

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum  
Internationales Büro



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/005684 A1

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
9. Januar 2014 (09.01.2014)

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*A43B 1/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/001894

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Juni 2013 (27.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2012 013 432.0 5. Juli 2012 (05.07.2012) DE

(71) Anmelder: BK GIULINI GMBH [DE/DE]; Giulini Str. 2,  
67065 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: JÄRGER, Henriette; Eckbachring 52, 67259  
Heuchelheim (DE). FIEBIGER, Markus; Flieder Str. 12,  
67259 Grossniedesheim (DE). BUSALT, Werner; Linden  
Str. 6, 68519 Viernheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: FILLER MIXTURE FOR THE PRODUCTION OF THERMOPLASTIC SHOE REINFORCEMENT MATERIALS

(54) Bezeichnung : FÜLLSTOFFMISCHUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON THERMOPLASTISCHEN  
SCHUHVERSTEIFUNGSMATERIALIEN

(57) Abstract: The present invention relates to a filler mixture made from a bioplastic and a specially selected, renewable natural material, specifically a material consisting of rice husk powder in a volume of up to 50% by weight and polylactic acid powder of up to 70% by weight, which is suitable for the production of thermoplastic reinforcement materials for the footwear industry, primarily for toe caps and counters. Shoe reinforcement materials using the filler mixture according to the invention can be produced both on a double belt system and by extrusion, particularly by coextrusion.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Füllstoffmischung aus einem Biokunststoff und einem speziell ausgewählten, nachwachsenden Naturstoff, nämlich aus Reisschalen Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.- % und Polymilchsäure Pulver bis zu 70 Gew. %, welche für die Herstellung von thermoplastischen Versteifungsmaterialien für die Schuhindustrie, in erster Linie von Vorder- und Hinterkappen geeignet ist. Die Herstellung von Schuhversteifungsmaterialien mit der erfinderischen Füllstoffmischung kann sowohl auf einer Doppelbandanlage, als auch durch Extrusion, insbesondere auch durch Coextrusion erfolgen.

WO 2014/005684 A1

Füllstoffmischung für die Herstellung von thermoplastischen Schuhversteifungsmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Füllstoffmischung für die Herstellung von thermoplastischen Versteifungsmaterialien für die Schuhindustrie, in erster Linie von Vorder- und Hinterkappen

Die Pulvermischung besteht aus einem Biokunststoff und einem speziell ausgewählten, nachwachsenden Naturstoff.

Die Herstellung von Schuhversteifungsmaterialien mit der erfängerischen Füllstoffmischung kann sowohl auf einer Doppelbandanlage, als auch durch Extrusion, insbesondere auch durch Coextrusion erfolgen.

In DE 26 21 195 C werden Versteifungsmaterialien beschrieben, die als Flächenware/Plattenware hergestellt werden. Dabei wird ein textilartiges Trägermaterial mit pulverförmigen, schmelzbaren Kunststoffmaterial, welches auch Füllstoffe enthält, beschichtet. Als schmelzbare Kunststoffe werden Polyethylen, Vinylacetat und ihre Copolymeren, als geeignete Füllstoffe beispielsweise Holzmehl oder Kreidepulver eingesetzt. Ziel der Erfindung war, den Anteil an Füllstoffen in der Beschichtung zu erhöhen, dabei aber die Biegefestigkeit und Steifigkeit des Materials zu erhalten. Es wurde gefunden, dass man den Füllstoffanteil bis auf 50% steigern kann, wenn die Korngrößenverteilung von Kunststoff- und Füllstoffpulver ähnlich oder vergleichbar ist. Dabei können die aufgeschmolzenen Kunststoffteilchen die Füllstoffteilchen vollständig umhüllen, so dass sich auch die Füllstoffe wie Kunststoffe benetzen. Diese Materialien weisen keine ausreichenden Klebeeigenschaften auf, so dass sie noch mit einer oberflächlich aufgebrachten Kleberschicht versehen werden müssen, um sie dauerhaft mit dem Schaftmaterial des Schuhs verkleben zu können.

In EP 183 912 B2 wurden Schuhversteifungsmaterialien beschrieben, welche bereits direkt, ohne zusätzlichen Klebstoff mit dem Schuhleder verklebbar sind. Als Heißschmelzkleber wurden dort Polycaprolacton-Typen eingesetzt, welche aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes von ca. 60°C besonders geeignet waren. Als Füllstoffe wurden Kunststoffpulver oder mit Kunststoff ummantelte organische oder anorganische Pulver, welche sich in dem Heißschmelzkleber nicht lösten, eingesetzt. Je nach Anforderung wurden diese Materialien ein-oder beidseitig noch mit einem Trägermaterial versehen.

