



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0620708-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 04/12/2006

**(45) Data de Concessão:** 25/04/2017



---

**(54) Título:** REFORÇO DE CALÇADO E MÉTODO PARA FORMAR UM REFORÇO DE CALÇADO

**(51) Int.Cl.:** D06M 15/21; D06M 15/227; D06M 15/263; D06M 23/04; D06N 3/04; A43B 23/08; C08L 23/08

**(30) Prioridade Unionista:** 15/12/2005 US 11/300,993

**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

**(72) Inventor(es):** RONALD WEVERS; JAMES G. KENNEDY; AARON M. BUJNOWSKI; BRAD M. MONCLA; MIGUEL A. PRIETO GOUBERT; WENBIN LIANG

"REFORÇO DE CALÇADO E MÉTODO PARA FORMAR UM REFORÇO DE CALÇADO"

Histórico da invenção

Campo da invenção

[0001] De modo geral, a presente invenção refere-se às dispersões aquosas e aos compostos de dispersão que incluem opcionalmente uma carga. Mais especificamente, a presente invenção refere-se às dispersões que são úteis na indústria de calçados.

Histórico da técnica

[0002] Muitos calçados incorporam reforços, tais como compartimento de artelhos (biqueira a.k.a, enchimento de artelhos) e contrafortes para manter a forma do calçado por toda a vida ativa do calçado. Um contraforte é um pedaço de couro pesado ou de outro material de reforço inserido entre o lado de fora e o forro do lado superior na parte de trás do calçado. O propósito do contraforte é fortalecer a parte de trás do calçado e impedi-la de amolecer e perder sua forma. Um compartimento de artelhos é um reforço usado para manter a forma do bico do calçado, preservar o espaço de artelhos dentro do calçado, e dar proteção razoável ao usuário do calçado.

[0003] Os processos usados para a fabricação de folhas-base para produção de reforço incluem processos peliculares, processos de impregnação, e sinterização. O processo preferido a ser empregado depende freqüentemente da rigidez desejada do produto acabado. Por exemplo, há três tipos de compartimento de artelhos: rígidos, flexíveis e moles. Bicos rígidos incluem calçados de segurança. Bicos flexíveis podem ser flexionados por pressão de polegar, têm ainda paredes

semi-rígidas. Bicos moles incluem aqueles tencionam meramente preservar a forma dos artelhos e dar máximo conforto ao usuário. Um processo pelicular pode ser preferido para um calçado de segurança rígido, uma vez que materiais preparados por um processo pelicular são freqüentemente mais elásticos comparados aos materiais impregnados.

[0004] Num processo pelicular, uma folha termoplástica pode ser extrudada e laminada a um tecido de baixo peso (tipicamente 20 g/m<sup>2</sup>), seguido por revestimento hot melt de um adesivo de poliamida ou poliuretano. A função do pano é prover uma camada compatível entre a folha extrudada e a camada adesiva. Por exemplo, na patente U.S. n° 4.814.037, um reforço de calçado é formado de plásticos co-extrudados em multicamadas.

[0005] Num processo de sinterização, um pó termoplástico, tal como policaprolactona ou PVC/policaprolactona (por exemplo, TONE™, um poliéster de policaprolactona linear obtível de The Dow Chemical Company) é aplicado sobre um tecido e sinterizado num forno. Por exemplo, a patente alemã N° 2.621.195 divulga materiais de reforço que são produzidos fundindo misturas pulverulentas de plásticos e cargas sobre panos têxteis. Depois se usam adesivos para ligar o reforço às outras partes de um calçado. Na patente U.S. n° 4.717.496, o poliéster usado na composição de reforço tem tanto propriedades aglutinadoras como propriedades adesivas.

[0006] Num processo de impregnação, um tecido é impregnado com uma emulsão ou com uma solução polimérica. Os sistemas de impregnação podem ser base água ou base solvente, e incluem SBR, látexes naturais e policloropreno, e polímeros estirênicos. A compatibilidade do reforço, pano, e quaisquer

adesivos usados durante a construção do calçado podem afetar a resiliência (duração), e retenção de forma do reforço e do calçado. Por exemplo, em GB 935.001, um recorte de reforço de calçado ativado termicamente formado como uma base fibrosa, é carregado ou impregnado com PS, PVC, PVA, ou uma resina de copolímero de SB que enrijece após exposição a um solvente ou a uma temperatura de 100°C, permanece ainda capaz de amolecer tal que o material possa ser re-moldado quando necessário. A patente U.S. nº 4.507.357 adiciona ainda na composição de reforço um plastificante e um aminoplástico. Em ambas as patentes desejaram-se processabilidade em baixa temperatura a fim de proteger outras partes do calçado de danos durante a fabricação. A patente U.S. nº 6.391.380 divulga uma composição de reforço que inclui uma resina formadora de látex e uma resina de poliéster adesiva em pó. Para evitar amolecimento durante armazenamento ou exposição a temperaturas moderadas, a patente U.S. nº 3.961.124 emprega uma composição de reforço tendo uma resina reticulável e um iniciador de peróxido, termofixando o reforço durante a manufatura do calçado.

[0007] Também podem ser usadas combinações dos processos acima. Por exemplo, na patente U.S. nº 3.708.332, impregnaram-se panos com misturas contendo poliestireno e copolímeros de estireno/butadieno e revestiu-se com policaprolactona para formar folhas de reforço de calçado.

[0008] Outras patentes relacionadas com composições de reforço e reforços de calçados incluem as patentes U.S. nºs 3.284.872, 3.778.251, e 3.961.124; patentes britânicas GB 2.102.851, 2.091.768, 2.024.279, 1.065.418, 1.062.498, e 1.036.790, e WO 2003/000810, entre outras.

[0009] Tal como notado acima, são comuns sistemas impregnados incorporando SBR, SB, policloropreno, ou uma mistura de policloropreno e látex natural. Cada um destes sistemas tem desvantagens tais como inferior resiliência, elasticidade, custo, exigências de cura, e propriedades alérgicas, bem como incompatibilidade inferior com outros componentes na estrutura do calçado. Em vista destas desvantagens, existe uma necessidade para substituições ou alternativas apropriadas para composições de reforço de látex convencionais.

#### Sumário da invenção

[0010] Num aspecto, a presente invenção refere-se a uma composição de reforço incluindo uma poliolefina termoplástica que se forma como uma dispersão aquosa apropriada para impregnar uma estrutura fibrosa. Noutro aspecto, uma estrutura fibrosa impregnada com tal composição de reforço pode prover adequada rigidez, elasticidade, resiliência, aderência e retenção de forma para uso em reforços de calçados, tais como biqueiras, contrafortes, e similares. O uso de uma composição de reforço de poliolefina termoplástica é vantajoso porque ela pode prover ainda compatibilidade melhorada com outros componentes na estrutura do calçado.

[0011] A presente invenção provê um artigo formado impregnando uma estrutura fibrosa com um composto, o composto incluindo uma dispersão aquosa, e em seguida removendo pelo menos uma porção da água da estrutura fibrosa impregnada. A dispersão aquosa pode incluir (a) pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de um polímero termoplástico baseado em etileno, um polímero termoplástico baseado em propileno, e misturas dos mesmos, (b) pelo menos um agente

estabilizador polimérico; e (c) água.

