

OLARTE RAISBECK



PETITORIO - FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

1



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: BK GIULINI GMBH

Dirección: Giulini Strasse 2, 67065
Ludwigshafen, Alemania

Nacionalidad o Domicilio: ALEMANA

Lugar de Constitución: ALEMANIA

Teléfono: _____

Fax: _____

E-mail: _____

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: CARLOS R. OLARTE

Dirección: World Trade Center Torre A,
Calle 100 No. 8A-37 Piso 10

Teléfono: 601-7700 **Fax:** 601-7799

E-mail: office@olarteraisbeck.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 79.782.747 Btá
TP 74.295

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: VER PAGINA ADJUNTA

Dirección: VER PAGINA ADJUNTA

Nacionalidad o Domicilio: VER PAGINA ADJUNTA

PCT (86)

5

Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/003300

Fecha Marzo 27, 2004

Publicación Internacional No. WO 2004/090061

Fecha Octubre 21, 2004

6

**Título (54) MATERIAL TERMOPLASTICO DE REFUERZO PARA LA PRODUCCION
DE CALZADO Y PROCESO RELACIONADO CON EL MISMO.**

Clasificación Internacional (51) C09J 167/04, C08K 3/00, C09J 123/08, 175/04

Prioridad

SI



NO



(33) País de Origen

DE

(32) Fecha

Abril 11, 2003

(31) Número de Solicitud

103 16 17.3

9

Comprobante de pago No. 70.063

Fecha 6 de octubre de 2005

10

ANEXOS



Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.



Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.



Poderes, si fuere el caso.



Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.



Declaraciones.



Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).



Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).



Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).



Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.



De ser el caso, copia del contrato de acceso.



De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.



De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.



Arte final 12 x 12.



De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.



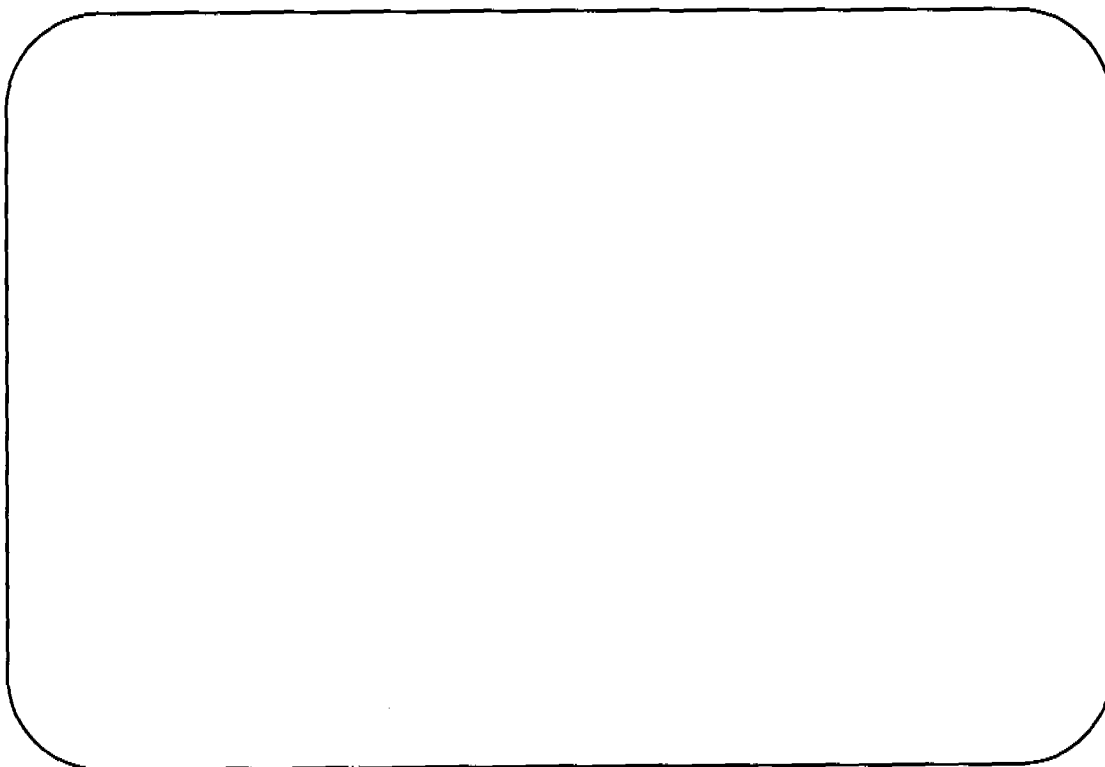
De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.



Otros. Búsqueda Internacional

11

FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: CARLOS R. OLARTE

FIRMA: 

C.C. 79.782.747 Btá T.P. 74.295

LISTA DE INVENTORES PCT/EP2004/003300

Emil Wilding
Sudetenstrasse 1
67134 Birkenheide, Alemania
Nacionalidad: Alemana

Markus Fath
Karl-RPader Strasse 7
67117 Limburgerhof, Alemania
Nacionalidad: Alemana

Stefan Frey
HSH Strasse 8
67310 Hettenleidelheim, Alemania
Nacionalidad: Alemana

58
4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 77,063
FECHA : OCTUBRE 6 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
OLARTE RAISBEGR	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	41777111	05/10/2005	3,010,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090061 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 167/04,
C08K 3/00, C09J 123/08, 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003300

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2004 (27.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 17.3 11. April 2003 (11.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BK GIULINI GMBH [DE/DE]; Giuliani Strasse 2,
67065 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILDING, Emil
[DE/DE]; Sudetenstrasse 1, 67134 Birkenheide (DE).
FATH, Markus [DE/DE]; Karl-Räder Strasse 7, 67117
Limburgerhof (DE). FREY, Stefan [DE/DE]; HSH Strasse
8, 67310 Hettenleidelheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMOPLASTIC STIFFENING MATERIAL USED FOR MANUFACTURING SHOES, AND A METHOD FOR
THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHES VERSTEIFUNGSMATERIAL FÜR DIE SCHUHHHERSTELLUNG UND EIN
VERFAHREN FÜR SEINE HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel thermoplastic stiffening material used for manufacturing shoes or shoe parts, and
to an environmentally friendly method for the production thereof. The inventive material is provided in the form of a hot-melt
adhesive/filler compound and is characterized in that it is comprised of one or more hot-melt adhesives and of one or more fillers,
which are provided in quantities ranging from 50 to 15 % by weight and which do not dissolve in the hot-melt adhesive. The hot-melt
adhesive/filler compound simultaneously fulfills the following parameters: 1. MVR value between 2 and 6, preferably between 3
and 5 cm³/10min; 2. Surface tack, when measured according to DIN EN 14610 at 65 °C, ranging from at least 10 N/2 cm, preferably
15 N/2 cm, particularly 20 N/2 cm; 3. Bonding value/peel resistance with regard to upper materials and linings of at least 30 N/5
cm when measured according to DIN 53357; 4. Longitudinal extension of no greater than 25 %, preferably less than 20 %, when
measured at a temperature of 90 °C.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges thermoplastisches Versteifungsmaterial für die Herstel-
lung von Schuhen bzw. Schuhteilen und ein umweltfreundliches Verfahren zu seiner Herstellung. in Form eines Heisserschmelzkleber
/ Füllstoff Compounds, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem oder mehreren Heisserschmelzkleber, aus einem oder mehreren
Füllstoffen in Mengen von 50 bis 15 Gew.-% besteht, die sich im Heisserschmelzkleber nicht auflösen und der Heisserschmelzkleber /
Füllstoff Compound die folgenden Parameter gleichzeitig erfüllt: 1. MVR Wert zwischen 2 und 6, bevorzugt 3 bis 5 cm³/10min 2.
Oberflächenklebrigkeit /Tack/ gemessen nach DIN EN 14610 bei 65 °C von mindestens 10 N/ 2 cm, vorzugsweise 15 N/ 2 cm, ins-
besondere 20 N/ 2 cm 3. Verklebungswert /Schälfestigkeit/ gegen Obermaterialien und Futter von mindestens 30 N/5 cm gemessen
nach DIN 53357 4. Längendehnung von maximal 25 %, vorzugsweise kleiner 20 %, gemessen bei Temperaturen von 90 °C.

