



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I504670 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：102123913

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08L67/04 (2006.01)

C08K11/00 (2006.01)

A43B13/12 (2006.01)

(30)優先權：2012/07/05 德國

102012013432.0

(71)申請人：B K 吉林尼有限公司 (德國) BK GIULINI GMBH (DE)

德國

(72)發明人：傑格 亨利特 (DE)；費伯格 馬可斯 FIEBIGER, MARKUS (DE)；畢索德 華納 BUSALT, WERNER (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201043673A1

CN 1863869A

審查人員：丁玫珊

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 14 頁

(54)名稱

用於製造熱塑性鞋強化材料之填充材料混合物

MIXTURE OF FILLING MATERIAL FOR MANUFACTURING THERMOPLASTIC SHOE
REINFORCEMENT MATERIALS

(57)摘要

本發明係關於一種填充材料混合物，其由生物塑膠及特別選定之天然可再生之材料(亦即數量高至 50 重量%之稻穀殼粉末及高至 70 重量%之聚乳酸粉末)組成，其適用於製鞋業製造熱塑性強化材料(主要用於前罩面及後罩面)。

鞋強化材料可用本發明之填充材料混合物在雙帶系統上及使用擠壓，尤其使用共擠壓製造。

This invention concerns a mixture of filling materials consisting of a bioplastic and of a specially selected naturally renewable material namely of rice husk powder at a quantity of as much as 50 weight % and polylactic acid powder of as much as 70 weight % which is suitable for manufacturing thermoplastic reinforcement materials for the shoe industry, primarily for the front and rear caps.

Shoe reinforcement materials can be manufactured with the mixture of filling material of the invention both on a double belt system and with extrusion, in particular with coextrusion.

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102123913

※ 申請日：102.7.3

※IPC 分類：C08L67/04 (2006.01)

008K1/00 (2006.01)

A43B13/12 (2006.01)

【發明名稱】

用於製造熱塑性鞋強化材料之填充材料混合物

MIXTURE OF FILING MATERIAL FOR MANUFACTURING
THERMOPLASTIC SHOE REINFORCEMENT MATERIALS

● 【中文】

本發明係關於一種填充材料混合物，其由生物塑膠及特別選定之天然可再生之材料(亦即數量高至50重量%之稻穀殼粉末及高至70重量%之聚乳酸粉末)組成，其適用於製鞋業製造熱塑性強化材料(主要用於前罩面及後罩面)。

鞋強化材料可用本發明之填充材料混合物在雙帶系統上及使用擠壓，尤其使用共擠壓製造。

● 【英文】

This invention concerns a mixture of filling materials consisting of a bioplastic and of a specially selected naturally renewable material namely of rice husk powder at a quantity of as much as 50 weight % and polylactic acid powder of as much as 70 weight % which is suitable for manufacturing thermoplastic reinforcement materials for the shoe industry, primarily for the front and rear caps.

Shoe reinforcement materials can be manufactured with the mixture of filling material of the invention both on a double belt system and with extrusion, in particular with coextrusion.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用於製造熱塑性鞋強化材料之填充材料混合物

MIXTURE OF FILING MATERIAL FOR MANUFACTURING
THERMOPLASTIC SHOE REINFORCEMENT MATERIALS

本發明關於一種用於製鞋業製造熱塑性強化材料之填充材料混合物，其主要用於前罩面及後罩面。此粉末混合物由生物塑膠及特別選定之天然可再生之材料組成。鞋強化材料可用本發明之填充材料混合物在雙帶系統上及使用擠壓、尤其使用共擠壓製造。

DE 26 21 195 C描述作為板材/片材製造之強化材料，其中在類似紡織品之載體材料上層疊亦含有填充材料之粉狀可熔融塑膠材料。作為可熔融塑膠，將聚乙烯，乙酸乙烯酯及其共聚物用作適合之填充材料，諸如木粉或白堊粉。發明之目的在於在維持材料之撓曲強度及剛度之同時提高塗層中填充材料之比例。已發現，若塑膠及填充材料粉末之粒度分佈近似或相當，則填充材料之比例可提高至50%。此時，熔融之塑膠粒子會將填充材料粒子完全包圍，使填充材料如塑膠般起作用。此等材料不具有足夠之黏著性質，使得需要給予其施加至表面之黏著劑層，使其能夠永久地膠接至鞋之鞋面上。