[0012] A presente invenção também provê um método para formar um produto têxtil reforçado compreendendo as etapas de formar um composto, o composto incluindo uma dispersão aquosa contendo pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de polímeros termoplásticos baseados em etileno, polímeros termoplásticos baseados em propileno, e misturas dos mesmos, e em seguida impregnar um tecido apropriado com o composto, e permitir que o tecido impregnado enrijeça removendo pelo menos uma porção da água da estrutura têxtil impregnada. O método pode incluir as etapas de: formar um composto, o composto incluindo uma dispersão aquosa tendo (a) pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de um polímero termoplástico baseado em etileno, polímero termoplástico baseado em propileno, e misturas dos mesmos, (b) pelo menos um agente estabilizador polimérico; e (c) água; impregnar o tecido com o composto; e permitir que o tecido impregnado enrijeça. As etapas de impregnação e enrijecimento podem ser executadas através de métodos apropriados conhecidos daqueles treinados na técnica.

[0013] Outros aspectos e vantagens da invenção tornar-se-ão óbvias a partir da descrição seguinte e das reivindicações anexas.

#### Breve descrição dos desenhos

[0014] A Figura 1 mostra uma extrusora que pode ser usada na formulação de dispersões de acordo com incorporações da presente invenção;

[0015] A Figura 2 mostra um fluxograma ilustrando um método de acordo com uma incorporação da presente invenção;

[0016] A Figura 3 é um diagrama esquemático de um aparelho

de ferramenta de modelagem usado em incorporações de teste da presente invenção;

[0017] A Figura 4 é um diagrama esquemático de um aparelho de ferramenta de modelagem da Figura 3, montado e operado a fim de formar um corpo de prova de teste de incorporações da presente invenção;

[0018] A Figura 5 ilustra as medidas obtidas do aparelho de ferramenta de modelagem da Figura 3 e do corpo de prova de teste formado de incorporações da presente invenção.

#### Descrição detalhada

[0019] Incorporações da presente invenção referem-se a artigos manufaturados impregnando uma estrutura fibrosa com uma dispersão que inclui um polímero-base e um agente estabilizador. As composições assim formadas são particularmente úteis na indústria de calçados. Incorporações da presente invenção são úteis para fabricar reforços de calçados, tais como biqueiras, contrafortes, ou similares.

[0020] Em determinadas incorporações, pode-se adicionar uma carga na dispersão para formar um composto de dispersão. Por simplicidade e clareza, dispersões e compostos de dispersão geralmente referir-se-ão aqui às dispersões.

[0021] Tal como usado aqui, "copolímero" refere-se a um polímero formado a partir de dois ou mais comonômeros. Tal como usado aqui, "interpolímero" refere-se a um copolímero no qual as unidades monoméricas (duas ou mais) estão ta intimamente distribuídas na molécula de polímero que a substância é essencialmente homogênea em composição química.

#### Polímeros-base

[0022] Incorporações da presente invenção empregam polímeros baseados em etileno, polímeros baseados em

propileno, e copolímeros de propileno/etileno como um componente de uma composição.

[0023] Em incorporações selecionadas, um componente é formado de copolímeros de etileno/alfa-olefina ou de copolímeros de propileno/alfa-olefina. Em particular, em incorporações preferidas, o polímero-base compreende uma ou mais poliolefinas não polares.

[0024] Em incorporações específicas, podem ser usadas poliolefinas tais como polipropileno, polietileno, e copolímeros dos mesmos, e misturas dos mesmos, assim como terpolímeros de etileno/propileno/dieno. Em algumas incorporações, os polímeros olefínicos preferidos incluem polímeros homogêneos descritos na patente U.S. nº 3.645.992 emitida para Elston; polietileno de alta densidade (HDPE) descrito na patente U.S. nº 4.076.698 emitida para Anderson; polietileno de baixa densidade linear ramificado heterogeneamente (LLDPE); polietileno de ultrabaixa densidade linear ramificado heterogeneamente (ULDPE); copolímeros de etileno/alfa-olefina lineares ramificados heterogeneamente; polímeros de etileno/alfa-olefina substancialmente lineares ramificados heterogeneamente, que podem ser preparados, por exemplo, por um processo divulgado nas patentes U.S. nºs 5.272.236 e 5.278.272, as divulgações das quais aqui se incorporam por referência; e copolímeros e polímeros de etileno polimerizados via radicais livres de alta pressão tais como polietileno de baixa densidade (LDPE) ou polímeros de etileno/acetato de vinila (EVA).

[0025] Composições poliméricas descritas nas patentes U.S. nºs 6.566.446, 6.538.070, 6.448.341, 6.316.549, 6.111.023, 5.869.575, 5.844.045, ou 5.677.383, cada uma das quais aqui

se incorpora em sua totalidade por referência, também são apropriadas em algumas incorporações. Obviamente, misturas de polímeros também podem ser usadas. Em algumas incorporações, as misturas incluem dois polímeros Ziegler-Natta diferentes. Em outras incorporações, as misturas podem incluir misturas de um polímero Ziegler-Natta e um polímero metalocênico. Em outras incorporações ainda, o polímero aqui usado é uma mistura de dois polímeros metalocênicos diferentes. Em outras incorporações podem ser usados catalisadores de sítio único.

[0026] Em algumas incorporações particulares, o polímero é um interpolímero ou copolímero baseado em propileno. Em algumas incorporações, o interpolímero ou copolímero de propileno/etileno se caracteriza como tendo seqüências de propileno substancialmente isotáticas. O termo "seqüências de propileno substancialmente isotáticas" e termos semelhantes significam que as seqüências têm uma tríade isotática (mm) medida por NMR de  $^{13}\text{C}$  maior que cerca de 0,85, preferivelmente maior que cerca de 0,90, mais preferivelmente maior que cerca de 0,92 e muitíssimo preferivelmente maior que cerca de 0,93. As tríades isotáticas são bem conhecidas na técnica e estão descritas, por exemplo, na patente U.S. n° 5.504.172 e em WO 00/01745, que se referem à seqüência isotática em termos de uma unidade de tríade na cadeia molecular de copolímero determinada por espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$ .

[0027] Em outras incorporações particulares, o polímero-base pode ser polímeros baseados em etileno/acetato de vinila (EVA).

