030] 尽管前面提供了根据本发明公开内容的宠物咀嚼玩具10的两个 例举的实施方案,但应当理解,动物的咀嚼玩具10可以不限于狗骨 头形状,而是可具有可易于与动物互动的任何形状,以提供咀嚼经历。例如,宠物咀嚼玩具10可以是,但不限于鱼,排骨,牛排或毛刷的 构造。

[0031] 形成侧翼端部40 (和第二实施方案的内部桥30b) 所使用的第一 材料组合物可包括一种或多种聚酰胺聚合物。更特别地,一种或多种 聚酰胺聚合物可包括聚酰胺共聚物 (两种或更多种不同单体形成的聚 合物,从而在聚合物链内部产生两种或更多种不同的聚 酰胺链段)。更 具体地,正如本文中更加充分地讨论的,聚酰胺共聚物优选是三种 (3) 不同的聚酰胺链段的三元共聚物,它起到压低该共聚物组合物的所观 察的 $T_m$ 的作用。另外,第 一材料组合物可包括该三元共聚物与至少 一种弹性体,例如二烯橡胶 (例如聚丁二烯或聚 异戊二烯) 的共混物,基本上由其组成,或者由其组成。二烯橡胶的特别优选的实例是天然 橡胶 (顺式-1,4-聚异戊二烯)。

[0032] 正如表1所示,可从中国Jian Dong Rubber Products Co.,Ltd 处获得具有下述 物理性能的本文中聚酰胺三元共聚物的一个实例。该 聚酰胺的结构通过以下鉴定且认为是 PA-6, PA1212和PA-6的三元 共聚物 (即,所示的重复单元被共价连接成三元共聚物结 构)。



[0034]

表 1-聚酰胺三元共聚物		
制造商	Jian Dong Rubber Products Co.,Ltd.	
等级	L1304	
材料类型	聚酰胺三元共聚物	
性能	单位	数值
密度	g/cm <sup>3</sup>	1.05
熔融温度	°C	125
粘度	mPa.s(毫帕·秒)	2
熔体流动速率	g/10min	40
吸水率	%	≤1.2
收缩率	Mm/mm	1
干燥时间/温度	°C/hr	120/8
转变温度, 0.45/1.81	Mpa/°C	90
拉伸强度	Mpa	85
断裂强度	Mpa	80
挠曲强度	Mpa	75
挠曲模量	Mpa	1500
冲击强度	J/m	120
阻燃性		ULHB
颗粒	T*2.54	10-150

[0035] 为了提供第一材料组合物,可首先一起熔体混合聚酰胺三元共聚物和弹性体,例如二烯橡胶,如天然橡胶。表2中示出了生产第一材料组合物的例举配方,其中天然橡胶最初可以是未固化状态。

[0036] 表2

[0037]

样品	组分	成分	wt%	wt%	wt%
			(50:50)	(80:20)	(70:30)
1	基础聚合物	天然橡胶	32.00	13.11	19.51
2	基础聚合物	聚酰胺三元共聚物	32.00	52.42	45.51
3	固化活化剂/ 促进剂	氧化锌	3.00	3.28	3.25
4	固化活化剂	硬脂酸	0.60	0.66	0.65
5	增强剂	白碳	12.36	7.86	9.75
6	矿物/填料	碳酸钙	12.36	14.42	13.65
7	润滑剂	聚乙二醇 4000	1.00	0.66	0.65
8	固化剂	N-N-间亚苯基双马来酰亚胺	1.30	1.31	1.30
9	固化剂	硫	1.00	0.79	0.85
10	加工助剂	高流动性成分	1.27	0.98	1.04
11	增塑剂	石蜡油(具有芳香味)	1.96	3.28	2.60
12	促进剂	N-环己基-2-苯并噻唑磺酰胺	0.95	0.98	0.98
13	促进剂	生成二硫化物的四甲基秋兰姆	0.20	0.26	0.26

[0038] 在上表2中,提到50:50的配方是指使用等量(32.00wt%)天然橡胶(顺式-1,4-聚异戊二烯)和聚酰胺三元共聚物。提到80:20的配方是指使用52.42wt%聚酰胺三元共聚物和13.11wt%天然橡胶。提到70:30的配方是指使用45.51wt%聚酰胺三元共聚物和19.51wt%天然橡胶。同样可理解,尼龙三元共聚物和天然橡胶可以是组合物中的两种基础聚合物成分,且各自以大于任何其他聚合物成分(例如,润滑剂,如聚乙二醇)的重量百分比存在。

[0039] 因此,尽管在一个实施例中,在表2中示出了以全部组合物重量的32%,相同地提供的聚酰胺三元共聚物和天然橡胶,但在该组合物内聚酰胺三元共聚物和天然橡胶的组合百分比不可能必然等于或者限制为64%。例如,聚酰胺三元共聚物可以在全部组合物的30%-95wt%之间的范围内,更优选在50%-95%之间的范围内。另一方面,橡胶可以以占全部组合物5%-50wt%存在。这一特别的聚酰胺三元共聚物/弹性体共混物组合物可优选用于形成宠物咀嚼物的端部,其中正如以下更加充分地讨论的,期望相对较硬和相对更加硬质的特征。

