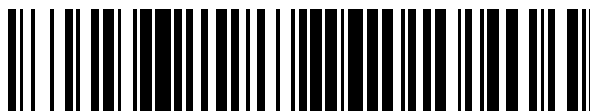


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 539**

51 Int. Cl.:

**A43B 13/04** (2006.01)

**A43B 13/38** (2006.01)

**A43B 23/16** (2006.01)

**C08K 7/02** (2006.01)

**C09J 11/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2010 PCT/EP2010/002536**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.11.2010 WO10127781**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2010 E 10718485 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2427074**

54 Título: **Materiales termoplásticos de refuerzo**

30 Prioridad:

**05.05.2009 DE 102009020036**

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 y**

**DEILECKE, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Nuria**

ES 2 741 539 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**

Materiales termoplásticos de refuerzo

5 La presente invención se refiere a materiales termoplásticos de refuerzo novedosos, en particular para la industria del calzado, así como a un procedimiento para su fabricación. Los materiales de refuerzo para la industria del calzado comprenden en particular punteras y talones, aunque también plantillas, refuerzos laterales, forros o cintas de deslizamiento. Se emplean desde hace mucho tiempo en la industria del calzado en forma de piezas de plástico con relleno de producción industrial, las cuales se adhieren mediante calor y efecto de la presión con el material superior (p. ej. cuero) y el material de revestimiento (p. ej. cuero o material textil) y se ajustan a la forma.

10 En el estado de la técnica ya se conocen diferentes materiales de refuerzo.

15 En el documento DE 26 21 195 C se describen materiales de refuerzo, que se fabrican en forma de mercancía plana/género en forma de placa, recubriéndose un material de soporte con un material plástico en polvo fundible, el cual además contiene materiales de relleno. Entre los materiales plásticos fundibles se mencionan polietileno, acetato de vinilo y sus copolímeros, los materiales de relleno son por ejemplo polvo de madera o polvo de tiza. El objetivo de la invención fue aumentar la proporción de material de relleno en el revestimiento, y de este modo conservar la resistencia del material. Se encontró que se podía aumentar la proporción de material de relleno hasta el 50 % cuando la distribución del tamaño de partícula del material plástico y el material de relleno es similar. Así las partículas de material plástico que funden envuelven completamente las partículas de material de relleno, de modo que se comportan como material plástico. Por regla general estas mezclas no tienen propiedades adhesivas suficientes, de modo que se tienen que proveer de un recubrimiento de adhesivo de fusión en caliente, para adherirse de forma duradera con el material superior del zapato.

20 En el documento EP 183 912 B2 se describió un material de refuerzo para calzado, el cual se puede adherir directamente. Como aglutinante se emplea, p. ej. un denominado adhesivo de fusión en caliente, una poli-caprolactona épsilon debido a su bajo punto de fusión de aprox. 60°C, los materiales de relleno se componen de polvos de plástico o polvos orgánicos o inorgánicos recubiertos con plástico, los cuales no se disuelven en el aglutinante, sino que se adhieren firmemente con éste. La relación de aglutinante respecto a material de relleno asciende al 70 - 20 % en peso de aglutinante respecto al 30 - 80 % en peso de material de relleno, debiendo tener el material de relleno un tamaño de grano de 50 - 500 µm.

25 En los documentos WO 00/41585 A1, WO 00/53416 se describen otros materiales de refuerzo. Es desventajoso en todos estos materiales el uso necesario de un material de soporte textil o incluso no textil, para conferir a la unión en estado caliente la resistencia necesaria para la mecanización de la unión del calzado. De este modo el residuo que se forma al perforar las piezas de una tira plana y al afilar (adelgazar los bordes) no puede devolverse de nuevo al proceso de fabricación.