EP 183 912 B2描述無需任何額外塑膠即可直接膠接至鞋皮革上之鞋強化材料，其中將聚己內酯類型用作熱熔黏著劑，該等熱熔黏著劑因其60°C之較低熔點而尤其適用。此外，將不溶解於熱熔黏著劑之塑膠粉末或包覆於塑膠中之有機或無機粉末用作填充材料。視需求而定，將載體材料給予此等材料之一面或兩面上。此等已知材料之缺點

在於在較高溫度下經常必須使用載體材料來維持材料之黏結及凝聚並且在溫熱狀態下達至或維持鞋黏結之機器製造所需之堅固性。由於鞋罩面藉由自基底防水層衝壓及磨銳來製造，因此總是會存在來自磨銳及裁剪之廢料。由於此廢料黏著有載體材料殘餘物，故無法在製造製程中回收此廢料。

EP 1 525 284 B1描述一種熱熔黏著劑/填充材料化合物之混合物，其能夠克服一些上述缺點。此熱熔黏著劑/填充材料化合物之混合物由於經精確調節之物理參數(諸如熔體體積指數，熱伸長率，黏度，表面黏著性或亦黏性)而具有足夠的固有穩定性，以便在無載體材料之情況下經處理，因為其藉由精確調節所用原料之前述參數而達成。熱熔黏著劑必須具有 $2-300 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 、較佳 $10-30 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 之MVI值(按照DIN ISO 1133在 100°C 、 21.6 kg 下量測)。熱熔黏著劑與填充材料之定量比例亦必須達至50-95重量%比50-5重量%填充材料。此處所用填充材料(粒度為 $10-500 \mu\text{m}$ 之球狀多邊粒子)為有機、天然及無機礦物質填充材料。基底防水層亦由此等材料製造(例如在擠壓之後)，自其可藉由衝壓及磨銳來製造適當3維強化部件。此外，來自此等材料之磨銳及衝壓廢料具有與基材相同的組成，其意謂將其送回擠出機製程不成問題。然而，此等材料之缺點為可比的較高比例之熱熔黏著劑提供化合物之內部凝聚力。尤其在較高溫度下當在較微小比例熱熔黏著劑情況下冷卻或固化時，其會在縱向上散開或變脆。

TW 201008765為一種製造環境友好之鞋底之方法，該等鞋底由回收之稻穀殼、小麥殼及類似的植物材料作為添加劑製成。此等原料經篩選，接著利用機器與天然彈性橡膠均勻混合，且形成具有適當厚度之環境友好之材料薄片。此舉製造用於橡膠鞋底之材料，其含有稻穀殼顆粒且具有極佳物理性質。此製造製程使得有可能製造具有良好功能特徵之環境友好之鞋底。

TW 45548 B為一種「使用稻穀殼之鞋製造製程」，除稻穀殼之外，其主要含有高至整個鞋子之13重量%比例之苯乙烯發泡體廢料。

WO 2011/098842製造用於食品工業中主要使用之環境友好及生物可降解包裝之聚乳酸及衍生物。聚合物之組合物(諸如熱塑性聚羥基烷酸酯(PHA)、聚羥丁酸(PHB)及無機填充材料(諸如奈米碳酸鈣)及有機填充材料(諸如粒度為20 μm 之粉狀稻草、甘蔗葉、棕櫚葉或稻穀殼))具有改良之絕熱性質。一種典型組合物由71%聚乳酸(PLA)、9% PHB及20%奈米碳酸鈣組成。此等材料不適於用作熱塑性鞋強化材料。