[0040] 当存在聚酰胺三元共聚物和弹性体(例如,顺式-1,4-聚异戊二烯)二者时,还考虑的变量是这两种聚合物组分相对于彼此的优选重量比。关于这一点,这两种聚合物组分的重量比范围可以是以重量计1:10(即,1份弹性体,相对于10份聚酰胺),1:9,1:8,1:7,1:

6,1:5, 1:4,1:3,和1:2和1:1(即等重量份的弹性体比聚酰胺)。如以上在表 2中所述,聚酰胺优选以全部配方的32wt%存在,和弹性体以32wt% 存在,从而提供其中聚酰胺三元共聚物和弹性体相对于彼此以1:1重 量比存在的情况。

[0041] 回到相对于表2中所示的前述配方制造第一材料组合物,可首先 干燥聚酰胺三元共聚物,除去水分,例如在烘箱或者其他干燥装置内 合适的时间段。之后,可将聚酰胺三元共聚物和弹性体(例如天然橡胶) 加入到强力(高剪切)混合装置中,所述装置可尤其被构造为混合显示 出非牛顿流体性能的含橡胶的胶料。该混合装置可以尤其是密炼机,其中 机械操作,热和压力同时施加到聚合物材料上。一类密炼机可以 理解为包括含两个相邻圆柱形腔室的混合腔室,在所述圆柱形腔室内 材料通过在每一腔室内的倒转刀片或转子而 变形。可排列该腔室和转 子以供加热或冷却,控制各批次的温度。该混合腔室可以带胶套 或者 在其他情况下被布局以供冷却,且可提供有进料斗,所述进料斗可通 过气动操作的 垂直锤体而密闭。强力混合器的实例可包括捏合机,例 如获自Banbury and Kneading Machinery的捏合机,它们可具有相互 啮合的或切向的转子设计。

[0042] 在该混合装置中,可在合适的条件下混合聚酰胺三元共聚物和天 然橡胶,提供天然橡胶在熔融态的聚酰胺内的均匀(均一)分散体。此 外,可加工该材料,使得天然橡胶被 塑炼,即降低当橡胶被强烈地操 作时出现的弹性,结果降低其分子量。例如,在混合过程 中,可在130℃ 下15分钟,和更特别地在130℃下15分钟的温度范围内混合聚酰胺 和天然 橡胶。

[0043] 之后,一旦均匀地混合和熔体共混聚酰胺三元共聚物和天然橡胶, 则可将第一材 料组合物中的其余成分加入到聚酰胺三元共聚物和橡胶 中。

[0044] 一旦组合物中的所有成分被加入到混合装置中,则该组合物的温 度可经20分钟 升高到150℃,和更特别地经15分钟升高到125-150℃ 的温度范围内,以硫化(交联)未固化 的天然橡胶。

[0045] 未固化的天然橡胶可理解为当向其上施加热和压力时,容易经历 永久(非弹性) 变形的热塑性材料。为了增加该材料的弹性,可通过硫 化交联天然橡胶。硫化可以一般地 理解为用一种或多种固化剂(它可统 称为固化剂包)交联未固化天然橡胶的不可逆的化学 过程。通过形成在 橡胶的单独的聚合物链之间连接的交联点(桥),该固化剂包改性未固 化的天然橡胶,进而抑制聚合物链独立地移动并增加该材料的弹性。

[0046] 可优选采用硫进行交联,其中反应性(固化)位点可以是天然橡胶 的烯丙基氢原 子,它与聚合物链的碳-碳双键相邻地布置。在硫化过程 中,聚合物链中的一些C-H键可以 被硫原子链取代,所述硫原子链与 另一聚合物链的固化位点交联。交联的硫原子数量然后 可影响固化橡 胶的物理性能,且短的连接点与较好的耐热性有关,和较长的连接点 与较 好的动态(例如弯曲)性能有关。本文还认为可通过引入自由基引 发剂和通过加热形成自 由基,实现交联,然后所述自由基可交联不饱 和二烯烃聚合物,例如天然橡胶中的二烯烃 聚合物。

[0047] 硫本身因此可理解为相对缓慢的硫化剂。因此,硫化(固化)活化 剂和促进剂,例 如氧化锌和硬脂酸可与硫结合使用,作为固化剂包的 一部分,以增加交联效率,以及增加 固化橡胶的物理性能。

[0048] 应当理解,在橡胶固化之后,聚酰胺三元共聚物/橡胶材料组合物 从两种热塑性

聚合物材料的共混物转变为热塑性聚酰胺三元共聚物和热固性橡胶聚合物材料的共混物。该聚酰胺三元共聚物和橡胶也可理解为在彼此中不可混溶,结果在它们的混合物上产生两个不同的相,其中聚酰胺三元共聚物形成基体或连续相区域,在所述区域内橡胶相形成不连续的相区域,且作为孤立的体积分散(即被连续相包围,但在该混合物内部彼此独立)。然而,橡胶/聚酰胺材料组合物保持为熔体可流动的组合物,因为存在热塑性聚酰胺三元共聚物。

