

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 432**

51 Int. Cl.:

A43B 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2013 PCT/EP2013/001894**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14005684**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2013 E 13736759 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2890259**

54 Título: **Mezcla de relleno para la fabricación de materiales termoplásticos de refuerzo de calzado**

30 Prioridad:

05.07.2012 DE 102012013432

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

11.02.2020

73 Titular/es:

**RHENOFLEX GMBH (100.0%)
Giulinistr. 2
67065 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**JÄRGER, HENRIETTE;
FIEBIGER, MARKUS y
BUSALT, WERNER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Nuria

ES 2 741 432 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

Mezcla de relleno para la fabricación de materiales termoplásticos de refuerzo de calzado

5 La presente invención se refiere a una mezcla de relleno para la fabricación de materiales termoplásticos de refuerzo para la industria del calzado, principalmente de topes y contrafuertes.

La mezcla en polvo consiste en un bioplástico y una sustancia natural renovable especialmente seleccionada.

10 La fabricación de materiales para el refuerzo del calzado con la mezcla de relleno inventada se puede realizar tanto en un sistema de doble cinta como por extrusión, en particular por coextrusión.

En el documento DE 26 21 195 C se describen materiales de refuerzo que se fabrican como productos planos o en forma de placa. En este caso, se reviste un material de soporte de tipo textil con material plástico en polvo fundible, que también contiene sustancias de relleno. Como plásticos fundibles se utiliza polietileno, acetato de vinilo y sus copolímeros; como sustancias de relleno adecuadas se emplea, por ejemplo, serrín o polvo de tiza. El objetivo de la invención fue aumentar la proporción de sustancias de relleno en el revestimiento, manteniendo la resistencia a la flexión y la rigidez del material. Se descubrió que era posible aumentar la proporción de sustancias de relleno hasta un 50 % si la distribución granulométrica del plástico y del polvo de relleno era similar o comparable. Las partículas de plástico fundido pueden envolver completamente las partículas de las sustancias de relleno, de modo que las sustancias de relleno se comporten como plásticos. Estos materiales no son suficientemente adhesivos, por lo que es necesario aplicar también una capa superficial de adhesivo para poder unirlos permanentemente al material de la pala del calzado.

25 En el documento EP 183 912 B2 se describen materiales de refuerzo de calzado que pueden unirse directamente al cuero del calzado sin necesidad de aplicar un adhesivo adicional. Como adhesivos termofundibles se usaron diversos tipos de policaprolactona, que son particularmente adecuados debido a su bajo punto de fusión, de aproximadamente 60 °C. Como sustancias de relleno se utilizó polvo de plástico o polvo orgánico o inorgánico recubierto de plástico que no se disolvía en el adhesivo termofundible. Dependiendo de los requisitos, estos materiales fueron provistos de un material de soporte en uno o ambos lados.

Una desventaja de estos materiales conocidos fue la frecuente necesidad de usar un material de soporte para mantener la unión y la cohesión del material a temperaturas altas y para alcanzar o mantener la resistencia de unión del calzado requerida en caliente durante la fabricación automatizada. Dado que los topes y los contrafuertes del calzado se fabrican a partir de láminas mediante troquelado y lijado, se producen siempre restos de corte y de lijado. Debido a que aún quedaban restos material de soporte adheridos a ellos, estos restos no se pudieron reutilizar para el proceso de fabricación.

40 En el documento EP 1 525 284 B1, en el que se describe un compuesto de adhesivo termofundible y mezcla de relleno, se pudieron superar algunos de los inconvenientes mencionados antes. Este compuesto hecho de adhesivo termofundible y mezcla de relleno tenía suficiente estabilidad intrínseca para poder procesarlo sin material de soporte, gracias a unos parámetros físicos precisos, como índice de fluidez (*Melt Volume Index* o MVI), elongación, viscosidad, adherencia superficial o *tack*, entre otros. Esto se logró mediante el ajuste exacto de los parámetros mencionados de las materias primas utilizadas. Así, el adhesivo termofundible debía mostrar un valor MVI de 2-300 o preferiblemente de 10-30 cm³/10 min, medido a 100 °C y 21,6 kg según la norma DIN ISO 1133. Además, la proporción de adhesivo termofundible con respecto al material de relleno debía ser del 50-95 % en peso frente al 50-5 % en peso de material de relleno. Las sustancias de relleno que se usaron aquí fueron partículas esféricas o poligonales con un tamaño de grano de 10-500 µm, tanto orgánicas (naturales) como inorgánicas (minerales). También a partir de estos materiales se elaboraron láminas mediante, por ejemplo, extrusión. A partir de estas bandas se podían fabricar las partes de refuerzo tridimensionales correspondientes mediante troquelado y lijado. Los residuos de troquelado y lijado de estos materiales tenían la misma composición que los materiales de partida y, por lo tanto, podían devolverse sin problemas al extrusor. Sin embargo, estos materiales tenían la desventaja de que su proporción de adhesivo termofundible era relativamente elevada, por lo que no hacían posible la cohesión interna del compuesto. Especialmente a temperaturas más altas, podría ocurrir que pequeñas porciones de adhesivo termofundible se separasen en dirección longitudinal o se volvieran quebradizas tras el enfriamiento o la solidificación.

