

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 098**

51 Int. Cl.:

D06M 15/21 (2006.01)

D06M 15/227 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 23/04 (2006.01)

D06N 3/04 (2006.01)

A43B 23/08 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

A43B 23/00 (2006.01)

A43B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2006 E 06844869 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 1963564**

54 Título: **Agente de rigidez para zapatos**

30 Prioridad:

15.12.2005 US 300993

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.05.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**WEVERS, RONALD;
KENNEDY, JAMES G.;
BUJNOWSKI, AARON M.;
MONCLA, BRAD M.;
PRIETO GOUBERT, MIGUEL A. y
LIANG, WENBIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 404 098 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).

DESCRIPCIÓN

Agente de rigidez para zapatos

Campo de la invención

5 De manera general, la presente invención se refiere a agentes de rigidez para zapatos y métodos para su preparación.

Referencia Cruzada a Solicitudes Relacionadas

La presente solicitud es una solicitud no provisional que reivindica prioridad a partir de la Solicitud de Patente de Estados Unidos N°. Ser. 11/300.993, presentada el 15 de diciembre de 2005 que lleva por título "DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIOLEFINA PARA IMPREGNACIÓN DE MATERIAL TEXTIL".

10 Técnica Anterior

Muchos zapatos incorporan agentes de rigidez, tales como cajas para punteras (recubrimiento para punteras, refuerzos para punteras) y contrafuertes para conservar la forma del zapato a lo largo de toda la vida útil del mismo. Un contrafuerte es una pieza de cuero fuerte u otro material que confiere rigidez, insertada entre el exterior y el revestimiento de la parte superior en la parte trasera del zapato. La finalidad del contrafuerte es reforzar la parte trasera del zapato y evitar que éste se combe y pierda su forma. La caja para punteras es un agente de rigidez usado para mantener la forma de la puntera del zapato, conservar el espacio de la puntera dentro del zapato y proporcionar una protección razonable al pie del usuario.

15 Los procesos usados para la fabricación de láminas de base para la producción de agentes de rigidez incluyen procesos de película, procesos de impregnación y sinterización. Con frecuencia, el proceso preferido depende de la rigidez deseada del producto acabado. Por ejemplo, existen tres tipos de cajas para puntera: rígidas, flexibles y blandas. Las punteras rígidas incluyen zapatos de seguridad. Las punteras flexibles se pueden doblar haciendo presión con el pulgar y presentan paredes semi-rígidas. Las punteras blandas incluyen las destinadas a conservar solamente la forma de la puntera y proporcionar un confort máximo al usuario. Se prefiere un proceso de película para el calzado rígido de seguridad, ya que los materiales preparados por medio de un proceso de película con frecuencia son más resilientes en comparación con los materiales impregnados.

20 En un proceso de película, se puede someter a extrusión una lámina termoplástica y se puede laminar sobre un material textil de bajo peso (típicamente de 20 g/m²), seguido de revestimiento por fusión en caliente de poliuretano o un adhesivo de poliamida. La función del tejido es proporcionar una capa compatible entre la lámina sometida a extrusión y la capa de adhesivo. Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N°. 4.814.037, se conforma un agente de rigidez para zapatos a partir de plásticos de multi-capa sometidos a co-extrusión.

30 En el proceso de sinterización, se aplica un polvo termoplástico, tal como policaprolactona o una PVC-policaprolactona (por ejemplo, TONE™, un poli(poliéster de caprolactona) lineal disponibles en The Dow Chemical Company, sobre un material textil y se sinteriza en un horno. Por ejemplo, la patente de Alemania N°. 2.621.195, describe materiales que confieren rigidez que se producen por medio de fusión de mezclas en forma de polvo de plásticos y materiales de relleno sobre tejidos de material textil. Posteriormente, se usan adhesivos para unir el agente de rigidez a otras partes del zapato. En la patente de Estados Unidos N°. 4.717.496, el poliéster usado en la composición de agente de rigidez presenta propiedades tanto de unión como adhesivas.

40 En un proceso de impregnación, se impregna un material textil con una emulsión o con una disolución polimérica. Los sistemas de impregnación pueden estar basados en agua o basados en disolvente, e incluyen SBR, látex natural y de policloropreno y polímeros estirénicos. La compatibilidad del agente de rigidez, tejido y cualesquiera adhesivos usados durante la construcción del zapato puede afectar a la resiliencia (duración), rigidez y retención de forma del agente de rigidez y del zapato. Por ejemplo, en el documento GB 935.001, se introduce o se impregna un blanco de agente de rigidez para zapato susceptible de activación térmica formado como base fibrosa con PS, PVC, PVA o una resina copolimérica de SB que confiere rigidez tras la exposición a un disolvente o a una temperatura de 100° C, al tiempo que se mantiene susceptible de reblandecimiento de manera que el material pueda ser re-conformado según sea necesario. La patente de Estados Unidos N°. 4.507.357 añade además un plastificante y un aminoplasto a la composición que confiere rigidez. En ambas patentes, resultó deseable una aptitud de procesado a baja temperatura para proteger otras partes del zapato frente a daños durante la fabricación. La patente de Estados Unidos N°. 6.391.380 describe una composición que confiere rigidez que incluye una resina formadora de látex y una resina de poliéster de adhesivo en forma de polvo. Para evitar el reblandecimiento durante el almacenamiento o la exposición a temperatura moderada, la patente de Estados Unidos N°. 3.961.124 emplea una composición que confiere rigidez que tiene una resina susceptible de reticulación y un iniciador de peróxido, que produce la termofijación del agente que confiere rigidez durante la fabricación del zapato.

55 También se pueden usar combinaciones de los procesos anteriores. Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N°. 3.708.332, se impregnaron los tejidos con mezclas que contenían copolímeros de poliestireno y estireno-

butadieno y se revistieron con policaprolactona para formar láminas de agente que confiere rigidez para zapatos.

Otras patentes relacionadas con composiciones de agente que confiere rigidez y agentes que confieren rigidez para zapatos incluyen las patentes de Estados Unidos Nos. 3.284.872, 3.778.251 y 3.961.124; las patentes de Gran Bretaña GB 2.102.851, 2.091.768, 2.024.279, 1.065.418, 1.062.498 y 1.036.790 y el documento WO 2003/000810 entre otros.

El documento 2005/021638 describe dispersiones acuosas que incluyen una resina termoplástica, un agente dispersante y agua. Se dice que las dispersiones resultan apropiadas para varios fines incluyendo la impregnación de tejidos.

Los sistemas impregnados que incorporan SBR, SB, policloropreno o una mezcla de policloropreno y látex natural resultan comunes, como se ha comentado anteriormente. Cada uno de estos sistemas presenta inconvenientes tales como pobre resiliencia, elasticidad, coste, requisitos de curado y propiedades alérgicas, así como también pobre compatibilidad potencial con otros componentes en la estructura del zapato. A la vista de estos inconvenientes, existe la necesidad de sustitutivos apropiados o alternativas a las composiciones convencionales de agente de rigidez de látex.

Sumario de la Invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a un agente de rigidez para calzado que comprende:

una estructura fibrosa; y

una película que comprende;

una fase continua de polímero de base, en la que dicho polímero de base está seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno, y sus mezclas; y

una fase discreta de agente estabilizador dispersada en dicha fase continua de polímero de base, comprendiendo dicha fase de agente estabilizador al menos un agente estabilizador polimérico que comprende al menos un polímero polar. La estructura fibrosa impregnada con dicha composición que confiere rigidez puede proporcionar rigidez apropiada, elasticidad, resiliencia, adhesión y retención de forma para su uso en agentes de rigidez para zapatos, tales como cajas para punteras, contrafuertes y similares. El uso de la composición que confiere rigidez de poliolefina termoplástica resulta ventajoso porque puede proporcionar una compatibilidad mejorada adicional con otros componentes de la estructura del zapato.

Se puede preparar el agente que confiere rigidez para zapatos por medio de un proceso que comprende el agente que confiere rigidez de la reivindicación 1 conformado por medio de un proceso que comprende:

impregnar una estructura fibrosa con un compuesto, comprendiendo el compuesto una dispersión acuosa, en el que la dispersión acuosa comprende:

(a) al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno y sus mezclas; y

(b) al menos un agente estabilizador polimérico que comprende al menos un polímero polar;

(c) agua;

retirar al menos una parte del agua de la estructura fibrosa impregnada.

La presente invención también proporciona un método para formar un agente que confiere rigidez para zapatos que comprende un material textil impregnado, comprendiendo el método:

conformar un compuesto, comprendiendo el compuesto

una dispersión acuosa que comprende:

(a) al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno y sus mezclas; y

(b) al menos un agente estabilizador polimérico que comprende al menos un polímero polar;

(c) agua,

impregnar un material textil con el compuesto;

retirar al menos una parte del agua del material textil impregnado.

Las etapas para impregnar y conferir rigidez se llevan a cabo por medio de métodos conocidos por los expertos en la técnica.

- 5 Otros aspectos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente memoria descriptiva y de las reivindicaciones adjuntas.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 muestra un dispositivo de extrusión que se puede usar para formular las dispersiones para su uso en la presente invención.

- 10 La Figura 2 muestra un diagrama de flujo que ilustra un método de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 3 es un diagrama esquemático de un aparato con herramienta de conformación usado en las realizaciones de ensayo de la presente invención.

- 15 La Figura 4 es un diagrama esquemático del aparato con herramienta de conformación de la Figura 3, conectado y operado de manera que forme una muestra de ensayo a partir de las realizaciones de la presente invención.

La Figura 5 ilustra las mediciones obtenidas a partir del aparato con herramienta de conformación de la Figura 3 y la muestra de ensayo formada a partir de las realizaciones de la presente invención.

Descripción Detallada

- 20 Las realizaciones de la presente invención se refieren a un agente que confiere rigidez para zapatos que comprende:

una estructura fibrosa; y

una película que comprende;

- 25 una fase polimérica de base continua, en la que dicho polímero de base está seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno y sus mezclas; y

un agente estabilizador discreto dispersado en dicha fase polimérica de base continua, comprendiendo dicha fase de agente estabilizador al menos un agente estabilizador polimérico que comprende al menos un polímero polar. Ejemplos de agentes que confieren rigidez para zapatos son cajas para punteras, contrafuertes y similares.