[0049] 当在强力混合器内合适地固化橡胶时,可冷却该混合的组合物到120°C的温度范围并作为物料从该混合器中排放。

[0050] 可排放该物料或者可将该物料直接输送到研磨机,例如双辊研磨机中以供额外混合和/或成形物料为厚度范围为25-30mm的片材。该研磨机可包括两个水平布置的平行辊,所述平行辊相对于彼此反向旋转。可在两个辊之间在辊隙点处进料该混合物料。可控制辊的温度,在范围为60-90°C的温度下加工该混合物料。该片材的厚度范围可以是10-50mm。当离开辊时,可将该片材切成宽度范围为1-50mm的窄长条。

[0051] 前述聚酰胺/橡胶材料组合物现在可用作第一材料组合物以供随后模塑,例如通过注塑,尤其通过具有直接引入到铸塑机的料斗内的材料长条,模塑咀嚼玩具10。

[0052] 如上所列出的,一种优选的聚酰胺三元共聚物的熔融温度为125°C。这一熔融温度可以允许天然橡胶发生塑炼且热降解的可能性降低,因为热降解通常可与较高的塑炼温度有关。

[0053] 现提到图6,示出了由聚酰胺-6;聚酰胺-6,6;和聚酰胺-6,12链段形成的聚酰胺三元共聚物的熔融温度图。也就是说,确定了等温的熔融温度线。正如所示的,含有PA6, PA66和PA1212的三元共聚物的熔融温度基于该共聚物内每一单独的聚酰胺链段的所示百分比而变化。正如所示的,在它们自己上的聚酰胺-6链段可以理解为具有220°C的熔融温度,在它们自己上的聚酰胺-6,6链段可理解为具有260°C的熔融温度;和在它们自己上的聚酰胺1212链段可理解为具有183°C的熔融温度。

[0054] 然而,正如所示的,当使用变化百分比的每一链段并结合到三元共聚物内时,熔融温度下降。例如,正如针对含有30%PA6,20%PA66和50%PA1212的组合物所示的,观察到 $T_m$ 为120°C。在没有束缚于理论的情况下,认为无规的三元共聚物聚酰胺结构式的单独的均聚物聚酰胺链段可能干扰每一链段完全结晶的能力,从而驱动所观察到的 $T_m$ 朝现在确定的温度移动。无论如何,现在有利地利用降低的 $T_m$ 形成本文中所确定的应用到宠物咀嚼玩具结构上的聚酰胺-弹性体共混物。因此,聚酰胺三元共聚物的降低的 $T_m$ 可落在120°C-250°C的范围内,更优选120°C-200°C,和更优选120°C-150°C。

[0055] 形成中心轴部分30所使用的第二材料组合物也可由弹性体,例如二烯橡胶,和优选天然橡胶(顺式-1,4-聚异戊二烯)形成。因此有用的是注意到一般地,本文的弹性体(其中包括用于本文所讨论的第一组合物的弹性体)可以理解为 $T_g$ 低于室温且最多50%结晶(即该材料含有大于或等于50%的无定形相到最多100%无定形相)的任何材料。该弹性体的特征也可以在于具有伸长大于或等于100%且在100%伸长率下1分钟之后,恢复到起始尺寸的大于或等于90%的能力。此外,与形成侧翼端部40(和第二实施方案的内部桥30b)所使用的第一材料组合物相反,第二材料组合物可完全由弹性体形成。

[0056] 第二材料组合物也还是优选与第一材料组合物相比,包括相对更多弹性体,例如

天然橡胶的组合物(例如大于以上所述组合物的 50wt%)。在第二组合物中,弹性体因此可以以大于50wt%和最多占全部宠物咀嚼玩具75wt%的含量存在,尤其当与端部相反,对于宠物咀嚼物上的中心位置来说,期望相对较软和更大弹性的特征时。

[0057] 因此,第一材料组合物可具有与第二材料组合物的相应值不同的第一硬度,挠曲模量或拉伸强度。例如,形成侧翼端部40的第一材料组合物通过ASTM D2240-05(2010)测量的肖氏A硬度大于70,其中包括在其内的所有数值和递增值一直到100,例如80,90等。形成中心轴部分30的第二材料组合物(第一实施方案或30a(第二实施方案))的肖氏A硬度可以小于65,其中包括在其内的所有数值和递增值,其中包括小于60,小于50和小于40。因此,第一组合物的肖氏硬度计硬度可以高于第二组合物的肖氏硬度计硬度。

[0058] 另外,形成侧翼端部40的第一材料组合物优选通过ASTM D790-10测量的挠曲模量大于100,000psi。形成中心轴部分30的第二材料组合物优选挠曲模量可以小于90,000psi,其中包括在其内的所有数值和递增值,其中包括小于80,000psi,小于60,000psi和小于40,000psi。