60 En TW 201008765 se describe un método para producir suelas ecológicas a partir de cáscaras de arroz, cáscaras de trigo y otras sustancias vegetales recicladas similares como aditivo. Estas materias primas se tamizan, luego se mezclan mecánicamente de manera uniforme con caucho natural y se forman láminas de material ecológicas de espesores apropiados. El resultado es un material para suelas de goma que contiene gránulos de cáscara de arroz y tiene muy buenas propiedades físicas. Mediante este proceso de fabricación se obtuvieron suelas ecológicas con buenas características de rendimiento.

65 En TW 45548 B se describe un «método de fabricación de calzado con cáscaras de arroz», en el que se utiliza principalmente un material de desecho de espuma de poliestireno de hasta el 13 % en peso del total del calzado,

además de la cáscara de arroz.

En WO 2011/098842 se describe el uso de ácido poliláctico y derivados para la fabricación de un envase ecológico y biodegradable, destinado principalmente a la industria alimentaria. Los compuestos de polímeros (como polihidroxialcanoatos termoplásticos (PHA) y polihidroxitiratos (PHB)) y material de relleno inorgánico (por ejemplo, nanocarbonatos de calcio y material de relleno orgánico, como paja en polvo, hojas de caña de azúcar, hojas de palma o cáscaras de arroz con un tamaño de grano de hasta 20 mm) mostraron mejor capacidad de aislamiento térmico. Por ejemplo, una composición típica consistía en 71 % de ácido poliláctico (PLA), 9 % de PHB y 20 % de nanocarbonato de calcio. Estos materiales no eran adecuados como materiales termoplásticos de refuerzo para calzado.

En WO 2010/127781 A1 se describe una mezcla de relleno que es adecuada para la producción de materiales termoplásticos de refuerzo de calzado.

Por lo tanto, el objetivo era encontrar otros materiales mejorados para fabricar topes y contrafuertes, así como procesos de fabricación adecuados. Estos materiales de refuerzo de calzado debían tener mejor resistencia a la flexión, elongación, adherencia superficial y resistencia al pelado, así como una buena capacidad de biodegradación y reciclaje. Ante todo, los materiales debían poder elaborarse de manera económica y ecológica.

Por lo tanto, la tarea principal consistía en encontrar mezclas de relleno adecuadas como materias primas que, por un lado, fuera materias primas renovables, especialmente de origen vegetal, y que, por otro lado, contuviesen bioplásticos. Ambas materias primas debían poder utilizarse como materiales de relleno hasta el 75 % en peso con respecto a la fracción de adhesivo termofundible, sin que el material termoplástico de refuerzo acabado se volviera inestable durante la incorporación y el procesamiento y, especialmente, que se no se descompusiera con el calor.

Sorprendentemente, el objetivo anterior se logró mediante una mezcla de relleno que también es compatible con los adhesivos termofundibles conocidos. Esta mezcla consiste en un bioplástico, polvo de ácido poliláctico (PLA) o polvo de ácido poliláctico reciclado y una fibra vegetal especialmente seleccionada, en concreto cáscaras de arroz purificadas. Como métodos de fabricación, además de la técnica de recubrimiento en polvo convencional en un sistema de doble cinta, ha demostrado ser particularmente útil la extrusión o la coextrusión en un extrusor multicanal, ya que esto permite procesar la combinación de relleno según la invención hasta una cantidad del 75 % en peso sin que se pierdan las propiedades requeridas del material, como la estabilidad térmica, la resistencia a la flexión y la adherencia superficial. Los productos fabricados de esta manera tienen todas las propiedades requeridas en la práctica y, por lo tanto, son particularmente adecuados como materiales de refuerzo de calzado (topes y contrafuertes).