Los agentes que confieren rigidez para zapatos se pueden formar por medio de un proceso que comprende:

- 30 impregnar una estructura fibrosa con un compuesto, comprendiendo el compuesto una dispersión acuosa, en el que la dispersión acuosa comprende:

(a) al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno y sus mezclas; y

(b) al menos un agente estabilizador polimérico que comprende al menos un polímero polar;

- 35 (c) agua;

retirar al menos una parte del agua de la estructura fibrosa impregnada.

En determinadas realizaciones, se puede añadir una sustancia de relleno a la dispersión para formar un compuesto de dispersión. Por cuestiones de simplicidad y claridad, generalmente, las dispersiones y los compuestos de dispersión son denominados dispersiones en la presente memoria.

- 40 Según se usa en la presente memoria, "copolímero" se refiere a un polímero formado a partir de dos o más comonomeros. Según se usa en la presente memoria, "interpolímero" se refiere a un copolímero en el que las unidades monoméricas (dos o más) se encuentran distribuidas de manera tan íntima en la molécula polimérica que la sustancia es esencialmente homogénea en cuanto a composición química.

Polímeros de Base

- 45 La presente invención emplea polímeros termoplásticos basados en etileno, polímeros termoplásticos basados en

propileno, o sus mezclas como un componente de una composición.

En realizaciones seleccionadas, se forma un componente a partir de copolímeros de etileno-alfa olefina o copolímeros de propileno-alfa olefina.

5 Se pueden usar poliolefinas tales como polipropileno, polietileno y sus copolímeros y sus mezclas, así como terpolímeros de etileno-propileno-dieno. En algunas realizaciones, los polímeros olefínicos preferidos incluyen polímeros homogéneos descritos en la patente de Estados Unidos N°. 3.645.992 expedida a Elston; polietileno de alta densidad (HDPE) como se describe en la patente de Estados Unidos N°. 4.076.698 expedida a Anderson; polietileno lineal de baja densidad ramificado de forma heterogénea (LLDPE); polietileno lineal de densidad ultra baja ramificado de manera heterogénea (ULDPE); copolímeros lineales de etileno/alfa-olefina ramificados de forma heterogénea; polímeros sustancialmente lineales de etileno/alfa-olefina ramificados de manera homogénea, que se pueden preparar, por ejemplo, por medio de un proceso descrito en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.272.236 y 5.278.272, cuyas descripciones se incorporan por referencia en la presente memoria; y copolímeros y polímeros de etileno polimerizados por medio de radicales libres y alta presión tales como polietileno de baja densidad (LDPE) o polímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA).

15 Las composiciones poliméricas descritas en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.566.446, 6.538.070, 6.448.341, 6.316.549, 6.111.023, 5.869.575, 5.844.045 o 5.677.383, cada una de las cuales se incorpora en su totalidad por referencia en la presente memoria, también se encuentran disponibles en algunas realizaciones. Por supuesto, también se pueden usar mezclas de polímeros. En algunas realizaciones, las mezclas incluyen dos polímeros diferentes de Ziegler Natta. En otras realizaciones, las mezclas pueden incluir mezclas de un polímero Ziegler Natta y un metaloceno. En otras realizaciones, el polímero usado en la presente memoria es una mezcla de dos polímeros diferentes de metaloceno. En otras realizaciones se pueden usar catalizadores de sitio único.

25 En algunas realizaciones particulares, el polímero es un interpolímero o copolímero basado en propileno. En algunas realizaciones, el interpolímero o copolímero basado en propileno/etileno se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotáctico. La expresión "secuencias de propileno sustancialmente isotáctico" y expresiones similares significan que las secuencias presentan una triada isotáctica (mm) medida por medio de RMN ¹³C mayor que aproximadamente 0,85, preferentemente mayor que aproximadamente 0,90, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,92 y del modo más preferido mayor que aproximadamente 0,93. Las triadas isotácticas son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N°. 5.504.172 y en el documento WO 00/01745, que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de unidad de triada de la cadena molecular del copolímero determinada por medio de RMN ¹³C.

30 En otras realizaciones particulares, el polímero de base puede ser polímeros basados en etileno y acetato de vinilo (EVA).

35 En otras realizaciones seleccionadas, se pueden usar los copolímeros de bloques de olefina, por ejemplo un copolímero de multi-bloques de etileno, tal como el descrito en la Publicación Internacional N°. WO 2005/090427 y en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N°. de Serie 11/376.835, como polímero de base. Dicho copolímero de bloques de olefina puede ser un interpolímero de etileno/α-olefina:

(a) que tiene un Mw/Mn de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, al menos un punto de fusión, T_m, en grados Celsius, y una densidad d, en gramos/centímetro cúbico, en el que los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:

$$40 \quad T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ o}$$

(b) que tiene un Mw/Mn de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, y que se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g y una cantidad delta, ΔT, en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico CRYSTAF más alto, en el que los valores numéricos de ΔT y ΔH presentan las siguientes relaciones:

$$45 \quad \Delta T > -0,1299 (\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ \text{ C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

en el que el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si menos de 5 por ciento del polímero presenta un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30° C; o

50 (c) que se caracteriza por una recuperación elástica, Re, en porcentaje a un esfuerzo de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina, y que tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, en el que los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/α-olefina se encuentra considerablemente libre de una fase reticulada:

Re > 1481 - 1629(d): o

(d) que tiene una fracción molecular que eluye entre 40° C y 130° C cuando se somete a separación usando TREF, caracterizada por que la fracción tiene un contenido de co-monómero molar de al menos 5 por ciento mayor que la de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en el que dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable que tiene el(los) mismo(s) comonómero(s) presenta un índice en masa fundida, densidad y contenido de co-monómero molar (basado en el polímero total) dentro de 10 por ciento del valor del interpolímero basado en etileno/ α -olefina; o

(e) que tiene un módulo de almacenamiento a 25° C, $G'(25^\circ\text{C})$ y un módulo de almacenamiento a 100 °C, $G'(100^\circ\text{C})$, en el que la proporción de $G'(25^\circ\text{C})$ con respecto a $G'(100^\circ\text{C})$ se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1.

El interpolímero de etileno/ α -olefina también puede:

(a) presentar una fracción molecular que eluye entre 40° C y 130° C cuando se separa usando TREF, que se caracteriza por que la fracción presenta un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3; o

(b) presentar un índice bloques medio mayor que cero y hasta aproximadamente 1,0 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que aproximadamente 1,3.

Los expertos en la técnica reconocerán que el listado anterior es un listado no exhaustivo de polímeros apropiados. Se apreciará que el alcance de la presente invención se encuentra restringido únicamente por las reivindicaciones.

Agente Estabilizador

La presente invención usa un agente estabilizador para favorecer la formación de una dispersión estable o emulsión. El agente estabilizador comprende al menos un polímero polar (diferente del polímero de base detallado anteriormente) o sus mezclas. El polímero polar presenta un grupo polar bien como co-monómero o como monómero injertado. En realizaciones preferidas, el agente estabilizador comprende una o más poliolefinas polares, que presentan un grupo polar bien en forma de co-monómero o bien en forma de monómero injertado. Polímeros típicos incluyen copolímeros de ácido etileno-acrílico (EAA) y ácido etileno-metacrílico, tales como los que se encuentran disponibles bajo los nombres comerciales de PRIMACOR™, NUCREL™ y ESCOR™ y que se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.599.392, 4.988.781 y 5.938.437. Otros polímeros incluyen copolímero de etileno y acrilato de etilo (EEA), metacrilato de metilo y etileno (EMMA) y acrilato de butilo y etileno (EBA). Los expertos en la técnica reconocerán que se también se puede usar un número de otros polímeros útiles.

Si el grupo polar del polímero es de naturaleza ácida o básica, el polímero estabilizador puede estar parcial o totalmente neutralizado con un agente de neutralización para formar la correspondiente sal. Por ejemplo, para EAA, el agente de neutralización es una base, tal como hidróxido de amonio o hidróxido de potasio. En otra alternativa, el agente de neutralización puede ser, por ejemplo, cualquier amina tal como monoetanolamina, o 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). Los expertos en la técnica apreciarán que la selección de un agente de neutralización apropiado depende de la composición específica formulada, y que dicha elección se encuentra dentro del conocimiento del experto en la técnica.

Los tensioactivos adicionales que pueden resultar útiles en la práctica de la presente invención incluyen tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos, o tensioactivos no iónicos. Ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sulfonatos, carboxilatos y fosfatos. Ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen aminas cuaternarias. Ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen copolímeros de bloques que contienen óxido de etileno y tensioactivos de silicona. Los tensioactivos útiles en la práctica de la presente invención pueden ser cualesquiera tensioactivos externos o tensioactivos internos. Los tensioactivos externos son tensioactivos que no llegan a reaccionar químicamente en el interior del polímero durante la preparación de la dispersión. Ejemplos de tensioactivos externos útiles en la presente memoria incluyen sales de ácido dodecilbenzeno sulfónico y sal de ácido lauril sulfónico. Los tensioactivos internos son tensioactivos que no llegan a reaccionar químicamente en el polímero durante la preparación de la dispersión. Un ejemplo de tensioactivo interno útil en la presente memoria incluye ácido 2,2-dimetilol propiónico y sus sales.

Sustancias de Relleno

Las realizaciones de la presente invención emplean una sustancia de relleno como parte de la composición. En la práctica de la presente invención, una carga apropiada de sustancia de relleno en la dispersión de poliolefina puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 600 partes de sustancia de relleno por cada cien partes de poliolefina. En determinadas realizaciones, la carga de sustancia de relleno de la dispersión puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 200 partes de sustancia de relleno por cada cien partes de una cantidad combinada de la poliolefina y del agente estabilizador polimérico. El material de sustancia de relleno puede incluir sustancias de relleno tal como vidrio molido, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, talco, trióxido de antimonio,

ceniza volante, arcillas (tal como bentonita o arcilla de caolín por ejemplo) u otras sustancias de relleno conocidas.

Formulaciones

5 Las dispersiones para su uso de acuerdo con la invención incluyen un polímero de base seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno y sus mezclas, un agente estabilizador, que comprende al menos una poliolefina polar, y de manera opcional una sustancia de relleno. Con respecto al polímero de base y el agente estabilizador, en realizaciones preferidas, al menos el polímero de base puede comprender entre aproximadamente 30% y 99% (en peso) de la cantidad total del polímero de base y el agente estabilizador en la composición. De manera más preferible, al menos el polímero de base comprende entre aproximadamente 50% y aproximadamente 80%. Incluso más preferentemente, la una o más poliolefinas no polares comprenden aproximadamente 70%.