[0059] 沿着这种线,可理解可以微调第一材料组合物和第二材料组合物,以提供在不同位置上具有不同硬度和挠性的宠物咀嚼玩具10。关于这一点,各自以本文描述的聚酰胺三元共聚物与弹性体结合的共混物为基础,所述弹性体优选是顺式-1,4-聚异戊二烯,然后将其硫化并交联。

[0060] 而且,为了优化形成侧翼端部40(和第二实施方案的内部桥30b)的第一材料组合物与形成中心轴部分30的第二材料组合物的粘结,可选择该组合物,以便在模塑过程中,在第二材料组合物存在下,第一材料组合物的表面可以足量地熔融或软化,使得该材料倾向于熔体粘结。

[0061] 可通过利用第一材料组合物和第二材料组合物之间的机械干涉提供合适的粘结。例如,如以上列出的,第二材料组合物可与第一材料组合物形成机械干涉,当流入到侧翼端部40的内腔42或者流入到内部桥30b凹陷34内时。在这两种情况下,第二材料组合物可从入口流入到空腔内,所述空腔之后膨胀,形成所述突起物37的机械锁定。

[0062] 第一和/或第二材料组合物也可掺入引诱剂。该引诱剂的存在水平可以是组合物的0.1%-10wt%,其中包括在其内的所有范围和递增值。引诱剂可以是嗅觉刺激剂或香料。例举的引诱剂可包括鱼、肉、禽类等的食品或副食。另外,引诱剂可包括动物消化液。动物消化液是指包括通过取相对清洁和相对未分解的动物组织和利用化学或酶解方法使其分解而制造的物质。动物消化液可包括水解的肝脏,例如水解的禽类肝脏。另外,动物消化液不可含有毛发,角,牙齿,蹄子或羽毛,它们可以以不可避免的痕量存在。可例如从Applied Food Biotechnology Incorporated, O'Fallon, Mo. 处获得并以商品名Optimisor销售动物消化液。引诱剂可以以许多形式,例如液体或粉末提供。它也可以以浓缩物形式提供。

[0063] 形成第一实施方案的宠物咀嚼玩具10的例举方法可包括在含第一模具的第一模塑装置内,通过聚合物熔体转化工艺,例如注塑、挤出、注塑-压塑、吹塑和压铸,由第一材料组合物模塑侧翼端部40。然后可将侧翼端部40置于以间隔开的关系放置的含第二模具的第二模塑装置内,并在其内引入第二材料组合物,例如通过注塑,形成中心轴部分30,在此期间,第二材料组合物流入到侧翼端部40的空腔42内,并形成与其机械锁定的突起物

37。

[0064] 形成第二实施方案的宠物咀嚼玩具10的例举方法包括在含第一模具的第一模塑装置内,通过聚合物熔体转化工艺,例如注塑、挤出、注塑-压塑、吹塑和压铸,由第一材料组合物模塑侧翼端部40和中心轴部分30的内部桥30b。然后可将侧翼端部40和内部桥30b置于含第二模具的第二模塑装置内,并在其内引入第二材料组合物,例如通过注塑,形成中心轴部分30的外部覆盖物30a,在此期间,第二材料组合物流入到中心轴部分30的内部桥30b中的盲孔凹陷34内。

[0065] 形成(第一实施方案的)中心轴部分30或(第二实施方案的)外部覆盖物30a所使用的第二材料组合物可尤其包括除了天然橡胶以外的弹性体。该弹性体可由任何聚合物组成,其中包括天然或合成的聚合物,和热塑性或热固性聚合物。因此,该弹性体可以是或者天然或者合成的弹性体,和或者热塑性或者热固性的弹性体。本文中所使用的弹性体的特征可在于在23℃下伸长率为至少100%和在拉伸到其起始长度2倍并在这一长度下保持1分钟之后可在从释放应力之后的1分钟内恢复到50%-100%范围内的材料。更特别地,该弹性体可在从释放应力之后的1分钟内恢复到75%-100%的范围内,和甚至更特别地在从释放应力之后的1分钟内恢复到90%-100%的范围内。

[0066] 该弹性体可包括天然或合成橡胶,基本上由其组成,或者由其组成,所述橡胶可包括丙烯酸类橡胶,丁二烯橡胶,丁基橡胶,乙丙橡胶,异丙橡胶二烯烃单体橡胶,氟烃橡胶,异戊二烯橡胶,腈类橡胶,其中包括氢化腈类橡胶,聚氨酯橡胶,硅橡胶和苯乙烯嵌段共聚物(例如,苯乙烯丁二烯橡胶,苯乙烯烯/丁烯橡胶)。