El componente de relleno ácido poliláctico o ácido poliláctico reciclado, que se designará en adelante como PLA o r-PLA, es fácilmente biodegradable. En la industria, el PLA ya se utiliza para muchas aplicaciones diferentes. Se conoce el uso del PLA en materiales compuestos en la industria del envasado, la industria alimentaria, la agricultura, la horticultura, la tecnología médica, la vestimenta deportiva y en la vestimenta funcional. El PLA pertenece al grupo de los bioplásticos, pero también es una materia prima renovable, ya que el ácido láctico se obtiene originalmente del azúcar y el almidón de maíz, si bien se somete después a un proceso de polimerización.

Los bioplásticos no son una sola clase de polímeros, sino una gran familia de diferentes tipos de plásticos. El término «bioplásticos» puede entenderse de diferentes maneras: por un lado, designa plásticos biodegradables y, por otro, plásticos que se producen principalmente a partir de materias primas agrícolas. En la mayoría de los casos, ambas definiciones se superponen.

Una particularidad del PLA es que es fácilmente biodegradable bajo ciertas condiciones ambientales en plantas de compostaje industrial. En condiciones de compostaje industrial, su degradación tiene lugar en unos pocos meses.

En el contexto de la presente invención, se usa preferiblemente un ácido poliláctico reciclado (r-PLA) en forma de polvo.

Ambos materiales de relleno, PLA y/o r-PLA, así como las cáscaras de arroz, forman una mezcla de relleno ventajosa en combinación con los adhesivos termoplásticos termofundibles usados para la fabricación de calzado, como los tipos de policaprolactona (tipos Capa), los poliuretanos termoplásticos (TPU) o los acetatos de etileno y vinilo (EVA). La mezcla de relleno es compatible con todos estos materiales, pero también con muchos otros adhesivos termoplásticos termofundibles, y puede procesarse fácilmente en películas, láminas planas o placas. Estos materiales también pueden revestirse opcionalmente por uno o ambos lados con un material de soporte.

A continuación, estas láminas, placas o películas pueden perforarse en máquinas troqueladoras para obtener piezas moldeadas tridimensionales y utilizarse en la fabricación de calzado como contrafuertes o topes. Las cáscaras de arroz, como sustancias vegetales naturalmente renovables que se obtienen pelando el grano de arroz, también pueden usarse opcionalmente sin secar como materiales de relleno.

Las materias primas utilizadas según esta invención tienen las siguientes propiedades físicas:

- 5 a. Tipos de poli-ε-caprolactona o poliuretanos a base de policaprolactona, en polvo, con un peso molecular de 40.000-80.000 g/mol. un valor MFI entre 2,5 y 31, según el tipo, medido a 100 C o 160 °C/2,16 kg, y una distribución granulométrica variable, de entre 50 μm y 1000 μm.
- b. Poliuretanos termoplásticos o TPU en forma de polvo, con un índice de fluidez (MFI) de 10-50 g/10 min, preferiblemente 25-40 g/10 min (a 190 °C/2,16 kg), y una distribución granulométrica variable, de entre 50 μm y 1000 μm.
- 10 c. Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) en forma de polvo, con un MFI = 20-50 g/10 min + contenido de VA (= contenido de acetato de vinilo) del 20-40 % en peso, y distribución granulométrica variable, de entre 50 μm a 1000 μm.
- d. Polvo de cáscara de arroz con un tamaño de grano de 1 μm a 3000 μm, si bien preferiblemente de 20 μm a 800 μm.
- 15 e. Ácido poliláctico (PLA) en polvo y/o ácido poliláctico reciclado (r-PLA) en polvo con un MFI = 2-40 g / 10 min a 190 °C/2,16 kg, una distribución granulométrica de 50 μm a 1000 μm y un contenido de humedad residual de máx. 2500 ppm.
- f. Como materiales de soporte se puede utilizar tela no tejida de poliéster hidroligada, perforada o no perforada, con un peso de 10-120 g/m² o un tejido de algodón o mezcla de algodón con un peso de 25-120 g/m².

20 El uso de un material de soporte es siempre opcional.

El índice de fluidez (*Melt Flow Index* o MFI) se mide de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1133.

25 La resistencia a la flexión de los productos probados se midió de acuerdo con la norma DIN EN ISO 20864 (ensayo de retención de forma).

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención con más detalle, sin restringirla a estos ejemplos.

30 La elaboración de los materiales termoplásticos de refuerzo según la invención se puede realizar por extrusión o coextrusión, así como mediante procesos de revestimiento en polvo en un sistema de doble cinta.