Nachteilig bei diesen bekannten Materialien war die häufige Notwendigkeit der Verwendung eines Trägermaterials, um den Verbund und den Zusammenhalt des Materials bei höheren Temperaturen zu erhalten und die bei der maschinellen Fertigung des Schuhverbundes erforderliche Festigkeit im warmen Zustand zu erhalten bzw. zu erreichen. Da die Schuhkappen aus den Flächenbahnen durch

Stanzen und Schärfen hergestellt werden, entsteht immer Schärf- und Schnittabfall. Wegen der dort noch anhaftenden Trägermaterialresten konnte dieser Abfall nicht wieder in den Herstellungsprozess zurückgeführt werden.

In EP 1 525 284 B1 welche eine Heisschmelzkleber/Füllstoffmischung Compound beschrieb, konnten einige der oben erwähnten Nachteile überwunden werden. Dieser Heisschmelzkleber/Füllstoffmischung Compound, hatte aufgrund der genau eingestellten physikalischen Parameter, wie melt volume index, Längenausdehnung, Viskosität, Oberflächenklebrigkeit oder auch „Tack, u.a., eine ausreichende Eigenstabilität, um ohne Trägermaterial verarbeitet zu werden. Dies wurde durch die genaue Einstellung der erwähnten Parameter der eingesetzten Rohstoffe erreicht. So musste der Heisschmelzkleber einen MVI-Wert gemessen bei 100°C, 21,6kg nach DIN ISO 1133) von 2-300, vorzugsweise 10-30cm<sup>3</sup>/10min aufweisen. Auch das Mengenverhältnis von Heisschmelzkleber zu Füllstoff musste 50-95 Gew.-% zu 50-5 Gew % Füllstoff betragen. Die hier eingesetzten Füllstoffe, sphärische, vielkantige Partikel mit einer Korngröße von 10-500 µm, waren sowohl organische, natürliche, als auch anorganische, mineralische Füllstoffe. Auch aus diesen Materialien wurden z.B. nach einer Extrusion Flächenbahnen hergestellt, aus denen durch Stanzen und Schärfen die entsprechenden dreidimensionalen Versteifungsteile hergestellt werden konnten, wobei die Schärf- und Stanzabfälle dieser Materialien die gleiche Zusammensetzung, wie die Ausgangsstoffe hatten und konnten daher problemlos wieder in den Extruderprozeß eingebracht werden. Nachteilig bei diesen Materialien war jedoch der vergleichsweise hohe Anteil an Heisschmelzkleber, um den inneren Zusammenhalt des Compounds zu ermöglichen. Vor allem bei höheren Temperaturen konnte es bei geringeren Heisschmelzkleberanteilen passieren, dass sie in der Längsrichtung auseinandergingen oder nach dem Erkalten bzw. Verfestigen brüchig wurden.

Bei der TW 201008765 handelte es sich um eine Methode, umweltfreundliche Laufsohlen aus recycelten Reisschalen, Weizenspelzen und ähnlichen Pflanzenstoffen als Zusatzstoff herzustellen. Diese Rohstoffe werden gesiebt, dann mit natürlichem Kautschuk maschinell gleichmäßig gemischt und zu umweltfreundlichen Materialblättchen mit einer entsprechenden Dicken geformt. So entsteht ein Material für Gummilaufsohlen, das Reisschalengranulat enthält und sehr gute physikalische Eigenschaften aufweist. Durch dieses Herstellungsverfahren konnten umweltfreundliche Laufsohlen mit guten Gebrauchseigenschaften hergestellt werden.

Bei der TW 45548 B handelte es sich um ein "Schuhherstellungsverfahren mit Reisschalen", das hauptsächlich ein Styropor-Abfall Material bis zu 13 Gew.-% Anteil am gesamten Schuhwerk, neben den Reisschalen enthält.

In der WO 2011/098842 wurden Polymilchsäure- und derivate für eine umweltfreundliche und biologisch abbaubare Verpackung, welche vor allem in der Nahrungsmittelindustrie, Verwendung fand, hergestellt. Die Zusammensetzung aus Polymeren, wie thermoplastische Polyhydroxyalkanoate (PHA) und Polyhydroxybutyrate (PHB) und anorganischem Füllstoff, z. B. nano--Calciumcarbonate sowie organische Füllstoffe, z. B. pulverförmiges Stroh, Zuckerrohrblätter, Palmlätter oder Reishüllen bis zu einer Korngröße von 20 µm, hatten verbesserte thermische Isolationsfähigkeit. Eine typische Zusammensetzung z. B. bestand aus 71 % Polymilchsäure (PLA), 9 % PHB und 20 % nano-Calciumcarbonat. Diese Materialien waren als thermoplastische Schuhversteifungsmaterialien nicht geeignet.

Es stellte sich daher die Aufgabe, weitere, verbesserte, Schuhversteifungsmaterialien, für die Schuhkappenherstellung, sowie dazu geeignete Herstellungsverfahren zu finden. Diese Schuhversteifungsmaterialien sollten neben verbesserter Biegefestigkeit, Längenausdehnung, Oberflächenklebrigkeit, sowie Schälfestigkeit, auch gute biologische Abbaubarkeit und Recyclingsfähigkeit, aufweisen. Vor allem sollen die Materialien ökonomisch und ökologisch herstellbar sein.

