



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104602558 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201380035805. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 27

A43B 1/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

102012013432. 0 2012. 07. 05 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/001894 2013. 06. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/005684 DE 2014. 01. 09

(71) 申请人 BK 吉乌里尼两合公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 亨利埃特·耶格 马库斯·菲比格尔

维尔纳·布萨特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 穆德骏

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

用于生产热塑性鞋类强化材料的填料混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种填料混合物,其由生物塑料及特别选择的可再生天然材料制成,所述可再生天然材料特别是由最高达 50 重量%的量的稻壳粉末和最高达 70 重量%的聚乳酸粉末组成的材料,其适合于生产用于鞋工业、主要是鞋头和鞋跟的热塑性强化材料。使用本发明填料混合物的鞋类强化材料可以在双带系统上进行生产,和通过挤压、尤其是共挤压进行生产。

1. 一种用于生产热塑性鞋类强化材料的填料混合物,其特征在于所述填料混合物由以下构成:

- a. 最高达 50 重量%的量的稻壳粉末,
- b. 最高达 70 重量%的量的聚乳酸粉末,

其中所述热塑性鞋类强化材料包含热塑性热熔粘合剂并可以利用挤压和 / 或共挤压来生产。

2. 一种用于生产热塑性鞋类强化材料的填料混合物,其特征在于所述填料混合物由以下构成:

- a. 最高达 50 重量%的量的稻壳粉末,
- b. 最高达 70 重量%的量的聚乳酸粉末,

其中所述热塑性鞋类强化材料包含热塑性热熔粘合剂并可以利用使用双带系统的方法来生产,其中它们可以在一侧或两侧上设置有载体材料。

3. 根据权利要求 1 和 2 所述的热塑性鞋类强化材料,其特征在于所述热塑性热熔粘合剂选自最高达 50 重量%的线型聚酯,最高达 30 重量%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物,和最高达 50 重量%的热塑性聚氨酯,和 / 或这些塑料的混合物。

4. 根据权利要求 1 至 3 所述的热塑性鞋类强化材料,其特征在于所述热塑性鞋类强化材料可含有最高达 1 重量%的量的无机填料。

5. 根据权利要求 1 至 4 所述的热塑性鞋类强化材料,其特征在于所述稻壳粉末具有的粒度分布在 1-3000 μm 、优选 20-800 μm 的范围内。

6. 根据权利要求 1 至 5 所述的热塑性鞋类强化材料,其特征在于所述聚乳酸粉末是回收的聚乳酸粉末。

7. 根据权利要求 1-6 所述的热塑性鞋类强化材料用于生产鞋部件的用途。

用于生产热塑性鞋类强化材料的填料混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产热塑性强化材料的填料混合物，其用于制鞋业，尤其用于鞋头及鞋跟或后罩。

[0002] 该粉末混合物由生物塑料及特别选择的可再生天然材料组成。

[0003] 使用双带系统以及在挤压、尤其是还有共挤压的辅助下，可以实现具有本发明填料混合物的鞋类强化材料的生产。

背景技术

[0004] 在 DE 2621195 C 中描述了强化材料，其以平的片材制品 / 板材制品形式进行生产。在所述过程中，纺织品状的载体材料涂有粉状的还含有填料的可熔塑料材料。聚乙烯、乙酸乙烯酯和它们的共聚物用于可熔塑料材料，而将例如木粉或白垩粉用作合适的填料。该发明的目的是，在仍保持所述材料的抗弯强度和刚度的同时，提高涂层中填料的份额。发现如果塑料和填料粉末的粒度分布相似或类似，则填料的份额可以提高高达 50% 的量。所述过程中熔化的塑料粒子可以把填料粒子完全包围，使得填料材料也以塑料的方式起作用。这些材料没有足够的粘合性能，因此必须设置有施加到表面的粘合剂涂层，使得它们可以与鞋面永久粘结。

[0005] 在 EP 183912 B2 中描述了如下的鞋类强化材料，其无需另外的粘合剂就能直接与制鞋皮革进行胶合。其中使用了聚己内酯形式的热熔粘合剂，其由于约 60°C 的低熔点而特别合适。使用的填料是在热熔粘合剂中不溶的塑料粉末或者塑料包裹的有机或包塑无机粉末。取决于需求，这些材料在一侧或两侧还设置有载体材料。

[0006] 已知材料的缺点是，通常必须使用载体材料以实现材料在较高温度下的粘结和粘接，从而在温热状态下获得和 / 或实现复合鞋的机器生产所需要的强度。由于鞋罩是从平织物通过冲压和嵌接进行生产，因此总是由冲压和嵌接产生废料。该废料由于仍然粘附的载体材料残余物而不能返回到生产过程中。