[0067] 在某些实施方案中,形成(第一实施方案)的中心轴部分30或(第二实施方案)的外部覆盖物30a所使用的第二材料组合物可尤其包括可食用的树脂组合物,所述可食用的树脂组合物也可以是可消化的。可食用的树脂组合物可包括天然或植物来源的任何淀粉或碳水化合物。淀粉可包括直链淀粉和/或支链淀粉,且可从植物中萃取,所述植物包括,但不限于土豆,大米,木薯,玉米和谷类,例如黑麦,小麦和燕麦。淀粉也可从水果,坚果仁和根茎,或者竹笋粉,瓜尔胶,刺槐豆胶,秘鲁胡萝卜,荞麦,香蕉,大麦,木薯(cassaya),魔芋,野葛,oca,西米,高粱,甘薯,芋头,山药,蚕豆,小扁豆和花生中萃取。淀粉在可食用的树脂组合物内的存在量为30-99%,其中包括在其间的所有递增值和数值,例如高于50%,85%的含量等。

[0068] 本文中所使用的淀粉可以是未加工的淀粉,它可理解为没有观察到在先的热模塑历史,例如挤出或其他类型的熔体加工步骤的淀粉,其中该树脂在热存在下成型。未加工的淀粉本身也可以是天然的,所述天然的可以理解为通过萃取以最初形式回收且没有物理或化学改性的未改性淀粉。未加工的淀粉也可以是各种粒度的粉末形式,它的粒度范围可以是100-2000 $\mu\text{m}$ ,其中包括在其内的所有范围和递增值。未加工的淀粉可理解为研磨过和/或预-筛分过的淀粉。应当理解,未加工的淀粉也可存在变化的水分程度。在一个实施方案中,水分在未加工淀粉内的存在量可以是1-60%,其中包括在其间的所有递增值和数值,例如40%,20%,10%等。

[0069] 本文中可食用的树脂组合物可以以下述商品名源自Manildra Group USA:“GEMSTAR 100”,它是一种精制的食品级小麦淀粉;“GEMSTAR100+”,它是一种精制的食品级小麦淀粉;“GEM OF THE WEST VITAL WHEAT GLUTEN”,它是通过低温干燥从小麦粉中萃

的麸质的粉末产品；“ORGANIC GEM OF THE WEST VITAL WHEAT GLUTEN”，它是一种通过低温干燥从有机小麦粉中萃取的麸质的粉末产品；“ORGANIC GEMSTAR 100”，它是从有机小麦粉中萃取的小麦淀粉；和/或“ORGANIC GEMGEL 100”，它是一种预凝胶化的有机小麦淀粉。另外，该树脂组合物可以以商品名“EDIGEL 100”源自ADM，它是一种小麦树脂组合物；“AYTEX P”，它是一种未改性的食品级小麦淀粉。

[0070] 可考虑其他可食用的树脂材料，它们可衍生于动物来源，例如酪蛋白，变性或水解酪蛋白，胶原蛋白，变性或水解胶原蛋白，兽皮，明胶，其他动物蛋白质产品，例如动物肉。该树脂材料也可衍生于植物物质，例如麸质，植物物质，坚果仁，例如坚果仁粉，糊剂或小片(bits)，水果质等。还应当理解各种可食用的树脂材料(即淀粉，动物衍生的来源，和植物衍生的来源)可与其他可食用的树脂组合物，热塑性材料和/或热固性材料一起共混。

[0071] 例如，可将麸质掺入到可食用的树脂组合物内。麸质可理解为从谷粒，例如玉米或谷物(corn)和小麦中萃取的水不溶的蛋白质复合物。麸质的存在量单独地或者累积地为树脂组合物的0.1-50wt%以及在其间的所有递增值和数值，其中包括0.1-5.0%，15%，25%等。

[0072] 另外，可将各种添加剂掺入到可食用的树脂组合物内。例如，可食用的树脂组合物可包括纤维素。纤维素可以是例如多糖碳水化合物的长链聚合物。纤维素也可以衍生于植物或者从植物中萃取。可将树脂组合物重量1-15wt%和在其间的任何递增值或数值，其中包括4%，10%，11%等的纤维素掺入到该树脂组合物内。

[0073] 也可将乳化剂或表面活性剂掺入到可食用的树脂组合物内。乳化剂的存在量可以是树脂组合物的1-10wt%和在其间的所有递增值或数值，其中包括3%，4%等。乳化剂可包括例如卵磷脂，所述卵磷脂可以从例如蛋黄或大豆中萃取或者由其衍生。

[0074] 可食用的树脂组合物也可包括增塑剂。增塑剂可包括例如甘油。增塑剂的掺入量可以是15-30%，其中包括在其间的所有递增值和数值，例如大于15%，21%，27%的水平等。

[0075] 也可将润湿剂掺入到可食用的树脂组合物内。润湿剂可以包括例如燕麦纤维。润湿剂的掺入量可以是树脂组合物的0.1-5wt%，其中包括在其间的所有递增值和数值，其中包括1%，25%等。润湿剂可理解为可在该材料内吸收水的任何添加剂。