Deshalb bestand die Aufgabe vor allem darin, geeignete Füllstoffmischungen als Rohstoffe zu finden, welche einerseits natürlich nachwachsende Rohstoffe sind, insbesondere pflanzlicher Herkunft und andererseits aber Biokunststoffe enthalten und beide bis zu 75 Gew. % bezogen auf den Heißschmelzkleberanteil als Füllstoffe einsetzbar sind, ohne daß das fertige thermoplastische Versteifungsmaterial beim Ein- und Verarbeiten, instabil wird, vor allem in der Wärme auseinander fällt.

Die obige Aufgabe konnte überraschenderweise durch eine Füllstoffmischung, welche auch mit den bekannten Heißschmelzklebern kompatibel ist, gelöst werden. Diese Mischung besteht aus dem Biokunststoff, Polymilchsäure - Pulver bzw. recyceltes Polymilchsäure Pulver (poly lactic acid oder PLA) und einer speziell ausgewählten Pflanzenfaser, nämlich gereinigten Reisschalen. Als Methoden der Herstellung haben sich neben der konventionellen Pulverbeschichtungstechnik, auf einer Doppelbandanlage, vor allem die Extrusion oder die Coextrusion in einem Mehrkanalextruder, besonders bewährt, welche erlauben, die erforderliche Füllstoffkombination bis zu einer Menge von 75 Gew.- %, zu verarbeiten, ohne dabei die notwendigen Materialeigenschaften, wie

Thermostabilität, die Biegefestigkeit und die Oberflächenklebrigkeit zu verlieren. Im Gegenteil, die so hergestellten Produkte weisen alle in der Praxis geforderten Eigenschaften auf und sind daher besonders gut als Schuhversteifungsmaterialien, als Schuhkappen, geeignet.

Die Füllstoffkomponente Polymilchsäure, bzw. die recycelte Polymilchsäure, im weiterem als PLA oder r-PLA bezeichnet, ist biologisch gut abbaubar. In der Industrie wird PLA schon in sehr vielen unterschiedlichen Anwendungen verarbeitet. Bekannt sind Verwendungen von PLA in der Verpackungsindustrie, Lebensmittelindustrie, Landwirtschaft, Gartenbau, Medizintechnik, Sport- und Funktionskleidung, als Verbundstoffe. PLA gehört zu den Biokunststoffen, ist aber auch ein nachwachsender Rohstoff, weil zunächst die Milchsäure ursprünglich aus Zucker und Maisstärke gewonnen wird, und später durch Polymerisation daraus die Polymilchsäure hergestellt wird.

Bei Biokunststoffen handelt es sich nicht um eine einheitliche Polymerklasse, sondern um eine große Familie unterschiedlichster Kunststoffarten. Dabei wird der Begriff unterschiedlich verstanden: Zum einen werden unter Biokunststoffen biologisch abbaubare Kunststoffe verstanden, zum anderen Kunststoffe, die primär auf Basis von Agrarrohstoffen hergestellt werden. In den meisten Fällen überschneiden sich beide Definitionen.

Eine Besonderheit der PLA ist, dass sie biologisch unter bestimmten Umweltbedingungen in industriellen Kompostieranlagen gut abbaubar ist, unter industriellen Kompostbedingungen vollzieht sich der Abbau innerhalb weniger Monate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine recycelte Polymilchsäure, r-PLA, in Pulverform bevorzugt verwendet.

Beide Füllstoffe, PLA und/oder die r-PLA, sowie die Reisschalen, bilden eine vorteilhafte Füllstoffmischung in Kombination mit den in der Schuhherstellung bereits eingesetzten thermoplastischen Heißschmelzklebern, wie Polycaprolacton-Typen (Capa Typen) oder thermoplastischen Polyurethanen (TPU's) oder Ethylenvinylacetaten (EVA). Die Füllstoffmischung ist mit allen diesen, aber auch mit vielen weiteren thermoplastischen Heißschmelzklebern, kompatibel und problemlos zu Folien, Flachbahnen oder Platten verarbeitbar. Diese Materialien können optional auch ein- oder beidseitig mit einem Trägermaterial beschichtet werden.