WO 2004/090061 A1

16

**Thermoplastisches Versteifungsmaterial für die Schuhherstellung und ein Verfahren
für seine Herstellung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges thermoplastisches Versteifungsmaterial für die Herstellung von Schuhen bzw. Schuhtteilen und ein umweltfreundliches Verfahren zu seiner Herstellung.

Versteifungsmaterialien für die Schuhindustrie umfassen Vorder- und Hinterkappen, aber auch Brandsohlen, Seitenverstärkungen und Schlupfriemen, Fersenfutter und Kappenkombinationen. Sie werden seit langem in modernen Schuhfertigungsprozessen eingesetzt, um dem fertigen Schuh nach Entfernung des Montageleistens bleibende Formhaltung und gute Gebrauchsstabilität, sowie die gewünschte Festigkeit bzw. Rückprallelastizität zu geben.

Die thermoplastischen Versteifungsmaterialien werden während des Verarbeitungsprozesses üblicherweise über Wärme und Druckeinwirkung (Aktivierung) mit dem Obermaterial (z. B. Leder) und ggf. dem Futtermaterial (z. B. Leder oder Textil) verklebt und der Leistenform angepasst.

In der DE 26 21 195 C sind Versteifungsmaterialien beschrieben, die in Form einer Flächenware hergestellt werden und die durch die Beschichtung eines Trägermaterials mit einem pulverförmigen schmelzbaren Kunststoffmaterial, das außerdem noch Füllstoffe enthält, hergestellt werden. Unter den schmelzbaren Kunststoffmaterialien befinden sich Polyethylen, Copolymere des Ethylens mit Vinylacetat oder Methylacrylat. Wesentliches Ziel dieser Erfindung war, die Mittel zu finden, mit deren Hilfe es gelingt, die Menge an pulverförmigem Füllstoff in der Mischung mit dem pulverförmigen schmelzbaren Kunststoffmaterial zu erhöhen und dabei eine gute Festigkeit des Materials zu erhalten. Die Lösung dieser Aufgabe bestand in der Erkenntnis, dass man die Menge des Füllstoffes bis zu 100 Vol.-% bezogen auf die Menge des schmelzbaren Kunststoffpulvers steigern kann, wenn die Korngrößenverteilung beider Komponenten vergleichbar ist. Dann umhüllt das geschmolzene Kunststoffpulver die einzelnen Füllstoffteilchen vollständig und diese

Füllstoffteilchen nehmen die Eigenschaft des Kunststoffes an, d.h. sie benehmen sich wie Kunststoffe. Als Füllstoffe wurde hier Holzmehl und Kreide erwähnt.

In der Regel haben derartige thermoplastischen Flächengebilde in sich noch keine geeignete Klebereigenschaft bei Verarbeitungstemperaturen und benötigen daher an ihrer Oberfläche zusätzlich eine Heißschmelzkleberbeschichtung, um sie dauerhaft mit den Schaftkomponenten verbinden zu können.

In der EP 183 192 B2 wurde ein für die Schuhversteifungen geeignetes Material beschrieben, welches direkt verklebbar ist. Dieses Material ist gekennzeichnet durch die Verwendung von inerten Füllstoffen, die ganz oder zumindest auf ihrer Oberfläche aus Kunststoffen in Mischung mit einem schmelzbaren Bindemittel, bestehen. Das schmelzbare Bindemittel kann z. B. Polycaprolacton sein, das aufgrund seines relativ niedrigen Schmelzpunktes von ca. 60 °C besonders geeignet war.

Das Verhältnis von Bindemittel zu Füllstoff in der Mischung beträgt 70 bis 20 Gew. % Bindemittel und 30 bis 80 Gew.-% Füllstoff. Der Füllstoff hat eine Korngrößenverteilung von 50 bis 500 µm.

Wesentlich bei dieser Erfindung war die Tatsache, dass die Füllstoffe aus inerten Kunststoffen bestanden, die sich im Bindemittel im aktiviertem Zustand, d.h. im Schmelzbereich des Bindemittels nicht aufgelöst haben. Besonders geeignet war hier PVC, wobei sich die Korngrößenverteilungen auch hier miteinander kompatibel verhalten mussten, damit die Mischung aus Bindemittel und Füllstoff miteinander eine relativ gute Haftung aufwies. Als Bindemittel wurden hier weiterhin Polyurethane und modifiziertes Polyethylenvinylacetat genannt. Um eine ausreichende Stabilität bzw. Festigkeit bei der Verarbeitung zu erreichen, war in der Regel die Verwendung eines Trägermaterials notwendig. Diese Trägermaterialien bestanden aus Vliesen, textilen Materialien oder auch Release Papier. Diese Trägermaterialien werden bei der Herstellung benötigt. Bei diesen Versteifungsmaterialien werden keine zusätzlichen Schmelzkleber mehr benötigt und bei geeigneter Komponentenwahl können bis zu 80 % Füllstoffpulver auf die Gesamtbeschichtung bezogen verwendet werden. Diese Beschichtungen bzw. Versteifungsmaterialien haben auch in ausgedünnten oder geschärftem Zustand noch die gleichen Klebe- und thermoplastischen Verformungseigenschaften wie im „Vollen“ Material. Die hier beschriebenen Heißschmelzkleber erweichen im Bereich zwischen

50 – 80 °C und verkleben die Füllstoffpartikel durch Adhäsion auf deren Oberfläche.

Versteifungsmaterialien für die Schuhherstellung werden auch in einer großen Anzahl weiterer Patente beschrieben. Beispielhaft seien hier genannt die folgenden Schriften, jedoch ohne weitere Würdigung, weil sie den Gegenstand der vorliegenden Erfindung nicht näher berühren: WO 00/41585 A1, Anmelder Texon UK und die WO 00/53416, Anmelder Texon UK.