[0076] 可食用的树脂组合物也可包括水。引入到该组合物内的水可以是可食用树脂组合物的1-40wt%和在其间的任何递增值或数值，其中包括4%，20-40%，10-20%等。在形成产品之后，水的存在量可以是树脂组合物的1-20wt%，其中包括在其间的所有递增值或数值，例如低于20%，4%，5-10%等。

[0077] 可食用的树脂组合物可包括营养食品。该营养食品可以是发酵的大豆。发酵大豆营养食品可获自于Bio Food, Ltd., Pine Brook, N.J. 且以通用商品名**Soynatto®**销售。发酵大豆的存在量可以是树脂组合物的1-40wt%，其中包括在其间的所有递增值和数值，其中包括10%，20%等。

[0078] 可食用的树脂组合物可包括酶和/或辅酶，它们类似地通过Bio Foods, Ltd., Pine Brook, N.J. 获得且以商品名BT-CoQ10™销售。据报道它是一种生物转化(发酵)的细胞线粒体辅酶且含有Coenzyme Q10, 抗氧化剂, 植物营养品(phytonutrient)和辅因子矿物营养品, 和其他细胞成分。酶和/或辅酶的存在量可以是树脂组合物的0.1-10wt%，其中包括在其



间的所有递增值和数值,例如1%,5%等。

[0079] 另外,草本提取物,维生素,矿物质,着色剂,酵母产品,大豆产品,引诱剂等也可被掺入到可食用的树脂组合物内。酵母产品,例如可包括营养酵母或啤酒酵母,例如酿酒酵母,乳品酵母,例如鲁维酵母,或葡萄酒酵母,例如发酵性酵母。

[0080] 可在挤出机内配混可食用树脂组合物成分并进料到注塑机内,所述注塑机可模塑可食用树脂组合物成中心轴部分30。另外,可强制第二材料组合物50进入到轴部分20的外表面内的盲孔60中,以辅助叠加(overlying)第二材料组合物50。可以所需的用量(例如最多50wt%)混合第二材料组合物50与水,以促进模塑。可根据美国申请序列号No.11/747,132(它被共同转让给本发明公开内容的受让人且在本文中通过参考全部包括)的教导,进行可食用树脂组合物的模塑。

[0081] 尽管描述了本发明的优选实施方案,但应当理解,可在没有脱离本发明的精神和所附权利要求范围的情况下,在其内作出各种变化,修改和改性。因此,本发明的范围不应当通过参考上述说明来确定,而是应当通过参考所附权利要求以及它们的等价方案的全部范围来确定。此外,应当理解,所附权利要求不必然包括本申请赋予权利要求的本发明最宽范围,或者本发明可要求保护的唯一方式,或者所有引证的特征是必须的。