10 Con respecto a la sustancia de relleno, típicamente, se usa una cantidad mayor que aproximadamente de 0 a aproximadamente 1000 partes por cada cien partes del polímero (polímero significa en la presente memoria la poliolefina no polar combinada con el agente estabilizador). En realizaciones escogidas, se usan entre aproximadamente 50 y 250 partes por cada cien. En realizaciones seleccionadas, se usan entre aproximadamente 10 y 500 partes por cada cien. En otras realizaciones, se usan entre aproximadamente 20 y 400 partes por cada cien. En otra realizaciones, se usan entre aproximadamente 0 y aproximadamente 200 partes por cada cien.

15 Estos materiales sólidos están dispersados en un medio líquido que comprende agua. En realizaciones preferidas, se añade base suficiente para neutralizar la dispersión resultante con el fin de conseguir un intervalo de pH entre aproximadamente 6 y aproximadamente 14. En realizaciones preferidas, se añade base suficiente para mantener un pH de entre aproximadamente 9 y aproximadamente 12. Preferentemente, el contenido de la dispersión se controla de manera que el contenido de sólidos se encuentre entre aproximadamente 1% y aproximadamente 74% (en volumen). En otra realización, el contenido de sólidos se encuentra entre aproximadamente 25% y aproximadamente 74% (en volumen). En realizaciones particularmente preferidas, el intervalo de sólidos se encuentra entre aproximadamente 30% y aproximadamente 50% (sin sustancia de relleno, en peso).

20 En determinadas realizaciones, la estructura fibrosa o el material textil impregnado con el compuesto pueden presentar una cantidad combinada de al menos un polímero y el agente estabilizador polimérico dentro del intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 150 partes por cada cien partes en peso del material textil. En otras realizaciones, la estructura fibrosa o el material textil impregnado con el compuesto pueden presentar una cantidad combinada de la sustancia de relleno, estando al menos el polímero y el agente estabilizador polimérico dentro del intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 600 partes por cada cien partes en peso del material textil; de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 partes en otras realizaciones.

25 Las dispersiones para su uso en las realizaciones de la presente invención están caracterizadas por presentar un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 3,0 μm (micras). En otras realizaciones, las dispersiones presentan un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,5 μm a aproximadamente 2,7 μm . En otras realizaciones, de aproximadamente 0,8 μm a aproximadamente 1,2 μm . Por "tamaño medio de partícula", se entiende en la presente invención el tamaño medio de partícula-volumen. Con el fin de medir el tamaño de partícula, se pueden emplear por ejemplo técnicas de difracción láser. El tamaño de partícula en la presente memoria descriptiva se refiere al diámetro del polímero en la dispersión. Para las partículas poliméricas que no son esféricas, el diámetro de partícula es la media de los ejes largo y corto de la partícula. Los tamaños de partícula se pueden medir en un analizador de tamaño de partícula por difracción láser Beckman-Coulter LS230 u otro dispositivo apropiado.

30 Por ejemplo, una formulación para su uso en la presente invención puede incluir tensioactivos, agentes de formación de espuma, dispersantes, espesantes, retardadores de llama, pigmentos, agentes antiestáticos, fibras de refuerzo, antioxidantes, un agente neutralizante, un modificador de reología, conservantes, biocidas, neutralizantes de ácidos, un agente humectante y similares.

Otros componentes pueden resultar altamente ventajosos para la estabilidad del producto durante y después del proceso de fabricación.

35 Además, de manera opcional, las realizaciones de la presente invención incluyen un agente humectante de sustancia de relleno. De manera general, el agente humectante de sustancia de relleno puede contribuir a hacer que la sustancia de relleno y la dispersión de poliolefina sean más compatibles. Agentes humectantes útiles incluyen sales de fosfato, tales como hexametáfosfato de sodio. Se puede incluir un agente humectante de sustancia de relleno en la composición de la presente invención a una concentración de al menos aproximadamente 0,5 partes por cada 100 partes de sustancia de relleno, en peso.

40 Además, de manera opcional, las realizaciones de la presente invención pueden incluir un espesante. Los espesantes pueden resultar útiles en la presente invención para aumentar la viscosidad de las dispersiones de baja viscosidad. Los espesantes apropiados para su uso en la práctica de la presente invención pueden ser cualquiera conocido en la técnica tal como, por ejemplo, los espesantes de tipo poli-acrilato o los espesantes no iónicos

5 asociados tales como éteres de celulosa modificados. Por ejemplo, espesantes apropiados incluyen ALCOGUM™ VEP-II (nombre comercial de Alco Chemical Corporation), RHEOVIS™ y VISCALEX™ (nombres comerciales de Ciba Geigy), Espesante UCAR® 146, o ETHOCEL™ o METHOCEL™ (nombres comerciales de Dow Chemical Company) y PARAGUM™ 241 (nombre comercial de Para-Chem Southern, Inc.) o BERMACOL™ (nombre comercial de Akzo Nobel) o AQUALON™ (nombre de Hercules) o ACUSOL® (nombre comercial de Rohm and Haas). Los espesantes se pueden usar en una cantidad necesaria para preparar una dispersión de viscosidad deseada.

10 Por tanto, se puede controlar la viscosidad última de la dispersión. La adición del espesante a la dispersión que incluye la cantidad de sustancia de relleno se puede llevar a cabo con medios convencionales para dar lugar a las viscosidades según sea necesario. De este modo, las viscosidades de las dispersiones pueden alcanzar + 3000 mPa·S (cP) (husillo de Brookfield 4 con 20 rpm) con dosificación moderada de espesante (hasta 4% preferentemente, por debajo de 3% basado en 100 phr de dispersión polimérica). La dispersión polimérica de partida tal y como se ha descrito presenta una viscosidad inicial antes de la formulación con sustancias de relleno y aditivos entre 20 y 1000 mPa·s (cP) (viscosidad Brookfield medida a temperatura ambiente con husillo RV3 a 50 rpm).
15 Todavía más preferentemente, la viscosidad de partida de la dispersión puede estar entre aproximadamente 100 y aproximadamente 600 mPa·s (cP).

20 También, las realizaciones de la presente invención se caracterizan por su estabilidad cuando se añade una sustancia de relleno al polímero/agente estabilizador. En este contexto, la estabilidad se refiere a la estabilidad de la viscosidad de la dispersión acuosa resultante de poliolefina. Con el fin de evaluar la estabilidad, se mide la viscosidad durante un período de tiempo. Preferentemente, la viscosidad medida a 20° C debería permanecer en +/- 10% de la viscosidad original durante un período de 24 horas, cuando se almacena a temperatura ambiente.

25 En una realización específica, se amasa en estado fundido un polímero de base, un agente estabilizador y una sustancia de relleno en un dispositivo de extrusión junto con agua y un agente de neutralización, tal como amoníaco, hidróxido de potasio o una combinación de los dos para formar un compuesto de dispersión. Los expertos en la técnica reconocerán que se puede usar un número de otros agentes de neutralización. En alguna realizaciones, se puede añadir la sustancia de relleno después de mezclar el polímero de base y el agente de estabilización. En otras realizaciones preferidas, se puede añadir la sustancia de relleno después de formar la dispersión.

30 Se puede usar cualquier medio de amasado en estado fundido conocido en la técnica. En algunas realizaciones, se usa un dispositivo de amasado, un mezclador BANBURY®, un dispositivo de extrusión de husillo único o un dispositivo de extrusión de husillo múltiple. El proceso para producir las dispersiones de acuerdo con la presente invención no se encuentra particularmente limitado. Por ejemplo, un proceso preferido es un proceso que comprende amasar en estado fundido los componentes anteriormente mencionados de acuerdo con la patente de Estados Unidos N°. 5.756.659 y la patente de Estados Unidos N°. 6.455.636.

35 La Figura 1 muestra de forma esquemática un aparato de extrusión que se puede usar en las realizaciones de la invención. Se acopla un dispositivo de extrusión 20, en determinadas realizaciones un dispositivo de extrusión de husillo doble, a un regulador de retro-presión, una bomba de fusión o una bomba de engranajes 30. Las realizaciones también pueden proporcionar un recipiente de base 40 y un recipiente 50 de agua inicial, cada uno de los cuales incluye una bomba (no mostrada). Se proporcionan las cantidades deseadas de base y agua inicial a partir del recipiente de base 40 y el recipiente 50 de agua inicial, respectivamente. Se puede usar cualquier bomba apropiada, pero en algunas realizaciones se usa una bomba que proporciona un flujo de aproximadamente 150 cc/min a una presión de 240 bar para proporcionar la base y el agua inicial al dispositivo de extrusión 20. En otras realizaciones, una bomba de inyección de líquido proporciona un flujo de 300 cc/min a 200 bar o 600 cc/min a 133 bar. En algunas realizaciones, se precalientan la base y el agua inicial en un dispositivo de pre-calentamiento.

45 Se alimenta la resina en forma de pellas, polvo o escamas desde el dispositivo de alimentación 80 hasta la entrada 90 del dispositivo de extrusión 20, donde la resina experimenta fusión o formación de compuestos. En algunas realizaciones, se añade el agente dispersante a la resina a través de y junto con la resina y en otras realizaciones, se proporciona el agente dispersante por separado al dispositivo 20 de extrusión de doble husillo. Posteriormente, se suministra la resina fundida desde la zona de mezcla y transporte hasta la zona de emulsión del dispositivo de extrusión, donde se añade la cantidad de agua inicial y de base a partir de los recipientes 40 y 50 a través de la
50 entrada 55. En algunas realizaciones, se puede añadir el agente dispersante de manera adicional o de forma exclusiva a la corriente de agua. En algunas realizaciones, se diluye más la mezcla emulsionada con la entrada 95 de agua adicional procedente del recipiente 60 en una zona de dilución y enfriamiento del dispositivo de extrusión 20. Típicamente, se puede diluir la mezcla diluida cualquier número de veces hasta que se consiga el nivel de dilución deseado. En algunas realizaciones, no se añade agua al interior del dispositivo 20 de extrusión de husillo
55 doble sino a una corriente que contiene la masa fundida de resina después de que la masa fundida ha abandonado el dispositivo de extrusión. De este modo, se elimina la formación de presión de vapor en el interior del dispositivo de extrusión 20.