Eine bevorzugte Anwendungsmethode in der Schuhfertigung für solche Versteifungselemente gemäß der EP 183 192 ist das Vorheizen der Versteifungsteile verbunden mit der thermoplastischen Erweichung bzw. dem Aufschmelzen des Bindemittels (Klebers) vor dem manuellen Einlegen und Positionieren im Schuhschaft und das anschließende Heiß- und/oder Kaltverpressen zur Verformung und gleichzeitiger Verklebung. Dieses Vorheizen oder „Aktivieren“ erfolgt durch Strahlungs- oder Kontaktwärme, um genügend mechanische Stabilität und kontrollierte Oberflächenklebrigkeit für die Handhabung im heißen Zustand zu bekommen, werden diese Produkte mit einem textilen Träger versehen oder mit textilen offenmaschigen Geweben, Gewirken, Vliesen o. ä. auf beiden Seiten oberflächlich abgedeckt. Durch diese Maßnahme erhält man für diese rationelle Arbeitsweise genügend hohe mechanische Stabilität bei gleichzeitig kontrolliert reduziertem Oberflächentack; der Kleber drückt sich bei der Verarbeitung unter Druck durch die textile Oberflächenabdeckung. Ein großer Nachteil liegt in den hohen Stoffkosten der Textilmaterialien und noch wesentlicher in der fehlenden Recyclingfähigkeit bedingt durch den Textilanteil.

Hier ist zu erwähnen, dass der „Abfall“ beim Stanzen und Schärfen (Ausdünnen der Ränder) von Komponenten aus Plattenware bis zu 30 % des Ausgangsmaterialgewichts betragen kann.

Die sich diametral entgegenstehenden Forderungen, gute Verklebbarkeit aber tack(klebe)arme Einarbeitung von Hand in den Schuhschaft im heißen Zustand bei genügend guter Kohärenz bzw. Stabilität im Verarbeitungstemperaturbereich von 50 – 100°C, ließen sich bisher nur schwer vereinbaren und erforderten einen, wie beschrieben, mehrschichtigen Aufbau mit Textilien oder Beschichtungen, die im Zusammenspiel dann ein gebrauchstüchtiges Versteifungsmaterial ergeben. Nachteil bei dieser Art von Herstellung waren die hohen Kosten und die fehlende Recyclingmöglichkeit.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabenstellung zu Grunde, für alle Fertigungsverfahren geeignete Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds zu finden, welche die oben angeführten Parameter in ihrer Gesamtheit gleichzeitig erfüllen, ohne dass ein mehrschichtiger Aufbau benötigt wird und somit auch Produktionsreste, wie Stanzgitter und Schärfabschnitte zu 100% identischem Schmelzcompound als Rohstoff wieder verwendet werden können.

Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist, thermoplastische Polymere auszuwählen, die mit einem natürlich vorkommendem Füllstoff, z.B. Holz, Holzmehl, Korkprodukte, aber auch mit inerten anorganischen Füllstoffen, z.B. Kreide, Kaolin etc, die vom Verwender geforderten Werte an Festigkeit und Verklebung /Tack optimal erreichen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein thermoplastisches Versteifungsmaterial diese Aufgaben löst welches ein Heißschmelzkleber /Füllstoff Compound ist, das aus

1. einem oder mehreren Heißschmelzkleber in einer Menge von 50 bis 95 Gew.-%, deren MVR - Wert (gemessen bei 100 °C, 21,6 kg nach DIN ISO 1133) Werte von 2 bis 300, vorzugsweise 10 bis 20 cm³/10Min aufweist und
 2. einem oder mehreren Füllstoffen in Mengen von 50 bis 5 Gew.-%, die sich im Heißschmelzkleber nicht auflösen und
- der Heißschmelzkleber / Füllstoff Compound die folgenden Parameter gleichzeitig erfüllt:
1. MVR Wert zwischen 2 und 6, bevorzugt 3 bis 5 cm³/10Min
 2. Oberflächenklebrigkeit (Tack) gemessen nach DIN EN14510 bei 65 °C von mindestens 10 N bis maximal 60 N, vorzugsweise 15 N, insbesondere 30 N.
 3. Verklebungswert (Schälfestigkeit) gegen Obermaterial und Futter von mindestens 30 N/5 cm gemessen in Anlehnung an die DIN 53357
 4. Längendehnung von maximal 25 %, vorzugsweise kleiner 20 % gemessen nach 5 Min Lagerung im Wärmeschränk bei Temperaturen von 90 °C.

Das erfindungsgemäße thermoplastische Versteifungsmaterial für die Schuhherstellung in Form eines Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds, ist speziell dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a, der Heißschmelzkleber, eine Mischung aus

1. einem linearem Polyester in Mengen von 75 bis 95 Gew.-% und/oder einem thermoplastischem Polyurethan in Mengen von 75 bis 95 Gew.-% und 2. mit einem Ethylen-Vinylacetat Copolymeren in Mengen von 0 bis 25 Gew.-% mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 40 %, bevorzugt 25 bis 30 % ist und der Füllstoff, ausgewählt ist aus der Gruppe der anorganischen, mineralischen Füllstoffe, der organisch-plantlichen Füllstoffe, Kunststoffe und deren Mischungen in Form von sphärischen, vielkantigen Partikeln mit einer Korngrößenverteilung zwischen 10 und 1000 µm, vorzugsweise mit 45 bis 500 µm oder in Form von Fasern mit einer Länge von 45 bis 1000 µm, vorzugsweise 45 bis 500 µm. Der Füllstoff ist bevorzugt Holzmehl mit einer Korngrößenverteilung von 45 bis 500 µm. Der Füllstoff kann aber auch Kreide, insbesondere Industriekreide sein mit einer Korngrößenverteilung von 10 bis 45 µm oder auch ein Kunststoff z.B. Polyethylenterephthalat (PET) mit einer Korngrößenverteilung von 45 bis 500 µm sein.

Die Oberflächenklebrigkeit des Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds gemessen nach DIN EN14510 bei 65 °C weist einen Wert von mindestens 10 N, maximal 60 N, vorzugsweise 15 N, insbesondere 30 N. Ein höherer Wert als 60 N für den Tack setzt die Handhabbarkeit des Materials stark herab.

Die Längenausdehnung, die stellvertretend für die Stabilität des Materials im aktivierten Zustand steht, wurde in einem Wärmeschrank bei 90 °C gemessen. Die aufgehängten Probestreifen von 2 cm Breite und 10 cm Länge und 0,95 mm Dicke wurden nach 5 Minuten Wärmeinwirkung aus der Kammer genommen und die Längenänderung gemessen. Bezogen auf die ursprünglich auf die Probe aufgetragene Strecke (8cm) wurde die Änderung in % angegeben..

Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds, die eine Längendehnung bei Temperaturen von 90 °C von maximal 20 % aufweisen, sind optimal geeignete Materialien, sofern auch alle anderen Parameter gemäß Anspruch 1 erfüllt sind.

Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung des thermoplastischen Versteifungsmaterials für die Schuhherstellung in Form eines Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds ist dadurch gekennzeichnet, dass der Heißschmelzkleber bei einer Temperatur bis maximal 220 °C aufgeschmolzen und der Füllstoff mittels einer Dosiereinrichtung in die heiße Schmelze unter Rühren oder Kneten eingetragen wird, dabei die Feuchtigkeit und austretende Gase mittels einer Entgasungseinrichtung abgesaugt werden und die so entstandene plastische Masse einer Vakuumentgasung unterworfen wird.

Die so behandelte plastische Masse kann nach allen bekannten Verfahrenstechniken der Thermoplastverarbeitung zu Schuhversteifungsteilen weiter verarbeitet werden.

In der Tabelle 1 sind für die Erfindung geeignete Mischungen von Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds aufgeführt. Die gemessenen Werte demonstrieren die Eignung dieser Compounds als Schuhversteifungsmaterialien.