Diese Flachbahnen, Platten oder Folien können dann in Stanzmaschinen zu Formteilen gestanzt und als solche in der Schuhproduktion als dreidimensionale Formteile, als Hinter-oder Vorderkappen, verwendet werden. Die Reisschalen als natürlich nachwachsende pflanzliche Stoffe, welche durch

Schälen des Reiskorns gewonnen werden, können ggf. auch ohne Trocknung als Füllstoffmaterialien eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Rohstoffe haben folgende physikalischen Eigenschaften:

- a. Poly- $\epsilon$ -caprolacton-Typen oder auf Polycaprolacton-basierende Polyurethane, pulverförmig, mit einem Molekulargewicht von 40.000 – 80.000 g/mol, und einem MFI Wert zwischen 2,5 und 31, je nach Typ gemessen bei 100 bzw. 160 °C/2,16 kg, die Korngrößenverteilung bewegt sich zwischen 50 bis 1000 µm.
- b. Thermoplastische Polyurethane oder TPU's in Pulverform mit einem melt flow index (MFI) von 10 - 50 g/10min - vorzugsweise 25 - 40g/10min (bei 190°C/2,16 kg), die Korngrößenverteilung bewegt sich zwischen 50 bis 1000 µm.
- c. Ethylen-Vinylacetat Copolymer (EVA) in Pulverform, mit einem MFI= 20 – 50 g/10min + VA-Anteil (=Vinyl-Acetat-Anteil) von 20 – 40 Gew.-%, die Korngrößenverteilung bewegt sich zwischen 50 bis 1000 µm.
- d. Reisschalen –Pulver mit einer Korngröße von 1 bis 3000 µm, vorzugsweise von 20 – 800 µm
- e. Polymilchsäure-Pulver und/oder r-PLA Pulver mit einem MFI= 2 – 40 g/10min bei 190°C/2,16 kg, mit einer Korngrößenverteilung von 50 bis 1000 µm und einer Restfeuchte von max. 2500 ppm.
- f. Als Trägermaterialien können sowohl ein wasserstrahlverfestigtes, perforiertes/unperforiertes Polyestervlies mit einem Flächengewicht von 10 – 120g/m<sup>2</sup> oder ein Baumwoll- bzw. Baumwollmischgewebe mit einem Flächengewicht von 25 – 120 g/m<sup>2</sup> eingesetzt werden.

Der Einsatz eines Trägermaterials ist immer optional.

Die Messung des melt flow indexes (MFI) erfolgt nach der Vorschrift der DIN EN ISO 1133.

Die Biegefestigkeit der getesteten Produkte wurde nach DIN EN ISO 20864 (Domtest) gemessen.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung näher, ohne sie nur auf diese Beispiele zu beschränken.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Versteifungsmaterialien kann durch Extrusion, oder Coextrusion, aber auch mittels Pulverbeschichtungsverfahren auf einer Doppelbandanlage erfolgen.

**Herstellungsbeispiele auf einer Doppelbandanlage**

Vorab werden die pulverförmigen Rohstoffe, die Reisschalen und die r-PLA, anteilmäßig miteinander zu einer homogenen Pulvermischung vermischt, ggf. auch agglomeriert. Diese Mischung wird auf einer Doppelbandanlage verarbeitet.

Die Doppelbandanlage besteht aus einem endlos umlaufendem Oberband, sowie einem gleichartigen Unterband, wobei sich zwischen den beiden Bändern ein sich einstellbarer Spalt bildet. Innerhalb dieses Spaltes wird die Pulvermischung bei vorgegebenen Druck- und Temperaturwerten aufgegeben und verfilmt. Die Wärme für die Verfilmung wird durch Heizplatten erzeugt. Die Verfilmung bedeutet, dass die Mischung in einem kontinuierlichem Durchlaufverfahren aufgeschmolzen wird, dann in die Flachform gepresst und nach Abkühlung anschließend ausgehärtet wird.

Sollte es Bedarf bestehen, das Material ein- oder beidseitig mit einem Trägermaterial zu versehen, kann man die Pulvermischung pur oder auf ein Trägermaterial aufgeben und so bearbeiten.

Der Unterschied zur Doppelbandanlage besteht darin, dass die Wärme mit einem Heizstrahler oder Infrarotstrahler erzeugt wird und die Verdichtung des Pulvers durch Kalanderwalzen anstelle von Ober- oder Unterband, geschieht. In der Tabelle 1 kann man die Messwerte der auf einer Doppelbandanlage hergestellten Versteifungsmaterialien entnehmen.

Dort wurden folgende erforderliche Zusammensetzungen getestet:

1. 50 Gew.-% Reisschalenagglomerat-Pulver, bestehend aus 50 Gew.-% Reisschalen mit 50 Gew.-% EVA-Pulver, sowie 15 Gew.-% Poly-Caprolacton Pulver und 10 Gew.-% EVA-Pulver, mit 25 Gew.-% r-PLA Pulver, alles homogen gemischt.
2. 25 Gew.-% Reisschalenagglomerat-Pulver mit 25 Gew.-% r-PLA Pulver, wurden mit 5 Gew.-% EVA Pulver und 45 Gew.-% Polycaprolacton Pulver homogen gemischt.

Als Vergleich wurden die Zusammensetzungen nach Patent WO 2011/098842 in derselben Weise, wie die erforderlichen Zusammensetzungen, gemessen.