[0028] Em outras incorporações selecionadas, copolímeros olefínicos em blocos, por exemplo copolímero de etileno em

multiblocos, tais como aqueles descritos na publicação internacional WO 2005/090427 e no pedido de patente U.S. serial nº 11/376.835 podem ser usados como polímero-base. Tal copolímero olefínico em blocos pode ser um interpolímero de etileno/alfa-olefina: (a) tendo uma Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade  $d$ , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:  $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$ ; ou (b) tendo uma Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracterizando por um calor de fusão,  $\Delta H$ , em J/g, e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a diferença entre o pico máximo de DSC e o pico máximo CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  têm as seguintes relações:  $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$  para  $\Delta H$  maior que zero e até 130 J/g, e  $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$  para  $\Delta H$  maior que 130 J/g; sendo que o pico CRYSTAF é determinado suando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de  $30^\circ\text{C}$ ; ou (c) se caracterizando por uma recuperação elástica,  $Re$ , em porcentagem na deformação de 300 por cento, e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e tendo uma densidade  $d$ , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada:  $Re > 1481 - 1629(d)$ ; ou (d) tendo uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionada usando TREF, caracterizada pelo de a fração ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que

aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comônômeros e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comônômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; ou (e) tendo um módulo de armazenamento a 25°C,  $G'(25^\circ\text{C})$ , e um módulo de armazenamento a 100°C,  $G'(100^\circ\text{C})$ , sendo que a razão de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

[0029] O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina também pode: (a) ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada pelo de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3; ou (b) ter um índice de blocos médio maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3.

[0030] Aqueles tendo treino normal na técnica reconhecerão que a lista acima não é uma listagem completa de polímeros apropriados. Compreender-se-á que a abrangência da presente invenção se restringe somente às reivindicações.

#### Agente estabilizador

[0031] Incorporações da presente invenção usam um agente estabilizador para promover a formação de uma dispersão ou emulsão estável. Em incorporações selecionadas, o agente estabilizador pode ser um tensoativo, um polímero (diferente do polímero-base acima detalhado), ou misturas dos mesmos. Em determinadas incorporações, o agente estabilizador é um polímero polar, tendo um grupo polar ou como um comônômero ou

como monômero enxertado. Em incorporações preferidas, o agente estabilizador compreende uma ou mais poliolefinas polares, tendo um grupo polar ou como um comonômero ou como monômero enxertado. Os polímeros típicos incluem copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA) ou de etileno/ácido metacrílico, tais como aqueles obteníveis com as denominações comerciais PRIMACOR™, NUCREL™, e ESCOR™ e os descritos nas patentes U.S. n°s 4.599.392, 4.988.781, e 5.938.437, cada uma das quais aqui incorporada por referência em sua totalidade. Outros polímeros incluem copolímero de etileno/acrilato de etila (EEA), copolímero de etileno/metacrilato de metila (EMMA), e copolímero de etileno/acrilato de butila (EBA). Aqueles tendo treino normal na técnica reconhecerão que também se pode usar um número de outros polímeros úteis.

[0032] Se o grupo polar do polímero é de natureza ácida ou básica, o polímero estabilizador poderá ser parcial ou completamente neutralizado com um agente neutralizador para formar o sal correspondente. Por exemplo, para EAA, o agente neutralizador é uma base, tal como hidróxido de amônio ou hidróxido de potássio. Noutra alternativa, o agente neutralizador pode ser, por exemplo, qualquer amina tal como mono-etanolamina, ou 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). Aqueles tendo treino normal na técnica compreenderão que a seleção de um agente neutralizador apropriado depende da composição específica formulada, e que tal escolha está dentro dos limites do conhecimento daqueles de treino normal na técnica.

[0033] Tensoativos adicionais que podem ser úteis na prática da presente invenção incluem tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos ou tensoativos não iônicos. Exemplos de

tensoativos aniônicos incluem sulfonatos, carboxilatos, e fosfatos. Exemplos de tensoativos catiônicos incluem aminas quaternárias. Exemplos de tensoativos não iônicos incluem copolímeros em blocos contendo óxido de etileno e tensoativos de silicone. Os tensoativos úteis na prática da presente invenção podem ser ou tensoativos externos ou tensoativos internos. Os tensoativos externos são tensoativos que não se tornam quimicamente reativos no polímero durante a preparação da dispersão. Exemplos de tensoativos externos úteis aqui incluem sais de ácido dodecil benzeno sulfônico e sal de ácido lauril sulfônico. Tensoativos internos são aqueles que se tornam quimicamente reativos no polímero durante a preparação da dispersão. Um exemplo de um tensoativo interno útil aqui inclui ácido 2,2-dimetilol propiônico e seus sais.

#### Cargas

[0034] Incorporações da presente invenção empregam uma carga como parte da composição. Na prática da presente invenção, um carregamento de carga apropriado numa dispersão de poliolefina pode ser de cerca de 0 a cerca de 600 partes de carga por cem partes de poliolefina. Em determinadas composições, o carregamento de carga na dispersão pode ser de cerca de 0 a cerca de 200 partes de cargas por cem partes de uma quantidade combinada da poliolefina e do agente estabilizador polimérico. O material de carga pode incluir cargas convencionais tais como vidro moído, carbonato de cálcio, alumínio triidratado, talco, trióxido de antimônio, poeira e cinzas, argilas (tais como argilas de bentonita e caulim por exemplo), ou outras cargas conhecidas.

#### Formulações

[0035] Portanto, em formulações preferidas, as dispersões

de acordo com a presente invenção podem incluir um polímero-base, que compreende pelo menos uma poliolefina não polar, um agente estabilizador, que compreende pelo menos uma poliolefina polar, e opcionalmente uma carga. Em incorporações preferidas, com respeito ao polímero-base e ao agente estabilizador, a pelo menos uma poliolefina não polar pode compreender entre cerca de 30% a 99% (em peso) da quantidade total de polímero-base e agente estabilizador na composição. Mais preferivelmente, a pelo menos uma poliolefina não polar compreende entre cerca de 50% e cerca de 80%. Ainda mais preferivelmente, a uma ou mais poliolefinas não polares compreendem cerca de 70%.

[0036] Com respeito à carga, tipicamente, se usa uma quantidade maior que cerca de 0 a cerca de 1000 partes por cem partes do polímero (polímero significando aqui a poliolefina não polar combinada com o agente estabilizador). Em incorporações selecionadas, se usam entre cerca de 50 a 250 partes por cem. Em incorporações selecionadas, se usam entre cerca de 10 a 500 partes por cem. Em outras incorporações ainda, se usam entre cerca de 20 a 400 partes por cem. Em outras incorporações, se usam entre cerca de 0 a 200 partes por cem.

[0037] Preferivelmente dispersam-se estes materiais sólidos num meio líquido, que em incorporações preferidas é água. Em incorporações preferidas, adiciona-se base suficiente para neutralizar a dispersão resultante para atingir uma faixa de pH entre cerca de 6 a cerca de 14. Em incorporações preferidas, adiciona-se base suficiente para manter um pH entre cerca de 9 a cerca de 12. Preferivelmente, controla-se o conteúdo de água da dispersão a fim de que o

conteúdo de sólidos esteja entre cerca de 1% a cerca de 74% (em volume). Noutra incorporação, o conteúdo de sólido está entre cerca de 25% a cerca de 74% (em volume). Em incorporações particularmente preferidas, os sólidos variam entre cerca de 30% a cerca de 50% (sem carga, em peso).