Tabelle 1

Rezeptur	Verklebung Aktivierung bei 90°C+ 5" kalt gepresst gegen Mikrofaser- Kunstleder [N/5 cm]	Längenänderung [%] (Heißstabilität)	MVR bei 100 °C / 21,6 kg /Viskosität/ [cm³/10min]	Tack der Rundprobe Ø 2 cm [N]	Hauptart des Verbindungs- bruchs	Eignung des Materials
1	76	14	3,6	39,8	NC/CF	Ja
2	65	25	6,3	32,2	NC	Ja/Nein
3	55	19	3,8	21,5	NC	Ja
4	57	13	1,8	10,1	NC	Nein
5	88	10	5,2	19,2	NC	ja
6	22	12	2,3	< 5	NC	Nein
7	49	≥ 25	8,2	35,2	NC/CF	Nein
8	59	< 25	2,1	14,8	NC	Ja / Nein
9	n.n	27	2,8	18,3	NC	Nein
10	n.n (1)	n.n (1)	16,2	36,4	CF	Nein
11	n.n (1)	n.n (1)	67,7	37,6	CF	Nein
12	n.n (1)	n.g (1)	319,6	31,6	CF	Nein
13	0	n.g	n.g	0	-	Nein
14	n.g	> 5	n.n (2)	25	NC	Nein

Die Rezepturen 1 bis 14 enthalten folgende Bestandteile:

1. 70 Gew. % Poly(epsilon)-Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol und 30 Gew. % Holzmehl bzw. Fasern (Pinus pinea) mit einer Korngrößenverteilung von 50 – 500µm

2. 80 Gew.-% Poly(epsilon)-Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol und 20 Gew. % Holzmehl bzw. Fasern mit einer Korngrößenverteilung von 150 – 500 µm
3. 70 Gew. % Poly(epsilon)-Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol und 30 Gew. % Holzmehl bzw. Fasern mit einer Korngrößenverteilung von 150 – 500 µm
4. 60 Gew. % Poly(epsilon)-Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol und 40 Gew. % Holzmehl bzw. Fasern mit einer Korngrößenverteilung von 150 – 500 µm
5. 65 Gew. % Poly(epsilon)- Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol, 5 Gew. % EVA und 30 Gew. % Holzmehl bzw. Fasern mit einer Korngrößenverteilung von 150 – 500 µm
6. 70 Gew. % thermoplastisches Polyurethan mit einem MVR Wert von 20 bis 35 cm³/10 Min, gemessen bei 190 °C mit 10 kg Belastung und 30 Gew. % Holzmehl bzw. Fasern mit einer Korngrößenverteilung von 150 – 500 µm
7. 70 Gew. % Poly(epsilon)-Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol und 30 Gew. % einer handelsüblichen Industriekreide von der Firma Omya , einer Durchschnittskorngröße von 45 µm
8. 70 Gew. % Poly(epsilon)- Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol und 30 Gew. % gemahlener Polyethylenterephthalat (PET) als Füllstoff mit einer Korngrößenverteilung von 50 – 500 µm
9. thermoplastisches Polyurethan mit einem MVR Wert von 20 bis 35 cm³ /10 Min, gemessen bei 190 °C und 10 kg Belastung
10. Poly(epsilon)-Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol

11. Poly(epsilon)- Caprolacton mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 40.000 g/mol
12. Ethylen-Vinyl Acetat Copolymere mit 28 % Vinylacetatgehalt und MFI von 150 g/10 min. bei 190 °C / 2,16 kg
13. Material nach DE 26 21 195 C
14. Material nach EP 183 192 C1, Beispiel 2.

Die in der Tabelle verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutungen:

n. n (1) = nicht nachweisbar, da das Material zu instabil ist, es lässt sich nicht voraktiviert, d. h heiß, verarbeiten.

n. n. (2) = nicht messbar, da Gewebeanteil

n. g. = nicht gemessen

NC = Unvollständige Koaleszenz – Materialien trennen sich an der Klebefuge, also zwischen den beiden Materialien (Compound und Obermaterial)

CF = Kohäsionsbruch, bedeutet eine Trennung innerhalb des Compounds

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Es fallen die erfindungsgemäß geeigneten Materialien 1, 3, 5 und 8, dadurch auf, dass Sie in allen vier Kriterien die Sollwerte erfüllen, sie liegen im sog. „Produktfenster“, während die reinen Rohstoffe, die Produkte 9, 10, 11 und 12, sowie die Materialien 13 und 14 gemäß EP 183 192 und DE 26 21 195, in mindestens einem Kriterium abweichenden Produkte ohne Träger, nicht brauchbar sind und außerhalb dieses Produktfensters zu finden sind.

Weiterhin zeigt Tabelle 1, dass auch Kunststoffe als Füllstoffe bedingt geeignet sind, jedoch aufgrund ihrer glatten Oberflächen eine sehr geringe Kohäsion aufweisen

Herstellungsverfahren

Der Heißschmelzkleber Poly (epsilon)- Caprolacton, mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80.000 g/mol wird bei einer Temperatur von ca 180°C aufgeschmolzen. Der Füllstoff, eine Holzmehl-Fasermischung, mit einer Korngrößenverteilung von 150 – 500 µm in einer Menge von 5 - 30 % wird mittels einer Dosiereinrichtung in die heiße Schmelze unter Rühren und Kneten eingetragen und es werden die Feuchtigkeit und austretende Gase mittels einer Entgasungseinrichtung abgesaugt. Es entsteht eine plastische Masse, die weiterhin einer Vakuumentgasung unterworfen wird. Schließlich wird die so behandelte plastische Masse einem mehrstufigen Walzenkalanders zugeführt, wobei die Temperatur der einzelnen Stufen des Walzenkalenders ein abnehmendes Temperaturprofil, beginnend bei 40 °C und endend unter 20 °C aufweisen. In diesem Kalanders wird die plastische Masse flachgewalzt und nach Erkalten vom Kalanders in Form von Flächenbahnen abgenommen. Das so erhaltene flächenförmige Material kann in der üblichen Weise durch Stanzen und Schärfe zu Versteifungsteilen (Vorderkappen / Hinterkappen) für Schuhe weiterverarbeitet werden. Die beim Stanzen und Schärfe anfallenden Abfälle werden gesammelt, und können dann nach einer Grobzerkleinerung (Häckselprozess) wieder direkt dem Herstellungsprozess zugeführt oder alternativ zu Pulver vermahlen und in Pulvertechnologien zur Herstellung von Versteifungsmaterialien als Rohstoff zum Einsatz kommen.

Das Heißschmelzkleber / Füllstoff Compound kann aber auch granuliert werden und das Granulat kann nach erneutem Aufschmelzen durch Extrusion oder kalandrieren zu einer Flachfolie weiterverarbeitet werden.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zu Herstellung des erfindungsgemäßen Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds ist die Spritzgusstechnologie, mit der die Herstellung von Versteifungsteilen in Form von Spritzgußteilen gelingt.

Das erfindungsgemäße Heißschmelzkleber / Füllstoff Compound kann auch zu einem feinem Pulver von einer Korngrößenverteilung von 50 bis 1000 µm vermahlen werden und zur Herstellung von Flachfolie verwendet werden, die zur Konfektionierung von

Versteifungsteilen eingesetzt wird. Weiterhin ist es möglich dieses Heißschmelzkleber / Füllstoff Compound Pulver gemäß der bekannten Pulververarbeitungstechnologien zur Herstellung von dreidimensionalen Versteilungsteilen einzusetzen.