**Herstellungsbeispiele des erfindungsgemäßen Versteifungsmaterials nach dem Extrusions –oder Coextrusionsverfahren:**

Sowohl die einfache Extrusion, als auch die Coextrusion, kann bei der Herstellung von Schuhversteifungsmaterialien sehr vorteilhaft eingesetzt werden.

In beiden Verfahren können die unten vorgestellten Beispiele bzw. Rezepturen eingesetzt werden.

Demnach können gegebenenfalls die gereinigten Reisschalen und r-PLA, beide zusammen in Mengen von 50 bis 75 Gew.-%, sowie die thermoplastischen Heißschmelzkleber, in Mengen von 25 bis 50 Gew.-%, einer Voragglomierung unterworfen werden.

**Herstellungsbeispiel 1.**

15 Gew.-% thermoplastisches Polyurethan mit einem MFI Wert von 1-25 g/10 min, gemessen bei 150 °C, 10 kg, 10 Gew.-% Ethylenvinylacetat Copolymer mit einem VA Gehalt von 20 bis 40 Gew.-% und 20 Gew.-% lineares Polyester Poly-ε-caprolacton mit einer Molekulargewichtsverteilung von 40 bis 80.000, sowie 40 Gew.-% recyceltes Polymilchsäure Pulver und 15 Gew.% Reisschalen-Pulver mit einer Korngröße von 400 bis 800 µm, werden voragglomeriert und dann im Extruder weiterverarbeitet.

**Herstellungsbeispiel 2.**

10 Gew.-% Ethylenvinylacetat Copolymer mit einem VA Gehalt von 20 bis 40 Gew.-% und 40 Gew.-% lineares Polyester Poly-ε-caprolacton mit einer Molekulargewichtsverteilung von 40 bis 80.000 werden mit 35 Gew.-% recycelte Polymilchsäure Pulver und 15 Gew.% Reisschalen-Pulver werden voragglomeriert und dann im Extruder weiterverarbeitet.

**Herstellungsbeispiel 3.**

20 Gew.-% thermoplastisches Polyurethan mit einem MFI Wert von 1-25 g/10 min, gemessen bei 150 °C, 10 kg, 10 Gew.-% Ethylenvinylacetat Copolymer mit einem VA Gehalt von 20 bis 20 Gew.-% werden mit 45 Gew.-% recyceltem Polymilchsäure Pulver mit einem MFI (melt flow index) von 15-35 g/10 min und 15 Gew. % Reisschalen Pulver mit einer Korngröße von 350 bis 700 µm werden voragglomeriert und dann im Extruder weiterverarbeitet.

**Herstellungsbeispiel 4.**

50 Gew.-% Reisschalenagglomerat, erhalten als Agglomerat aus 50 Gew.-% Reisschalen und 50 Gew.-% EVA, sowie weiteren 10 Gew.-% EVA und 25 Gew.-% r-PLA-Granulat und 15 Gew.-% Polycaprolacton

**Vergleichsbeispiele:****Vergleichsbeispiel 1**

25 Gew.-% Ethylenvinylacetat Copolymer mit einem VA Gehalt von 20 bis 40 Gew.-% und 45 Gew.-% lineares Polyester Poly- $\epsilon$ -caprolacton mit einer Molekulargewichtsverteilung von 40 bis 80.000 werden mit 30 Gew.-% Holzpulver mit einer Schüttdichte von ca. 25 g/ml einer Restfeuchte von kleiner als 9 % und dann im Extruder weiterverarbeitet.

**Vergleichsbeispiel 2.**

10 Gew.-% Ethylenvinylacetat Copolymer mit einem VA Gehalt von 20 bis 40 Gew.-% und 60 Gew.-% lineares Polyester Poly- $\epsilon$ -caprolacton mit einer Molekulargewichtsverteilung von 40 bis 80.000 werden mit 30 Gew.-% Holzpulver mit einer Schüttdichte von ca. 25 g/ml einer Restfeuchte von kleiner als 9 % und dann im Extruder weiterverarbeitet.

Wenn die Herstellung der erfindungsgemäßen Versteifungsmaterialien nach dem Coextrusionsverfahren erfolgt, so ist der Einsatz eines Mehrkanalextruders die Maschine der Wahl.

Bei der Coextrusion müssen mehrere Schmelzströme mit unterschiedlichen Durchsätzen (Schichtdicken) und unterschiedlichen Fließeigenschaften, zunächst in einem gemeinsamen Fließkanal eingespeist werden und dann gemeinsam durch diesen Kanal fließen. Bei der Zusammenführung der einzelnen Schmelzsichten und dem gemeinsamen Fließen der Schmelzsichten nach der Zusammenführung können sog. Fließphänomene auftreten, die zu Problemen bei der Coextrusion führen können.

Aus diesem Grunde muss bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Versteifungsmaterialien mit einem Mehrkanal-Werkzeug gearbeitet werden.