因此，存在尋找用於製造鞋罩面之改良之鞋強化材料及適合之製造製程的挑戰。此等鞋強化材料不僅應具有改良之撓曲強度、熱伸長率及表面黏著性，而且應具有剝離強度及良好的生物可降解性及可回收性。但尤其地，應當可經濟且環保地製造此等材料。因此，主要問題在於找到適合之填充材料混合物作為原料，另一方面，該等原料為天然可再生原料且尤其源自植物。另一方面，其應含有生物塑膠，其中兩者均可用作填充材料，相對於熱熔黏著劑之比例達高至75重量%，且在工作及處理時不會使所製成之熱塑性強化材料變得不穩定且尤其不會在加熱時瓦解。

足以令人意外的是，有可能使用亦與已知熱熔黏著劑相容之填充材料混合物解決上述問題。此混合物由生物塑膠、聚乳酸粉末或回收之聚乳酸粉末(PLA)及特別選定之植物纖維(亦即淨化之稻穀殼)組成。不僅雙帶系統上之習知粉末塗佈技術被證明為其適用作製造方法。尤其多通道擠出機中之擠壓及共擠壓已展示其可有多適用，其藉由可將本發明之填充材料之組合處理至數量高至75重量%而不損失必要材料性質(諸如熱穩定性、撓曲強度及表面黏著性)展示。相反，以此方式製造之產品具有實際應用所需之所有性質，此意謂其作為鞋強

化材料(亦即鞋罩面)尤其良好。

聚乳酸或回收之聚乳酸(以下稱為PLA或r-PLA)之填充材料組分具有良好生物可降解性。工業製程PLA廣泛用於不同應用，在該等應用中，已知PLA用於包裝工業、食品工業、農業、園藝、醫療技術、體育及功能性服裝以及復合材料。PLA為一種生物塑膠，但其亦為可再生原料，因為乳酸起初由糖及玉米澱粉獲得且藉由自其(其產生乳酸)聚合製造。

生物塑膠並不為一致的聚合物類別，而是為由多種塑膠類型組成之主要家族。除此以外，該術語被以不同方式理解。一些人將生物塑膠視為生物可降解之塑膠，而其他人將其視為主要基於農業商品製造之塑膠。在大多數情況下，此等定義為重疊的。PLA之一個特別的特徵在於在一定的環境條件下，其在工業堆肥設施中具有良好生物可降解性，且在工業堆肥條件下，其在幾個月內降解。

本發明使用較佳呈粉末形式之回收之聚乳酸(r-PLA)。兩種填充劑(PLA及/或r-PLA以及稻穀殼)與已在製造鞋中使用之熱塑性熱熔黏著劑(諸如聚己內酯型(Capa型)或熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)或乙烯乙酸乙烯酯(EVA))組合形成有利的填充材料混合物。此填充材料混合物可與所有此等及許多其他熱塑性熱熔黏著劑相容，使得其可易於處理成箔、平軌或板。此等材料亦可視情況在一面或兩面上用載體材料塗佈。接著，此等箔、平軌或板可接著在衝壓機中衝壓成模型部件，且因此其可在鞋製造中用作3維模型部件或前罩面或後罩面。可藉由剝離稻穀粒來獲得之稻穀殼(作為天然可再生之植物物質)即使在未乾燥情況下亦可用作填充材料。

本發明中所用之原料具有以下物理性質：

a. 聚 ϵ -己內酯型或基於聚己內酯之粉狀聚胺基甲酸酯，其中分子量為40,000-80,000 g/mol，且MFI值在介於2.5及31之間的範圍內，視

類型而定在100℃或160℃/2.16 kg下量測，同時粒度分佈在50至1,000 μm 之間。

b. 呈粉末形式之熱塑性聚胺基甲酸酯或TPU，其中熔體流動指數(MFI)為10-50 g/10 min，較佳為25-40 g/10 min(在190℃/2.16 kg下)，同時粒度分佈在50至1,000 μm 之間。