Die mit diesen Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds bzw. mit den nach verschiedenen Verfahren daraus hergestellten Versteifungsmaterialien bzw. Versteifungsteilen enthaltenden Schuhe weisen besonders gute Gebrauchseigenschaften auf.

Patentansprüche

1.

Thermoplastisches Versteifungsmaterial für die Schuhherstellung in Form eines Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds, dadurch gekennzeichnet, dass es aus

a. einem oder mehreren Heißschmelzkleber (n) in einer Menge von 50 bis 95 Gew.-% besteht, der MVR - Wert (gemessen bei 100 °C, 21,6 kg nach DIN ISO 1133) Werte von 2 bis 300, vorzugsweise 10 bis 20 cm³/10Min aufweist und aus

b. einem oder mehreren Füllstoffen in Mengen von 50 bis 5 Gew.-% besteht, die sich im Heißschmelzkleber nicht auflösen und das Heißschmelzkleber / Füllstoff Compound die folgenden Parameter gleichzeitig erfüllt:

1. MVR Wert zwischen 2 und 6, bevorzugt 3 bis 5 cm³/10Min
2. Oberflächenklebrigkeit /Tack/ gemessen nach DIN EN 14610 bei 65 °C von mindestens 10 N bis maximal 60 N, vorzugsweise 15 N, insbesondere 30 N.
3. Verklebungswert /Schälfestigkeit/ gegen Obermaterialien und Futter von mindestens 30 N/5 cm gemessen in Anlehnung an DIN 53357
4. Längendehnung von maximal 25 %, vorzugsweise kleiner 20 %, gemessen nach 5 min. Lagerung im Wärmeschränk bei Temperaturen von 90 °C.

2.

Thermoplastisches Versteifungsmaterial für die Schuhherstellung in Form eines Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a, der Heißschmelzkleber, eine Mischung aus 1. einem linearem Polyester in Mengen von 75 bis 95 Gew.-% und/oder einem thermoplastischem Polyurethan in Mengen von 75 bis 95 Gew.-% in

Mischung mit 2. einem Ethylen-Vinylacetat Copolymeren in Mengen von 0 bis 25 Gew.-% mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% und der Füllstoff, in Mengen von 50 bis 5 Gew.-%, ausgewählt ist aus der Gruppe der anorganischen, mineralischen Füllstoffe, der organisch-pflanzlichen Füllstoffe, Kunststoffe und deren Mischungen, die in Form von sphärischen, vielkantigen Partikeln mit einer Korngrößenverteilung zwischen 45 und 1000 µm, vorzugsweise mit 45 bis 500 µm sind oder in Form von Fasern mit einer Länge von 45 bis 1000 µm, vorzugsweise mit 45 bis 500 µm.

3.

Versteifungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff Holzmehl mit einer Korngrößenverteilung von 45 bis 500 µm ist.

4.

Versteifungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff Kreide mit einer Korngröße von 45 µm ist.

5.

Versteifungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenklebrigkeit /Tack/ des Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds einen Wert von 25 bis 45 N aufweist.

6.

Versteifungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Längendehnung des Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds kleiner als 20 % gemessen bei Temperaturen von 90 °C beträgt.

7.

Verfahren zur Herstellung des thermoplastischen Versteifungsmaterials für die Schuhherstellung in Form eines Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Heißschmelzkleber

aufgeschmolzen wird und der Füllstoff mittels einer Dosiereinrichtung in die heiße Schmelze unter Rühren und Kneten eingetragen wird, dabei die Feuchtigkeit und austretende Gase mittels einer Entgasungseinrichtung abgesaugt werden und die so entstandene plastische Masse weiterhin einer Vakuummentgasung unterworfen wird und die so behandelte plastische Masse der Weiterverarbeitung zugeführt wird.

8.

Verfahren zur Herstellung des thermoplastischen Versteifungsmaterials für die Schuhherstellung in Form eines Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Heißschmelzkleber / Füllstoff Compound granuliert wird, das Granulat erneut aufgeschmolzen wird und anschließend durch Extrusion oder Kalandrieren zu einer Flachfolie weiterverarbeitet wird.

9.

Verfahren zur Herstellung des thermoplastischen Versteifungsmaterials für die Schuhherstellung enthaltend das Heißschmelzkleber / Füllstoff Compound nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Heißschmelzkleber / Füllstoff Compound als Rohstoff in Spritzgussmaschinen zu Versteifungsteilen weiterverarbeitet wird.

10.

Verwendung des Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds nach Anspruch 1 in Form eines feinen Pulvers mit einer Korngrößenverteilung von 50 bis 1000 µm zur Herstellung von Flachfolie, die zur Konfektionierung von Versteifungsteilen eingesetzt wird.

11.

Verwendung des Heißschmelzkleber / Füllstoff Compounds nach Anspruch 1 in Form eines feinen Pulvers mit einer Korngrößenverteilung von 50 bis 1000 μm zur Herstellung von dreidimensionalen Versteifungsteilen

12.

Schuhe enthaltend ein Versteifungsmaterial gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.

Material termoplástico de refuerzo para la producción de cal-
zado y proceso relacionado con el mismo

La presente invención se refiere a un novedoso material termoplástico de refuerzo para la producción de calzado o partes de calzado que incluye la utilización de un procedimiento de producción amigable con el medioambiente para su fabricación.

Los materiales endurecedores o de refuerzo para calzado comprenden almohadillas para punteras y taloneras, suelas resistentes al fuego, refuerzos laterales y tiras antideslizantes, diversas combinaciones de refuerzos para el talón y punteras. En los procesos modernos para la producción de calzado de hoy en día se acostumbra utilizar dichos componentes para dar al calzado una forma conveniente y estabilidad ante el desgaste así como elasticidad de rebote después de sacarlo por última vez de la horma de montaje.

Los materiales termoplásticos de refuerzo para calzado se pueden aplicar durante el proceso de fabricación, utilizando calor y presión en el denominado proceso de activación para unir/pegar los mismos a la parte superior del calzado (por ejemplo cuero) o el revestimiento textil del interior, adaptándolos después a la forma de la horma.

En DE 26 21 195 C se describe la elaboración de materiales de refuerzo formados por hojas, donde se recubre un material de soporte con un material polimérico en polvo para

fundir que contiene cargas adicionales. Dichos polímeros que se funden comprenden entre otros polietileno, copolímeros de etileno con acetato de vinilo o metilacrilato. El objeto de esta patente consiste en hallar una manera de aumentar la cantidad del material de carga en la mezcla de polímero en polvo y material de carga y aún así conseguir un material con una estabilidad conveniente. La solución a esto la aportó el descubrimiento de que es posible aumentar la cantidad de carga hasta un 100% en volumen con respecto a la cantidad del material polimérico en polvo para fundir si la distribución de tamaños de partícula de ambos materiales sigue siendo comparable. Solamente en ese caso la partículas de la carga están totalmente recubiertas con el material polimérico fundido, después de lo cual las propiedades del polímero y su comportamiento son los de polímeros reales. Como ejemplos típicos de partículas de carga se mencionan la harina de madera y la tiza.

Sin embargo, los materiales de refuerzo con dichas características no poseen la capacidad de unirse o adherirse a temperaturas presentes normalmente en la fabricación de calzado de tal manera que existe la necesidad de procedimientos de engomado o de unión adicionales o la aplicación de materiales adhesivos.