Ejemplos de fabricación en un sistema de doble cinta

35 En primer lugar, las materias primas en polvo, las cáscaras de arroz y el r-PLA se mezclan proporcionalmente para formar una mezcla de polvo homogénea y, si es necesario, aglomerada. Después, esta mezcla se procesa en un sistema de doble cinta.

40 El sistema doble cinta consiste en una cinta superior sin fin y en una cinta inferior similar, por lo que se forma un espacio ajustable entre las dos cintas. La mezcla de polvo se introduce en este espacio a valores de presión y temperatura determinados y se convierte en una película. El calor para la formación de la película se genera mediante placas de calentamiento. La formación de una película significa que la mezcla se funde en un proceso de circulación continua, se introduce después a presión en el molde plano y, por último, se cura tras el enfriamiento.

45 De ser necesario, el material puede ser provisto por uno o ambos lados de un material de soporte; la mezcla en polvo se puede administrar tal cual o sobre un material de soporte y procesarla de esta manera.

50 La diferencia con el sistema de doble cinta consiste en el hecho de que el calor se genera con un calentador radiante o un calentador de infrarrojos y en que la compactación del polvo se realiza mediante rodillos calandradores en lugar de mediante una cinta superior y una cinta inferior. En la tabla 1 se muestran los valores de medición de los materiales de refuerzo producidos en un sistema de doble cinta.

Se probaron las siguientes composiciones de la invención:

55 1. 50 % en peso de aglomerado de cáscara de arroz en polvo, consistente en un 50 % en peso de cáscaras de arroz con un 50 % en peso de EVA en polvo y un 15 % en peso de policaprolactona en polvo y un 10 % en peso de EVA en polvo, con un 25 % en peso de r-PLA en polvo, todo mezclado homogéneamente.

60 2. 25 % en peso de aglomerado de cáscara de arroz en polvo con un 25 % en peso de r-PLA en polvo, que se mezcló homogéneamente con un 5 % en peso de EVA en polvo y un 45 % en peso de policaprolactona en polvo. A modo comparativo, las composiciones de la patente WO 2011/098842 se midieron de la misma manera que las composiciones de la invención.

Ejemplos de fabricación del material de refuerzo según la invención de acuerdo con el método de extrusión o de coextrusión:

65 Tanto la extrusión simple como la coextrusión se pueden utilizar con muchas ventajas en la fabricación de materiales

de refuerzo de calzado.

Los ejemplos o las fórmulas que se describen a continuación se pueden usar con ambos métodos.

- 5 Por consiguiente, si es apropiado, las cáscaras de arroz purificadas y el r-PLA juntos, en cantidades del 50 % al 75 % de peso, así como los adhesivos termoplásticos termofundibles, en cantidades del 25 % al 50 % de peso, pueden someterse a una aglomeración previa.

Ejemplo de fabricación 1

- 10 15 % en peso de poliuretano termoplástico con un MFI de 1-25 g/10 min, medido a 150 °C, 10 kg, 10 % en peso de copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de VA del 20 % al 40 % en peso y un 20 % en peso

- 15 de poliéster lineal de poli-ε-caprolactona con una distribución de peso molecular de 40 a 80.000 y 40 % en peso de polvo de ácido poliláctico reciclado y 15 % en peso de polvo de cáscara de arroz con un tamaño de grano de 400 μm a 800 μm, que se aglomeran previamente y se procesan posteriormente en el extrusor.

Ejemplo de fabricación 2

- 20 10 % en peso de copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de VA del 20 % al 40 % en peso y un 40 % en peso

- 25 de poliéster lineal de poli-ε-caprolactona con una distribución de peso molecular de 40 a 80.000, que se aglomeran previamente con un 35 % en peso de polvo de ácido poliláctico reciclado y un 15 % en peso de cáscara de arroz en polvo y se procesan posteriormente en el extrusor.

Ejemplo de fabricación 3

- 30 20 % en peso de poliuretano termoplástico con un MFI de 1-25 g/10 min, medido a 150 °C, 10 kg, 10 % en peso de copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de VA del 20 % en peso, que se aglomeran previamente con un 45 % en peso de ácido poliláctico en polvo reciclado con MFI (*Melt Flow Index*) de 15-35 g/10 min y un 15 % en peso de polvo de cáscara de arroz con un tamaño de grano de 350 μm a 700 μm y se procesan posteriormente en el extrusor.