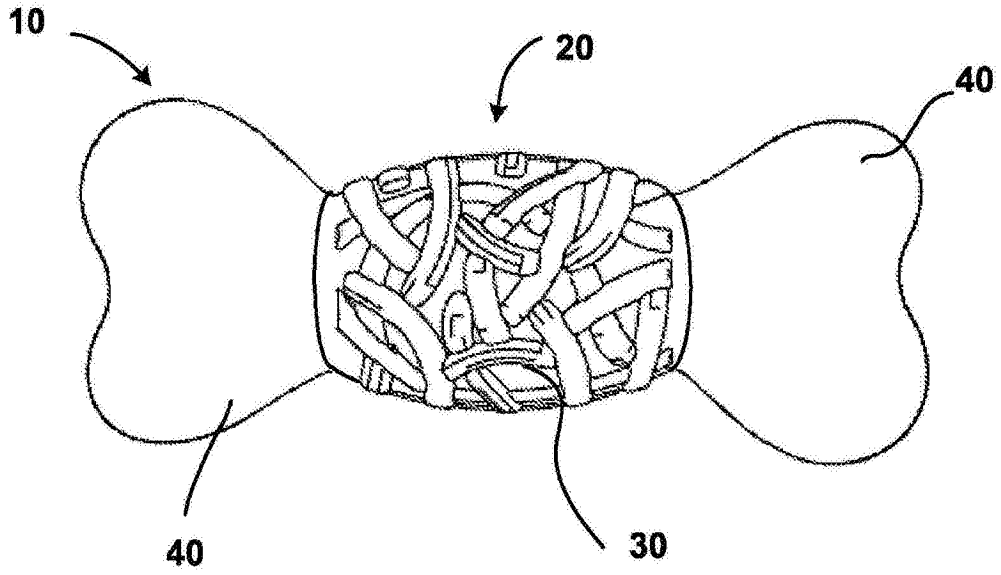


图1

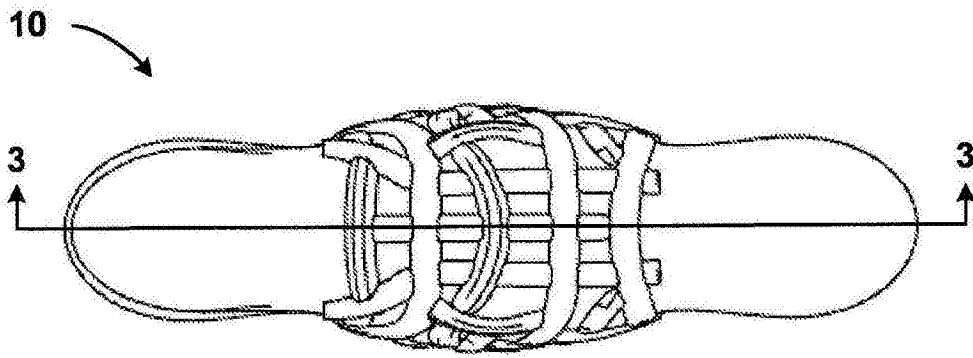


图2

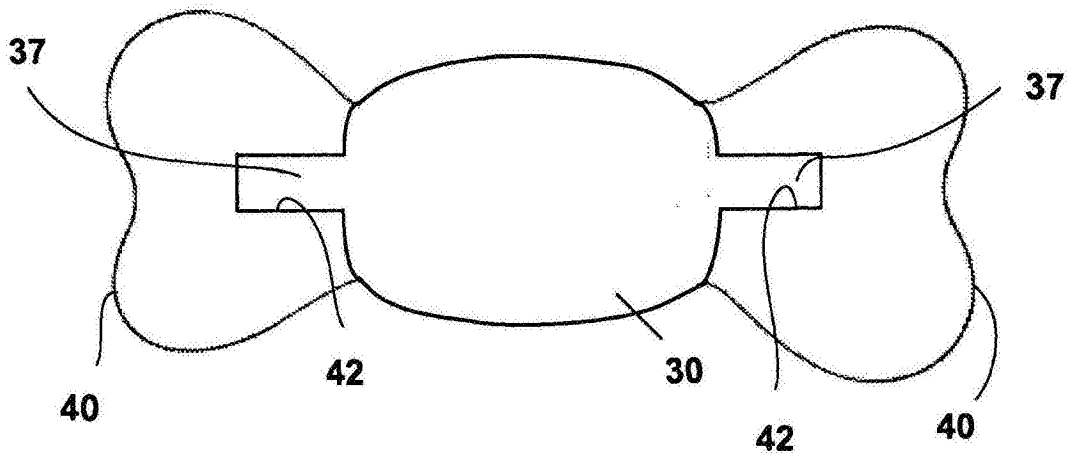


图3