EP 183 192 B2 describe un material que es apropiado para reforzar calzado con propiedades de unión o pegado inme-

diato. El mismo utiliza cargas inertes formadas completamente por el polímero o totalmente recubiertas por el mismo en combinación con un material adhesivo de fusión, por ejemplo policaprolactona que se funde con una temperatura de fusión relativamente baja de aproximadamente 60°C.

La proporción de material adhesivo-aglutinante es entre 70 y 20% en peso para el aglutinante y entre 30 y 80% en peso para la carga. La distribución de tamaños de partícula de la carga varía dentro del rango entre 50 y 500µm.

La característica esencial de la presente invención se debe al hecho que las cargas comprenden polímeros inertes insolubles en el polímero fundido del material aglutinante o adhesivo mientras está en el estado activado, lo que significa que no se disuelven dentro del rango de temperaturas de fusión del adhesivo aglutinante. Una de las cargas más apropiadas era el poli(cloruro de vinilo) o PVC, la condición previa para que la contribución del tamaño de partícula sea comparable aún es válida para establecer una adherencia elástica en el interior de la mezcla. Otros ejemplos de agentes aglutinantes o adhesivos que se mencionan aquí son poliuretano y acetato de vinilo-polietileno modificado. Para conseguir una estabilidad adecuada y suficiente durante el proceso de fabricación, también era necesario aplicar un material de soporte (usualmente protectores para retirar de materiales textiles no tejidos). Dichos materiales de sopor-

te son necesarios durante el proceso de fabricación. Los materiales de refuerzo que se describen aquí ya no requieren materiales adhesivos o aglutinantes adicionales y con una razonable selección de los componentes se podría utilizar hasta un 80% en peso de las cargas con respecto a toda la cantidad de material de revestimiento. Aún cuando se corten o pelen dichos revestimientos muestran las mismas buenas características termoplásticas y adhesivas que en los materiales "completos" sin cortar ni pelar. Los adhesivos termofundibles que se describen aquí muestran temperaturas de fusión que varían dentro del rango entre 50 y 80°C y mantienen unidas la partículas de la carga por medio de la adherencia entre sus superficies.

Los materiales de refuerzo y endurecedores para la fabricación de calzado se describen en una serie de documentos de patente adicionales. Se tomarán como ejemplos WO 00/41585 A1, presentada por Texon UK y WO 00/53416, presentada por Texon R.U., excluyendo la evaluación adicional.

Un método de aplicación de dichos materiales de refuerzo de acuerdo con EP 183 192 que se prefiere consiste en precalentar los materiales de refuerzo para inducir el moldeado termoplástico o la fusión del agente aglutinante o adhesivo, respectivamente, antes de ponerlos manualmente en su lugar en la horma del calzado. Después de ponerlos se prensa en caliente o en frío para darles forma al mismo tiempo que

se los pega o une. Dicho precalentamiento o activación se puede conseguir calentando por contacto. Para proveer una estabilidad mecánica suficiente y para controlar la adherencia de la superficie que se manipula en caliente se provee a dichos productos de un material textil de soporte. Dichos materiales textiles pueden ser telas de poros abiertos, telas tejidas o no tejidas para recubrir por ambos lados de manera superficial. Al aplicar este método se puede conseguir suficiente estabilidad mecánica combinada con una adherencia de la superficie controlada y reducida; durante el proceso de fabricación, el material adhesivo se fuerza bajo presión a través del revestimiento de tela. Sin embargo, este método adolece de las principales desventajas de los altos costos del material textil y, aún más importante, la imposibilidad de reciclaje debido a la porción de material textil de soporte.

Se debe mencionar que los "recortes" provenientes del corte y raspado del material final/hoja de material podrían representar un 30% del peso inicial de material.

El objetivo de buena adherencia mediante la aplicación manual en estado caliente a la horma del calzado con buena coherencia o estabilidad hace que el rango de temperatura del proceso de fabricación deba ser de entre 50 y 100°C y no es fácil de armonizar una adherencia conveniente de la superficie. Hasta ahora, dichos requerimientos no se podían

satisfacer y hacían necesario aplicar una combinación multicapa con textiles o revestimientos que podían proveer un material de refuerzo apropiado y listo para utilizar, según se describió antes. Las principales desventajas de dicho proceso de fabricación son los altos costos y la pérdida de la posibilidad de reciclaje de los materiales.

El objetivo de la presente invención consiste en encontrar una combinación o compuesto de fusión en caliente/carga apropiada para cualquier proceso de fabricación que satisfaga por completo los parámetros que se mencionaron antes, sin necesidad de aplicar una combinación multicapa de materiales y que además asegure que los recortes de producción provenientes del corte y raspado se puedan reciclar en un 100% como materiales crudos.

Un objetivo adicional de la presente invención consiste en seleccionar polímeros termoplásticos alcanzando los valores requeridos de resistencia y adherencia en combinación con cargas de origen natural como productos de madera, harina de madera o corcho, pero también con cargas inorgánicas inertes como tiza, caolín, etc.

En forma sorprendente, se ha descubierto que los objetivos que se han mencionado se pueden alcanzar mediante el uso de un material termoplástico de refuerzo que es un compuesto de material termofundible/ material de carga que consiste en

1. uno o más adhesivos termofundibles en una cantidad entre 50 y 95% en peso con un valor MMFR/velocidad de flujo de la masa fundida (medido a 100°C, 21,6kg de acuerdo con la norma DIN ISO alemana 1133) de entre 2 y 300, preferiblemente entre 10 y 20cm³/10 minutos
2. una o más cargas en una cantidad entre 50 y 5% en peso, que no se disuelven en el material adhesivo termofundible y el compuesto de material termofundible/ material de carga simultáneamente satisface los siguientes parámetros:
 1. El valor MMFR es entre 2 y 6, preferiblemente entre 3 y 5cm³/10 minutos
 2. Adherencia superficial medida de acuerdo con la norma DIN europea EN 14510 a 65°C de entre por lo menos 10N y un máximo de 60N, preferiblemente 15N, aún más preferiblemente 30N.
 3. resistencia de adherencia/resistencia al pelado/ contra el material superficial, cuero o forro, de por lo menos 30N/5cm, medida adoptando la norma alemana DIN 53357
 4. un máximo aumento de longitud de 25%, preferiblemente menor de 20%, medido después de 5 minutos de almacenamiento en un gabinete caliente a temperaturas de 90°C.

El material termoplástico de refuerzo de la presente invención para la fabricación de calzado por medio de un compuesto de material termofundible/ material de carga se ca-

racteriza especialmente por el hecho de que el componente a, el material termofundible, es una mezcla que se forma con:

1. un poliéster lineal en una cantidad entre 75 y 95% en peso y/o poliuretano termoplástico en una cantidad entre 75 y 95% en peso y
2. en combinación con un copolímero etileno-acetato de vinilo en una cantidad entre 0 y 25% en peso con una cantidad de acetato de vinilo de entre 10 y 40% en peso, preferiblemente entre 25 y 30% en peso, y donde la carga se selecciona entre el grupo de cargas inorgánicas y minerales, cargas orgánicas, derivadas de vegetales o vegetales, polímeros y sus mezclas en la forma de partículas esféricas, o de forma compleja con una distribución de tamaños de partícula entre 10 y 1000 μ m, preferiblemente entre 45 y 500 μ m o en la forma de fibras con una longitud entre 45 y 1000 μ m, preferiblemente entre 45 y 500 μ m. Como carga preferida se selecciona la harina de madera con una distribución de tamaños de partícula entre 45 y 500 μ m. La carga también puede ser tiza, especialmente la tiza de uso industrial con una distribución de tamaños de partícula entre 10 y 45 μ m o un polímero por ejemplo tereftalato de polietileno (PET) con una distribución de tamaños de partícula entre 45 y 500 μ m.