c. 呈粉末形式之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)，其中MFI = 20-50 g/10 min+20-40重量%之VA比例(= 乙酸乙烯酯比例)，同時粒度分佈在介於50至1000 μm 之間的範圍內。

d. 稻穀殼粉末，其中粒度為1-3,000 μm ，較佳為20-800 μm

e. 聚乳酸粉末及/或r-PLA粉末，其中在190℃/2.16 kg下MFI = 2-40 g/10 min，且粒度分佈為50-1,000 μm 且最高殘留水分為2500 ppm。

f. 基本重量為10-120 g/m^2 之刺水穿孔/非穿孔聚酯毛布或基本重量為25-120 g/m^2 之棉或棉混紡織物均可用作載體材料。

總是可視情況使用載體材料。熔體流動指數(MFI)係按照DIN EN ISO 1133之規定進行量測，而所測試之產品之撓曲強度係按照DIN EN ISO 20864(Domtest)進行量測。以下實例給出本發明之更詳細說明，但本發明並不僅侷限於此等實例。本發明之熱塑性強化材料可藉由擠壓或共擠壓以及在雙帶系統上用粉末塗佈製程製造。

【圖式簡單說明】

圖1展示稱為多通道擠出機之一個實例。

【實施方式】

在雙帶系統上製造之一些實例

預先將粉狀原料、稻穀殼及r-PLA按一定比例混合，從而形成均質粉末混合物且在必要處聚結。接著在雙帶系統上處理此混合物。此雙帶系統由無端循環上行帶及類似的下行帶組成，其中在兩條帶之間

形成可調節之縫隙。在此縫隙內在預設壓力及溫度讀數下添加粉末混合物並使其成膜，其中用於成膜之熱量由熱板生成。成膜意謂混合物在連續操作中熔融，被壓成平坦形式，且隨後在冷卻之後硬化。若有必要在材料之一面或兩面上給予載體材料，則可將粉末混合物以純形式饋入或饋至載體材料上且以此方式處理。與雙帶系統不同在於，熱量係用輻射加熱器或紅外線輻射器生成，且粉末用研光輥代替上行部件或下行帶壓縮。表1展示在雙帶系統上製造之強化材料之讀數。

針對本發明測試以下組合物：

1. 50重量%之稻穀殼聚結粉末，其由全部經均勻混合之50重量%稻穀殼與50重量% EVA粉末以及15重量%聚己內酯粉末及10重量% EVA粉末與25重量% r-PLA粉末組成。

2. 25重量%之稻穀殼聚結粉末與25重量% r-PLA粉末與5重量% EVA粉末及45重量%聚己內酯粉末均勻混合。

作為比較，按照專利WO 2011/098842之組合物以與本發明組合物相同之方式進行量測。

使用擠壓或共擠壓製程製造本發明之強化材料之一些實例：

簡單擠壓及共擠壓在製造鞋強化材料時均可發揮很大優勢，且以下呈現之實例或配方可用於兩種製程。其意謂可將淨化之稻穀殼及r-PLA(兩者一起數量呈50至70重量%)以及熱塑性熱熔黏著劑(數量呈25至50重量%)進行預聚結。

製造實例1

將15重量% MFI值為1-25 g/10 min(在150°C、10 kg下量測)之熱塑性聚胺基甲酸酯、10重量% VA含量為20至40重量%之乙烯乙酸乙烯酯共聚物及20重量%分子量分佈為40至80,000之線型聚酯聚ε-己內酯、及40重量%之回收之聚乳酸粉末及15重量%粒度為400至800 μm之稻穀殼粉末進行預聚結，且在擠出機中進一步處理。

製造實例2

將10重量% VA含量為20至40重量%之乙烯乙酸乙烯酯及40重量%分子量分佈為40至80,000之線型聚酯聚 ϵ -己內酯在35重量%回收之聚乳酸粉末及15重量%稻穀殼粉末下進行預聚結，且在擠出機中進一步處理。