[0038] Em determinadas incorporações, um tecido ou estrutura fibrosa impregnada com um composto pode ter uma quantidade combinada de pelo menos um polímero e do agente estabilizador polimérico na faixa de cerca de 10 a cerca de 150 partes por cem parte em peso do tecido. Em outras incorporações, um tecido ou estrutura fibrosa impregnada com um composto pode ter uma quantidade combinada da carga, o pelo menos um polímero e o agente estabilizador polimérico na faixa de cerca de 10 a cerca de 600 partes por cem parte em peso do tecido; de cerca de 10 a cerca de 300 partes em outras incorporações.

[0039] Dispersões formadas de acordo com incorporações da presente invenção se caracterizam por ter um tamanho médio de partícula entre cerca 0,3 e cerca de 3,0 microns. Em outras incorporações, de cerca de 0,8  $\mu\text{m}$  a cerca de 1,2  $\mu\text{m}$ . Na presente invenção, "tamanho médio de partícula" significa o tamanho médio volumétrico de partícula. Para medir o tamanho de partícula, podem ser empregadas, por exemplo, técnicas de difração de laser. Nesta descrição, um tamanho de partícula refere-se ao diâmetro do polímero na dispersão. Para partículas poliméricas que não são esféricas, o diâmetro da partícula é a média do eixo curto e do eixo longo da partícula. Os tamanhos de partículas podem ser medidos num analisador de tamanho de partícula por difração de laser Beckman-Coulter LS230 ou outro dispositivo apropriado.

[0040] Por exemplo, uma formulação da presente invenção pode incluir tensoativos, agentes espumantes, dispersantes, espessantes, retardadores de chama, pigmentos, agentes antiestáticos, fibras de reforço, antioxidantes, um agente neutralizador, um modificador de reologia, preservativos, biocida, purificadores de ácido, um agente umectante, e similares. Embora opcionais para propósitos da presente invenção, outros componentes podem ser muito vantajosos para estabilidade de produto durante e após o processo de manufatura.

[0041] Além disso, incorporações da presente invenção incluem, opcionalmente, um agente umectante de carga. Geralmente, um agente umectante de carga pode ajudar a preparar a carga e tornar a dispersão poliolefínica mais compatível. Os agentes umectantes úteis incluem sais fosfatos, tal como hexametáfosfato de sódio. Um agente umectante de carga pode ser incluído numa composição da presente invenção numa concentração de pelo menos 0,5 parte por 100 partes de carga, em peso.

[0042] Além disso, incorporações da presente invenção podem opcionalmente incluir um espessante. Os espessantes podem ser úteis na presente invenção para aumentar a viscosidade de dispersões de baixa viscosidade. Os espessantes apropriados para uso na prática da presente invenção podem ser qualquer um conhecido na técnica tais como por exemplo espessantes tipo poliacrilato ou espessantes não iônicos associados tais como ésteres de celulose modificados. Por exemplo, espessantes apropriados incluem ALCOGUM™ VEP-II (denominação comercial de Alco Chemical Corporation), RHEOVIS™ e VISCALEX™ (denominações comerciais de Ciba Geigy),

espesante UCAR® 146, ou ETHOCEL™ ou METHOCEL™ (denominações comerciais de Dow Chemical Company) e PARAGUM™ (denominação comercial de Para-Chem Southern, Inc.), ou BERMACOL™ (denominação comercial de Akzo Nobel) ou AQUALON™ (denominação comercial de Hercules) ou ACUSOL® (denominação comercial de Rohm & Haas). Os espessantes podem ser usados em qualquer quantidade necessária para preparar uma dispersão de viscosidade desejada.

[0043] A viscosidade final da dispersão é, portanto, controlável. A adição do espessante na dispersão incluindo a quantidade de carga pode ser feita com meios convencionais para resultar em viscosidades quando necessárias. Assim, as viscosidades de dispersões podem atingir +3000 cP (fuso 4 de Brookfield com 20 rpm) com dosagem de espessante moderada (até 4% preferivelmente, abaixo de 3% baseada em 100 phr de dispersão polimérica). A dispersão de polímero inicial descrita tem uma viscosidade anterior à formulação com cargas e aditivos entre 20 e 1000 cP (viscosidade Brookfield medida em temperatura ambiente com fuso RV3 a 50 rpm). Ainda mais preferivelmente, a viscosidade inicial da dispersão pode estar entre cerca de 100 a cerca de 600 cP.

[0044] Igualmente, incorporações da presente invenção se caracterizam por sua estabilidade quando se adiciona um carga no polímero/agente estabilizador. Neste contexto, estabilidade refere-se à estabilidade de viscosidade da dispersão aquosa poliolefínica resultante. Para testar a estabilidade, mede-se a viscosidade durante um período de tempo. Preferivelmente, a viscosidade medida a 20°C deve manter-se +/- 10% da viscosidade original por um período de 24 horas, quando armazenada em temperatura ambiente.

[0045] Numa incorporação específica, um polímero-base, um agente estabilizador, e uma carga são amassados fundidos numa extrusora juntamente com água e um agente neutralizador, tal como amônia, hidróxido de potássio, ou uma combinação dos dois para formar um composto de dispersão. Aqueles tendo treino normal na técnica reconhecerão que pode ser usado um número de outros agentes neutralizadores. Em algumas incorporações, a carga pode ser adicionada após misturar o polímero-base e o agente estabilizador. Em outras incorporações preferidas, a carga pode ser adicionada após se formar a dispersão.

[0046] Pode ser usado qualquer meio de amassamento sob fusão conhecido na técnica. Em algumas incorporações, usa-se um amassador, um misturador BANBURY®, uma extrusora de uma só hélice, ou uma extrusora de múltiplas hélices. Um processo para produzir as dispersões de acordo com a presente invenção não está particularmente limitado. Um processo preferido, por exemplo, é um processo compreendendo amassar sob fusão os componentes acima mencionados de acordo com as patentes U.S. n°s 5.756.659 e 6.455.636.

[0047] A Figura 1 ilustra esquematicamente um aparelho de extrusão que pode ser usado em incorporações da invenção. Uma extrusora 20, em determinadas incorporações uma extrusora de duas hélices, é acoplada a um regulador de contra-pressão, bomba de matéria fundida, ou bomba de engrenagem 30. Incorporações provêm também um reservatório de base 40 e um reservatório de água inicial 50, cada um incluindo uma bomba (não mostrada). Quantidades desejadas de base e água inicial são providas do reservatório de base 40 e do reservatório de água inicial 50, respectivamente. Pode ser suada qualquer

bomba apropriada, mas em algumas incorporações usa-se uma bomba que provê um fluxo de cerca de 150 cm<sup>3</sup>/min numa pressão de 240 bar para prover a base e a água inicial para a extrusora 20. Noutras incorporações, uma bomba de injeção de líquido provê um fluxo de 300 cm<sup>3</sup>/min a 200 bar ou 600 cm<sup>3</sup>/min a 133 bar. Em algumas incorporações, a base e a água inicial são pré-aquecidas num pré-aquecedor.