De manera ventajosa, por medio del uso del dispositivo de extrusión en determinadas realizaciones, se pueden mezclar el polímero de base y el agente estabilizador en un proceso sencillo para formar una dispersión. También,

de manera ventajosa, por medio del uso de uno o más de los agentes estabilizadores listados anteriormente, la dispersión es estable con respecto a la sustancia de relleno y otros aditivos. Las formulaciones anteriores que implican los polímeros de base de poliolefina resultaron inestables con respecto a la sustancia de relleno.

5 De manera ventajosa, las dispersiones de poliolefina formadas como de ha comentado anteriormente en la presente memoria proporcionan la capacidad de aplicar la dispersión o de impregnar la dispersión en películas, láminas, tejidos o fibras y conseguir buenas propiedades adhesivas, y de mantener un laminado flexible. Las dispersiones descritas en la presente memoria presentan una buena adhesión a sustratos polares.

10 Se puede aplicar una dispersión de poliolefina o compuesto de dispersión a una estructura fibrosa usando cualquier método de aplicación conocido por los expertos en la técnica. En otras realizaciones, se puede impregnar una estructura fibrosa con una dispersión de poliolefina o compuesto de dispersión. En determinadas realizaciones, las estructuras fibrosas pueden incluir materiales textiles, geotextiles y fibras naturales. En determinadas realizaciones, la estructura fibrosa puede ser algodón, lana, lana sintética, materiales celulósicos incluyendo rayón, fibras sintéticas de poliamida, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polipropileno, poliésteres o sus combinaciones. En otras realizaciones, la estructura fibrosa puede ser lino, cáñamo, celulosa, pasta de papel, madera o sus combinaciones.

15 Cuando se preparan espumas, con frecuencia resulta preferible espumar la dispersión. En la práctica de la presente invención, resulta preferible usar un gas como agente espumante. Ejemplos de agentes espumantes apropiados incluyen: gases y/o mezclas de gases tales como aire, dióxido de carbono, nitrógeno, argón, helio y similares. Resulta particularmente preferido el uso de aire como agente espumante. Típicamente, los agentes espumantes se introducen por medio de introducción mecánica de un gas en el interior de un líquido para formar espuma. Esta técnica es conocida como espumado mecánico. En la preparación de rellenos de poliolefina espumados, es preferible mezclar todos los componentes y posteriormente mezclar el aire o el gas en el interior de la mezcla usando un equipamiento tal como un dispositivo de formación de espuma OAKES, MONDO o FIRESTONE.

20 Tensioactivos útiles para preparar una espuma estable son denominados en la presente memoria estabilizadores de espuma. Los estabilizadores de espuma resultan útiles en la práctica de la presente invención. Los expertos ordinarios en el presente campo reconocerán que se puede usar un número de estabilizadores de espuma. Los estabilizadores de espuma pueden incluir, por ejemplo, sulfatos, succinatos y sulfosuccinatos.

25 En una realización de la presente invención, mostrada en el diagrama de flujo de la Figura 2, se forma una dispersión de poliolefina (ST 100). A continuación, se somete la dispersión a formación de espuma (ST 110) lo que se puede llevar a cabo, por ejemplo, por medio de mezcla mecánica con aire. Posteriormente, se pone en contacto un tejido, fibra, lámina o película con la espuma (ST 120). Por ejemplo, se puede revestir la espuma o se puede dispersar sobre el tejido, o se puede sumergir el tejido en la espuma. En realizaciones seleccionadas, se aplica la dispersión de poliolefina a una temperatura de aproximadamente 65° C a aproximadamente 125° C. En otras realizaciones, se aplica la dispersión de poliolefina a una temperatura de aproximadamente 70° C a aproximadamente 120° C. En realizaciones preferidas, se aplica la dispersión de poliolefina a una temperatura de aproximadamente 85° C a aproximadamente 95° C.

30 Se puede secar la dispersión impregnada en el sustrato, concretamente, la estructura fibrosa, como se ha comentado anteriormente, por medio de cualquier método de secado convencional. Dichos métodos de secado convencional incluyen, pero sin limitarse a, secado al aire, secado en horno de convección, secado con aire caliente, secado en horno microondas y/o secado en horno de infrarrojos. Se puede secar la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha comentado anteriormente, a cualquier temperatura; por ejemplo, se puede secar a una temperatura dentro del intervalo igual o mayor que la temperatura del punto de fusión del polímero de base; o en la alternativa, se puede secar a una temperatura dentro del intervalo de menos que el punto de fusión del polímero de base. La dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha comentado anteriormente, se puede secar a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 60° F (15,5° C) a aproximadamente 700° F (371° C). Todos los valores individuales y sub-intervalos desde aproximadamente 60° F (15,5° C) hasta aproximadamente 700° F (371° C) se encuentran incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, se puede secar la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha descrito anteriormente, a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 60° F (15,5° C) a aproximadamente 500° F (260° C), o en la alternativa, se puede secar la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha descrito anteriormente, a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 60° F (15,5° C) a aproximadamente 450° F (232,2° C). Se puede elevar la temperatura de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha descrito anteriormente, hasta una temperatura dentro del intervalo de igual o mayor que la temperatura del punto de fusión del polímero de base durante un período de menos que aproximadamente 40 minutos. Todos los valores individuales y sub-intervalos de menos que aproximadamente 40 minutos quedan incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, se puede aumentar la temperatura de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha comentado anteriormente, hasta una temperatura dentro del intervalo de igual o mayor que la temperatura del punto de fusión del polímero de base durante un período de menos que aproximadamente 20 minutos, o en la alternativa, se puede aumentar la temperatura de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha comentado anteriormente, hasta una temperatura dentro del intervalo igual o mayor

que la temperatura del punto de fusión del polímero de base durante un período de menos que aproximadamente 10 minutos, o en otra alternativa, se puede aumentar la temperatura de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha descrito anteriormente, hasta una temperatura dentro del intervalo de igual o mayor que la temperatura del punto de fusión del polímero de base durante un período en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 600 segundos. En otra alternativa, se puede aumentar la temperatura de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha descrito anteriormente, hasta una temperatura dentro del intervalo de menos que la temperatura del punto de fusión del polímero de base durante un período de menos que 40 minutos. Todos los valores individuales y los sub-intervalos de menos que aproximadamente 40 minutos quedan incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, se puede aumentar la temperatura de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha comentado anteriormente, hasta una temperatura dentro del intervalo de menos que la temperatura del punto de fusión del polímero de base durante un período de menos que aproximadamente 20 minutos, o en la alternativa, se puede aumentar la temperatura de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha descrito anteriormente, hasta una temperatura dentro del intervalo de menos que la temperatura del punto de fusión del polímero de base durante un período de menos que aproximadamente 10 minutos, o en otra alternativa, se puede aumentar la temperatura de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha descrito anteriormente, hasta una temperatura dentro del intervalo de menos que la temperatura del punto de fusión del polímero de base durante un período dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 a 600 segundos.

El secado de la dispersión impregnada en la estructura fibrosa, como se ha comentado anteriormente, a una temperatura dentro del intervalo de igual o mayor que la temperatura del punto de fusión del polímero de base es importante porque facilita la formación de una película que tiene una fase continua de polímero de base con una fase discreta de agente estabilizador dispersada en la misma, mejorando de este modo la fase continua de polímero de base, la resistencia frente a aceite y frente a grasas así como proporcionando una barrera frente a la humedad y la transmisión de vapor.

25 **Control de la Impregnación**

Se puede controlar la cantidad o el grado con el cual se impregna la estructura fibrosa con el compuesto o con el compuesto de la dispersión. Por ejemplo, se puede controlar la impregnación sometiendo el tejido a presión entre calandrias, eliminando el exceso de material. De manera adicional, se puede controlar la impregnación, por ejemplo, ajustando uno o más de la viscosidad del compuesto, la concentración del polímero combinado y el estabilizador en la dispersión acuosa, la concentración de la sustancia de relleno en el compuesto o la polaridad de la dispersión acuosa.

En determinadas realizaciones, el material textil impregnado puede presentar una cantidad combinada de al menos un polímero y el agente estabilizador polimérico dentro del intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 partes por cada cien, en peso del material textil impregnado. Para mantener el grado de impregnación deseado, por ejemplo, en determinadas realizaciones, se puede controlar la poliolefina dentro del intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 55 por ciento en peso de la dispersión acuosa. En otras realizaciones, se puede controlar la poliolefina dentro del intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento en volumen de la dispersión acuosa. En otras realizaciones, se puede controlar la viscosidad del compuesto dentro del intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 3000 mPa·s (cP).

El experto en la técnica apreciará que un grado deseado o cantidad de impregnación puede variar desde una saturación parcial de la estructura fibrosa hasta una saturación completa de la estructura fibrosa. El grado deseado de impregnación puede depender de variables que incluyen la naturaleza de la fibra objeto de impregnación y la naturaleza de la fracción impregnada, por ejemplo. El experto en la técnica también apreciará que las propiedades finales deseadas de la estructura impregnada tendrán influencia en la selección de los ingredientes específicos (fibras y dispersiones, por ejemplo) y en los parámetros de procesado.

De acuerdo con la invención, se usa una estructura fibrosa impregnada con una dispersión de poliolefina como agente que confiere rigidez en zapatos. Por ejemplo, se puede impregnar una estructura fibrosa, se puede conformar y se puede secar, de manera que la conformación tiene como resultado un agente que confiere rigidez de conjunto superior, tal como un contrafuerte o un refuerzo para punteras (caja para punteras), que se puede incorporar a un zapato para contribuir a que las partes respectivas del zapato conserven una configuración deseada.

Ejemplos

Dispersiones Poliméricas. Se usaron dos dispersiones de poliolefinas a lo largo de estos ejemplos, y estuvieron formadas por una mezcla de polímero de base/agente estabilizador. La primera estaba formada usando una mezcla VERSIFY™ DP4200 / PRIMACOR™ 5980I, y la segunda usando una mezcla UNGAGE™ 8200 / PRIMACOR™ 5980I, cada una de las cuales se encuentra disponible en The Dow Chemical Company (Midland, MI). PRIMACOR™ 5980I es un copolímero de ácido etilen acrílico (20,5 por ciento en peso de ácido acrílico; MFR de 13,8, usando 2,16 kg de peso a 125° C; 0,958 g/cc); VERSIFY™ DP4200 es un elastómero basado en propileno (9 por ciento en moles de etileno; 25 MFR, usando 2,16 kg en peso a 230° C); ENGAGE™ 8200 es un elastómero basado en etileno (copolímero etileno-octeno; 5 MI; 0,870 g/cc).