30 En el documento EP 1 525 284 B1 se describe una mezcla de adhesivo de fusión en caliente/material de relleno, que presenta un valor MFI (medido a 100 °C, 21,6kg según DIN ISO 1133) de 2 - 6, preferentemente 3 - 5 cm<sup>3</sup>/10min y por consiguiente tiene una suficiente estabilidad inherente para poder ser procesada sin soporte. Para ello, el propio adhesivo de fusión en caliente debe presentar un valor MFR (medido a 100 °C, 21,6kg según DIN ISO 1133) de 2 - 300, preferentemente 10 - 30 cm<sup>3</sup>/10min, ascendiendo la relación de aglutinante respecto a material de relleno a 50 - 95 % en peso de aglutinante respecto al 50 - 5 % en peso de material de relleno, debiendo presentar el material de relleno partículas esféricas poliédricas con un tamaño de grano de 10 - 500 µm.

35 Además, el compuesto/la mezcla debe presentar una adhesividad superficial (denominada Tack, medida según DIN EN 14510 a 65 °C) de al menos 10 N - 60 N, preferentemente 15 - 30 N. Además, es necesario que el valor de adherencia (resistencia al pelado medida según DIN 53357) respecto al material superior ascienda al menos a 30 N/5 cm, y el alargamiento longitudinal tras 5 min de almacenamiento en estufa a temperaturas de 90 °C como máximo asciende al 25 %.

40 Los residuos de estos materiales tienen la misma composición que los materiales de partida y por lo tanto pueden reciclarse sin problemas. En estos materiales es desventajosa la proporción comparativamente elevada de aglutinante, porque estos productos ya no se pueden unir de forma suficientemente firme con proporciones elevadas de materiales de relleno, se rompen longitudinalmente a temperaturas elevadas y también se vuelven frágiles tras el enfriado o el solidificado.

45 Por tanto, la tarea fue encontrar una mezcla o un procedimiento que incluso con proporciones elevadas de material del relleno presentara una resistencia a la flexión suficiente, es decir, resistencia longitudinal /extensión longitudinal/ y buena adhesividad superficial, así como resistencia al pelado.

50 Además, la tarea consistió en encontrar materias primas naturales renovables, en particular de origen vegetal, que se pudieran emplear en grandes cantidades, es decir, hasta el 65 % en peso referido a la proporción de adhesivo, sin que se rompa el material de refuerzo termoplástico acabado, en la incorporación y el procesado, sobre todo con calor.

La tarea anterior se pudo lograr sorprendentemente con la presente invención. Sorprendentemente se pudo conseguir mediante una etapa de producción previa de pre-aglomeración de materiales de relleno de fibra vegetal y adhesivos termoplásticos de fusión en caliente, los denominados compuestos plástico-material de relleno, los cuales durante la extrusión permiten por un lado que se puedan emplear materiales de relleno procedentes de fibras vegetales baratas naturalmente disponibles de diferente procedencia y por otro lado en una cantidad de hasta el 65 % en peso, sin de este modo perder las propiedades necesarias del material, por ejemplo la estabilidad térmica, la buena resistencia a la flexión y la adhesividad superficial. Por el contrario, presentan en gran parte estas propiedades y por tanto son particularmente apropiadas para el propósito previsto. Los materiales de relleno de fibras vegetales, fibras de paja de cereales, por ejemplo fibras de paja de arroz o fibras de paja de trigo, poseen una longitud característica de 1 mm hasta 30 mm, empleándose preferentemente en una longitud de 3 a 10 mm.

Las proporciones de material de relleno superiores al 65 % en peso a menudo ya no garantizan una mezcla suficiente en las amasadoras, o bien aparecen materiales que no son estables, es decir, se desagregan o no se pueden extender longitudinalmente a altas temperaturas y por lo tanto ya no se pueden procesar. Como materiales de relleno son adecuadas en particular todas las fibras vegetales naturalmente renovables, en forma de aglomerados, las cuales con las correspondientes proporciones de adhesivos termoplásticos de fusión en caliente se pueden procesar sin problemas en la extrusora bajo calor y presión como tiras planas o láminas. Después, estas tiras o láminas se pueden punzonar en la máquina perforadora como piezas moldeadas y se pueden emplear como tales en la producción de calzado.