Bei einem Mehrkanalwerkzeug wird jede Schmelzsicht in einem eigenen Fließkanal ausgeformt. Die Schmelzverteilung jeder einzelnen Schicht kann über die Breite durch Staubalken korrigiert werden. Erst im Bereich der Bügelzone, das ist der Bereich kurz vor dem Austreten der Schmelze aus

der Düse, fließen die einzelnen Schmelzströme zusammen. Die Dickenverteilung des Gesamtverbundes kann durch Verstellen des Austrittspaltes korrigiert werden.

Die relativ kurze Fließweglänge der Gesamtschicht im Austragsbereich ist von Vorteil, um Schmelzumlagerungen bzw. das ineinanderfließen der Schmelzsichten zu vermeiden. Unter diesem Aspekt ist die Herstellung von den erfindungsgemäßen Versteifungsmaterialien mit großen Schichtdickenunterschieden sowie aus Materialkombinationen mit großen Unterschieden in den Fließeigenschaften mit einem Mehrkanalwerkzeug optimal realisierbar.

Für diese Anwendung sollte ein Mehrkanalwerkzeug mit 3 Kanälen verwendet werden.

Das Endprodukt nach der Coextrusion hat einen 3 schichtigen Aufbau, bestehend aus einem „Kern“, der aus der Füllstoffmischung , speziell aus Reisschalen und r-PLA, sowie Heißschmelzkleber, besteht, sowie aus 2 äußeren Klebeschichten aus den thermoplastischen Heißschmelzklebern.

So kann der Kern, in der Abbildung 1 der Schmelzstrom A, z.B. aus 50 Gew.-% r-PLA und 25 Gew.-% Reisschalen, sowie 25 Gew.-% EVA bestehen und die beiden äußeren Klebeschichten, gemäß Abbildung 1 die Schmelzströme B und C, können aus EVA, thermoplastischem Polyurethanen oder Polyester, z. B. Polycaprolactonen, welche zusammen in einer Menge von ca. 10 bis 250 g pro m<sup>2</sup> auf die Oberfläche dieses Kernes aufgebracht werden. Die Dicke dieser Klebeschichten kann sich von 0,1 bis 2 µm bewegen. Die Füllstoffmischung die den „inneren Kern“ bildet, kann vor der Extrusion gegebenenfalls auch voragglomeriert werden.

Besonders vorteilhaft ist die Coextrusion dann, wenn der innere Kern bis zu 75 Gew.-% Füllstoffmischung enthält, denn dadurch kann die Menge der Heißschmelzkleber im Kern erniedrigt werden, was erheblichen ökonomischen Vorteile hat. Das Mengenverhältnis von (Füllstoffe im Kern) : (Kleber im Kern) kann daher bis 3:1 betragen.

Diese Materialzusammensetzung im Kern, der 3schichtige Aufbau und die Variation der Schichtdicke bzw. Klebermenge in den äußereren Schichten, ermöglichen es, je nach Bedarf, unterschiedliche Steifigkeiten und Biegefertigkeiten zu realisieren und es hat auch Vorteile beim Einbringen und Handling der Schuhkappen in den Schuh während der Schuhproduktion.

Ein Beispiel eines sog. Mehrkanal Extruders ist in der Abbildung 1 zu sehen.

TABELLE 1

Rezepturen	Dicke [mm]	Gewichte [g/m <sup>2</sup> ]	Biege- steifigkeit [mN]	Reißwerte [N] ( 10x2 )	Dehnung [%]	Domtest		Abschälwerte [N/cm]
						Flächenformhaltw. ert ( nach 10x drücken)	Eindrücklast	
nach WO2011/098842	1,03	1213-1217	4844-4900	550-650	2,5-3,6	68%	18 N	0,0 N
nach WO2011/098842	1,01	1190-1210	5800-5825	bright	nicht messbar	bright	bright.	0,0 N
<b>Erforderische Rezepturen</b>								
Beispiel 1	1,10	1177	1810 - 1911	211 - 252	2,4 - 3,1	64%	108 N	13 - 15
Beispiel 2	1,00	1028	1300 - 1440	340 - 350	10 - 10,5	61%	88 N	18 - 20