La adherencia de la superficie del compuesto de material termofundible/ material de carga medida de acuerdo con

la norma DIN EN 14510 a 65°C muestra un valor de por lo menos 10N (máximo 60N), preferiblemente 15N, en particular 30N. Al alcanzar un valor de adherencia mayor de 60N disminuye mucho las propiedades de manipulación del material.

El aumento de longitud, que representa la estabilidad del material en el estado activado, se midió en un gabinete caliente a 90°C. Las tiras de prueba colgadas de 2cm de ancho y 10cm de longitud y 0,95mm espesor se sacaron del gabinete después de 5 minutos de calentamiento y se midió la variación de la dimensión longitudinal. Se midió el cambio de longitud con respecto a la muestra que se puso originalmente y se expresó en %.

Los compuestos de material termofundible/ material de carga que demostraron un alargamiento máximo de la longitud 20% a temperaturas de 90°C son los materiales más apropiados, siempre y cuando se satisfagan los otros parámetros de acuerdo con la reivindicación 1.

Para obtener un método sea apropiado para la elaboración de materiales termoplásticos de refuerzo para la fabricación de calzado utilizando el compuesto de material termofundible/material de carga, una característica es que el material termofundible se funda a temperaturas que como máximo son de 220°C y la carga se dosifique al material termofundible con agitación o molienda por medio de un aparato dosificador, mientras se extraen la humedad y los gases que se

desprenden por medio de un aparato extractor de gases, sometiendo después a la masa maleable a un desgaseado al vacío.

Luego, la masa maleable está lista para el tratamiento adicional de acuerdo con los procedimientos establecidos para reforzar calzado.

La tabla 1 presenta las mezclas de compuesto de material termofundible/ material de carga de la invención. Los valores medidos demuestran lo apropiados que son los compuestos como materiales de refuerzo para calzado.

Las formulaciones 1 a 14 contienen los siguientes componentes:

1. 75% en peso de poli(épsilon)caprolactona con un peso molecular promedio de 80.000g/mol y 30% en peso de harina de madera o fibras (pinus pinea), respectivamente, mostrando una distribución de tamaños de partícula de entre 50 y 500 μ m.
2. 80% en peso de poli(épsilon)caprolactona con un peso molecular promedio de 80.000g/mol y 20% en peso de harina de madera o fibras respectivamente, mostrando una distribución de tamaños de partícula de entre 150 y 500 μ m.
3. 70% en peso de poli(épsilon)caprolactona con un peso molecular promedio de 80.000g/mol y 30% en peso de harina de madera o fibras, respectivamente, mostrando una distribución de tamaños de partícula de entre 150 y 500 μ m.
4. 60% en peso de poli(épsilon)caprolactona con un peso mo-

- 32
- lecular promedio de 80.000g/mol y 40% en peso de harina de madera o fibras, respectivamente, mostrando una distribución de tamaños de partícula de entre 150 y 500 μ m.
5. 65% en peso de poli(épsilon)caprolactona con un peso molecular promedio de 80.000g/mol, 5% en peso de EVA/etileno-acetato de vinilo/ y 30% en peso de harina de madera o fibras, respectivamente, mostrando una distribución de tamaños de partícula de entre 150 y 500 μ m.
 6. 70% en peso de poliuretano termoplástico con un valor MFFR de entre 20 y 35cm³/10 minutos, medido a 190°C con una carga de 10kg y 30% en peso de harina de madera o fibras, respectivamente, mostrando una distribución de tamaños de partícula de entre 150 y 500 μ m.
 7. 70% en peso de poli(épsilon)caprolactona con un peso molecular promedio de 80.000g/mol y 30% en peso de tiza disponible comercialmente de Omya con un tamaño de partícula promedio de 45 μ m
 8. 70% en peso de poli(épsilon)caprolactona con un peso molecular promedio de 80.000g/mol y 30% en peso de tereftalato de polietileno (PET) molido como carga con una distribución de tamaños de partícula de entre 150 y 500 μ m.
 9. poliuretano termoplástico con un valor MFFR de entre 20 y 35cm³/10 minutos, medido a 190°C con una carga de 10kg
 10. poli(épsilon)caprolactona con un peso molecular promedio de 80.000g/mol

11. poli(épsilon)caprolactona con un peso molecular promedio de 40.000g/mol
12. copolímero etileno-acetato de vinilo con una cantidad de acetato del 28% en peso y índice de flujo en fusión de 150g/10 minutos, medido a 190°C/2,16kg
13. material de acuerdo con DE 26 21 195 C
14. material de acuerdo con EP 183 192 C1, ejemplo 2

En la tabla se utilizaron las siguientes abreviaturas:

n.n. no detectable, no medible, porque el material no es lo suficientemente estable. No es posible activarlo, por ejemplo es imposible procesarlo en estado caliente

n.n. (2) no medible debido al soporte textil

n.g. no se midió

NC coalescencia incompleta - los materiales se separan a los lados la tira de pegamento, es decir entre el compuesto y el material superficial (cuero)

CF ruptura de la cohesión - significa que hay una separación dentro del compuesto

Resumen de los resultados:

Los materiales de la invención de acuerdo con los ejemplos 1,3,5 y 8 se caracterizan por el hecho de que satisfacen los 4 parámetros, permanecen dentro de la denominada "ventana de producto", mientras que los materiales crudos, productos 9, 10 y 12, así como los materiales 13 y 14 de acuerdo con EP 183 192 y DE 26 21 195 sin soporte, se desví-

an en por lo menos un parámetro, mostrando de esa manera que no son apropiados y que por lo tanto quedan fuera de la ventana de producto.

Además, la tabla 1 demuestra que también hay un límite para lo apropiados que puedan ser algunos polímeros. Sin embargo, los mismos muestran una baja cohesión debido a su superficie blanda.

Proceso de fabricación

Se fundió un material adhesivo de fusión en caliente con un peso molecular promedio de 80.000g/mol a 180°C. Se agregó la carga, una mezcla de harina y fibra de madera con una distribución de tamaños de partícula de entre 150 y 500µm al material termofundible, con agitación y molienda, por medio de un aparato dosificador y la humedad y los gases que se desprendieron se eliminaron mediante un dispositivo para desgaseado. Se desgaseó adicionalmente la masa maleable por desgaseado al vacío.

La masa maleable se introdujo dentro de una calandra multietapa de rodillos con un perfil de temperaturas decreciente para cada paso de la calandra comenzando a 40°C y finalizando a 20°C. la masa maleable se pasa suavemente por los rodillos de la calandra y después de enfriarla se saca de la calandra en forma de una hoja de material. Dicha hoja plana de material se puede cortar y pelar de acuerdo con métodos de fabricación establecidos para almohadillas de pun-

terras y taloneras. Los recortes provenientes del proceso de corte y raspado se pueden recoger y después de un proceso de molienda dicha materia molida se puede volver a introducir en el proceso o se puede utilizar como materia prima en forma de polvo en la tecnología de polvo para la elaboración de materiales de refuerzo.