Las fibras vegetales se obtienen mediante trituración o molido de paja de cereales y solo contienen bajas cantidades de humedad, de manera que se pueden emplear sin secado adicional. Es conocido el uso de dichas fibras vegetales como camas para animales. Éstas contienen a menudo carbonato cálcico en forma de carbonato cálcico/cal, tiza. Esta combinación con las fibras vegetales según la invención se puede emplear siempre de forma ventajosa según la invención, en particular en lo referente a la resistencia a la flexión del producto acabado. El procedimiento para la fabricación del pre-aglomerado según la invención se realiza por ejemplo en un Plast Agglomerator tipo PFV de la marca Pallmann. En él las fibras vegetales, p. ej. las balas de paja se pre-trituran (se rallan) y se introducen en un tanque de dosificación con agitación. Todos los componentes del material se introducen en la extrusora desde los silos de almacenamiento a través de un tornillo turbo-mezclador en continuo. Las fibras vegetales/fibras de paja dosificadas y los adhesivos termoplásticos de fusión en caliente se aglomeran mediante calor de fricción justo por debajo del punto de fusión del correspondiente adhesivo termoplástico de fusión en caliente, aspirándose la humedad o los gases formados. Los compuestos así fabricados pueden procesarse con extrusoras, prensas de placas o calandras apropiadas o con el proceso de inyección en artículos en forma de placa o tira.

La ventaja de este procedimiento es que no es necesario un secado previo de los materiales de relleno de fibras vegetales, p. ej. las balas de paja. Estos pueden procesarse sin problemas con hasta el 15 % en peso de humedad, de manera que el compuesto acabado solo presente hasta el 1 % de humedad.

La diferencia con el procedimiento según el documento EP 1 525 284 B1 consiste en que, según la invención, la pre-aglomeración de los constituyentes o componentes del compuesto, es decir, los materiales de relleno de fibras vegetales y los adhesivos termoplásticos de fusión en caliente, permite trabajar inmediatamente en la extrusora. De este modo es posible, manteniendo en gran medida las propiedades que se describieron en el documento EP 1 525 284 B1 mediante los parámetros, conseguir un producto estable y particularmente resistente a la flexión con una proporción muy elevada de materiales de relleno de fibras vegetales. Esta resistencia a la flexión y la muy elevada proporción de materiales de relleno no pueden conseguirse mediante el procedimiento del documento EP 1 525 284 B1.

Los ejemplos siguientes ilustran más detalladamente la invención. Los ejemplos 1 a 7 son ejemplos según la invención. V1 a V3 son ejemplos comparativos.

1. 35 % en peso de poliuretano termoplástico con un valor MFI de 1 - 25 g/10 min, medido a 150 °C, 10 kg, 10 % en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de VA de 20 a 40 % en peso y 10 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 40 % en peso de pellets de paja de cereales con una densidad aparente de aprox. 250 kg/m<sup>3</sup>, una humedad residual inferior al 9 % y una proporción de finos por debajo del 2 % y después se sigue procesando en la extrusora.

2. 10 % en peso de poliuretano termoplástico con un valor MFI de 1 - 25 g/10 min, medido a 150 °C, 10 kg, 10 % en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de VA de 20 a 40 % en peso y 30 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 50 % en peso de pellets de paja de cereales con una densidad aparente de aprox. 250 kg/m<sup>3</sup>, una humedad residual inferior al 9 % y una proporción de finos por debajo del 2 % y después se sigue procesando en la extrusora.

3. 35 % en peso de poliuretano termoplástico con un valor MFI de 1 - 25 g/10 min, medido a 150 °C, 10 kg, 10 % en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de VA de 20 a 40 % en peso y 15 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 40 % en peso de granulado de paja de cereales con una densidad aparente de aprox. 250 kg/m<sup>3</sup>,

una humedad residual inferior al 9 % y una proporción de finos por debajo del 2 % y después se sigue procesando en la extrusora.

5 4. 10 % en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de VA de 20 a 40 % en peso y 40 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 50 % en peso de granulado de paja de cereales con una densidad aparente de aprox. 250 kg/m<sup>3</sup>, una humedad residual inferior al 9 % y una proporción de finos por debajo del 2 % y después se sigue procesando en la extrusora.

10 5. 20 % en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de VA de 20 a 40 % en peso y 20 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 60 % en peso de granulado de paja de cereales con una densidad aparente de aprox. 250 kg/m<sup>3</sup>, una humedad residual inferior al 9 % y una proporción de finos por debajo del 2 % y después se sigue procesando en la extrusora.