5 Se produjo una dispersión VERSIFY™ DP4200 / PRIMACOR™ 5980I alimentando de forma simultánea pellas DP4200 a 13,9 libras (6,30 kg)/h y pellas de 5980I a 2,9 libras (1,32 kg)/h en el interior de un embudo de alimentación del dispositivo de extrusión. Se bombearon agua desionizada y una disolución acuosa de 25% (peso/peso) de hidróxido de potasio a 19 y 8,3 cc/min, respectivamente, se combinaron, se calentaron hasta aproximadamente 160° C, y se inyectaron al interior de una cuba de dispositivo de extrusión en la zona de emulsión, operándose las cubas a aproximadamente 150° C. Se bombeó agua desionizada a 90 cc/min, se calentó a aproximadamente 110° C, y se inyectó al interior de la cuba del dispositivo de extrusión en la sección de dilución, operándose las cubas a aproximadamente 80° C. Se controló la dilución del producto a una presión de aproximadamente 300 psig. La dispersión resultante de VERSIFY™ DP4200 / PRIMACOR™ 5980I presentó un contenido de sólidos de 51,6 por ciento en peso, un pH de aproximadamente 10,0, un tamaño medio de partícula-volumen de aproximadamente 1,0 µm (micra) medido por medio de un Beckman Coulter LS 230, y una polidispersidad (definida como tamaño medio de partícula-volumen dividido entre el tamaño medio de partícula expresado en número) menor que 2.

15 Se produjo la dispersión ENAGE™ 8200 / PRIMACOR™ 5980I en primer lugar pre-mezclando pellas 8200 con pellas 5980I en una proporción de 70/30. Se alimentó la mezcla en forma de pellas ambientales en el interior del embudo de alimentación del dispositivo de extrusión a 15 libras (6,80 kg)/h. Se bombearon agua desionizada y una disolución acuosa de 25% (peso/peso) de hidróxido de potasio a 14,6 y 15,3 cc/min respectivamente, se combinaron, se calentaron hasta aproximadamente 130° C y se inyectaron en el interior de la cuba del dispositivo de extrusión en la zona de emulsión, operándose las cubas a aproximadamente 130° C. Se bombeó agua desionizada a 85 cc/min, se calentó a aproximadamente 75° C y se inyectó en el interior de la cuba del dispositivo de extrusión en la sección de dilución, donde las cubas se operaron a aproximadamente 70° C. El producto diluido pasó a través de un regulador de retro-presión fijado en aproximadamente 300 psig, abandonó el proceso a aproximadamente 70° C y se recogió. La dispersión resultante ENGAGE™ 8200 / PRIMACOR™ 5980I presentó un contenido de sólidos de 44,9 por ciento en peso, un pH de 10,2, un tamaño medio de partícula-volumen de aproximadamente 1 µm (micra), medido con un Beckman Coulter LS 230 y una polidispersidad menor que 2.

Láminas de material textil tejido. Se suministraron dos tejidos de algodón-poliéster por parte de Forestail Srl. para los experimentos de impregnación de tejidos. El Tejido "A" presentó un peso por metro cuadrado de 321,77 g/m² y el Tejido "B" presentó un peso de 228,85 g/m².

30 *Formulaciones de dispersión.* Se usó la dispersión polimérica descrita anteriormente para formar dos compuestos de dispersión que incluyen una sustancia de relleno de carbonato de calcio (suspensión Hydrocarb 90 GD; 62,5 por ciento en peso de sólidos; disponible en Omya). La Tabla 1 describe a continuación las formulaciones de dispersión evaluadas.

Tabla 1. Formulaciones de dispersión de poliolefina

Dispersión	Dispersión de Polímero		Sustancia de relleno	pH	Sólidos	Viscosidad
	Tipo	% en peso				
A	DP4200 / Primacor 5980i	66,5	32,5	9,94	54,39	110
B	Engage 8200 / Primacor 5980i	66,5	32,5	10,05	49,81	90

35 Se pesaron las dispersiones poliméricas y la suspensión de sustancia de relleno y se mezclaron en un Dispositivo de Agitación Heidolph Bench de látex y papel estándar a 1000 rpm durante 10 minutos. Se midió la viscosidad en un viscosímetro Brookfield (husillo R3 @ 100 rpm). Se midió el pH con un medidor de pH Knick Portamess. Se midieron los sólidos con un CEM Smart System 5.

40 *Impregnación de Tejidos.* Se impregnaron las láminas en una unidad de impregnación de laboratorio (Mathis Lab Padder, fabricada por Werner Mathis AG, Textile machinery, Laboratory equipment, Zurich). Se llevó a cabo el proceso de impregnación en dos etapas. En primer lugar, se sumergieron las láminas de tejido en una dispersión, como se describe en la Tabla 1 anterior, durante 2 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se hicieron pasar las láminas entre rodillos de calandria a temperatura ambiente para eliminar los líquidos en exceso. Se controló el peso deseado por metro cuadrado ajustando la presión entre los rodillos. A continuación, se secaron las láminas impregnadas en un horno de convección @ 130° C durante 7 minutos. Se impregnaron cuatro muestras de esta manera, y se describen en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de Impregnación

Impregnada	Tejido	Dispersión	Condiciones de presión	Seco	Húmedo	Seco	Proporción	Tejido Impregnado	Antes	Proporción
Muestra	Tipo	Formulación	Método	(g)	(g)	(g)		(g/m ²)	(g/m ²)	
1	A	B	3m/min @ 1,5 bar	10,2	27,92	17,36	1,71	556,41	321,77	1,73
2	A	A	3m/min @ 1,0 bar	10,2	37,2	23,37	2,3	749,04	321,77	2,33
3	B	B	3m/min @ 1,5 bar	6,91	17,22	11,65	1,69	373,4	228,85	1,63
4	B	A	3m/min @ 1,0 bar	6,89	21,85	14,58	2,12	467,31	228,85	2,04

5 *Resultados de Ensayo de las Muestras.* Se sometieron a ensayo la aptitud de procesado y el rendimiento de los agentes que confieren rigidez. La aptitud de procesado se refiere a VICAT y tiempo abierto. Se midieron las propiedades de rendimiento de acuerdo con SATRA TM83 e incluyen dureza, retención de forma de área y resiliencia. Para medir estas propiedades, se sometió un domo a termo-conformación a 90° C en un dispositivo que se ilustra en las Figuras 3, 4 y 5.

10 En referencia a la Figura 3, se sujetó la muestra de ensayo 210 a una herramienta de conformación 212, que comprendía un anillo de sujeción 214, un cilindro metálico 216 y un pistón 218. A continuación, se activó térmicamente la muestra de ensayo 210 por medio de calentamiento del conjunto en un horno a 95° C durante 8,5 minutos. Se retiró el conjunto activado térmicamente del horno y se conformó inmediatamente la muestra de ensayo 210 para dar lugar a una forma de domo (en aproximadamente un minuto), extendiendo el pistón 218 como queda ilustrado en la Figura 4. Posteriormente, se dejó la muestra de ensayo 210 conformada en un entorno controlado estándar de 20° C y 65% de humedad relativa frente a un ventilador durante al menos 1,5 horas.

15 La dureza, comúnmente referida como resistencia a la compresión del domo conformado proporcionó una medida de la resistencia del agente que confiere rigidez de manera que corresponde a condiciones de rendimiento de uso. Se sometió a compresión la parte superior del domo conformado con una tasa constante, en una máquina de ensayo de tracción, usando un émbolo cilíndrico con una superficie de nivel inferior hasta que se produjo el colapso. Se registró el valor máximo como dureza inicial. Se repitió esta operación y después de nueve colapsos adicionales, se midió la carga para el décimo colapso y se registró como dureza final. Se midió la resistencia frente a la compresión de la muestra de ensayo con forma de domo de acuerdo con SATRA TM83. La dureza puede variar desde 10 N, para un zapado de moda, hasta 180 N para un calzado militar.

20 Se midió la retención de forma de área de acuerdo con SATRA TM83. Se conformó una muestra con forma de domo y se determinó la retención de forma de la muestra de ensayo por medio de medición de la altura del domo. Se tomaron dos mediciones: después de la primera (compresión inicial del domo) y después de diez colapsos (retención de forma final). La retención de forma de área se define como:

$$ASR = 100 (H1/H2)^2$$

30 en la que H1 es la altura de la herramienta de conformación relevante (el domo del molde de metal) y H2 es la altura interna del domo formado tras el primer o el décimo colapso, como viene ilustrado en la Figura 5. Cuanto mayor es la dureza del agente que confiere rigidez, mayor es la retención de forma para evitar la deformación del zapato.

Se calcula la resiliencia de acuerdo con SATRA TM83, y se define como la proporción de dureza final (tras 10 colapsos de carga) con respecto a la dureza inicial. La resiliencia proporciona una medida de la resistencia a deformaciones pequeñas y grandes durante el uso.

35 **Método CRYSTAF Estándar**

Se determinaron las distribuciones de ramificación por medio de separación de análisis de cristalización (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en PolymerChar, Valencia, España. Se disolvieron las muestras en 1,2,4-triclorobenceno a 160° C (0,66 mg/ml) durante 1 hora y se estabilizaron a 95° C durante 45 minutos. Las temperaturas de toma de muestra varían desde 95 a 30° C a una tasa de enfriamiento de 0,2° C/min. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de la disolución de polímero. Se mide la

concentración soluble acumulada a medida que cristaliza el polímero mientras que se produce la disminución de temperatura. El derivado analítico del perfil acumulado refleja una distribución corta de ramificación de cadena del polímero.

- 5 Se identifican la temperatura máxima CRYSTAF y el área por medio del módulo de análisis incluido en el Soporte Lógico CRYSTAF (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de búsqueda de pico CRYSTAF identifica la temperatura máxima como el máximo en la curva dW/dT y el área entre las inflexiones positivas de mayor tamaño a ambos lados del pico identificado en la curva derivada. Para calcular la curva CRYSTAF, los parámetros de procesamiento preferidos se encuentran con un límite de temperatura de 70° C y con parámetro de suavizado por encima del límite de temperatura de 0,1, y por debajo de límite de temperatura de 0,3.