TABELLE 2

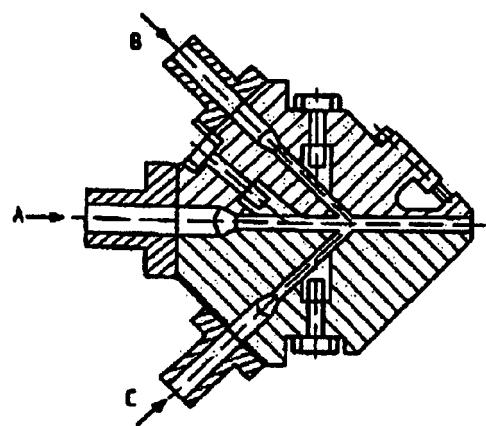
Rezepturen	Dicke [mm]	Gewichte [g/m <sup>2</sup> ]	Biege- steifigkeit [mN]	Reißwerte [N] (10x2)	Dehnung [%]	Domtest		Abschälwerte [N/cm]
						Flachentformhalt- wert (nach 10x drücken)	Eindrucklast (nach 10x drücken)	
Vergleichsbeispiel 1	1,1	1128 - 1147	851 - 852	265 - 272	15-20	57%	69 N	11 N-13 N
Beispiel 1 gemäß Erfindung	1,1	1200 - 1238	771 - 896	260 - 268	15-20	72%	71 N	12 N - 15 N
Beispiel 4 gemäß Erfindung	1,10	1177	1810 - 1911	250-260	10-15	81%	108 N	13 N - 15 N
Vergleichsbeispiel 2	1,1	1120 - 1166	1095 - 1137	260 - 270	10-12	74%	88 N	13 N - 15 N
Beispiel 2 gemäß Erfindung	1,1	1170 - 1185	1346 - 1353	281 - 289	10-12	89%	88 N	14 N - 20 N
Beispiel 3 gemäß Erfindung	1,03	1116-1139	1003 - 1067	313-328	17-19	72%	86 N	14 N - 20 N

**Patentansprüche**

1. Füllstoffmischung für die Herstellung von thermoplastischen Schuhversteifungsmaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus:
  - a. Reisschalen Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.- %
  - b. Polymilchsäure Pulver bis zu 70 Gew. %, bestehen,  
wobei die thermoplastischen Schuhversteifungsmaterialien thermoplastische Heißschmelzkleber enthalten und durch Extrusion und/oder Coextrusion erhältlich sind.
2. Füllstoffmischung zur Herstellung von thermoplastischen Schuhversteifungsmaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus:
  - a. Reisschalen Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.- %
  - b. Polymilchsäure Pulver bis zu 70 Gew. %  
wobei die thermoplastischen Schuhversteifungsmaterialien thermoplastische Heißschmelzkleber enthalten und durch ein Verfahren auf einer Doppelbandanlage erhältlich sind, wobei sie ein –oder beidseitig mit einem Trägermaterial versehen sein können.
3. Thermoplastische Schuhversteifungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastischen Heißschmelzkleber ausgewählt sind aus linearen Polyestern bis zu 50 Gew.-%, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren bis zu 30 Gew.-% und thermoplastischen Polyurethanen bis zu 50 Gew-% und/oder aus Mischungen dieser Kunststoffe.
4. Thermoplastische Schuhversteifungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie anorganischen Füllstoff in einer maximalen Menge bis 1 Gew-. % enthalten können.

5. Thermoplastische Schuhversteifungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Reisschalen-Pulver eine Korngrößenverteilung zwischen 1-3000 µm, bevorzugt von 20-800 µm aufweist.
6. Thermoplastische Schuhversteifungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymilchsäure Pulver ein recyceltes Polymilchsäure Pulver ist.
7. Verwendung der thermoplastischen Schuhversteifungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 6 in der Herstellung von Schuhteilen.

Abbildung 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/001894

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. A43B1/00  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**A43B**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**EPO-Internal, WPI Data**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/127781 A1 (BK GIULINI GMBH [DE]; JAERGER HENRIETTE [DE]; DEILECKE MICHAEL [DE]) 11 November 2010 (2010-11-11) claim 1 -----	1
A	US 2004/150136 A1 (HUA KAO YU [TW] HUA KAO YU [US]) 5 August 2004 (2004-08-05) claim 1 -----	1
A, P	WO 2012/099357 A2 (COMTECH CHEMICAL CO LTD [KR]; KOREA INST FOOTWEAR & LEATHER [KR]; CHOI) 26 July 2012 (2012-07-26) abstract -----	1
A	WO 2011/098842 A2 (FLAHERTY MICHAEL JOHN [GB]) 18 August 2011 (2011-08-18) cited in the application page 2, lines 13-23; claims 1,3,12 -----	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier application or patent but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 October 2013

24/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Claudel, Benoît

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP2013/001894

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 2-7 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

**See Form PCT/ISA/210**

3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**Continuation of Box II.2****Claims 2-7**

The present application contains 7 claims (2 independent claims relating to a mixture, 4 claims relating to thermoplastic shoe-reinforcing materials, and one relating to the use of one of the claimed materials in a shoe), wherein the claims are worded in such a manner that the claims taken as a whole do not meet the requirements of PCT Article 6 regarding clarity and conciseness because they obscure the subject matter for which protection is sought for the experienced reader. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19). The scope of the search was thus restricted. The search was based on claim 1 which, as far as it can be understood, appears to encompass a reasonable definition of the invention for which protection is sought.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 7.2) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/001894

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2010127781	A1	11-11-2010	AR 076652 A1 CN 102421314 A DE 102009020036 A1 EP 2427074 A1 JP 2012525875 A KR 20120088552 A TW 201043673 A US 2012053269 A1 WO 2010127781 A1		29-06-2011 18-04-2012 11-11-2010 14-03-2012 25-10-2012 08-08-2012 16-12-2010 01-03-2012 11-11-2010
US 2004150136	A1	05-08-2004	NONE		
WO 2012099357	A2	26-07-2012	KR 20120084447 A WO 2012099357 A2		30-07-2012 26-07-2012
WO 2011098842	A2	18-08-2011	GB 2477733 A WO 2011098842 A2		17-08-2011 18-08-2011

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2013/001894**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2.  Ansprüche Nr. 2-7 weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3.  Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

**Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufrufung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001894

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. A43B1/00  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestpräfot (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
A43B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräfot gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/127781 A1 (BK GIULINI GMBH [DE]; JAERGER HENRIETTE [DE]; DEILECKE MICHAEL [DE]) 11. November 2010 (2010-11-11) Anspruch 1 -----	1
A	US 2004/150136 A1 (HUA KAO YU [TW] HUA KAO YU [US]) 5. August 2004 (2004-08-05) Anspruch 1 -----	1
A, P	WO 2012/099357 A2 (COMTECH CHEMICAL CO LTD [KR]; KOREA INST FOOTWEAR & LEATHER [KR]; CHOI) 26. Juli 2012 (2012-07-26) Zusammenfassung -----	1
A	WO 2011/098842 A2 (FLAHERTY MICHAEL JOHN [GB]) 18. August 2011 (2011-08-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 13-23; Ansprüche 1,3,12 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. Oktober 2013

24/10/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Claude, Benoît

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
Fortsetzung von Feld II.2	
Ansprüche Nr.: 2-7	
<p>Die vorliegende Anmeldung enthält 7 (2 unabhängigen Ansprüche über eine Mischung, 4 über ein Thermoplastische Schuhversteifungsmaterialien, und über eine Verwendung ein von den beanspruchten Materialien in einem Schuh), welche Ansprüche so gefasst, dass die Ansprüche insgesamt die Erfordernisse des Artikels 6 PCT hinsichtlich der Klarheit und der Knappeit nicht erfüllen, da sie den Gegenstand, für den Schutz begehr wird, vor dem erfahrenen Leser verschleieren. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19). Der Umfang der Recherche wurde deshalb eingeschränkt.</p> <p>Die Recherche wurde auf Anspruch 1 gestützt, die, soweit verständlich, eine vernünftige Definition der Erfindung, für die Schutz begehr wird, zu umfassen scheinen.</p> <p>Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-IV, 7.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.</p>	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001894

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010127781 A1	11-11-2010	AR 076652 A1 CN 102421314 A DE 102009020036 A1 EP 2427074 A1 JP 2012525875 A KR 20120088552 A TW 201043673 A US 2012053269 A1 WO 2010127781 A1	29-06-2011 18-04-2012 11-11-2010 14-03-2012 25-10-2012 08-08-2012 16-12-2010 01-03-2012 11-11-2010
US 2004150136 A1	05-08-2004	KEINE	
WO 2012099357 A2	26-07-2012	KR 20120084447 A WO 2012099357 A2	30-07-2012 26-07-2012
WO 2011098842 A2	18-08-2011	GB 2477733 A WO 2011098842 A2	17-08-2011 18-08-2011



(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  $\mu\text{m}$ 、优选 20-800  $\mu\text{m}$  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最高达 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 cm<sup>3</sup>/10 分钟的 MVI 值（根据 DIN ISO 1133 在 100°C、21.6kg 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，可以生产具有良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  $20 \mu\text{m}$  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<sup>TM</sup>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°C / 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°C / 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°C / 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/m<sup>2</sup>, 或表面密度为 25–120g/m<sup>2</sup>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。

### 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 WO2011/098842 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°C、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°C、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/m<sup>2</sup> 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 <sup>2</sup> ]	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/m <sup>2</sup> ]	抗弯性[mN] (10x2)	应变值[N] [%]	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

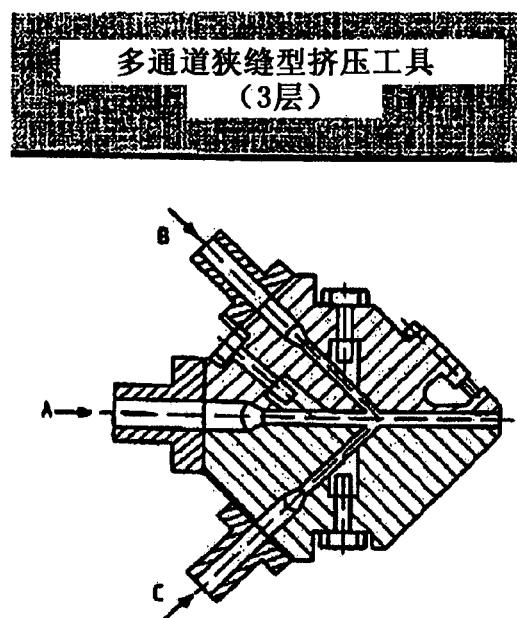


图 1