[0048] Alimenta-se resina na forma de pelotas, pó ou flocos do alimentador 80 para uma entrada 90 da extrusora 20 onde a resina é fundida ou composta. Em algumas incorporações, o agente dispersante é adicionado à resina através e junto com a resina e em outras incorporações, o agente dispersante é provido separadamente para a extrusora de duas hélices 20. A resina fundida é liberada da zona de misturação e transporte para uma zona de emulsificação da extrusora onde a quantidade inicial de água e base dos reservatórios 40 e 50 é adicionada através da entrada 55. Em algumas incorporações, o agente dispersante pode ser adicionado exclusivamente ou adicionalmente à corrente de água. Em algumas incorporações, a mistura emulsificada é diluída ainda com água de entrada 95 de reservatório 60 numa zona de diluição e resfriamento da extrusora 20. Tipicamente, a dispersão é diluída a pelo menos 30 por cento em peso de água na zona de resfriamento. Além disso, a mistura diluída pode ser diluída qualquer número de vezes até se atingir o nível de diluição desejado. Em algumas incorporações, não se adiciona água na extrusora de duas hélices 20 mas na verdade numa corrente contendo a resina fundida após a matéria fundida ter saído da extrusora. Desta maneira, elimina-se crescimento gradual de pressão de corrente na extrusora 20.

[0049] Vantajosamente, usando uma extrusora em determinadas incorporações, o polímero-base e o agente estabilizador podem ser misturados num só processo para formar uma dispersão. Também, vantajosamente, usando um ou mais dos agentes estabilizantes acima listados, a dispersão é estável com respeito à carga e outros aditivos. Formulações anteriores envolvendo polímeros-base poliolefínicos foram instáveis com respeito à carga.

[0050] Vantajosamente, dispersões poliolefínicas formadas de acordo com as incorporações aqui divulgadas provêm a capacidade de aplicar ou impregnar a dispersão em películas, folhas, panos, ou fibras e alcançar boas propriedades adesivas, e manter um laminado flexível. Em incorporações específicas, os inventores também descobriram que dispersões divulgadas aqui têm boa aderência a substratos polares.

[0051] Em algumas incorporações, um composto de dispersão ou dispersão poliolefínica pode ser aplicada numa estrutura fibrosa usando qualquer método de aplicação conhecido daqueles treinados na técnica. Em outras incorporações, uma estrutura fibrosa pode ser impregnada com um composto de dispersão ou dispersão poliolefínica. Em determinadas incorporações, estruturas fibrosas podem incluir tecidos, geotecidos, e fibras naturais. Em determinadas incorporações, a estrutura fibrosa pode ser algodão, lã, lã sintética, fibras celulósicas incluindo raion, fibras sintéticas de poliamida, poliácridonitrila, poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), polipropilenos, poliésteres, ou combinações dos mesmos. Em outras incorporações, a estrutura fibrosa pode ser de fibras de linho, cânhamo, celulose,

polpa, madeira, ou combinações dos mesmos.

[0052] Quando se preparam espumas, prefere-se freqüentemente espumar a dispersão. Na prática desta invenção prefere-se o uso de um gás como um agente formador de espuma. Exemplos de agentes formadores de espuma incluem: gases e/ou misturas de gases tais como ar, dióxido de carbono, nitrogênio, argônio, hélio, e similares. Particularmente preferível é o uso de ar como agente formador de espuma. Tipicamente os agentes formadores de espuma são introduzidos por introdução mecânica de um gás num líquido para uma espuma verde. Esta técnica é conhecida como formação de espuma mecânica. Para se preparar um forro de espuma de poliolefina, prefere-se misturar todos os componentes e depois misturar ar ou gás na mistura, usando equipamento tal como uma máquina de fazer espuma OAKES, MONDO ou FIRESTONE.

[0053] Os tensoativos úteis para preparar uma espuma não curada estável são aqui referidos como estabilizadores de espuma. Os estabilizadores são úteis na prática da presente invenção. Aqueles tendo treino normal neste campo reconhecerão que pode ser usado um número de estabilizadores de espuma. Os estabilizadores de espuma podem incluir, por exemplo, sulfatos, succinamatos, e sulfo-succinamatos.

[0054] Numa incorporação da presente invenção, mostrada na forma de fluxograma na Figura 2, forma-se uma dispersão poliolefínica (ST 100). A seguir a dispersão é transformada em espuma não curada (ST 110), o que pode ser feito, por exemplo, misturando mecanicamente com ar. Um pano, fibra, folha, ou película é então contada com a espuma não curada (ST 120). Por exemplo, a espuma não curada pode ser revestida ou aspergida sobre um pano, ou o pano pode ser imerso na

espuma não curada. Em incorporações selecionadas, aplica-se a dispersão poliolefínica a cerca de 65°C até cerca de 125°C. Em outras incorporações, aplica-se a dispersão poliolefínica a cerca de 70°C até cerca de 120°C. Em incorporações preferidas, aplica-se a dispersão poliolefínica a cerca de 85°C até cerca de 95°C.

[0055] A dispersão impregnada num substrato, por exemplo, na estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser secada via qualquer método de secagem convencional. Tais métodos de secagem convencionais incluem mas, não se limitam à secagem por ar, secagem em forno de convecção, secagem com ar quente, secagem em forno de microondas, e/ou secagem em forno infravermelho. A dispersão impregnada num substrato, por exemplo, na estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser secada em qualquer temperatura; por exemplo, ela pode ser secada numa temperatura na faixa maior ou igual à temperatura de ponto de fusão do polímero-base; ou na alternativa, ela pode ser secada numa temperatura na faixa menor que o ponto de fusão do polímero-base. A dispersão impregnada num substrato, por exemplo, na estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser secada na faixa de cerca de 15,5°C (60°F) a cerca de 371°C (700°F). Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 15,5°C (60°F) a cerca de 371°C (700°F) aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a dispersão impregnada num substrato, por exemplo, na estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser secada na faixa de cerca de 15,5°C (60°F) a cerca de 260°C (500°F), ou na alternativa, a dispersão impregnada num substrato, por exemplo, na estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser secada na faixa de cerca de 15,5°C (60°F) a cerca de 232,2°C (450°F). A

temperatura da dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, descrita aqui acima pode ser elevada na faixa maior ou igual à temperatura de ponto de fusão do polímero-base por um período menor que cerca de 40 minutos. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 40 minutos aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a temperatura da dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser elevada a uma temperatura na faixa maior ou igual à temperatura de ponto de fusão do polímero-base por um período menor que cerca de 20 minutos, ou na alternativa, a temperatura da dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser elevada a uma temperatura na faixa maior ou igual à temperatura de ponto de fusão do polímero-base por um período menor que cerca de 10 minutos, ou noutra alternativa, a temperatura da dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser elevada a uma temperatura na faixa maior ou igual à temperatura de ponto de fusão do polímero-base por um período menor que cerca de 0,5 a 600 segundos. Noutra alternativa, a temperatura da dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser elevada a uma temperatura na faixa menor que a temperatura de ponto de fusão do polímero-base por um período menor que cerca de 40 minutos. Todos os valores individuais e subfaixas menores que 40 minutos aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a temperatura da dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser elevada a uma temperatura na faixa menor que a

temperatura de ponto de fusão do polímero-base por um período menor que cerca de 20 minutos, ou na alternativa, a temperatura da dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser elevada a uma temperatura na faixa menor que a temperatura de ponto de fusão do polímero-base por um período menor que cerca de 10 minutos, ou noutra alternativa, a temperatura da dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, descrita aqui acima, pode ser elevada a uma temperatura na faixa menor que a temperatura de ponto de fusão do polímero-base por um período menor que cerca de 0,5 a 600 segundos.

[0056] Secar a dispersão impregnada num substrato, por exemplo, a estrutura fibrosa, aqui descrita acima, numa temperatura na faixa maior ou igual à temperatura de ponto de fusão do polímero-base é importante porque facilita a formação de uma película tendo uma fase contínua de polímero-base melhorando assim a resistência a óleo e graxa bem como provendo uma barreira para umidade e transmissão de vapor.

#### Controle de impregnação

[0057] Pode-se controlar a quantidade ou grau com o qual se impregna a estrutura fibrosa com o composto ou composto de dispersão. Por exemplo, a impregnação pode ser controlada prensando o pano entre calandras, removendo material em excesso. A impregnação pode ser adicionalmente controlada, por exemplo, ajustando um ou mais de: viscosidade do composto, concentração do polímero combinado e estabilizador na dispersão aquosa, concentração da carga no composto, ou polaridade da dispersão aquosa.

[0058] Em determinadas incorporações, o tecido impregnado

pode ter uma quantidade combinada de pelo menos um polímero e do agente estabilizador polimérico na faixa de cerca de 15 a cerca de 75 partes por cem em peso do tecido impregnado. Para manter o grau desejado de impregnação, por exemplo, em determinadas incorporações, a poliolefina pode ser controlada na faixa de cerca de 35 a cerca de 55 por cento em peso da dispersão aquosa. Noutras incorporações, a poliolefina pode ser controlada na faixa de cerca de 40 a cerca de 50 por cento em volume da dispersão aquosa. Noutras incorporações, a viscosidade do composto pode ser controlada na faixa de cerca de 20 a cerca de 3000 cP.

[0059] Aquele treinado na técnica compreenderá uma quantidade ou grau desejado de impregnação pode variar de uma saturação parcial da estrutura fibrosa até uma saturação completa da estrutura fibrosa. O grau desejado de impregnação pode depender de variáveis incluindo a natureza da fibra que estiver sendo impregnada e da natureza de impregnação, por exemplo. Aquele treinado na técnica compreenderá que as propriedades finais pretendidas da estrutura impregnada influenciarão a seleção dos ingredientes específicos (fibras e dispersões, por exemplo) e parâmetros de processamento.

[0060] Numa incorporação particular, uma estrutura fibrosa impregnada com uma dispersão poliolefínica pode ser usada como um reforço em calçados. Por exemplo, uma estrutura fibrosa pode ser impregnada, formada, e secada, onde a formação resulta num reforço de conjunto superior, tal como um contraforte ou biqueira, que pode ser incorporado num calçado para assistir em reter as porções respectivas do calçado numa configuração desejada.

#### Exemplos

[0061] Dispersões poliméricas. Duas dispersões poliolefínicas foram usadas em todos estes exemplos, compreendendo uma mistura de polímero-base/agente estabilizador. A primeira foi formada usando uma mistura de VERSIFY™ DP4200/PRIMACOR™ 5980I, e a segunda usando uma mistura de ENGAGE™ 8200/PRIMACOR™ 5980I, cada uma das quais é obtível de The Dow Chemical Company (Midland, MI). PRIMACOR™ 5980I é um copolímero de etileno/ácido acrílico (20,5 por cento em peso de ácido acrílico, MFR de 13,8, usando um peso de 2,16 kg a 125°C; 0,958 g/cm<sup>3</sup>); VERSIFY™ DP4200 é um elastômero baseado em propileno (9 por cento molar, de etileno); MFR de 25, usando um peso de 2,16 kg a 230°C); ENGAGE™ 8200 é um elastômero baseado em etileno (copolímero de etileno/octeno; MI de 5; 0,870 g/cm<sup>3</sup>).

[0062] A dispersão de VERSIFY™ DP4200/PRIMACOR™ 5980I foi produzida alimentando simultaneamente pelotas de DP4200 a 13,9 libra/hora e pelotas de 5980I a 2,9 libras por hora num funil alimentador de extrusora. Água desionizada e solução aquosa a 25% (w/w) de hidróxido de potássio, foram bombeados a 19 e 8,3 cm<sup>3</sup>/min, respectivamente, combinados, aquecidos a cerca de 160°C, e injetados no barril de extrusora na zona de emulsificação, onde os barris foram operados a cerca de 150°C. Bombeou-se água desionizada a 90 cm<sup>3</sup>/min, aqueceu-se a cerca de 110°C, e injetou-se no barril de extrusora na seção de diluição onde os barris foram operados a cerca de 80°C. A diluição de produto foi controlada numa pressão de cerca de 300 psig. A dispersão de VERSIFY™ DP4200/PRIMACOR™ 5980I tinha um conteúdo de sólidos de 51,6 por cento em peso, um pH de cerca de 10,0, um tamanho médio de partícula volumétrico de cerca de 1,0 micron, medido por um Beckman Coulter LS 230,

e uma polidispersão (definida como o tamanho médio de partícula volumétrico dividido pelo tamanho médio de partícula numérico) menor que 2.

[0063] A dispersão de ENGAGE™ 8200/PRIMACOR™ 5980I foi produzida pré-misturando primeiro pelotas de 8200 com pelotas de 5980I numa razão de 70/30. A mistura foi alimentada como pelotas de ambiente no funil alimentador de extrusora a 15 libras/hora. Água desionizada e uma solução aquosa a 25% (w/w) de hidróxido de potássio, foram bombeados a 14,6 e 15,3 cm<sup>3</sup>/min respectivamente, combinados, aquecidos a cerca de 130°C, e injetados no barril de extrusora na zona de emulsificação, onde os barris foram operados a cerca de 130°C. Bombeou-se água desionizada a 85 cm<sup>3</sup>/min, aqueceu-se a cerca de 75°C, e injetou-se no barril de extrusora na seção de diluição onde os barris foram operados a cerca de 70°C. O produto diluído passou através de um regulador de contra-pressão ajustado a cerca de 300 psig, saiu do processo a cerca de 70°C, e foi coletado. A dispersão de ENGAGE™ 8200/PRIMACOR™ 5980I tinha um conteúdo de sólidos de 44,9 por cento em peso, um pH de cerca de 10,2, um tamanho médio de partícula volumétrico de cerca de 1,0 micron, medido por um Beckman Coulter LS 230, e uma polidispersão menor que 2.

[0064] Folhas de panos tecidos. Dois panos de algodão/poliéster foram fornecidos por Forestali Srl. para experimentos de impregnação de pano. O Pano "A" tinha um peso por metro quadrado de 321,77 g/m<sup>2</sup> e o Pano "B" tinha um peso de 228,85 g/m<sup>2</sup>.