10 **Módulo Secante/Flexural/Módulo de Almacenamiento**

Se moldearon por compresión las muestras usando ASTM D 1928. Se midieron los módulos flexural y el módulo secante de 2 por ciento de acuerdo con ASTM D-790. Se midió el módulo de almacenamiento de acuerdo con ASTM D 5026-01 o técnica equivalente.

Método Estándar DSC

- 15 Los resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial se determinan usando un modelo TAI Q1000 DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un dispositivo automático de toma de muestras. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Se comprime para dar lugar a una película fina y se somete a fusión en la prensa a aproximadamente 175° C y posteriormente se enfría al aire hasta temperatura ambiente (25° C). A continuación, se cortan 3-10 mg de material para dar lugar a un disco de 6 mm de diámetro, se pesan de forma exacta y se colocan
20 en una cazoleta de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y a continuación se cierra con tapa. Se investiga el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperaturas. Se calienta rápidamente la muestra hasta 180° C y se mantiene en condiciones isotermas durante 3 minutos para eliminar cualquier historia térmica previa. Posteriormente, se enfría la muestra hasta -40° C a una tasa de enfriamiento de 10° C/min y se mantiene a -40° C durante 3 minutos. A continuación, se calienta la muestra a 150° C a una tasa de calentamiento de 10° C/min.
25 Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento.

Se mide el pico de fusión DSC como el máximo de caudal de calor (W/g) con respecto a la línea de base rectilínea sacada entre -30° C y el final de la fusión. Se mide el calor de fusión como el área bajo la curva de fusión entre -30° C y el final de la fusión usando una línea base rectilínea.

- 30 Se lleva a cabo la calibración de DSC como se muestra a continuación. En primer lugar, se obtiene una línea base operando el DSC desde -90° C sin ninguna muestra en la cazoleta de DSC de aluminio. Posteriormente se analizan 7 miligramos de muestra de indio nueva por medio de calentamiento de la muestra hasta 180° C, enfriamiento hasta 140° C a una tasa de enfriamiento de 10° C/min seguido de mantenimiento de la muestra en condiciones isotermas a 140° C durante 1 minuto, seguido de calentamiento de la muestra desde 140° C hasta 180° C a una tasa de calentamiento de 10° C por minuto. Se determinan el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio y se comprueba que se encuentran dentro de 0,5° C a partir de 156,6 °C para el comienzo de la fusión y dentro de 0,5 J/g a partir de 28,71 J/g para la fusión. Se analiza el agua desionizada por medio de enfriamiento de una pequeña gota de muestra nueva en la cazoleta de DSC desde 25° C hasta -30° C a una tasa de enfriamiento de 10° C por minuto. Se mantiene la muestra isotérmicamente a -30° C durante 2 minutos y se calienta hasta 30° C a una tasa de calentamiento de 10° C por minuto. Se determina el comienzo de la fusión y se comprueba que se encuentra
40 dentro de 0,5° C a partir de 0° C.

Método GPC

- El sistema cromatográfico de permeabilidad de gel consiste bien en un instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-210 o bien en un instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimientos de columna y carrusel se operaron a 140° C. Se usaron tres columnas Mixtas-B de 10 µm (micras) de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50
45 mililitros de disolvente que contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Se preparan las muestras por medio de agitación ligera durante 2 horas a 160° C. El volumen de inyección usado es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/min.

- 50 Se lleva a cabo la calibración del conjunto de columna de GPC con 21 estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular que varían desde 580 hasta 8.400.000 dispuestos en 6 mezclas de "cóctel" con al menos diez unidades de separación entre los pesos moleculares individuales. Se adquirieron los estándares en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se preparan los estándares de poliestireno a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Se disuelven los estándares de poliestireno a 80° C con
55 agitación suave durante 30 minutos. En primer lugar se analizan las mezclas de estándares estrechas y en orden decreciente del componente de peso molecular más elevado con el fin de minimizar la degradación. Se convierten los pesos moleculares máximos de estándar de poliestireno en pesos moleculares de polietileno usando la ecuación

siguiente (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431$ ($M_{\text{poliestireno}}$).

Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se llevan a cabo usando un Soporte Lógico Viscotek TriSEC Versión 3,0.

5 Densidad

Se preparan muestras para medición de la densidad de acuerdo con ASTM D 1928. Se llevan a cabo las mediciones trascurrida una hora desde la compresión de la muestra usando ASTM D792, Método B.

ATREF

10 Se lleva a cabo el análisis de separación analítica por elución con aumento de temperatura (ATREF) de acuerdo con el método descrito en la patente de Estados Unidos N°. 4.798.081 y Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, *J. Polym. Sci.*, 20, 441-455 (1982). Se disuelve la composición a analizar en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (acero inoxidable granallado) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20° C a una tasa de enfriamiento de 0,1° C/min. La columna se encuentra equipada con un detector de infrarrojos. Posteriormente, se genera una curva cromatográfica de ATREF por medio de elución de la muestra de polímero cristalizado a partir de la columna, aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) desde 20 a 120° C a una tasa de 1,5° C/min.

Análisis de RMN ¹³C

20 Se preparan las muestras por medio de adición de aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-^d₂/ortodiclороetano sobre 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. Se disuelven las muestras y se homogeneizan por medio de calentamiento del tubo y sus contenidos hasta 150° C. Se recogen los datos usando un espectrómetro JEOL Eclipse™ 400 MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus™ 400 MHz, que corresponde a una frecuencia de resonancia ¹³C de 100,5 MHz. Los datos se adquieren usando 4000 transiciones por archivo de datos con un retardo de repetición de pulso de 6 segundos. Con el fin de lograr la mínima relación de señal-ruido para el análisis cuantitativo, se añaden juntos archivos de datos múltiples. La anchura espectral es de 25.000 Hz con un tamaño de archivo mínimo de 32K de puntos de datos. Se analizan las muestras a 130° C en una sonda de banda de 10 mm de anchura. Se determina la incorporación del monómero usando un método de triadas de Randall (Randall, J.C.; *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, 201-317 (1989)).

Índice de Bloques

30 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizan por un índice de bloques medio, ABI, que es mayor que cero y hasta aproximadamente 1,0 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que aproximadamente 1,3. El índice bloques medio, ABI, es el peso medio del índice de bloques ("BI") para cada una de las fracciones poliméricas obtenidas en TREF de preparación (es decir, separación de un polímero por medio de Separación con Elución con Aumento de Temperatura) desde 20° C hasta 110° C, con un incremento de 5° C (aunque también se pueden usar otros incrementos de temperatura, tales como 1° C, 2° C, 10° C):

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

40 en la que BI_i es el índice de bloques para la fracción i -ésima del interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención obtenido en TREF de preparación, y w_i es el porcentaje en peso de la fracción i -ésima. De manera similar, la raíz cuadrada del segundo momento alrededor de la media, en lo sucesivo referido como el índice de bloque medio en peso de segundo momento, se puede definir como se muestra a continuación:

$$BI \text{ medio en peso de } 2^{\circ} \text{ momento} = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1) \sum w_i}{N}}}$$

45 en la que N se define como el número de fracciones con BI_i mayor que cero. En referencia a la Figura 9, para cada fracción polimérica, BI viene definido por una de las dos ecuaciones siguientes (ambas proporcionan el mismo valor de BI):

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{o} \quad BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

5 en la que T_X es la temperatura de elución de ATREF (es decir, ATREF analítica) para la fracción i-ésima (preferentemente expresada en Kelvin), P_X es la fracción molar de etileno para la fracción i-ésima, que se puede medir por medio de RMN o IR como se ha descrito anteriormente. P_{AB} es la fracción molar de etileno de todo el interpolímero de etileno/ α -olefina (antes de la separación), que también se puede medir por medio de RMN o IR. T_A y P_A son la temperatura de elución de ATREF y la fracción molar de etileno para los "segmentos duros" puros (que son denominados como segmentos cristalinos del interpolímero). A modo de aproximación o para los polímeros en los cuales la composición de "segmento duro" resulte desconocida, se fijan los valores de T_A y P_A en los correspondientes al homopolímero de polietileno de alta densidad.

10 T_{AB} es la temperatura de elución de ATREF para un copolímero aleatorio de la misma composición (que tiene una fracción molar de etileno de P_{AB}) y un peso molecular como el copolímero de la invención. T_{AB} se puede calcular a partir de la fracción molar de etileno (medida por medio de RMN) usando la siguiente ecuación:

$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

15 en la que α u β son dos constantes que se pueden determinar por medio de calibración usando un número de fracciones de TREF de preparación bien caracterizadas de un copolímero aleatorio de composición amplia y/o copolímeros de etileno aleatorios bien caracterizados con composición estrecha. Debe apreciarse que α y β pueden variar de un instrumento a otro instrumento. Además, sería necesario crear una curva de calibración apropiada con la composición de polímero de interés, usando intervalos de peso molecular y un tipo de co-monómero apropiados para las fracciones de TREF de preparación y/o copolímeros aleatorios usados para crear la calibración. Existe un ligero efecto de peso molecular. Si se obtiene la curva de calibración a partir de intervalos similares de peso molecular, dicho efecto debería ser básicamente despreciable. En algunas realizaciones como se ilustra en la Figura 8, los copolímeros de etileno aleatorios y/o las fracciones de TREF de preparación de los copolímeros aleatorios satisfacen la relación siguiente:

$$\ln P = -237,83 / T_{ATREF} + 0,639$$

20 La ecuación de calibración anterior se refiere a la fracción molar de etileno, P , a la temperatura de elución TREF analítica, T_{ATREF} , para los copolímeros aleatorios de composición estrecha y/o las fracciones de TREF de preparación de copolímeros aleatorios de composición amplia. T_{XO} es la temperatura ATREF para un copolímero aleatorio de la misma composición (es decir, el mismo tipo de co-monómero y contenido) y el mismo peso molecular y que presenta una fracción molar de etileno de P_X . T_{XO} se puede calcular a partir de $\ln P_X = \alpha/T_{XO} + \beta$ a partir de una fracción molar de P_X medida. Por el contrario, P_{XO} es la fracción molar de etileno para un copolímero aleatorio de la misma composición (es decir, el mismo tipo de co-monómero y contenido) y el mismo peso molecular y que tiene una temperatura de ATREF de T_X , que se puede calcular a partir de $\ln P_{XO} = \alpha/T_X + \beta$ usando el valor medido de T_X .