- 35 Ejemplo de fabricación 4

- 40 50 % en peso de aglomerado de cáscara de arroz, obtenido como aglomerado a partir de un 50 % en peso de cáscara de arroz y un 50 % en peso de EVA, así como un 10 % en peso adicional de EVA y un 25 % en peso de granulado de r-PLA y un 15 % en peso de policaprolactona

Ejemplos comparativos:

Ejemplo comparativo 1

- 45 25 % en peso de copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de VA del 20 % al 40 % en peso y un 45 % en peso de poliéster lineal de polis-ε-caprolactona con una distribución de peso molecular de 40 a 80.000, que se mezclan con un 30 % en peso de serrín con una densidad aparente de aproximadamente 25 g/ml y una humedad residual de menos del 9 % y se procesan posteriormente en el extrusor.

- 50 Ejemplo comparativo 2

- 55 10 % en peso de copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de VA del 20 % al 40 % en peso y un 60 % en peso de poliéster lineal de polis-ε-caprolactona con una distribución de peso molecular de 40 a 80.000, que se mezclan con un 30 % en peso de serrín con una densidad aparente de aproximadamente 25 g/ml y una humedad residual de menos del 9 % y se procesan posteriormente en el extrusor.

Si la fabricación de los materiales de refuerzo según la invención tiene lugar por el método de coextrusión, se usa entonces un extrusor multicanal.

- 60 Para la coextrusión, varias corrientes de fundición con diferentes caudales (espesores de capa) y diferentes propiedades de flujo deben confluir primero en un canal de flujo común y luego fluir juntas a través de este canal. Cuando se fusionan las distintas capas de fundición y el flujo común de las capas de fundición después de la fusión, pueden producirse los llamados «fenómenos de flujo», que pueden dar lugar a problemas en la coextrusión.

- 65 Por esta razón, es necesario usar un molde multicanal para fabricar los materiales de refuerzo de acuerdo con la invención.

5 En un molde multicanal, cada capa de fundición se forma en un canal de flujo separado. La distribución de masa fundida de cada capa individual se puede corregir a través del ancho por medio de barras de retención. Las diferentes corrientes de fundición no confluyen hasta poco antes de que la masa fundida salga de la boquilla. La distribución del espesor del compuesto global se puede corregir ajustando el espacio de salida. La longitud de la trayectoria de flujo relativamente corta de la capa total en el área de salida tiene la ventaja de evitar el reordenamiento o el entremezclado de las capas de fundición. Mediante un molde multicanal, se pueden fabricar así de manera óptima materiales de refuerzo según la invención con grandes diferencias en el espesor de capa, así como a partir de combinaciones de materiales con grandes diferencias en las propiedades de flujo.

10 Para esta aplicación se debe utilizar un molde multicanal con 3 canales.

15 El producto final después de la coextrusión tiene una estructura de 3 capas que consiste en un «núcleo» de mezcla de relleno, especialmente de cáscara de arroz y r-PLA, así como adhesivo termofundible, y 2 capas adhesivas externas formadas a partir de los adhesivos termoplásticos termofundibles.

20 Así, el núcleo (en la figura 1, la corriente de fusión A) consiste en un 50 % en peso de r-PLA, un 25 % en peso de cáscara de arroz y un 25 % en peso de EVA, mientras que las dos capas adhesivas externas (en la figura 1, las corrientes de función B y C) pueden consistir en EVA, poliuretanos termoplásticos o poliésteres (por ejemplo, policaprolactonas), que se aplican juntas en una cantidad de aproximadamente 10 a 250 g por m² a la superficie de este núcleo. El espesor de estas capas adhesivas puede oscilar entre 0,1 µm y 2 µm. La mezcla de relleno que forma el «núcleo interno» también puede someterse opcionalmente a una aglomeración previa antes de la extrusión.

25 La coextrusión es particularmente ventajosa cuando el núcleo interno contiene hasta un 75 % en peso de mezcla de relleno, dado que así se puede reducir la cantidad de adhesivo termofundible en el núcleo, lo que supone un ahorro considerable. Por lo tanto, la relación cantidades de (material de relleno en el núcleo) : (adhesivo en el núcleo) puede ser de hasta 3 : 1.

30 Esta composición de materiales en el núcleo, la estructura de 3 capas y la variación del espesor de capa o la cantidad de adhesivo en las capas externas, hacen posible conseguir diferentes rigideces y resistencias a la flexión, según sea necesario, y también tiene ventajas en la colocación y la manipulación de los topes y contrafuertes en el calzado durante la fabricación del calzado propiamente dicha.

En la figura 1 se muestra un ejemplo de un denominado «extrusor multicanal».

TABLA 1

Fórmulas	Espesor [mm]	Pesos [g/m ²]	Resistencia a flexión [mN]	laValores rasgado [N] (10 x 2)	Elongación de [%]	Ensayo de retención de forma		Valores de pelado de [N/cm]
						Valor de retención de forma (después de hundimientos)	Fuerza de 10hundimiento	
según WO2011/098842	1,03	1213-1217	4844-4900	550-650	2,5-3,6	68 %	18 N	0,0 N
según WO2011/098842	1,01	1190-1210	5800-5825	rotura	no medible	rotura	rotura	0,0 N
Fórmulas de la invención								
Ejemplo 1	1,10	1177	1810-1911	211-252	2,4-3,1	64 %	108 N	13-15
Ejemplo 2	1,00	1028	1300-1440	340-350	10-10,5	61 %	88 N	18-20

TABLA 2

Fórmulas	Espesor [mm]	Pesos [g/m ²]	Resistencia a flexión [mN]	Valores rasgado [N] (10 x 2)	Elongación [%]	Ensayo de retención de forma		Valores de pelado [N/cm]
						Valor de retención de forma (después de hundimientos)	Fuerza de hundimiento	
Ejemplo comparativo 1	1,1	1128-1147	851-852	265-272	15-20	57 %	69 N	11-13 N
Ejemplo 1 según la invención	1,1	1200-1238	771- 896	260-268	15-20	72 %	71 N	12-15 N
Ejemplo 4 según la invención	1.10	1177	1810-1911	250-260	10-15	81 %	108 N	13-15 N
Ejemplo comparativo 2	1,1	1120-1166	1095-1137	260-270	10-12	74 %	88 N	13-15 N
Ejemplo 2 según la invención	1.1	1170-1185	1346-1353	281-289	10-12	89 %	88 N	14-20 N
Ejemplo 3 según la invención	1.03	1116-1139	1003-1067	313-328	17-19	72%	86 N	14-20 N

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla de relleno para la producción de materiales termoplásticos para refuerzo de calzado que contienen adhesivos termoplásticos termofundibles, con las siguientes características:
- a. Contiene hasta un 50 % en peso de cáscaras de arroz en polvo.
 - b. Contiene hasta un 70 % en peso de polvo de ácido poliláctico.
- 10 2. Mezcla de relleno según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que ambos componentes se pueden usar en una fracción de hasta el 75 % en peso con respecto a la proporción de adhesivo termoplástico termofundible en el material de refuerzo del calzado.
- 15 3. Mezcla de relleno según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por el hecho de que el polvo de cáscara de arroz tiene una distribución granulométrica de 1-3000 μm , si bien preferiblemente de 20-800 μm .
- 20 4. Mezcla de relleno según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por el hecho de que el polvo de ácido poliláctico es un polvo de ácido poliláctico reciclado.
- 25 5. Mezcla de relleno según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por el hecho de que contiene un material de relleno inorgánico en una cantidad máxima del 1 % en peso.
- 30 6. Materiales termoplásticos para el refuerzo de calzado que utilizan una mezcla de relleno según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contienen adhesivos termoplásticos termofundibles y que se caracterizan por el hecho de que pueden obtenerse por extrusión y/o coextrusión.
- 35 7. Materiales termoplásticos para el refuerzo de calzado que utilizan una mezcla de relleno según una de las reivindicaciones 1, 3 a 5, que contienen adhesivos termoplásticos termofundibles y que se caracterizan por el hecho de que los materiales de refuerzo de calzado se obtienen mediante procesamiento en un sistema de doble cinta.
- 40 8. Materiales termoplásticos para el refuerzo de calzado según la reivindicación 7, caracterizados por el hecho de que están provistos de un material de soporte por uno o ambos lados.
9. Materiales termoplásticos para el refuerzo de calzado que utilizan una mezcla de relleno según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contienen adhesivo termoplástico termofundibles y que se caracterizan por el hecho de que los adhesivos termoplásticos termofundibles pueden ser poliésteres lineales en hasta un 50 % de peso, copolímeros de etileno-acetato de vinilo en hasta un 30 % de peso, poliuretanos termoplásticos en hasta un 50 % de peso y/o mezclas de estos plásticos.
10. Uso de los materiales de refuerzo de calzado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 para la fabricación de piezas de calzado.

Figura 1

Herramienta de ranura ancha
de multiples canales
(3 capas)