[0065] Formulações de dispersão. As dispersões poliméricas acima descritas foram usadas para formar dois compostos de dispersão incluindo uma carga de carbonato de cálcio (pasta

semifluida de Hydrocarb 90 °C; 62,5 por cento em peso de sólidos; obtenível de Omya). As formulações de dispersão avaliadas estão descritas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Formulações de dispersão poliolefínica

Dispersão	Dispersão polimérica		Carga	pH	Sólidos	Viscosidade
	Tipo	%peso				
A	DP4200/PRIMACOR 5980I	66,5	32,5	9,94	54,39	110
B	ENGAGE 8200/PRIMACOR 5980I	66,5	32,5	10,05	49,81	90

[0066] As dispersões poliméricas e a pasta semifluida de carga forma pesadas e misturadas num agitador Heidolph Bench de látex de papel padrão a 1000 rpm por 10 minutos. Mediu-se a viscosidade num viscosímetro Brookfield (fuso R3 @ 100RPM). Mediu-se o pH com um medidor de pH Knick Portamess. Os sólidos foram medidos com um CEM Smart System 5.

[0067] Impregnação de pano. As folhas foram impregnadas numa unidade de impregnação de laboratório (Mathis Lab Padder, fabricada por Werner Mathis AG, Textile machinery, Laboratory equipment, Zurique). O processo de impregnação foi executado em duas etapas. Primeiro, as folhas de pano foram ensopadas numa dispersão, descrita na Tabela 1 acima, por 2 minutos em temperatura ambiente. As folhas foram então prensadas entre cilindros de calandra em temperatura ambiente para remover líquidos em excesso. O peso por metro quadrado desejado foi controlado ajustando a pressão entre os cilindros. As folhas impregnadas foram então secadas em forno de convecção @ 130°C por 7 minutos. Quatro amostras foram impregnadas desta maneira, e estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de impregnação

Impreg-nado	Pano	Disper-são	Condições de prensagem	Seco	Úmido	Seco	Razão	Pano impreg-nado	Antes	Razão
Amostra	Tipo	Formula-ção	Método	(g)	(g)	(g)		(g/m <sup>2</sup> )	(g/m <sup>2</sup> )	
1	A	B	3 m/min @ 1,5 bar	10,2	27,92	17,36	1,71	556,41	321,77	1,73
2	A	A	3 m/min @ 1,0 bar	10,2	37,2	23,37	2,3	749,04	321,77	2,33
3	B	B	3 m/min @ 1,5 bar	6,91	17,22	11,65	1,69	373,4	228,85	1,63
4	B	A	3 m/min @ 1,0 bar	6,91	21,85	14,58	2,12	467,31	228,85	2,04

[0068] Resultados de teste de amostra. Testou-se a processabilidade e o desempenho dos reforços. A processabilidade relaciona-se a VICAT e tempo aberto. As propriedades de desempenho são medidas de acordo com SATRA TM83 e incluem dureza, retenção de forma de área, e resiliência. Para medir estas propriedades, um domo foi termoformado a 90°C num dispositivo ilustrado nas Figuras 3, 4, e 5.

[0069] Referindo-se à Figura 3, um corpo de prova 210 foi grampeado na ferramenta de formação 212, compreendendo um anel de grampo 214, um cilindro metálico 216, e um pistão 218. O corpo de prova 210 foi ativado termicamente aquecendo o conjunto num forno a 95°C por 8,5 minutos. O conjunto ativado termicamente foi removido do forno e o corpo de prova 210 foi prontamente formado em forma de domo (em cerca de 1 minuto), estendendo o pistão 218 ilustrado pela Figura 4. O corpo de prova formado foi então deixado num ambiente controlado padrão de 20°C e 65% de umidade relativa em frente de um ventilador por pelo menos 1,5 horas.

[0070] A dureza, comumente referida como resistência à compressão de um domo formado, provê uma medida da resistência do reforço de uma maneira que corresponde às

condições de desempenho de uso. O topo do domo formado foi comprimido a uma taxa constante numa máquina de teste de tração usando um pistão cilíndrico com uma superfície inferior nivelada até ele entrar em colapso. O valor máximo foi registrado como a dureza inicial. Esta operação dói repetida e após nove colapsos adicionais, a carga para o décimo colapso foi medida e registrada como dureza final. A resistência à compressão de um corpo de prova em forma de domo foi medida de acordo com SATRA TM83. A dureza pode variar de 10 N, para um calçado de moda, até 180 N para calçados militares.

[0071] A retenção de forma de área foi medida de acordo com SATRA TM83. Um corpo de prova em forma de domo foi formado e a retenção de forma do corpo de prova foi determinada medindo a altura do domo. Foram executadas duas medidas: após o primeiro colapso (compressão inicial do domo) e após dez colapsos (retenção de forma final). A retenção de forma de área é definida como:

$$ASR = 100 (H_1/H_2)^2$$

onde  $H_1$  é a altura da ferramenta formadora relevante (o domo do molde de metal) e  $H_2$  é a altura interna de domo formado após primeiro ou décimo colapso, ilustrado na Figura 5. Quanto mais duro o reforço, maior a retenção de forma para evitar a deformação do calçado.

[0072] Calcula-se a resiliência de acordo com SATRA TM83, e é definida como a razão de dureza final (pós dez colapsos de carga) para dureza inicial. A resiliência provê uma medida da resistência às deformações pequenas e grandes durante uso.  
Método CRYSTAF padrão

[0073] As distribuições de ramificação são determinadas

por fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) usando uma unidade de CRYSTAF 200 obtível comercialmente de PolymerChar, Valência, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) por 1 hora e estabilizadas a 95°C por 45 minutos. As temperaturas de amostra variam de 95 a 30°C numa taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Usa-se um detector infravermelho para medir as concentrações de solução polimérica. Mede-se a concentração solúvel cumulativa quando o polímero cristaliza enquanto a temperatura diminui. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[0074] A temperatura de pico de CRYSTAF e a área são identificadas pelo módulo de análise de pico incluindo no software CRYSTAF (versão 2001.b de PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de descobrimento de pico de CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na  $dW/dT$  e a área entre as inflexões positivas mais largas num dos dois lados do pico identificado na curva de derivada. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processo preferidos são com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1, e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

#### Módulo de flexão/elasticidade

[0075] As amostras são moldadas por compressão usando ASTM D 1928. O módulo de flexão e o módulo de elasticidade a 2 por cento são medidos de acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D 5026-01 ou técnica equivalente.

#### Método-padrão de DSC

[0076] Os resultados de calorimetria diferencial de varredura são determinados usando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com assessorio de resfriamento RSC e um coletor de amostras automático. Usa-se um fluxo de gás purificador nitrogênio de 50 mL/min. Prensa-se a amostra numa película fina e funde-se na prensa a 175°C e então se resfria com ar na temperatura ambiente (25°C). Depois, corta-se 3-10 mg de material num disco de 6 mm de diâmetro, acuradamente pesado, colocado numa panela de alumínio leve (ca 50 mg), e depois cravada. Investiga-se o comportamento térmico da amostra com o seguinte perfil de temperatura. A amostra é rapidamente aquecida a 180°C e mantida isotermicamente por 3 minutos de modo a remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada a -40°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C por 3 minutos. A amostra é então aquecida a 150°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de segundo aquecimento e resfriamento são registradas.