25 Una vez que se obtiene el índice de bloques (BI) para cada fracción de TREF de preparación, se puede calcular el índice de bloques medio en peso, ABI, para todo el polímero.

Propiedades Mecánicas - Tracción, Histéresis y Desgarro

30 Se mide el comportamiento tensión-esfuerzo en tensión uniaxial usando muestras de micro-tracción de ASTM D 1708. Se estiran las muestra con un Instron a $500\% \text{ min}^{-1}$ a 21° C . Se presentan la resistencia frente a la tracción y el estiramiento hasta rotura a partir de una media de 5 muestras.

35 Se determina la histéresis de 100% y 300% a partir de una carga cíclica hasta esfuerzos de 100% y 300% usando muestras de micro-tracción de ASTM D 1708 con un instrumento InstronTM. Se somete la muestra a carga y descarga a $267\% \text{ min}^{-1}$ durante 3 ciclos a 21° C . Se llevan a cabo experimentos cíclicos a 300% y 80° C usando una cámara convencional. En el experimento de 80° C , se deja equilibrar la muestra durante 45 minutos a la temperatura de ensayo antes del ensayo. En el caso e 21° C , experimento cíclico de esfuerzo de 300%, se registra la tensión de retracción a un esfuerzo de 150% a partir del primer ciclo de descarga. Se calculan el porcentaje de recuperación para todos los experimentos a partir del primer ciclo de descarga usando el esfuerzo al cual la carga vuelve a la línea base. El porcentaje de recuperación se define como:

$$50 \quad \% \text{ de Recuperación} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

en la que ϵ_f es el esfuerzo tomado para la carga cíclica y ϵ_s es el esfuerzo en el cual la carga vuelve a la línea base durante el primer ciclo de descarga.

5 Se compararon las muestras preparadas y sometidas a ensayo como se ha descrito anteriormente frente a dos agentes comerciales que confieren rigidez, Elastoform 172/ON (un tejido de algodón afelpado impregnado con látex, comúnmente usado en los refuerzos para punteras) y Fenise 130/NL (un tejido de algodón afelpado impregnado con látex, comúnmente usado en los contrafuertes), cada uno suministrado por Forestail Srl. La Tabla 3 presenta los resultados de la fuerza de compresión y las mediciones de retención de forma.

Tabla 3. Comparación de los resultados de ensayo de propiedad para muestras de tejido impregnado

Muestra		1	2	3	4	Elastoform 172/ON	Fenise 130 NL
Método de Ensayo Satra TM83							
Propiedad	Unidades						
Espesor de muestra	mm	0,89	1,08	0,73	0,79	0,73	1,23
Altura Inicial	mm	8,91	9,00	9,05	9,26	8,76	8,84
Altura Final	mm	8,88	8,98	8,96	9,10	8,84	8,62
Retención inicial de forma	%	91,20	93,05	94,09	98,40	88,15	89,67
Retención final de forma	%	90,48	92,53	92,12	95,13	89,77	85,36
Dureza de carga de 1 ^{er} colapso	N	18,55	42,35	7,72	16,64	16,43	81,17
Dureza de carga de 10 ^o colapso	N	13,76	31,97	5,37	10,83	11,06	48,00
Resiliencia	%	74,20	75,50	69,60	65,05	67,32	59,14

10 Los resultados anteriores indican que los agentes que confieren rigidez para zapatos de la presente invención ofrecen un equilibrio deseable de resiliencia, retención de forma y dureza. A lo largo de un intervalo de dureza diferente, desde aproximadamente 5 a aproximadamente 32, las muestras impregnadas con poliolefina 1-4 muestran una resiliencia más elevada (mayor que aproximadamente 65) y una retención de forma más elevada (mayor que aproximadamente 90) que la muestra de Fenise (que presenta una resiliencia de aproximadamente 59 y una retención de forma entre 85 y 90). Los materiales textiles impregnados con poliolefina también exhibieron una resiliencia similar y elevada y retención de forma frente a la muestra comparativa de Elastoform.

15 La muestra 4, impregnada con la dispersión de poliolefina VERSIFYTM, presenta una resiliencia similar y una retención de forma mejor para una dureza similar, en comparación con la muestra de Elastoform. Los materiales textiles impregnados con las dispersiones de ENGAGETM 8200 (representadas por medio de la Muestra A) tiene una retención de forma similar y una resiliencia mejor, en comparación con la calidad Elastoform para dureza similar.

20 *Control de Impregnación.* Como se ha comentado anteriormente, se puede controlar la cantidad de impregnación ejerciendo presión sobre el tejido entre las calandrias, eliminando el material de exceso. De manera adicional, se puede controlar la impregnación, por ejemplo, ajustando uno o más de la viscosidad del compuesto, la concentración de polímero combinado y estabilizador en la dispersión acuosa, la concentración de la sustancia de relleno en el compuesto o la polaridad de la dispersión acuosa.

25 A modo de ejemplo de control de la impregnación, se llevaron a cabo experimentos para determinar la cantidad de impregnación llevada a cabo con varias concentraciones de sólidos de dispersión, con el objetivo de una impregnación de 20% en peso, mostrándose los resultados en la Tabla 4. La dispersión usada fue una dispersión de DP4200 / PRIMACOR 5980I que presentaba una concentración inicial de sólidos de 41,4 por ciento en peso. Las muestras de tejido usadas incluyeron un material textil geofísico Boeren Bond y un material textil Don & Low sr-PP.

5 Se obtuvo una muestra de tejido impregnada sumergiendo en primer lugar el tejido en la dispersión. Se retiró el tejido, tras humectación, de la dispersión y se dejó que el tejido escurriera el exceso. Se colgó en sentido vertical el tejido húmedo y se secó en un horno, con secado con aire adicional como puede apreciarse. Para la Muestra 7, se forma un material compuesto de tres láminas, siendo sumergida únicamente la lámina del medio, seguido de secado y consolidación de las láminas.

Tabla 4. Condiciones de muestra y resultados

Muestra	5	6	7	8	9	10	11
Tipo de Tejido	D & L	D & L	D & L	BBG	BBG	BBG	BBG
Peso Inicial (g)	13,7	13,7	41,1 (13,5, 13,9, 13,7)	9,1	9,2	9,3	9,5
Concentración de la Dispersión	Original	Original	Original	Diluido hasta 62% de la concentración original	Diluido hasta 62% de la concentración original	Diluido hasta 30% de la concentración original	Diluido hasta 30 de la concentración original
Condiciones de Secado	80° C 6 min	80° C 6 min	80° C 6 min	100° C 6 min	100° C 8 min	100° C 4 min	100° C 4 min
Peso Seco (g)	33,5	29,8	77,0	12,5	12,7	10,3	10,4
Porcentaje de Fracción Impregnada	59,1	54,0	58,3	27,2	27,6	9,7	8,7
Condiciones de Consolidación		180C, 350 kN, 3 min	150C, 350 kN, 3 min				
Peso Consolidado (g)		29,5	61,6				
Porcentaje de Fracción Impregnada		53,0	33,3				

10 La concentración/viscosidad de la dispersión usada para las muestras 5-7 fue demasiado elevada para alcanzar porcentajes de fracción impregnada significativamente reducidos sin que se produzca goteo en exceso desde la lámina antes del secado. Aunque la dispersión fue demasiado viscosa para producir una lámina que tuviera 20% en peso de fracción impregnada, se apreció que la dispersión se adhirió muy bien al tejido.

15 Tras diluir la dispersión con 50% de agua, la dispersión se adhirió bien, y el resultado fue un grado reducido de impregnación del tejido, aunque no obstante todavía excedía el objetivo de 20% en peso. Una dilución adicional hasta 75% de agua / 25% de la dispersión original, pareció que la disolución se convertía en polar, y se observó que el flujo de la dispersión se encontraba en los dominios, dando como resultado una humectación no homogénea de la superficie del tejido. Los ejemplos anteriores ilustran que se puede usar esa viscosidad de la dispersión o concentración para llevar a cabo el efecto del grado de impregnación.

20 *Observaciones de Experimento.* La Muestra 6 dio como resultado una lámina de alta claridad tras la consolidación. Por el contrario, la Muestra 7, el material compuesto de tipo sandwich, no presento buen claridad tras la consolidación. De manera adicional, se observó que el agua experimentó ebullición a partir del material compuesto durante la consolidación. Pareció que un tiempo de secado de 4 minutos resultó suficiente: en el caso de la muestra 9 se amplió el tiempo de secado, no obstante no se apreció pérdida adicional de peso trascurridos 4 minutos.

25 De manera ventajosa, una o más realizaciones de la presente invención proporcionan composiciones, métodos y artículos que presentan buen rendimiento en las aplicaciones para las cuales resultan deseados. En una aplicación, por ejemplo, se puede usar una o más realizaciones de la presente invención en forma de agente que confiere rigidez en zapatos, tal como refuerzos para punteras o contrafuertes. De manera adicional, una o más realizaciones

de la presente invención proporcionan estructuras fibrosas impregnadas con una composición que confiere rigidez que presenta una rigidez mejorada, elasticidad, resiliencia, adhesión, retención de la forma o compatibilidad.