製造實例3

將20重量% MFI值為1-25 g/10 min(在150°C、10kg下量測)之熱塑性聚胺基甲酸酯、10重量% VA含量為20至20重量%之乙烯乙酸乙烯酯共聚物與45重量% MFI(熔體流動指數)為15-35 g/10 min之回收之聚乳酸粉末及15重量%粒度為350至700 μm 的稻穀殼粉末一起進行預聚結，且在擠出機中進一步處理。

製造實例4

作為來自50重量%稻穀殼及50重量% EVA之聚結物獲得之50重量%稻穀殼聚結物以及另外10重量% EVA及25重量% r-PLA顆粒及15重量%聚己內酯

比較實例：

比較實例1

將25重量% VA含量為20至40重量%之乙烯乙酸乙烯酯共聚物及45重量%分子量分佈為40至80,000之線型聚酯聚 ϵ -己內酯與30重量%容積密度為25 g/ml且殘留水分小於9%之木粉一起進一步處理，且隨後在擠出機中進行處理。

比較實例2

將10重量% VA含量為20至40重量%之乙烯乙酸乙烯酯共聚物及60重量%分子量分佈為40至80,000之線型聚酯聚 ϵ -己內酯與30重量%容積密度為25 g/ml且殘留水分小於9%之木粉一起進一步處理，且隨後在擠出機中進行處理。

若根據共擠壓製程製造本發明之強化材料，則使用多通道擠出機為首選機器。在共擠壓情況下，必須首先將不同通過量(層厚度)及不同流動性質之數個熔體流饋入共同流動通道，接著經由此通道一起流動。當組合個別漆層時可能會出現所謂的流動現象，且在將漆層組合之後一起流動之該等漆層可在共擠壓中引起問題。此為在製造本發明之強化材料時必須使用多通道工具之原因。各漆層在多通道工具情況下係在其個別的流動通道中形成。各個別層之流動分佈可用保留欄經由寬度校正。熔體流僅在鐙具區之區域(其為熔體即將離開擠出機之前的區域)才流動在一起。整個複合物之厚度分佈可藉由調節出料縫隙進行校正。出料區中全部層之相對較短流動長度對於防止熔體被包圍或使本發明之漆層彼此流入而言為有利的。由此使得有可能使用多通道工具來極佳地製造本發明之強化材料，該等強化材料具有主要層厚度及流動性質差異較大之材料組合。本申請案應使用具有3通道之多通道工具。

共擠壓後之最終產品具有3層結構，其中核心由填充材料(特定言之稻穀殼及r-PLA)及熱熔黏著劑之混合物組成，包括熱塑性熱熔黏著劑之黏著劑之2個外層。由此使得圖1中之核心(亦即熔體流A)有可能由50重量%之r-PLA及25重量%稻穀殼以及25重量%之EVA組成。此外，按照圖1之黏著劑之兩個外層(亦即熔體流B及C)可由EVA、熱塑性聚胺基甲酸酯或聚酯(諸如聚己內酯)組成，其可以10至250 g/m²之數量一起施用於此核心之表面。此等黏著劑層之厚度可為0.1至2 μm，且形成「內核」之填充材料混合物(r-PLA及稻穀殼)亦可在需要處在共擠出之前進行預聚結。

共擠壓在內核含有高至75重量%填充材料混合物時尤其有利，因為此舉可減少核心中熱熔黏著劑之數量(其具有實質上經濟優勢)。其意謂(核心中之填充材料):(核心中之黏著劑)之數量比例可高至3:1。核

心中之此材料組分、3層結構以及層厚度及外層中黏著劑數量之變化使得有可能提供不同剛度及如所需之撓曲強度。最後，在製造鞋時進入及操作鞋罩面時亦具有優勢。

表 1

配方	厚度 [mm]	重量 [g/m ²]	撓曲強度 [mN]	撕裂強度 [N] (10x2)	延伸率 [%]	Dom test		剝離值 [N/cm]
						表面形式保持值(在按壓 10次之後)	壓印 負載	
按照 WO2011/098842	1.03	1213- 1217	4844- 4900	550-650	2.5- 3.6	68%	18 N	0.0 N
按照 WO2011/098842	1.01	1190- 1210	5800- 5825	斷裂	無法 量測	斷裂	斷裂	0.0 N
本發明配方								
實例1	1.1	1177	1810- 1911	211-252	2.4- 3.1	64%	108 N	13-15
實例2	1.00	1028	1300- 1440	340-350	10- 10.5	61%	88 N	18-20