15 6. 20 % en peso de poliuretano termoplástico con un valor MFI de 1 - 25 g/10 min, medido a 150 °C, 10 kg, 10 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 65 % en peso de granulado de paja de cereales con una densidad aparente de aprox. 250 kg/m<sup>3</sup>, una humedad residual inferior al 9 % y una proporción de finos por debajo del 2 % y después se sigue procesando en la extrusora.

20 7. 20 % en peso de poliuretano termoplástico con un valor MFI de 1 - 25 g/10 min, medido a 150 °C, 10 kg, 10 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 65 % en peso de material de relleno, compuesto del 45 % en peso de fibras de cereales y del 20 % en peso de granulado de cereales y después se sigue procesando en la extrusora.

25 Los ejemplos comparativos V1 a V3 se llevaron a cabo respectivamente con 40, 50 y 60 % en peso de polvo de madera.

30 V1: 35 % en peso de poliuretano termoplástico con un valor MFI de 1 - 25 g/10 min, medido a 150 °C, 10 kg, 10 % en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de VA de 20 a 40 % en peso y 15 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 40 % en peso de polvo de madera y después se sigue procesando en la extrusora.

35 V2. 10 % en peso del copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de VA de 20 a 40 % en peso y 40 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 50 % en peso de polvo de madera y después se sigue procesando en la extrusora.

40 V3. 20 % en peso del copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de VA de 20 a 40 % en peso y 20 % en peso del poliéster lineal poli-épsilon-caprolactona con una distribución de pesos moleculares de 40 a 80.000 se pre-aglomeran con el 60 % en peso de polvo de madera y después se sigue procesando en la extrusora.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de materiales termoplásticos de refuerzo para la industria del calzado, en forma de compuesto de adhesivo de fusión en caliente/material plástico, que presenta una proporción de materiales de relleno de fibras vegetales con una longitud de 1 a 30 mm, preferentemente de 3 a 10 mm, y en una cantidad de hasta el 65 % en peso, en el que los dos componentes del compuesto, es decir los materiales de relleno de fibras vegetales y los adhesivos termoplásticos de fusión en caliente se pre-aglomeran antes de la extrusión y se funden en una amasadora como pre-aglomerados y se procesan en una calandra o extrusora como tiras planas o láminas planas y en el que las fibras vegetales dosificadas, por ejemplo fibras de paja y los adhesivos termoplásticos de fusión en caliente se aglomeran por calor de fricción justo por encima del punto de fusión del correspondiente adhesivo de fusión en caliente, aspirándose la humedad o los gases formados.
- 10
- 15 2. Procedimiento para la fabricación de materiales termoplásticos de refuerzo para la industria del calzado, en forma de un compuesto de adhesivo de fusión en caliente/material plástico según la reivindicación 1, caracterizado por que los adhesivos termoplásticos de fusión en caliente se seleccionan entre poliésteres lineales, policaprolactona, copolímeros etileno-acetato de vinilo, /HDPE/, polietilenos, poliuretanos termoplásticos, polipropilenos o mezclas de estos plásticos.
- 20 3. Procedimiento para la fabricación de materiales termoplásticos de refuerzo para la industria del calzado, en forma de compuesto de adhesivo de fusión en caliente/material plástico según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que los materiales de relleno de fibras vegetales se emplean en forma pre-aglomerada con una longitud de fibras de 1 a 30 mm, preferentemente de 3 a 10 mm.
- 25 4. Procedimiento para la fabricación de materiales termoplásticos de refuerzo para la industria del calzado, en forma de un compuesto de adhesivo de fusión en caliente/material plástico según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los materiales de refuerzo termoplásticos contienen materiales de relleno inorgánicos en una cantidad máxima de hasta el 1 % en peso.
- 30 5. Procedimiento para la fabricación de materiales termoplásticos de refuerzo para la industria del calzado, en forma de un compuesto de adhesivo de fusión en caliente/material plástico según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los materiales de relleno de fibras vegetales son fibras vegetales orgánicas renovables procedentes de paja de cereales.