El compuesto de material termofundible/ material de carga también se puede granular y dicho granulado se puede volver a fundir y extruir o pasar por la calandra para dar una lámina u hoja plana.

Un método adicional para hacer los compuestos de la invención es la tecnología de moldeado por inyección, mediante la cual se logra la confección de piezas reforzadas como piezas inyectadas.

El compuesto de la invención de material termofundible/ material de carga también puede ser la base para un polvo fino con una distribución de tamaños de partícula de entre 50 y 1000 μ m y se puede utilizar para la fabricación de láminas planas que se emplean en la confección de partes de refuerzo. Además es posible utilizar el compuesto en polvo de material termofundible/ material de carga en la tecnología de recubrimiento con polvos para la fabricación de elementos o partes de refuerzo tridimensionales.

Los compuestos de la invención de material termofundible/material de carga o materiales de refuerzo elaborados de

acuerdo con los diferentes métodos y el calzado que los contiene muestran muy buenas propiedades de resistencia al desgaste.

Tabla 1

Composi- ción	Unido /pega- do N/5cm	Aumento de longitud [%] (estabilidad en estado ca- liente)	MFFR a 100°C/21,6kg /viscosidad/ [cm³/10min]	Adherencia de una muestra re- donda diam. 2cm [N]	Razón de ruptura de unión	Apro- pia- do
1	76	14	3,6	39,8	NC/CF	Si
2	65	25	6,3	32,2	NC	Si
3	55	19	3,8	21,5	NC	Si
4	57	13	1,8	10,1	NC	No
5	88	10	5,2	19,2	NC	Si
6	22	12	2,3	< 5	NC	No
7	49	≥ 25	8,2	35,2	NC/CF	No
8	59	< 25	2,1	14,8	NC	Si
9	n.n	27	2,8	18,3	NC	No
10	n.n (1)	n.n (1)	16,2	36,4	CF	No
11	n.n (1)	n.n (1)	67,7	37,6	CF	No
12	n.n (1)	n.g. (1)	319,6	31,6	CF	No
13	0	n.g.	n.g.	0	-	No
14	n.g.	> 5	n.n (2)	25	NC	No

REIVINDICACIONES

1. Material termoplástico de refuerzo para la fabricación de calzado mediante un compuesto de material termofundible/material de carga, **caracterizado por** el hecho de que consiste en:

- a. uno o más adhesivos termofundibles en una cantidad entre 50 y 95% en peso, donde su valor MMFR (medido a 100°C, 21,6kg de acuerdo con la norma DIN ISO 1133) es de entre 2 y 300, preferiblemente entre 10 y 20cm³/10 minutos y
- b. una o más cargas en una cantidad entre 50 y 5% en peso, insolubles en el material termofundible, donde el compuesto de material termofundible/ material de carga que satisface de manera concurrente los siguientes parámetros:
 1. Valor MMFR entre 2 y 6, preferiblemente entre 3 y 5cm³/10 minutos
 2. adherencia superficial medida de acuerdo con la norma DIN EN 14610 a 65°C de por lo menos 10N, hasta un máximo de 60N, preferiblemente 15N, aquí en particular 30N
 3. resistencia de adherencia contra la superficie de los materiales de por lo menos 30N/5cm medida adoptando la norma alemana DIN 53357
 4. máximo aumento de longitud del 25%, preferible-

mente menos del 20%, medido después de mantener el compuesto durante 5 minutos en un gabinete caliente a temperaturas de 90°C.

2. Material termoplástico de refuerzo para la fabricación de calzado utilizando un compuesto de material termofundible/ material de carga de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente a, el material termofundible, es una mezcla formada por: 1. un poliéster lineal en una cantidad entre 75 y 95% en peso y/o un poliuretano termoplástico en una cantidad entre 75 y 95% en peso y 2. un copolímero etileno-acetato de vinilo en una cantidad entre 0 y 25% en peso con un contenido de acetato de vinilo entre 10 y 40% en peso, preferiblemente entre 25 y 30% en peso, así como la carga en una cantidad entre 50 y 5% en peso que se seleccionan entre el grupo de cargas inorgánicas y minerales, las cargas orgánicas, derivadas de vegetales, vegetales, polímeros y sus mezclas en la forma de partículas esféricas, o de forma compleja con una distribución de tamaños de partícula de entre 10 y 1000µm, preferiblemente entre 45 y 500µm o en la forma de fibras con una longitud entre 45 y 1000µm, preferiblemente entre 45 y 500µm.

3. Material de refuerzo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la carga es harina de madera con una distribución de tamaños de partícula entre 45 y 500µm.

4. Material de refuerzo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la carga es tiza con un tamaño de partícula de 45µm.

5. Material de refuerzo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la adherencia de la superficie del compuesto de material termofundible/ material de carga muestra un valor de 25 a 45N.

6. Material de refuerzo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aumento de la longitud del compuesto de material termofundible/ material de carga es menor del 20%, medido a temperaturas de 90°C.

7. Procedimiento destinado a la elaboración de un material termoplástico de refuerzo para la fabricación de calzado mediante un compuesto de material termofundible/ material de carga de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se funde el material adhesivo termofundible y la carga se agrega al material termofundible mediante un aparato dosificador por agitación y molienda de la sustancia, mientras que se extraen la humedad y los gases que se desprenden por medio de un aparato extractor de gases, exponiendo de esa manera la masa maleable que se obtiene al degaseado en progreso al vacío para el procesamiento adicional.

8. Procedimiento cuyo objetivo es la fabricación del material termoplástico de refuerzo para la fabricación

de calzado mediante un compuesto de material termofundible/ material de carga de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se granula el material termofundible y el granulado se vuelve a fundir y luego se sigue procesando hasta dar una lámina plana por medio de extrusión o calandrado.

9. Procedimiento cuyo objetivo es la fabricación del material termoplástico de refuerzo para la fabricación de calzado que comprende el compuesto de material termofundible/ material de carga de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se utilizan máquinas de moldeado por inyección para producir partes de refuerzo a partir del materia prima de compuesto de material termofundible/carga.

10. Uso del compuesto de material termofundible/ material de carga de acuerdo con la reivindicación 1 en forma de un polvo fino que incorpora una distribución de tamaños de partícula de entre 50 y 1000µm para la fabricación de láminas planas para aplicar en la fabricación de partes de refuerzo.

11. Uso de los compuestos de material termofundible/ material de carga de acuerdo con la reivindicación 1 en forma de un polvo fino que incorpora una distribución de tamaños de partícula de entre 50 y 1000µm para la producción de partes de refuerzo tridimensionales.

12. Calzado que contiene el material de refuerzo

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:



Fecha:

42

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
OLARTE GARCIA CARLOS REINALDO

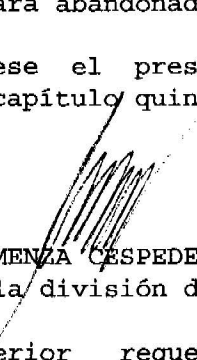
REFERENCIA	Radicación No.	5 102552
	Solicitud internacional	EP2004/003300
	Fecha inicio fase nacional	11/11/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	10419

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.
3. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpall