



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 116**

51 Int. Cl.:
A43B 13/42 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01)
C09J 167/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05014085 .4**
96 Fecha de presentación : **29.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1621091**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54 Título: **Refuerzos para calzado.**

30 Prioridad: **01.07.2004 US 584519 P**
30.12.2004 US 640947 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2011

73 Titular/es: **STANBEE COMPANY, Inc.**
70 Broad Street
Carlstadt, New Jersey 07072, US

72 Inventor/es: **Goldberg, Bruce**

74 Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 360 116 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Refuerzos para calzado.

Campo y antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a refuerzos, tales como refuerzos utilizados en la fabricación de zapatos para mantener la forma de las partes del tacón y la puntera del calzado.

10 Existen varios tipos diferentes de refuerzos utilizados en la industria del calzado. Las patentes estadounidenses 3.523.103, 3.590.411, 3.647.616, 3.891.785, 3.973.285, 4.814.037, 6.391.380 y 6.475.619, describen métodos y materiales para mejorar la rigidez y las cualidades adhesivas de materiales para utilizar en la industria del calzado (todas las cuales se incorporan como referencia). Las resinas plásticas de refuerzo se seleccionan de estireno
15 butadieno, poliestireno, polivinilacetato, acrílicos, así como otros reticulados poliméricos que pueden saturarse en una tela no tejida perforada con aguja. Algunos de estos tipos de refuerzos tienen sus superficies recubiertas con adhesivos termofusibles que se activan con calor para pegar en la parte superior y el forro del zapato. Algunos se activan con solventes y no tienen adhesivos termofusibles activados por calor. Un segundo grupo de refuerzos son materiales premoldeados hechos de cloruro de polivinilo, ionómeros o cauchos termoplásticos (TPR). Estos refuerzos premoldeados requieren pintar un adhesivo sobre la superficie para el pegado a los componentes del zapato. Hay refuerzos que se fabrican mediante la extrusión de una resina, tal como un ionómero u otros polímeros termoplásticos y después requieren el recubrimiento mediante extrusión de un adhesivo sobre la hoja de polímero. La última categoría comprende refuerzos que se fabrican a partir de polvos que son mezclas de un relleno o material duro con un adhesivo o material más blando. Estas mezclas de polvo de polímero se sinterizan térmicamente para producir un refuerzo.

20 La WO 03/066329 A1, describe estructuras laminadas de poliéster o copoliéster/poliolefina y métodos para hacer las mismas. La WO 01/72162 A1, describe mejoras en material estructural termoplástico coextruido para calzado. La GB-A-2 291 880, describe material adecuado para usar como refuerzo de calzado. La WO 00/30485, describe material estructural termoplástico coextruido para zapatos y un proceso de fabricación de material coextruido. La FR 2 623 980, describe material de refuerzo para zapatos. La patente US 5.532.066, describe un laminado de copolímero de etileno-acrilato de alquilo y poliéster. La EP-A-0 364 301, describe películas de poliéster no orientadas con una capa termosellable modificada.

30 La característica ideal del refuerzo es tener gran resiliencia y buena rigidez para un peso dado de material. Los refuerzos saturados se pueden hacer rígidos aunque por lo general los grados más rígidos no tienen alta resiliencia. Los refuerzos saturados, los refuerzos premoldeados y los refuerzos extruidos, requieren una fase de procesamiento adicional para tener un adhesivo aplicado en la superficie. Los refuerzos recubiertos de polvo, por lo general implican la necesidad de criomolienda para poder crear un polvo fino de un adhesivo de bajo punto de fusión, lo que se traduce en costos adicionales, así como la necesidad de una distribución de tamaño de partícula fundamental. Los materiales recubiertos de polvo, como son sinterizados, son también menos resistentes o fuertes y necesitan peso extra para un determinado nivel de rigidez ya que la acción de sinterización no forma una verdadera fusión del material para maximizar las propiedades físicas. Estos materiales también necesitan altos niveles de componente adhesivo con el fin
35 de obtener una buena adherencia a los diferentes sustratos a los que se unen. Esto incrementa los costes y el peso adicional. Cuando los materiales saturados o los materiales extruidos se funden con calor, necesitan una gran cantidad de adhesivo termofusible para recubrir sus superficies en una fase distinta.

40 Hay procesos y productos que se utilizan en la industria del embalaje, donde una capa de unión de adhesivo se añade a otra resina para producir una capa muy delgada para unir entre sí estas capas diferentes. Por lo general, esto se hace con capas de unión adhesivas en las que el componente adhesivo es similar en viscosidad en estado fundido y punto de fusión a las otras capas. El proceso para producir estos materiales es un proceso de extrusión que utiliza múltiples extrusores y, o bien un bloque de molde de múltiples componentes o un molde de colector.

Breve descripción de la invención

45 La presente invención resuelve varias de las deficiencias mencionadas anteriormente. La presente invención, según se define en la reivindicación 1, utiliza una combinación de una resina plástica de refuerzo que comprende polímeros de copoliéster de tereftalato de polietilenglicol (PETG) y resinas adhesivas plásticas de bajo punto de fusión que comprenden policaprolactona, para formar un refuerzo de hoja de polímero que tiene propiedades de refuerzo y propiedades adhesivas en un solo paso. Los polímeros de copoliéster PETG y policaprolactona se combinan de manera
50 "ABA" para obtener la rigidez y las propiedades adhesivas deseadas.

En el estado de la técnica se conocen otras resinas plásticas de refuerzo, por ejemplo resinas de estireno, resinas de estireno-butadieno, resinas de acetato de vinilo, resinas de cloruro de vinilo, resinas acrílicas, materiales termoplásticos extruidos o recubiertos de polvo que pueden seleccionarse del grupo que consiste en cloruro de polivinilo, ionómeros, polietileno de alta, media o baja densidad, polipropileno, poliésteres, poliestireno y copolímeros y mezclas compatibles

de tales polímeros. Ejemplos de refuerzos comercialmente disponibles son PETG, PET y copoliésteres, tales como, aunque no se limitan a, poliéster GP001, todos los cuales están disponibles en Eastman Chemicals.

5 El GP001 es un copoliéster con una temperatura de reblandecimiento Vicat de 74° C y una temperatura de transición vítrea de 75° C. En un grosor de 0,2540 mm (10 milésimas de pulgada), una película de copoliéster GP001 muestra una densidad de 1,30 g/m³, una resistencia al desgarro Elmendorf de 7,5 N (M.D. y T.D.), una resistencia al desgarro PPT de 61 (M.D.) y 66N (T.D.), una resistencia a la tracción hasta la rotura de 53 MPa (7600 psi en M.D. y T.D.), un módulo de elasticidad de (M.D.) 1570 Mpa (2.3×10^5 psi) y (T.D.) 1560 Mpa (2.3×10^5 psi), un impacto al dardo a 23° C de 355g, un estiramiento hasta rotura de 5% (M.D. y T.D.), una resistencia a la propagación del desgarro, método de desgarro dividido (a 254 mm/min) (M.D. y T.D.) de 15.7N. Las propiedades mecánicas GP001 para el moldeo por inyección son las siguientes, esfuerzo de tensión hasta la rotura de 22 Mpa (3200 psi), esfuerzo de tensión al límite de elasticidad de 51 Mpa (7400 psi), y estiramiento hasta rotura de 184%, un módulo de elasticidad de 2275 Mpa ($3,3 \times 10^5$ psi), un límite elástico de flexión de 73 Mpa (10.600 psi).

15 La policaprolactona tiene buena resistencia al agua, al aceite, a los solventes y al cloro. Tiene un bajo punto de fusión (entre 58 y 60° C) y una baja viscosidad, y es fácil de procesar. Otras resinas adhesivas plásticas con bajo punto de fusión tales como resinas plásticas con un punto de fusión por debajo de 85° C, también se puede emplear en la presente invención. Otra resina adhesiva plástica con un bajo punto de fusión es un copolímero de etileno - acrilato metilo, vendido comercialmente como EMAC 2260 por Eastman Chemicals. El EMAC 2260 tiene un punto de fusión de 76° C.

20 El EMAC 2260 es un copolímero de etileno - acrilato metilo con un índice de fusión de 2,1 g/10 minutos, una densidad de 944 kg/m³ una temperatura de reblandecimiento Vicat de 50° C, una temperatura de fragilidad de <-73 ° C, una dureza de durómetro (escala Shore D) de 37, un contenido de acrilato de metilo de 24%, un esfuerzo de tensión hasta la rotura (500 mm/min) de 11 MPa y un estiramiento hasta rotura (500 mm/min) de 835%, y punto de fusión de entre 76 y 77° C.

25 El refuerzo puede evaluarse para determinar la fuerza de unión adhesiva del producto terminado, mediante el troquelado de una pieza del refuerzo a probar y la inserción del refuerzo entre dos piezas de un material de forro no tejido que es una mezcla de 35% de poliéster con un grosor de 0,07 cm (0.029 pulgadas). Las tres piezas se mantienen unidas entre sí y colocadas en una máquina de moldear contrafuertes de la parte posterior del talón con el molde hembra a 82,2° C (180° F) y el molde macho a 143,3° C (290° F). El molde se cierra y se mantiene en posición durante 17 segundos. El molde se abre y el laminado se coloca, a temperatura ambiente, en una estación de enfriamiento de laminado que tiene la forma deseada del producto final. El contrafuerte del tacón es ahora rígido y el refuerzo se une a las dos piezas de material de forro no tejido. La prueba de adhesión requiere que las tres partes del laminado permanezcan unidas entre sí cuando se aplica presión manual para separar los componentes. Esto determina si el material de refuerzo tiene buenas cualidades adhesivas. La prueba de resiliencia se basa en hacer una muesca de pulgar en el lado del contrafuerte del talón y evaluar el grado con el que se recupera la muesca. Una recuperación aceptable es cuando la muesca se recupera inmediatamente con un sonido de "ping-pong". Esto determina si el material de refuerzo es resiliente.

35 Un proceso implica la coextrusión, ya sea con un bloque de coextrusión o un molde de colector utilizando polímeros de copoliéster PETG con adhesivos que comprenden policaprolactona, para formar un refuerzo de hoja de polímero que tiene propiedades de refuerzo y propiedades adhesivas en un paso. La singularidad del proceso y el material es que permite que dos materiales con puntos de fusión y viscosidad sustancialmente diferentes formen un material laminado en un solo paso. Estas hojas se pueden activar después con calor para formar una unión con los componentes del zapato cuando se calientan y moldean y al mismo tiempo producir un material rígido en función de la proporción de los ingredientes y su peso. La formulación produce un material rígido con gran resiliencia y resistencia. Las dos características únicas de este producto y proceso son el hecho de que pueden coextruirse y formar una hoja aceptable a partir de dos materiales de índice de fusión y punto de fusión muy diferentes. Además es más rentable llevar a cabo en un paso lo que normalmente tarda dos pasos y al mismo tiempo, es posible utilizar una cantidad menor de la resina adhesiva, ya que todo se asienta en las dos superficies externas de la hoja. También es posible utilizar producto de trituración secundaria en lugar de polímero virgen.

40 El copoliéster del refuerzo coextruido es de preferencia Eastar 6763 de Eastman Chemical, que tiene un punto de reblandecimiento de 85° C (185° F) y generalmente se extruye en una película a una temperatura de extrusión de entre 246° y 274° C (entre 475° y 525° F). El adhesivo es de preferencia una policaprolactona y más preferiblemente Tone 767 (Tone) de Dow Chemical, que tiene un punto de fusión de 60° C (140° F) y un flujo de fusión de 1,9 o Tone 787 con un índice de fusión de 0,5. El índice de fusión se determina mediante la norma ASTM D1238-73, que se realiza a 80° C y a 0,3 Mpa (44 psi) y se mide en g/10 min. El PETG tiene un módulo de flexión de 2068 Mpa (300.000 psi) y el Tone tiene un módulo de flexión de 434 Mpa (63.000 psi). Por tanto, el PETG es el componente que aporta rigidez al material y si se varía su nivel puede variar el nivel de rigidez. El Tone normalmente extruye a una temperatura de entre 93° y 120° C (entre 200° y 250° F). La singularidad del proceso y el producto es el hecho de que estos dos materiales se unen

en el molde y mantienen su integridad integral. El Tone se mantiene en las superficies externas como adhesivo y el PETG forma el núcleo interno para agregar la calidad de la rigidez.

5 Los dos materiales mencionados son ilustrativos y no es necesario limitarse a ellos. Se podría coextruir poliéster PET como el núcleo o ionómero y utilizar el anterior adhesivo, adhesivos de etileno - acetato de vinilo, adhesivos de etileno metacrilato o copoliésteres.

10 Los siguientes ejemplos han dado lugar a nuevos descubrimientos. El molde de colector funciona bien, formando una estructura "ABA", en donde el adhesivo está en ambos lados del refuerzo de polímero. El producto de trituración secundaria PETG no hay que secarlo en condiciones ambientales a 23,9° C (75° F) y menos del 50% de humedad. El Tone puede funcionar a temperaturas más altas sin mucha reducción de viscosidad y aún da como resultado un buen recubrimiento. Los rodillos de moldeo pueden funcionar a una temperatura de aproximadamente 12,8° C (unos 55° F). El uso de temperaturas más altas en el molde, los tubos de alimentación de Tone y el extrusor reducen y/o eliminan el potencial de líneas de marcación del molde. Estas líneas vienen del recubrimiento adhesivo y no del polímero de refuerzo. El uso de un molde de reborde flexible y el paquete de tamiz de malla 100 ayudan a proporcionar una mejor superficie y a minimizar la contaminación. Un rodillo de moldeo funciona bien, aunque estos rodillos no permiten un control del calibre. El control del calibre se produce a partir de la velocidad del extrusor y de la abertura del molde. Hay una limitación con respecto a cuánta reducción se puede conseguir con un solo reborde de molde, y se pueden hacer modificaciones de molde para aumentar la reducción. Con el recubrimiento de Tone se producen buenas uniones y el recubrimiento de Tone permanece en las superficies de polímero, incluso a temperaturas más altas. Se producen buenas uniones con la proporción 90/10 PETG/Tone, incluso con pesos más bajos, en donde las capas de Tone eran de menos de 50g/m². El producto de trituración secundaria PET que se seca, también funciona en la presente invención con el Tone a pesar de que tiene que extruirse a temperaturas de extrusión mucho más altas, y temperaturas de molde más altas. El tereftalato de polietileno (PET) necesitaba por lo menos 287,8° C (550° F) para el extrusor de PET, que luego dio como resultado un buen flujo de Tone y una buena unión.

25 Los siguientes ejemplos ilustran el proceso y los materiales producidos. Las unidades “#/h” y “# h” significan x 0,45 kg “(libras)/h” y x 0,45 kg “(libras) h”, respectivamente.

Los ejemplos 1 a 9 se refieren al proceso de mezcla del refuerzo de polímero y el material adhesivo para producir un refuerzo de hoja de polímero en un solo paso de mezcla y/o extrusión. Los ejemplos 1 a 9 sirven como referencia.

EJEMPLO 1

30 El copoliéster es un copoliéster PETG, en concreto Eastar 6763 de Eastman Chemical y el adhesivo es una policaprolactona, en concreto Tone 767. Los materiales tienen propiedades muy diferentes que se pueden hacer homogéneas procesándolos mediante un mezclador continuo READCO (READCO Company, Nueva York, Pensilvania) a temperaturas que oscilan entre 193,3° C y 204° C (380° F y 400° F). Este equipo no requiere una forma de polvo del material y permite que los materiales distintos formen una fusión homogénea que va a producir una hoja de material resistente, rígida y activada con adhesivo. Las 40 partes de Tone 767 y 60 partes de copoliéster PETG se introdujeron por separado en un mezclador continuo READCO de 5,08 cm (2 pulgadas) con las temperaturas ajustadas a 190,6° C (375° F) y el molde de ranura a 425° C. La velocidad de alimentación fue de 27 kg (60 libras) / hora a una velocidad de tornillo de 150 rpm. La hoja resultante se pasó por un conjunto de rodillos de enfriamiento para producir una hoja con un grosor de entre 1,0160 y 1,0922 mm (entre 40 y 43 milésimas de pulgada).

EJEMPLO 2

40 Este ejemplo tenía las mismas condiciones que el ejemplo 1, excepto que se introdujeron 50 partes de Tone y 50 partes de PETG en el mezclador para producir la hoja de igual grosor.

EJEMPLO 3

Este ejemplo tenía las mismas condiciones que el ejemplo 1, excepto que se utilizaron 60 partes de Tone y 40 partes de PETG para producir una hoja de entre 1,0160 y 1,0922 mm (entre 40 y 43 milésimas de pulgada).

45 EJEMPLO 4

Este ejemplo tenía las mismas condiciones que el ejemplo 1, excepto que se utilizaron 60 partes de Tone y 40 partes de PETG para producir una hoja de aproximadamente 1,5240 mm (60 milésimas de pulgada) de grosor.

EJEMPLO 5

Este ejemplo tenía las mismas condiciones que el ejemplo 1, excepto que se utilizaron 50 partes de Tone y 50 partes de PETG para producir una hoja de 1,5240 mm (60 milésimas de pulgada) de grosor.

EJEMPLO 6

5 Este ejemplo tenía las mismas condiciones que el ejemplo 1, excepto que se utilizaron 40 partes de Tone y 60 partes de PETG para producir una hoja de 1,5240 mm (60 milésimas de pulgada) de grosor.

EJEMPLO 7

Este ejemplo tenía las mismas condiciones que el ejemplo 1, excepto que se utilizaron 40 partes de Tone y 60 partes de PETG para producir una hoja de 2,0220 mm (80 milésimas de pulgada) de grosor.

10 **EJEMPLO 8**

Este ejemplo tenía las mismas condiciones que el ejemplo 1, excepto que se utilizaron 50 partes de Tone y 50 partes de PETG para producir una hoja de 2,0320 mm (80 milésimas de pulgada) de grosor.

EJEMPLO 9

15 Este ejemplo tenía las mismas condiciones que el ejemplo 1, excepto que se utilizaron 60 partes de Tone y 40 partes de PETG para producir una hoja de entre 1,7780 y 1,9050 mm (entre 70 y 75 milésimas de pulgada) de grosor.

Se probó la rigidez y la resiliencia de los materiales producidos a partir de los ejemplos 1 a 9, utilizando los procedimientos de prueba Satra # TM 83. Esta prueba es una norma que se utiliza en la industria del calzado. Los resultados se muestran en la siguiente tabla I

TABLA I – RIGIDEZ Y RESILIENCIA

Ejemplo n°:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Peso. (g/m ²)	1293	1344	1317	1627	1741	1867	2511	2496	2236
Grosor (mm)	1,0160 – 1,0668	1,0414 – 1,1684	1,0668 – 1,0922	1,3208 – 1,4478	1,3716 – 1,4478	1,5240 – 1,5748	2,0320 – 2,1082	2,0320 – 2,1336	1,8542 – 1,9050
Grosor (mils)	40-42	41-46	42-43	52-57	54-57	60-62	80-83	80-84	73-75
1° plegado (kg.)	17	16,5	11,4	19,7	26,4	37,1	63,2	51,8	43
10° plegado (kg.)	12,4	9,6	7,7	14,2	16,6	24,5	40,4	38,6	28,9
% Resiliencia	73	58	68	72	63	66	64	75	67

20

Los ejemplos 10 a 25 se refieren al proceso de coextrusión del refuerzo de polímero y del material adhesivo para producir un refuerzo de hoja de polímero en un paso único de extrusión. Los ejemplos 19 a 23 son para referencia.

EJEMPLO 10

En este ejemplo se utilizan dos extrusores Welex, junto con un bloque de coextrusión Welex. Se utilizó un molde de hoja con una separación máxima de 1,0160 mm (40 milésimas de pulgada). Un extrusor WELLEX de 5,71 cm (2 ¼ pulgadas) se utiliza para extruir el material de núcleo PETG con un perfil de temperatura de 162,8° C, 176,7° C, 190,6° C y 204,4° C (325° F, 350° F, 375° F y 400° F). La temperatura de molde se mantuvo entre 198,9° C y 210° C (390 y 410° F). También se evaluó un perfil de temperatura de 162,8° C, 190,6° C, 210° C y 215,6° C (325° F, 375° F, 410° F y 420° F). Se utilizó PETG en forma de fragmentos retritirados como alimentación al extrusor. El segundo extrusor fue un extrusor Welex de 2,54 cm (1 pulgada) que empleó bolitas de Tone. Este segundo extrusor se mantuvo en un perfil de temperatura de 72,5° C, 110° C y 123,3° C (165° F, 230° F y 255° F). El PETG se introdujo en el centro del bloque de molde de coextrusión, y el Tone en las dos zonas exteriores. El perfil producido fue una hoja de 0,8382 mm (33 milésimas de pulgada) de grosor que se extruyó sobre un conjunto de 3 rodillos de enfriamiento y se enrolló. La velocidad de extrusión del PETG se mantuvo constante a 32,4 kg (72) #/ h y la velocidad de extrusión del Tone se cambió para proporcionar productos que tenían proporciones de PETG / Tone de 70/30, 80/20 y 90/10. La proporción 70/30 fue el resultado de una velocidad de extrusión de 32,4 kg (72) # / h de PETG y 13,5 kg (30) #/ h del Tone, mientras que la proporción 90/10 tenía una velocidad de extrusión de 32,4 kg (72) # / h de PETG y 3,51 kg (7,8) # / h de Tone. El Tone se formó en ambos lados del PETG. Se colocaron muestras de las hojas en un aparato de barra de punto de fusión que tenía diferentes temperaturas y la adherencia superficial de las piezas se midió al sentirlas a diferentes temperaturas. Todas las muestras analizadas a una temperatura de entre 60 y 100° C (140 y 212° F) proporcionaron una buena adherencia, lo que significa que el Tone estaba sobre la superficie. Si el Tone no hubiera estado allí, a estas temperaturas no hubiera habido adherencia. Se tomaron muestras de hojas y se colocaron entre una pieza de cuero y material de forro, que se colocó después en un molde donde la temperatura de la línea de unión era de 70° C (150° F), y los materiales se comprimieron. El material de PETG / Tone formó una unión excelente al cuero y al forro.

Sorprendentemente, la resina de punto de fusión más bajo no se disuelve en la resina de punto de fusión más alto y el adhesivo todavía mantiene su integridad para formar un recubrimiento separado sobre el PETG.

Una hoja de muestra de entre 0,7874 y 0,8382 mm (entre 31 y 33 milésimas de pulgada) se cortó en un círculo y se moldeó para formar una pieza semejante a una cúpula para ser probada mediante la medición de prueba de cúpula Satra a fin de determinar la rigidez y resiliencia. La tabla II reproduce los datos obtenidos:

TABLA II - RIGIDEZ Y RESILIENCIA EJEMPLO 10

Peso (g/m ²)	1035
Grosor (mm)	0,7874 – 0,8382
Grosor (mils)	31 – 33
1° plegado (kg)	15,3
10° plegado (kg)	14,5
% Resiliencia	95

30

EJEMPLO 11

En este experimento se utilizaron tres extrusores. Dos de ellos fueron extrusores Crompton Davis estándar de 3,17 cm (1 ¼ pulgadas) y uno fue un extrusor de 6,35 cm (2 ½ pulgadas). El extrusor más grande alimentó el PETG a un ritmo constante y los dos extrusores más pequeños alimentaron el Tone. Los materiales se introdujeron en un molde de hoja cuando el centro recibió la fusión de PETG y las dos capas externas recibieron el Tone.

35

El equipo utilizado fue el siguiente:

- Extrusores: un extrusor Davis estándar de 6,35 cm (2½ pulgadas) con un tornillo de barrera de una sola etapa de 30/1 U/D. Cinco zonas de calentamiento y enfriamiento. Dos extrusores Davis estándar de 3,17 cm (1 ¼ pulgadas) con un tornillo de barrera de una sola etapa de 24/1 U/D. Los extrusores no tenían bombas de

engranaje o mezcladores estáticos. Un alimentador gravimétrico estaba por encima del extrusor de 6,35 cm (2½ pulgadas). Los dos extrusores de 3,17 cm (1¼ de pulgada) alimentaron el lado del molde y la alimentación de 6,35 cm (2½ pulgadas) el centro del molde. Todos los extrusores tuvieron refrigeración de garganta y fueron enfriados en garganta a 10° C (50° F).

- 5
- Molde: molde de reborde flexible de tres capas con calentamiento independiente en colectores externos y centro, así como reborde. El molde era una unidad EDI de 30,48 cmm (12 pulgadas) de ancho, con un bloque de coextrusión para coextrusión ABA. Cambiadores de tamiz en todas las máquinas con paquetes de malla 20/100/20.
- 10
- Rodillos: Dos rodillos de moldeo paralelos entre sí en plano horizontal de cara de 76,2 cm (30 pulgadas) con enfriamiento en ambos rodillos.
 - Verificador de grosor: calibre tipo beta.
 - estación de enrollamiento.
 - Mesa de corte con cortador de papel para cortar hojas.
 - Enfriador: para rodillos y extrusores.

15 (Nota: grosor controlado mediante rebordes de molde y no rodillos. Enrollamiento utilizado durante la puesta en marcha y cada cambio de grosor hasta alcanzar el equilibrio y luego se omite el enrollamiento para ir a la mesa de corte y cortar hojas de aproximadamente 91,44 cm (3 pies) de largo).

20 El PETG no se secó y se introdujo en el extrusor de 6,35 cm (2 ½ pulgadas). El Tone no se secó y se introdujo en la alimentación de la tolva de alimentación para cada uno de los extrusores de 3,17 cm (1 ¼ de pulgada) al producto de trituración secundaria PETG - extrusor de 6,35 cm (2 ½ pulgadas) – puesta en marcha a 10 rpm. El extrusor se mantuvo a una temperatura de 162,8° C, 150,6° C, 204,4° C, 210° C y 215,6° C (325° F, 375° F, 400° F, 410° F y 420° F). El cambiador de tamiz, abrazaderas, y otros tubos se mantuvieron a 210° C (410° F). La producción fue 20,7 kg (46 #/h). La garganta de alimentación se mantuvo a 10° C (50° F). El molde se mantuvo a 204,4° C (400° F). El calentador de reborde de molde se mantuvo al 100% y también se utilizó una cuchilla de aire. No hubo líneas marcadas en el producto extruido o en la hoja de PETG.

25

30 Los extrusores de Tone se ajustaron a 65,6°C, 110° C y 121,1° C (150° F y 230° F y 250° F) y el molde a 212,1° C (250° F). Los coextrusores se ajustaron a 18/11/11 rpm (PETG / Tone A/Tone C) para producir 69,3 kg (154 #/h). La temperatura de los rodillos se fijó en 7,2° C (45° F). El espacio del molde se fijó en 1,2700 mm (50 milésimas de pulgada). La temperatura de rodillo se elevó después a 12,8° C (55° F). Esto produjo una hoja con un ancho de 26,67 cm (10 pulgadas y media) en donde la sección recubierta de Tone fue de aproximadamente 19,05 cm (7 ½ pulgadas) de ancho. La presión en el extrusor de PETG fue de 14 Mpa (2065 psi), la presión en el extrusor de Tone A fue de 4 Mpa (574 psi) y la presión en el extrusor de Tone C fue de 2,7 Mpa (387 psi). La velocidad del rodillo se fijó en 7,5 fpm (2,286 m por minuto). La temperatura de fusión se fijó en 202,8° C (397° F). La cuchilla de aire se colocó a la salida del molde y ayudó a enfriar la hoja antes de transferirla al rodillo. Este proceso produjo una hoja con un grosor de entre 1,3462 y 1,3970 mm (entre 53 y 55 milésimas de pulgada) y un peso de aproximadamente 1700 g/m², hojas con un grosor de entre 1,2954 y 1,4224 mm (entre 51 y 56 milésimas de pulgada) y un peso de 1611 g/m², y hojas con un grosor de entre 1,1430 y 1,2192 mm (entre 45 y 48 milésimas de pulgada) y un peso de aproximadamente 1.500 g/m². Los tres materiales se probaron en una barra de punto de fusión y produjeron una buena adherencia a una temperatura de entre 70 y 90° C (entre 158 y 194° F).

35

40 Hubo una diferencia de presión entre los dos extrusores de Tone debido al recorrido más largo del tubo al molde.

Los siguientes ejemplos ilustran las diversas formulaciones evaluadas y los resultados de las pruebas obtenidos en las hojas acabadas fabricadas.

EJEMPLO 12

45 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 11, sin embargo, las velocidades de extrusión se redujeron a 16/10/10 rpm para producir hojas con un grosor de 1,0160 mm (40 milésimas de pulgada) y un peso de alrededor de 1300 g/m². La presión de extrusión fue de 13 Mpa (1.896 psi) para el PETG y de 3,7 Mpa (539 psi) y 2,4 Mpa (341 psi) para los extrusores de Tone A y Tone C, respectivamente. La temperatura en todos los tubos de fusión se fijó en 204,4° C (400° F), la temperatura de molde se fijó en 204,4° C (400° F) y las velocidades de rodillo se fijaron en 7,5 fpm (2,286 m/min.).

Esto dio como resultado hojas con un grosor de 27,94 cm (11 pulgadas). Los círculos de hoja tuvieron unos grosores de entre 1,0668 y 1,1430 mm (entre 42 y 45 milésimas de pulgada), un peso de 1306 g/m² y un grosor de 1,0160 mm (40 milésimas de pulgada) y un peso de 1273 g/m².

EJEMPLO 13

5 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 12, sin embargo, las velocidades de extrusión se redujeron a 14/9/9 rpm para producir un grosor de 0,8890 mm (35 milésimas de pulgada) y un peso de 1000 g/m². Un grosor de entre 0,9144 mm y 0,9652 mm (entre 36 y 38 milésimas de pulgada) produjo un peso de 1131 g/m². Esto produjo una unión muy buena en la barra de punto de fusión y se intentó también entre dos piezas de forro. La presión de extrusión en el extrusor de PETG fue de 11,6 Mpa (1678 psi), el Tone A fue de 3,4 Mpa (499 psi) y el Tone C fue de 2,2 Mpa (313 psi).

10 **EJEMPLO 14**

15 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 13, sin embargo, las velocidades de extrusión se redujeron a 12/8/8 rpm para producir hojas con un grosor de 0,7620 mm (30 milésimas de pulgada). La presión del extrusor fue de 11,3 Mpa (1,643 psi) para el PETG y de 3,3 Mpa (472 psi) y 1,9 Mpa (279 psi) para los extrusores de Tone A y C, respectivamente. La temperatura de fusión se fijó en 202,2° C (396° F). La velocidad de rodillo se mantuvo a 7,5 ppm. El espacio de molde se fijó en 0,7620 mm (30 milésimas de pulgada). Esto produjo hojas con un grosor de 0,8128 mm (32 milésimas de pulgada) y un peso de 964 g/m². También se produjeron hojas con un grosor de entre 0,6350 y 0,7112 mm (entre 25 y 28 milésimas de pulgada) y un peso de 762 g/m².

EJEMPLO 15

20 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 14, sin embargo, las velocidades de extrusión se redujeron a 10/7/7 rpm para obtener una hoja con un grosor de entre 0,5842 y 0,6350 mm (entre 23 y 25 milésimas de pulgada). Esto produjo uniones muy buenas cuando se probaron en la barra de punto de fusión. La presión de extrusión para el extrusor de PETG fue de 9,1 Mpa (1314 psi) y para los extrusores de Tone A y Tone C fue de 3 Mpa (432 psi) y 1,7 Mpa (243 psi), respectivamente. La temperatura de fusión se fijó en 202,2° C (396° F) y la velocidad de rodillo se mantuvo a 7,5 fpm (2,286 m/min.)

25 **EJEMPLO 16**

30 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 15, sin embargo, las velocidades de extrusión se redujeron a 8/6/6 rpm para obtener hojas con un grosor de 0,5080 mm (20 milésimas de pulgada). Además, las velocidades de extrusión se fijaron en 9/6/6 rpm para obtener hojas con un grosor de aproximadamente entre 0,4318 y 0,5080 mm (entre 17 y 20 milésimas de pulgada), esto produjo uniones muy buenas cuando se probaron en la barra de punto de fusión. Con un grosor de entre 0,4064 y 0,5588 mm (entre 16 y 22 milésimas de pulgadas) se produjeron hojas con un peso de 508 g/m². Las tablas III y IV a continuación muestran los resultados de prueba de cúpula para los ejemplos 11 a 16 anteriores.

Tabla III Resultados de Prueba de Cúpula para los Ejemplos 11 a 16

Material PETG/Tone	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10
Grosor (milésimas de pulgada)	32	40	17	41-42	49-50
Grosor (mm)	0,81	1,01	0,43	1,04-1,07	1,24-1,27
Peso (kg/m ²)	964	1273	523	1297	1592
1° Plegado (kg.)	10,1	20,4	3,2	20,0	43,1
10° Plegado (kg.)	10,0	16,2	2,3	16,3	25,8
% Resiliencia	99	79	72	82	60
Tiempo en Molde	7	7	6	6	9

Tabla IV Resultados de Prueba de Cúpula para los Ejemplos 11 a 16

Material PETG/Tone	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10
Grosor (milésimas de pulgada)	34-37	46-50	47-51	36-38	36-39
Grosor (mm)	0,86-0,94	1,17-1,27	1,19-1,29	0,91-0,96	0,91-0,99
Peso (kg/m ²)	1089	1561	1541	1152	1164
1° Plegado (kg.)	12,0	31,6	35,5	16,1	17,0
10° Plegado (kg.)	11,6	24,2	25,6	15,1	15,1
% Resiliencia	997	77	72	94	89
Tiempo en Molde	7	7	9	7	7

EJEMPLO 17

5 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 16. Los extrusores se mantuvieron a 9/7/7 rpm, aunque la temperatura de molde se elevó a 222,2° C (450° F) y el perfil de temperatura del extrusor de PETG se fijó a 162,8° C, 218,3° C, 232,2° C, 232,2° C y 323,2° C (325° F, 425° F, 450° C, 450° F. y 450° F). La presión de extrusión fue de 9,6 Mpa (1.394 psi) para el extrusor de PETG y de 3 Mpa (440 psi) y 1,7 Mpa (250 psi) para los extrusores de Tone A y Tone C, respectivamente. Los extrusores de Tone se mantuvieron en los perfiles de temperatura anteriores. Esto redujo las líneas de molde del Tone. Además, esto no dio como resultado la mezcla de Tone en el PETG. Además, esto produjo una buena viscosidad para el Tone, no hubo adherencia al rodillo y el material tuvo buenas características de unión.