表 2

配方	厚度 [mm]	重量 [g/m ²]	撓曲強度 [mN]	撕裂強度 [N] (10x2)	延伸率 [%]	Dom test		剝離值 [N/cm]
						表面形式保持值(在按壓 10次之後)	壓印 負載	
比較實例1	1.1	1128- 1147	851-852	265-272	15-20	57%	69 N	11 N-13 N
依照本發明 之實例1	1.1	1200- 1238	771-896	260-268	15-20	72%	71 N	12 N-15 N
依照本發明 之實例4	1.1	1177	1810- 1911	250-260	10-15	81%	108 N	13 N-15 N
比較 實例2	1.1	1120- 1166	1095- 1137	260-270	10-12	74%	88 N	13 N-15 N
依照本發明 之實例2	1.1	1170- 1185	1346- 1353	281-289	10-12	89%	88 N	14 N-20 N
依照本發明 之實例3	1.03	1116- 1139	1003- 1067	313-328	17-19	72%	86 N	14 N-20 N

【符號說明】

- A 熔體流
- B 熔體流
- C 熔體流

申請專利範圍

1. 一種用於製造熱塑性鞋強化材料之填充材料混合物，其特徵在於其由以下組分組成：
 - a. 數量高至50重量%之稻穀殼粉末
 - b. 高至70重量%之聚乳酸粉末其中該等熱塑性鞋強化材料含有熱塑性熱熔黏著劑且可經由擠壓及/或共擠壓獲得。
2. 一種用於製造熱塑性鞋強化材料之填充材料混合物，其特徵在於其由以下組分組成：
 - a. 數量高至50重量%之稻穀殼粉末
 - b. 高至70重量%之聚乳酸粉末其中該等熱塑性鞋強化材料含有熱塑性熱熔黏著劑且可經由雙帶系統上之製程獲得，在該雙帶系統中其可在一面或兩面上給予載體材料。
3. 如請求項1或2之混合物，其中該熱塑性熱熔黏著劑係選自高至50重量%之線性聚酯、高至30重量%之乙烯乙酸乙烯酯共聚物及高至50重量%之熱塑性聚胺基甲酸酯及/或此等塑膠之混合物。
4. 如請求項1或2之混合物，其中其可含有不超過1重量%之無機填充材料。
5. 如請求項1或2之混合物，其中該稻穀殼粉末之粒度分佈在介於1至3000 μm 之間的範圍內，較佳為20至800 μm 。
6. 如請求項1或2之混合物，其中該聚乳酸粉末為回收之聚乳酸粉末。
7. 一種如請求項1至6中任一項之混合物的用途，其係用於製造鞋部件。

圖式

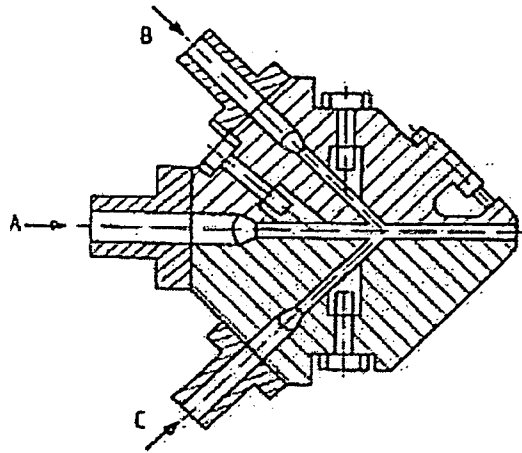


圖 1