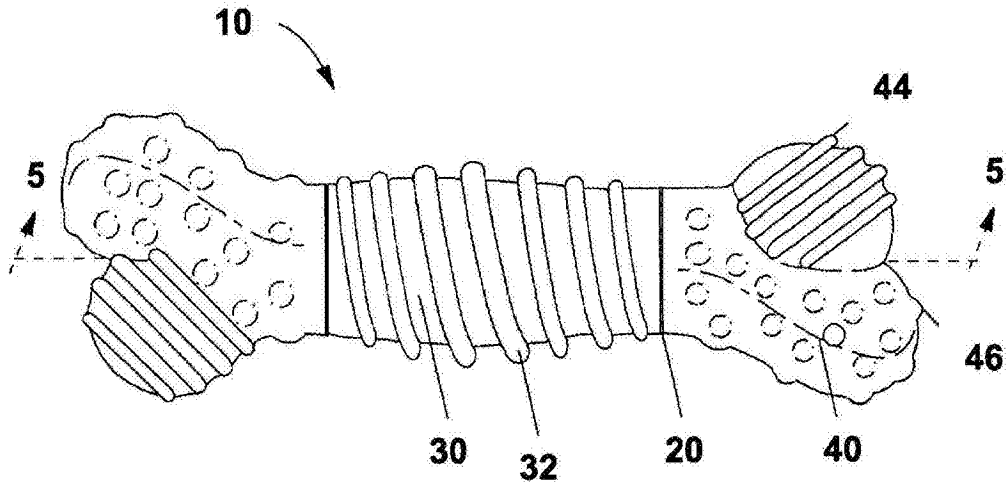


图4

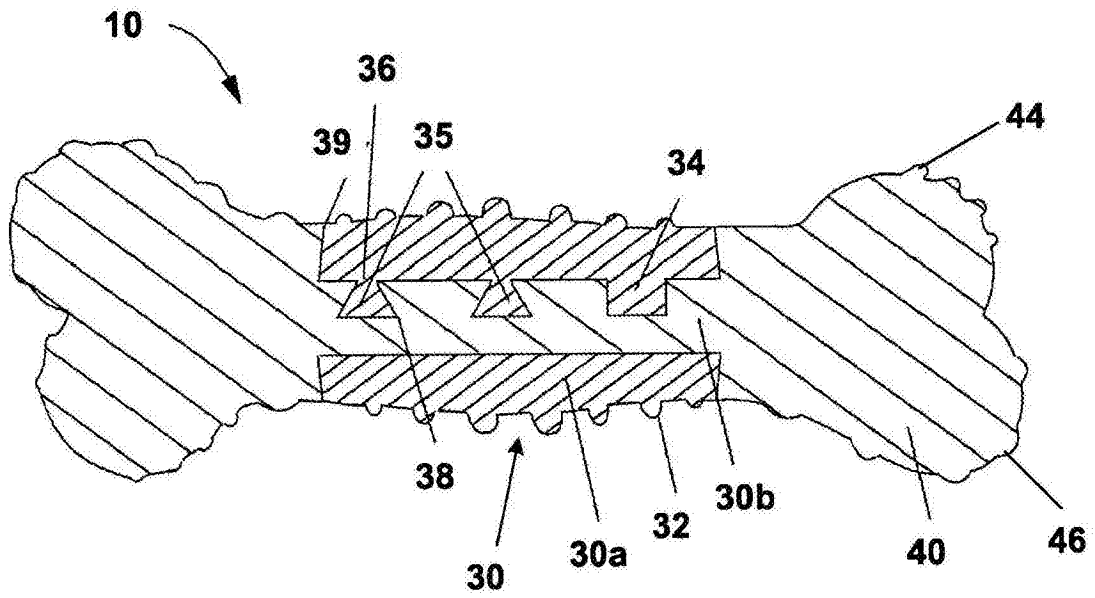


图5

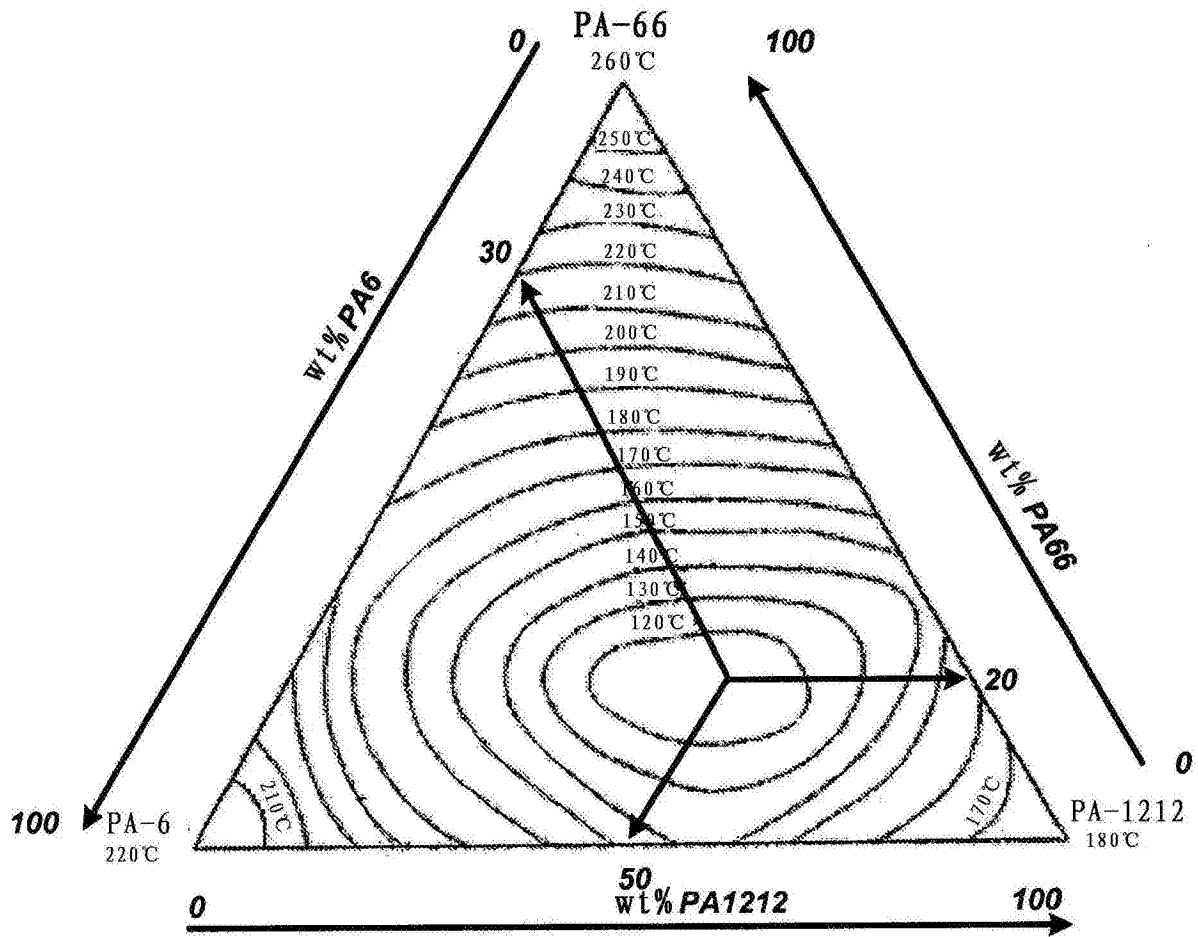


图6