[0007] 根据其中描述了热熔粘合剂 / 填料混合复合物的 EP 1525284 B1，一些上述的缺点可以被克服。这种热熔粘合剂 / 填料混合复合物除了其它方面以外还由于精确调节的物理参数例如熔体体积指数、长度膨胀率、粘度、表面粘性或“黏性”而具有足够的固有稳定性，以在不使用载体材料的情况下进行加工。这通过对使用的原料的前述参数进行精确调节来实现。因此该热熔粘合剂必须具有 2-300、优选 10-30 cm³/10 分钟的 MVI 值（根据 DIN ISO 1133 在 100°C、21.6 kg 下测量）。此外，相对于 50-5 重量 % 的填料，热熔粘合剂与填料材料的定量比必须为 50-95 重量 %。在这种情况下使用的填料是粒度为 10-500 μm 的球状、多边的粒子，其可以是有机、天然或无机矿物填料。从这些材料例如通过挤压也生产平织物，从所述平织物通过冲压和嵌接可以生产三维强化部件，其中嵌接和冲压废料具有与原材料相同的组成，因此可以在毫无问题的情况下再次引入到挤压工艺中。然而，这些材料的缺点是，为了能让复合物内部粘结，需要相对高份额的热熔粘合剂。特别在较高温度和使用低量的热熔粘合剂时，所述材料可能在纵向分开或它们在冷却和 / 或硬化后会变脆。

[0008] 文献 TW 201008765 公开了一种用于生产环保跑鞋鞋底的方法,所述跑鞋鞋底含有回收的稻壳、小麦壳或类似的植物材料作为添加剂。使这些原料经受应变处理,然后在机器中与天然橡胶均匀混合,然后成型为具有相应厚度的材料的环保片材。因此生产了橡胶跑鞋鞋底用材料,其含有稻壳颗粒并具有优异的物理特性。使用这种生产方法,可以生产具有好使用特性的环保跑鞋。

[0009] TW 45548B 涉及一种“使用稻壳的鞋生产方法”,其主要是除了稻壳之外,还含有最高达整个鞋的 13 重量%的份额的 Styropor® 废料。

[0010] 根据 WO 2011/098842,生产聚乳酸及其衍生物,其用于环保的和可生物降解的、尤其被食品工业使用的包装材料。聚合物的组成,例如热塑性聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 和聚羟基丁酸酯 (PHB),及无机填料例如纳米碳酸钙,以及有机填料例如粒度最高达 20 μm 的粉状的秸秆、甘蔗叶、棕榈叶或稻壳,显示了提高的热绝缘能力。典型组成例如由 71% 的聚乳酸 (PLA)、9% 的 PHB 和 20% 的纳米碳酸钙组成。这些材料不适合用作热塑性鞋类强化材料。

发明内容

[0011] 因此,目的是发现用于生产鞋罩的其它改进的鞋类强化材料以及其合适的生产方法。这些鞋类强化材料除了具有提高的抗弯强度、长度膨胀率、表面粘性和剥离抗性外,还应具有好的可生物降解性和可回收性。尤其是应该可以经济且环保地生产所述材料。

[0012] 所以,目的主要是发现合适的填料混合物作为原料,其一方面是天然可再生资源、特别是植物来源,另一方面还含有生物塑料,其中两者均应可作为填料材料以相对于热熔粘合剂份额的最高达 75 重量%的量使用,而不在混合和加工过程中致使完工的热塑性强化材料不稳定,尤其是防止其在热的影响下分解。

[0013] 令人预料不到的是,可使用一种还与已知热熔粘合剂相容的填料混合物来实现上述目的。该混合物由生物塑料和特别选择的植物纤维即清洁的稻壳构成,所述生物塑料为聚乳酸粉末和/或回收的聚乳酸粉末(聚乳酸或 PLA)。除了使用双带系统上的常规粉末涂布技术外,在多通道挤压机中的挤压或共挤压已被证明是特别成功的生产方法,其中这些方法允许以最高达 75 重量%的量加工本发明的填料组合物,而不会在该过程中损失所需的材料性能,例如热稳定性、抗弯强度和表面粘性。相反,以这种方式生产的产品包含实践中所需的所有性能,因此尤其适合作为鞋类强化材料,即作为鞋罩。

[0014] 以下称作 PLA 或 r-PLA 的填料成分聚乳酸或回收的聚乳酸是高度可生物降解的。PLA 在工业中用于多种不同的应用中。PLA 的已知应用是在包装工业、食品工业中,在农业、园艺、医疗技术中,用于运动服和功能性服装,以及用作复合材料。PLA 属于生物塑料,但也是可再生资源,因为乳酸最初由糖和玉米淀粉获得,而且因为然后在聚合的辅助下从这些乳酸生产聚乳酸。

[0015] 生物塑料不是相同种类的聚合物,而是包括不同类型的塑料的大家族。以不同的方式理解该术语。一方面生物塑料被理解为可生物降解的塑料,而另一方面它们被理解为主要基于农业原料生产的塑料。在大多数情况下,这两种定义将重叠。

[0016] PLA 的特殊特征是,其在工业堆肥设备中的特殊环境条件下是高度可生物降解的。在工业堆肥条件下,在几个月内发生分解。

[0017] 在本发明的框架内,优选粉末形式的回收的聚乳酸 r-PLA。

[0018] 两种填料, PLA 和 / 或 r-PLA, 及稻壳, 与已经用于鞋生产的热塑性热熔粘合剂例如聚己内酯 (Capa™ 类型) 或热塑性聚氨酯 (TPU) 或乙烯乙酸乙烯酯 (EVA) 组合而形成有利的填料混合物。所述填料混合物与所有这些物质都相容, 但也与许多其它热塑性热熔粘合剂相容, 并可以在没有问题的情况下加工成箔和膜、平织物或板材。这些材料也可以任选在一个面或两个面上涂有载体材料。

[0019] 这些平织物、板材或箔随后可以在带刀切割压力机中冲压成预成型坯, 并同样地可在鞋生产中用作后罩或前罩用三维预成型坯。稻壳是天然可再生的植物材料, 通过剥离稻谷而获得, 并且如果适用, 则其可以在无需干燥的情况下用于填料材料。

[0020] 根据本发明的使用的原料拥有如下物理性质:

[0021] a. 粉末形式的聚-ε-己内酯或基于聚己内酯的聚氨酯, 取决于在 100 和 / 或 160℃ / 2.16kg 测量的类型, 分子量为 40000-80000g/mol, MFI 值介于 2.5 和 31 之间, 粒度分布在 5-1000 μm 的范围内。

[0022] b. 粉末形式的热塑性聚氨酯或 TPU, 熔体流动指数 (MFI) 为 10-50g/10 分钟, 优选 25-40g/10 分钟 (在 190℃ / 2.16kg 下), 粒度分布在 50-1000 μm 的范围内。

[0023] c. 粉末形式的乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVA), 具有 20-50g/10 分钟的 MFI 和 20-40 重量%的 VA 份额 (乙酸乙烯酯); 粒度分布在 50-1000 μm 的范围内。

[0024] d. 稻壳粉末, 粒度分布在 1-3000 μm、优选 20-800 μm 的范围内。

[0025] e. 聚乳酸粉末和 / 或 r-PLA 粉末, 在 190℃ / 2.16kg 下的 MFI 值为 2-40g/10 分钟; 具有 50-1000 μm 的粒度分布和最多 2500ppm 的残余水含量。

[0026] f. 载体材料可以是喷水强化的、有孔的 / 无孔的聚酯无纺布, 其表面密度为 10-120g/m², 或表面密度为 25-120g/m² 的棉织物和 / 或棉掺杂织物。

[0027] 载体材料的使用总是任选的。

[0028] 根据 DIN EN ISO 1133 的指导进行熔体流动指数 (MFI) 的测量。

[0029] 根据 DIN EN ISO 20864 (Dom 测试) 进行测试产品的抗弯强度的测量。

具体实施方式

[0030] 如下实施例进一步示例了本发明, 但本发明不仅仅限于这些实施例。

[0031] 根据本发明的热塑性强化材料可以在挤压或共挤压的辅助下来生产, 也可以利用双带系统上的粉末涂布技术来生产。

[0032] 在双带系统上生产的实施例

[0033] 将所述份额的粉状原料即稻壳和 r-PLA 预先进行混合以形成均匀的粉末混合物, 如果适用, 则还使其团聚。在双带系统上处理这种混合物。

[0034] 所述双带系统由连续循环的上带和同一类型的下带构成, 两条带之间形成可调节的间隙。所述粉末混合物被沉积在该间隙中并且在特定压力和温度值的辅助下转变成膜。产品的成膜所需的热量由加热板产生。将粉末转变为膜意味着混合物在连续过程中是熔融的, 然后被压制成平模件, 然后在冷却之后允许其硬化。

[0035] 如果需要在所述材料在一个面或两个面上设置载体材料, 则可以直接沉积所述粉末混合物或者将所述粉末混合物沉积到载体材料上并由此进行加工。

[0036] 对于所述双带系统, 区别之处在于, 热量是由热辐射体或红外线辐射体产生的, 并

且使用压光辊代替上带或下带来压制所述粉末。使用双带系统生产的强化材料的测量值示于表 1 中。

[0037] 测试了如下的具备发明性的组合物：

[0038] 1. 50 重量的稻壳团聚粉末，其由 50 重量%的稻壳与 50 重量%的 EVA 粉末组成，及 15 重量%的聚己内酯粉末和 10 重量%的 EVA 粉末与 25 重量%的 r-PLA 粉末，所有成分均匀混合在一起。

[0039] 2. 将 25 重量%的稻壳团聚粉末与 25 重量%的 r-PLA 粉末，与 5 重量%的 EVA 粉末和 45 重量%的聚己内酯粉末均匀混合。

[0040] 为了对比，以与本发明组合物相同的方式对根据专利 W02011/098842 的组合物进行测量。

[0041] 使用挤压或共挤压方法生产本发明的强化材料的实施例：

[0042] 可以将简单挤压和共挤压有利地用于所述鞋类强化材料的生产。

[0043] 在这两种方法的情况下都可使用下文介绍的实施例和 / 或配方。

[0044] 因此，如果适用，则可以对清洁的稻壳和 r-PLA 以 50-75 重量%的量与所述热塑性热熔粘合剂以 25-50 重量%的量一起进行预团聚。

[0045] 制造实施例 1

[0046] 将以下材料进行预团聚并然后在挤压机中进一步加工：15 重量%的热塑性聚氨酯，其在 150℃、10kg 下测量的 MFI 值为 1-25g/10 分钟，10 重量%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，其具有 20-40 重量%的 VA 含量，和 20 重量%的线型聚酯聚-ε-己内酯，其具有 40-80000 的分子量分布，以及 40 重量%的回收的聚乳酸粉末，和 15 重量%的稻壳粉末，其粒度为 400-800 μm。

[0047] 制造实施例 2

[0048] 将以下材料一起进行预团聚并然后在挤压机中进一步加工：10 重量%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，其具有 20-40 重量%的 VA 含量，和 40 重量%的线型聚酯聚-ε-己内酯，其具有 40-80000 的分子量分布，35 重量%的回收的聚乳酸粉末，和 15 重量%的稻壳粉末。

[0049] 制造实施例 3

[0050] 将以下材料一起进行预团聚并然后在挤压机中进一步加工所述粉末：20 重量%的热塑性聚氨酯，其在 150℃、10kg 下测量的 MFI 值为 1-25g/10 分钟，10 重量%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，其具有 20-20 重量%的 VA 含量，45 重量%的回收的聚乳酸粉末，其具有 15-35g/10 分钟的 MFI (熔体流动指数)，和 15 重量%的稻壳粉末，其具有 350-700 μm 的粒度。

[0051] 制造实施例 4

[0052] 50 重量%的稻壳团聚体，其作为来自 50 重量%的稻壳和 50 重量%的 EVA 的团聚体而获得，以及另外的 10 重量%的 EVA 和 25 重量%的 r-PLA 颗粒及 15 重量%的聚己内酯。

[0053] 对比例：

[0054] 对比例 1

[0055] 将以下材料混合并然后在挤出机中进一步处理：25 重量%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，其具有 20-40 重量%的 VA 含量，和 45 重量%的线型聚酯聚-ε-己内酯，其具有 40-80000 的分子量分布，30 重量%的木粉，其具有约 25g/ml 的体积密度和小于 9%的残余

水含量。

[0056] 对比例 2

[0057] 将以下材料混合并然后在挤出机中进一步处理：10 重量%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，其具有 20-40 重量%的 VA 含量，60 重量%的线型聚酯聚-ε-己内酯，其具有 40-80000 的分子量分布，30 重量%的木粉，其具有约 25g/ml 的体积密度和小于 9%的残余水含量。

[0058] 如果使用共挤压方法生产本发明的强化材料，则选择的机器为多通道挤压机。

[0059] 对于共挤压，必须首先将具有不同通过量（层厚度）和不同流动性质的几种熔体流进料到共流动通道中，然后共同流经该通道。在将单独的熔体层合并和熔体层在该合并之后的共同流动期间，可发生所谓的流动现象，其可能在共挤压的情况下产生问题。

[0060] 出于该原因，必须使用多通道工具来生产本发明的强化材料。

[0061] 在多通道工具的情况下，在分离的流动通道中形成各个熔体层。各个单独层的熔体分布可以利用节流棒在宽度上进行校正。直到变薄拉深区，即熔体即将离开喷嘴之前的区域，所述单独的熔体流才合并。整个复合物的厚度分布可以通过调节出料间隙来进行校正。

[0062] 出料区中整个层的相对短的流动距离对于避免熔体再分布和 / 或相互流动到各熔体层中是有利的。在这方面，使用多通道工具，能够以优化方式实现具有不同层厚度的强化材料以及在流动性质方面极大变化的材料组合的根据本发明的生产。

[0063] 对于该申请，应使用具有 3 个通道的多通道工具。

[0064] 共挤压后的最终产品由 3 层构成，其由填料混合物、特别是稻壳和 r-PLA 以及热熔粘合剂的“核”和 2 个外部的热塑性热熔粘合剂的粘合层组成。

[0065] 所述核是在图 1 中的熔体流，其因此可以由 50 重量%的 r-PLA 和 25 重量%的稻壳及 25 重量%的 EVA 组成，并且根据图 1 为熔体流 B 和 C 的两个粘性外层可以由 EVA、热塑性聚氨酯或聚酯例如聚己内酯组成，其以约 10-250g/m² 的量被一起施加至所述核的表面。这些粘性层的厚度可以在 0.1-2 μm 范围内。形成“内核”的填料混合物也可以在挤压前进行预团聚。

[0066] 如果所述内核含有最高达 75 重量%的填料混合物时，则共挤压是特别有利的，这是因为可由此降低所述核中的热熔粘合剂的量，由此导致相当大的经济优势。因此，（所述核中的填料）：（所述核中的粘合剂）的定量比可以最高达 3:1。

[0067] 所述核的材料组成、所述 3 层构造和所述层厚度的变化和 / 或在所述外层中粘合剂的量，使得可以实现所需的不同刚度和抗弯强度，并且在鞋生产过程中还对于在鞋中安装和操作鞋罩具有优势。

[0068] 图 1 中示出了一种所谓的多通道挤压机的实例。

[0069]

表 1:								
方法	厚度 [mm]	重量 [g/m ²]	抗弯性 [mN]	应变值 [N] (10x2)	延伸率 [%]	Dom 测试		剥离值 [N/cm]
						表面形状保持 值(按压 10 次 后)	压痕负载	
根据 WO2011/098842	1.03	1213-1217	4844-4900	550-650	2.5-3.6	68%	18N	0.0N
根据 WO2011/0988842	1.01	1190-1210	5800-5825	断裂	无法测得	断裂	断裂	0.0N
本发明的方法								
实施例 1	1.10	1177	1810-1911	211-252	2.4-3.1	64%	108N	13-15
实施例 2	1.00	1028	1300-1440	340-350	10-10.5	61%	88N	18-20

[0070]

表 2:								
方法	厚度 [mm]	重量 [g/m²]	抗弯性[mN]	应变值[N] (10x2)	延伸率 [%]	Dom 测试		剥离值 [N/cm]
						表面形状保持 值(按压 10 次 后)	压痕负载	
对比例 1	1.1	1128-1147	851-852	265-272	15-20	57%	69N	11N-13N
本发明的实施 例 1	1.1	1200-1238	771-896	260-268	15-20	72%	71N	12N-15N
本发明的实施 例 4	1.10	1177	1810-1911	250-260	10-15	81%	108N	13N-15N
对比例 2	1.1	1120-1166	1095-1137	260-270	10-12	74%	88N	13N-15N
本发明的实施 例 2	1.1	1170-1185	1346-1353	281-289	10-12	89%	88N	14N-20N
本发明的实施 例 3	1.03	1116-1139	1003-1067	313-328	17-19	72%	86N	14N-20N

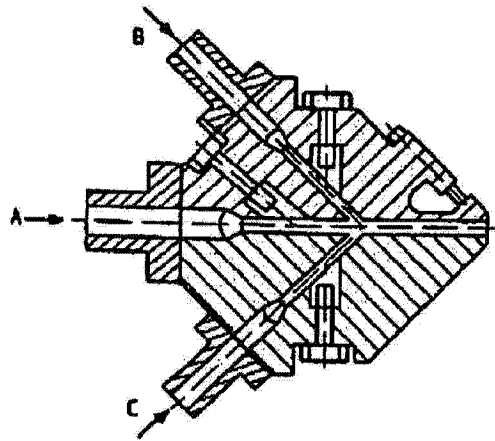
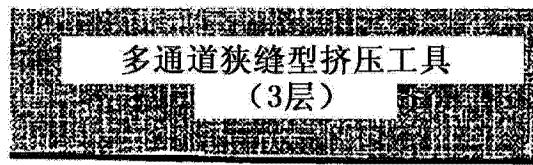


图 1