EJEMPLO 18

15 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 17, sin embargo, a temperaturas más altas, los bordes de la hoja del PETG se volvieron muy correosos y las velocidades de extrusión se establecieron en 14/9/9 rpm para obtener hojas de 0,8890 mm (35 milésimas de pulgada) de grosor. Esto no produjo líneas de marcación de molde.

EJEMPLO 19

20 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 18, sin embargo, se utilizó tereftalato de polietileno (PET) (presecado) en lugar de PETG. El perfil de temperatura en el extrusor (que había sido utilizado previamente para el PETG) se incrementó a 162,8° C, 218,3° C, 232,2° C, 232,2° C y 323,2° C (325° F, 425° F, 450° C, 450° F. y 450° F) y la temperatura de molde se fijó en 232,2° C (450° F). Los extrusores se fijaron en 14/9/9 rpm. El perfil de temperatura para los extrusores de Tone se fijó en 79,4° C, 176,7° C y 176,7° C (175° F, 350° F y 350° F) y la temperatura para el tubo de fusión se fijó en 204,4° C (400° F). Se produjeron hojas con grosores de entre 0,4064 y 0,5080 mm (entre 6 y 20 milésimas de pulgada) y entre 0,5588 y 0,6350 mm (entre 22 y 25 milésimas de pulgada). Esto produjo un recubrimiento no uniforme y sin líneas de marcación de molde del Tone.

EJEMPLO 20

25 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 19, sin embargo la temperatura del extrusor de PET se incrementó a 260° C (500° F) y la temperatura de molde se incrementó a 260° C (500° F). La velocidad de extrusión se fijó en 24/12/12 rpm, las presiones de extrusión del PET fueron de 1,3 Mpa (193 psi), 4 Mpa (591 psi) y 2,4 Mpa (354 psi) para los extrusores de Tone A y Tone C, respectivamente. La temperatura de fusión se fijó en 148,9° C (300° F). El flujo fue bueno, aunque no hubo líneas de marcación en el recubrimiento de Tone.

EJEMPLO 21

30 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 20, sin embargo la temperatura se incrementó a 287,8° C (550° F) para el molde y para el bloque de coextrusión. El perfil de temperatura del extrusor de PET se fijó en 232,2° C, 260° C, 260° C, 260° C y 260° C (450° F, 500° F, 500° F, 500° F y 500° F). La temperatura del tubo de fusión de PET se fijó en 287,8° C (550° F). El perfil de temperatura para los extrusores de Tone se fijó en 79,4° C, 176,7° C y 176,7° C (175° F, 350° F y 350° F).

350° F) y la temperatura del tubo se fijó en 148,9° C (300° F). Los extrusores se fijaron a 14/9/9 rpm. El Tone que salió del reborde estaba entre 148,9° C y 287,8° C (300° F y 550° F) y no mostró las líneas de marcación de molde.

EJEMPLO 22

5 Este ejemplo se preparó según el ejemplo 21, sin embargo la velocidad de flujo de los extrusores se incrementó a 24/15/15 rpm lo que dio como resultado una salida total de 43,65 kg (97 #/h). Esta velocidad se redujo después a 24/12/12 rpm y las hojas se colocaron sobre rodillos de moldeo. La presión del extrusor fue de 1 Mpa (144 psi) para el PET y de 4 Mpa (596 psi) y 2,3 Mpa (340 psi) para los extrusores de Tone A y Tone C, respectivamente. La velocidad del rodillo se mantuvo en 7,5 fpm (2,286 m/min.). Esto dio como resultado un buen aspecto superficial y un buen recubrimiento de Tone con una unión muy buena. El calibre fue de aproximadamente 0,7366/0,7874 mm (29/31 milésimas de pulgada) y 1000 g/m². La temperatura muy alta no perjudicó el flujo del Tone y eliminó las líneas de marcación de molde de Tone. La hoja tenía un aspecto muy bueno y dio lugar a un ancho de 27 cm (10 5/8 pulgadas), y la sección recubierta de Tone fue de 22,19 cm (9 1/8 de pulgada). El material con un grosor de 0,8890/0,9144 mm (35/36 milésimas de pulgada) tenía un peso de alrededor de 1.200 g/metro cuadrado. Con la temperatura de los rodillos fijada en 12,8° C (55° F), no hubo adhesión. Las secciones recubiertas eran resistentes y flexibles. La salida total fue de aproximadamente 50,4 kg (112 #/h) con un porcentaje de Tone en torno al 20%. El calibre osciló entre 0,8636 y 0,9144 mm (entre 34 y 36 milésimas de pulgada) y el peso fue de 1118 g/m². La tabla V muestra los resultados de prueba de cúpula para el ejemplo 22.

Tabla V Resultados de Prueba de Cúpula para Muestra Moldeada a 180° C durante 2 minutos

Material PETG/Tone	80/20
Grosor (milésimas de pulgada)	33-34
Grosor (mm)	0,84-0.86
Peso (kg/m ²)	1081
1° Plegado (kg.)	13,1
10° Plegado (kg.)	12,9
% Resiliencia	98

EJEMPLO 23

25 Se hizo una estructura ABA con poliéster GP001 de Eastman con un punto de reblandecimiento de 74° C (165° F) y polímero de etileno - acrilato de metilo 2260 de EMAC[®] 2260. Las dos capas externas de adhesivo fueron el EMAC y el núcleo fue el GP001. Se utilizó un sistema de bloque de coextrusión de tres extrusores. El GP001 se extruyó con un extrusor Davis estándar de 5,08 cm (2 pulgadas a 221,1° C (1 1/4 de pulgada) y el EMAC[®] con dos extrusores Davis estándar de 3,17 cm (1 1/4 de pulgada) a 232,1° C (450° F). La temperatura de molde fue de 215,6° C (420° F) y se utilizó un molde de 55,88 cm (22 pulgadas). El GP001 fue presecado antes de la extrusión. El producto extruido se moldeó sobre un sistema de moldeo de tres rodillos con el producto extruido que avanza sobre el rodillo medio. Con el ajuste del molde y de la velocidad del extrusor medio se formaron diferentes grosores de hoja. Se produjeron hojas con un grosor de 0,5080, 0,6350, 0,7366, 0,8890, 1,1430 y 1,2700 mm (20, 25, 29, 35, 45 y 50 milésimas de pulgada). La siguiente tabla muestra los resultados de prueba de cúpula de las hojas producidas. El total de las capas A representó el 18% del grosor total de la hoja terminada. Los resultados de pruebas de Cúpula de 5 moldeados a 95° C durante 8 minutos según el ejemplo 23 se muestran en la siguiente tabla VI. Los resultados de prueba de Cúpula de una muestra moldeada a 100° C durante siete minutos según el ejemplo 23 se muestran en la tabla VII a continuación.

Tabla VI Resultados de Prueba de Cúpula para una Muestra Moldeada a 95° C durante 8 minutos

Muestra	A	B	C	D	E
Grosor (mm)	0,4826	0,6096-0,6350	0,6858-0,7366	1,1176-1,2192	1,2192-1,2700
Grosor (mils)	19	24-25	27-29	44-48	48-50
Peso (kg/m ²)	587	761	874	1436	1529
1° plegado (kg)	2,2	4,4	6,7	30,0	37,3
10° plegado (kg)	2,1	4,1	6,4	21,0	21,8
% Resiliencia	95	93	96	70	58

5

Tabla VII Resultados de Prueba de Cúpula para una Muestra Moldeada a 100° C durante 7 minutos

Muestra	35
Grosor (mm)	0,8890-0,9652
Grosor (mils)	35-38
Peso (kg/m ²)	1140
1° Plegado (kg.)	15,1
10° Plegado (kg.)	14,3
% Resiliencia	95

EJEMPLO 24

Este ejemplo se preparó según el ejemplo 23, excepto que la estructura ABA utilizó como capas "A", una mezcla de 55% de Tone y 45% de GP001. Los datos de prueba de Cúpula se registran en la tabla VIII a continuación. Todas las muestras mostraron buenas propiedades adhesivas.

10

Tabla VIII Resultados de Prueba de Cúpula para Muestras Moldeadas a 100° C durante 7 minutos

Muestra	A	B	C
Grosor (mils)	25-26	34-36	45-47
Grosor (mm)	0,63-0,66	0,86-0,91	1,14-1,19
Peso (kg/m ²)	820	1116	1427
1° plegado (kg)	8,9	18	34

10° plegado (kg)	8,4	15,8	23,6
% Resiliencia	94	88	69

EJEMPLO 25

5 Este ejemplo utiliza las mismas condiciones y equipo que en el ejemplo 23, aunque las capas "A" son una mezcla de 55% de Tone y 45% de EMAC 2260. Los datos de prueba de Cúpula se muestran en la tabla IX a continuación. Todas las muestras mostraron buenas propiedades adhesivas.

Tabla IX Resultados de Prueba de Cúpula para Muestras Moldeadas a 100° C durante 7 minutos

Muestra	D	E	F
Grosor (mils)	45-47	35-36	25-26
Grosor (mm)	1,14-1,19	0,89-0,91	0,63-0,66
Peso (kg/m ²)	1399	1108	770
1° plegado (kg)	27,3	14,2	5,1
10° plegado (kg)	20,2	12,6	6,1
% Resiliencia	74	89	119

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material de refuerzo en forma de hoja para utilizar en calzado que comprende una resina adhesiva plástica de bajo punto de fusión y una resina plástica de refuerzo combinadas por extrusión en un solo paso, siendo dicho material de refuerzo en forma de hoja rígido, resiliente y con propiedades adhesivas, teniendo una capa adhesiva en dos lados de la resina plástica de refuerzo sin que la resina de bajo punto de fusión se haya disuelto completamente en la resina plástica de refuerzo, **caracterizado porque** la resina de refuerzo comprende un copoliéster de tereftalato de polietilenglicol y la resina adhesiva de bajo punto de fusión comprende una resina de policaprolactona.
2. Material de refuerzo según la reivindicación 1, en donde la resina adhesiva de punto de fusión más bajo es una resina de policaprolactona y la resina de refuerzo es un copoliéster de tereftalato de polietilenglicol.
- 10 3. Material de refuerzo según la reivindicación 2, en donde la proporción de copoliéster de tereftalato de polietilenglicol/policaprolactona oscila entre aproximadamente 70/30 y aproximadamente 95/5.
- 15 4. Proceso para preparar un material de refuerzo para utilizar en calzado según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la combinación de una resina adhesiva plástica de bajo punto de fusión y una resina plástica de refuerzo en un solo paso para producir un material de refuerzo, en donde dicho material de refuerzo es rígido, resiliente y tiene propiedades adhesivas, y en donde dicho adhesivo plástico de bajo punto de fusión y dicha resina plástica de refuerzo se coextruyen para formar una hoja de material de refuerzo con un núcleo de resina plástica, en donde dicho núcleo comprende además una capa exterior de una resina adhesiva plástica de bajo punto de fusión.
5. Proceso según la reivindicación 4, en donde los materiales se coextruyen ya sea a través de un bloque de coextrusión o de un molde de hoja.