5 Aunque se ha descrito la invención con respecto a un número limitado de realizaciones, los expertos en la técnica, que obtienen beneficios de la presente descripción, apreciarán que se prevén otras realizaciones que no se alejen del alcance de la invención tal y como se ha descrito en la presente memoria. Por consiguiente, el alcance de la invención debería estar limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un agente que confiere rigidez para zapatos que comprende:
una estructura fibrosa; y
una película que comprende;
- 5 una fase continua de polímero de base, en la que dicho polímero de base está seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno y sus mezclas; y
una fase discreta de agente estabilizador dispersada en dicha fase continua de polímero de base, comprendiendo dicha fase de agente estabilizador al menos un agente estabilizador polimérico que comprende al menos un polímero polar.
- 10 2.- El agente que confiere rigidez para zapatos de la reivindicación 1 conformado por medio de un proceso que comprende:
impregnar una estructura fibrosa con un compuesto, comprendiendo el compuesto
una dispersión acuosa, en la que la dispersión acuosa comprende:
- 15 (a) al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno, y sus mezclas, y
(b) al menos un agente estabilizador que comprende al menos un polímero polar;
(c) agua;
- retirar al menos una parte del agua de la estructura fibrosa impregnada.
- 20 3.- El agente que confiere rigidez para zapatos de la reivindicación 2, en el que el compuesto además comprende al menos una sustancia de relleno, en el que la sustancia de relleno comprende más que 0 a 200 partes por cada cien partes de la cantidad combinada de al menos un polímero y el agente estabilizador polimérico.
- 4.- El artículo de la reivindicación 2, en el que al menos un polímero comprende de 35 a 55 por ciento en volumen de la dispersión acuosa.
- 25 5.- El artículo de la reivindicación 2, en el que el polímero polar comprende una poliolefina polar que comprende un copolímero de etileno-ácido parcial o completamente neutralizado.
- 6.- El artículo de la reivindicación 5, en el que la poliolefina polar comprende al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en polímeros de etileno-ácido acrílico, polímeros de etileno-ácido metacrílico y sus combinaciones.
- 30 7.- El artículo de la reivindicación 1, en el que la cantidad combinada de al menos un polímero y al menos un estabilizador comprende de 5 a 70 por ciento en volumen de la dispersión acuosa.
- 8.- El artículo de la reivindicación 2, en el que la dispersión acuosa tiene un pH de 9 a 12 o un tamaño medio de partícula de 0,3 a 3,0 μm (micras).
- 35 9.- El artículo de la reivindicación 2, en el que la dispersión acuosa presenta un tamaño medio de partícula de 0,5 a 2,7 μm (micras).
- 10.- El artículo de la reivindicación 2, en el que la estructura fibrosa comprende al menos una seleccionada entre materiales textiles tejidos, materiales textiles tricotados, materiales textiles no tejidos y geotextiles.
- 11.- El artículo de la reivindicación 2, en el que la estructura fibrosa comprende una fibra natural seleccionada entre el grupo que consiste en lino, cáñamo, celulosa, pasta de papel y madera.
- 40 12.- El artículo de la reivindicación 2, en el que la estructura fibrosa comprende al menos uno de algodón, lana, lana sintética, materiales celulósicos, fibras sintéticas de poliamida, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polipropilenos, poliésteres y sus combinaciones.
- 45 13.- El artículo de la reivindicación 2, que además comprende al menos uno seleccionado entre un agente humectante, tensioactivos, agentes anti-estáticos, pigmentos, un agente de neutralización, un espesante, un modificador de reología, un biocida, un fungicida y sus combinaciones.

14.- Un método para conformar un agente que confiere rigidez para zapatos que comprende un material textil impregnado, comprendiendo el método:

conformar un compuesto, comprendiendo el compuesto

una dispersión acuosa que comprende:

5 (a) al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno y sus mezclas; y

(b) al menos un agente estabilizador polimérico que comprende al menos un polímero polar;

10 (c) agua,

impregnar un material textil con el compuesto;

retirar al menos una parte del agua del material textil impregnado.

15 15.- El método de la reivindicación 14, en el que el material textil impregnado presenta una cantidad combinada de al menos un polímero y el agente estabilizador polimérico en el intervalo de 15 a 75 partes por cada cien partes en peso de ese material textil impregnado.

16.- El método de la reivindicación 14, que además comprende controlar al menos uno de la viscosidad del compuesto, la concentración de polímero combinado y estabilizador en la dispersión acuosa o la polaridad de la dispersión acuosa.

20 17.- El método de la reivindicación 16, en el que al menos un polímero se encuentra controlado dentro del intervalo de 35 a 55 por ciento en peso de la dispersión acuosa.

18.- El método de la reivindicación 16, en el que la viscosidad del compuesto se encuentra controlada dentro del intervalo de 20 a 3000 mPa·s (cP).

19.- El método de la reivindicación 14, que además comprende retirar una parte del agua por medio de exposición del material textil a temperatura elevada.

25 20.- El método de la reivindicación 19, en el que la temperatura es de 70 a 120° C.

21.- El método de la reivindicación 14, en el que el compuesto además comprende al menos una sustancia de relleno, en el que la sustancia de relleno comprende de más que 0 a 200 partes por cada cien partes de la cantidad combinada de al menos un polímero y el agente estabilizador polimérico.

30 22.- El método de la reivindicación 14, en el que el compuesto comprende además al menos una sustancia de relleno, en el que el material textil presenta una cantidad combinada de la sustancia de relleno, al menos un polímero y el agente estabilizador polimérico dentro del intervalo de 10 a 300 partes por cada cien partes en peso del material textil.

23.- El método de la reivindicación 14, en el que la cantidad combinada de al menos un polímero y al menos un agente estabilizador polimérico comprende de 25 a 74 por ciento en volumen de la dispersión acuosa.

35 24.- El método de la reivindicación 14, en el que la dispersión acuosa presenta un tamaño medio de partícula de 0,3 a 3,0 μm (micras).

25.- El método de la reivindicación 14, en el que el compuesto comprende además al menos uno seleccionado entre un agente humectante, tensioactivos, agentes anti-estáticos, pigmentos, un agente de neutralización, un espesante, un modificador de reología, un biocida, un fungicida y sus combinaciones.

40 26.- El método de la reivindicación 14, que además comprende unir, laminar o revestir el material textil impregnado a otro sustrato.

45 27.- El método de la reivindicación 14, en el que la temperatura de dicho material textil impregnado se eleva hasta una temperatura dentro del intervalo de igual o mayor que el punto de fusión de dicho polímero seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico basado en etileno, un polímero termoplástico basado en propileno y sus mezclas.

Figura 1

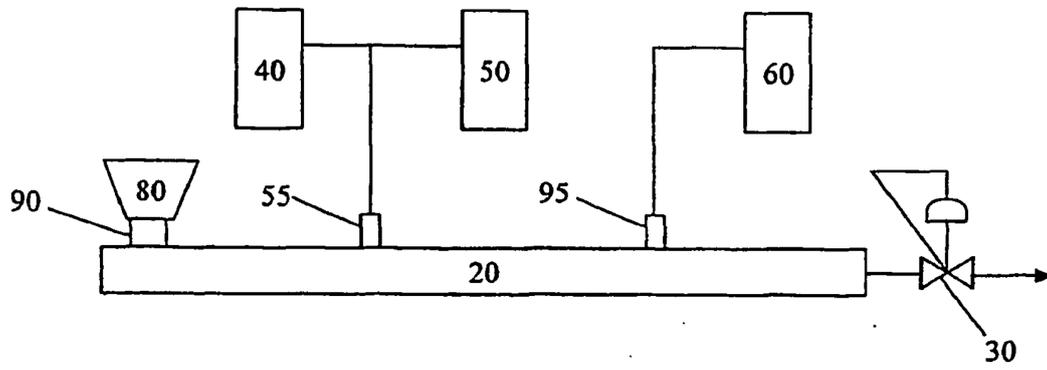


Figura 2

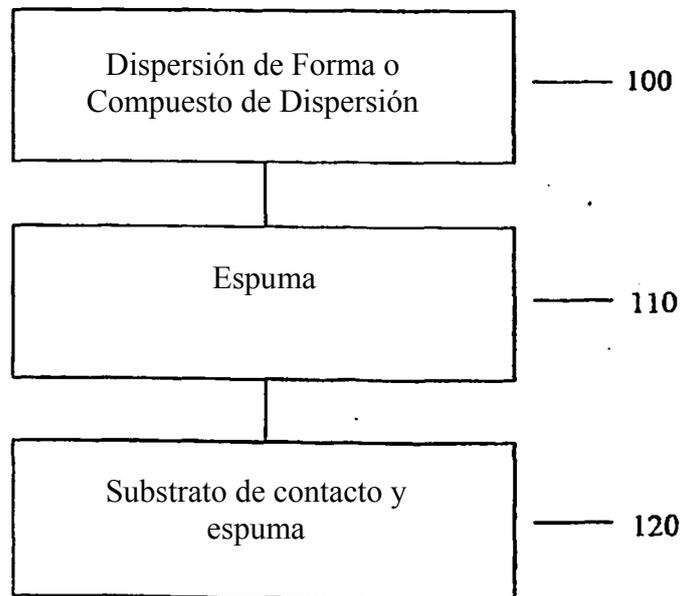


Figura 3.

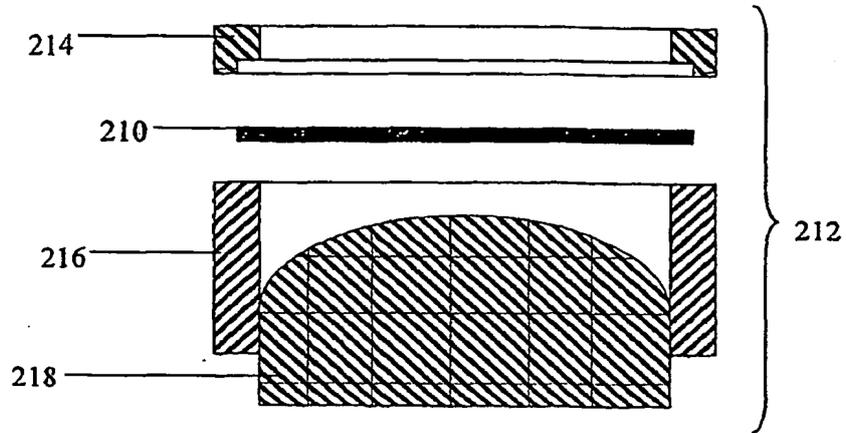


Figura 4.

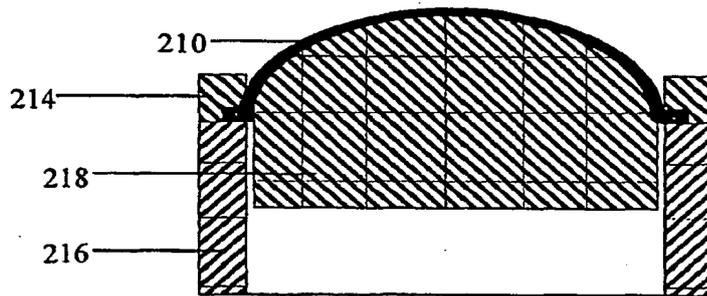


Figura 5.