[0077] Mede-se o pico de fusão de DSC como o máximo em taxa de fluxo de calor (W/g) com respeito à linha-base linear desenhada entre -30°C e o término de fusão. Mede-se o calor de fusão como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o término de fusão usando uma linha-base linear.

[0078] A calibração do DSC é feita como se segue. Primeiro, obtém-se uma linha-base operando um DSC de -90°C sem qualquer amostra na panela de DSC de alumínio. Depois se analisa 7 miligramas de uma amostra nova de índio aquecendo a amostra a 180°C, resfriando a amostra a 140°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min seguido por manter a amostra isotermicamente a 140°C por 1 minuto, seguido por aquecer a amostra de 140°C a 180°C numa taxa de aquecimento de

10°C/min. O calor de fusão e o início de fusão da amostra de índio são determinados e checados para estarem dentro dos limites de 0,5°C de 156,6°C para o início de fusão e dentro dos limites de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o calor de fusão. Depois analisa-se água desionizada resfriando uma pequena gota de amostra fresca na panela de DSC de 25°C a -30°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min. A amostra é mantida isotermicamente a -30°C por 2 minutos e aquecida a 30°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. O início de fusão é determinado e checado para estar dentro dos limites de 0,5°C de 0°C.

#### Método GPC

[0079] O sistema cromatográfico de permeação em gel consiste ou de um instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-210 ou de instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-220. Os compartimentos de coluna e carrossel são operados a 140°C. Usam-se três colunas de 10 microns Mixed-B de Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. Preparam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Preparam-se as amostras agitando-as levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mL/minuto.

[0080] A calibração do conjunto de coluna de GPC é executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição estreita de peso molecular com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arrançados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são

preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000, e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são usadas primeiro e em ordem decrescente a partir do componente de peso molecular mais elevado para minimizar degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):  $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$ .

[0081] Executam-se os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando o software Viscotek de TriSEC versão 3.0.

#### Densidade

[0082] Preparam-se amostras para medida de densidade de acordo com ASTM D 1928. As medidas são feitas dentro do intervalo de 1 hora de prensagem de amostra usando ASTM D 792, método B.

#### ATREF

[0083] A análise por fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura (ATREF) é executada de acordo com o método descrito na patente U.S. N° 4.798.081 e em Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R., "Determination of Branching Distributions in Polyethylene e Ethylene Copolymers", J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), que aqui se incorporam por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte

(carga de aço inoxidável) reduzindo lentamente a temperatura para 20°C numa taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Gera-se então uma curva de cromatograma ATREF eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C numa taxa de 1,5°C/min.

#### Análise de NMR de <sup>13</sup>C

[0084] As amostras foram preparadas adicionando-se aproximadamente 3 g de uma mistura 50/50 de tetracloro-etano-d<sup>2</sup>/orto-diclorobenzeno para 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. As amostras foram dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seus conteúdos a 150°C. Os dados foram coletados usando um espectrômetro de NMR JEOL Eclipse de 400 MHz ou num espectrômetro Varian Unity Plus™ de 400 MHz, correspondente a uma frequência de ressonância de <sup>13</sup>C de 100,5 MHz. Os dados foram adquiridos usando 4000 transientes por arquivo de dados com um atraso de repetição de pulso de 6 segundos. Para atingir sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, múltiplos arquivos de dados são adicionados juntos. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho mínimo de arquivo de 32K pontos de dados. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda ampla de 10 mm. Determina-se a incorporação de comonômero usando o método de tríade de Randall (Randall, J. C.; JMS-Ver. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)), que aqui se incorpora por referência em sua totalidade.

#### Índice de bloco

[0085] Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina se caracterizam por um índice médio de bloco, ABI, que é maior

que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3. O índice médio de bloco,  $ABI$ , é a média ponderal do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações poliméricas obtidas em TREF preparativo (isto é, fracionamento de um polímero por fracionamento por eluição com elevação de temperatura) de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C (embora outros incrementos de temperatura, tais como de 1°C, 2°C, 10°C, também possam ser usados):

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

onde  $BI_i$  é o índice de bloco para  $i$ -ésima fração do interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina inventivo obtido em TREF preparativo, e  $w_i$  é a por cento em peso da  $i$ -ésima fração. Semelhantemente, a raiz quadrada do segundo momento aproximadamente a média, daqui em diante referido como o índice de bloco médio ponderal de 2º momento, pode ser definido como se segue.

$$\sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1)\sum w_i}{N}}}$$

BI médio ponderal de 2º momento)

onde  $N$  é definido como o número de frações com  $BI_i$  maior que zero. Referido à Figura 9, para cada fração polimérica,  $BI$  é definido por uma das duas seguintes equações (ambas as quais dão o mesmo valor de  $BI$ ):

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ ou } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

onde  $T_x$  é a temperatura de eluição ATREF (isto é, ATREF analítico) para a  $i$ -ésima fração (preferivelmente expressa em Kelvin),  $P_x$  é a fração molar de etileno para a  $i$ -ésima fração, que pode ser medida por NMR ou IR tal como descrito abaixo.  $P_{AB}$  é a fração molar de etileno de todo o

interpolímero de etileno/alfa-olefina (antes do fracionamento), que também pode ser medida por NMR ou IR.  $T_A$  e  $P_A$  são respectivamente, a temperatura de eluição de ATREF e a fração molar de propileno para "segmentos duros" puros (que se refere aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação ou para polímeros onde a composição de "segmento duro" é desconhecida, os valores de  $T_A$  e  $P_A$  são ajustados àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade.

[0086]  $T_{AB}$  é a temperatura de eluição ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (tendo uma fração molar de etileno de  $P_{AB}$ ).  $T_{AB}$  pode ser calculada a partir da fração molar de etileno (medida por NMR) usando a seguinte equação:

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

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são duas constantes que podem ser determinadas por uma calibração usando um número de frações de TREF preparativo bem caracterizadas de um copolímero aleatório de composição ampla e/ou copolímeros de etileno aleatório com composição estreita. Note-se que  $\alpha$  e  $\beta$  podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, poderá ser necessário criar uma curva de calibração apropriada com a composição polimérica de interesse, usando faixas de peso molecular apropriadas e tipo de comonômero para as frações de TREF preparativo e/ou copolímeros aleatórios usados para criar a calibração. Há um pequeno efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida de faixas semelhantes de peso molecular, tal efeito será essencialmente desprezível. Em algumas incorporações ilustradas na Figura 8, os copolímeros de etileno aleatórios satisfazem a seguinte

relação:

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

[0087] A equação de calibração acima refere-se à fração molar de etileno,  $P$ , para a temperatura de eluição  $T_{ATREF}$  analítica,  $T_{ATREF}$ , para copolímeros aleatórios de composição estreita e/ou frações de  $T_{ATREF}$  preparativo para copolímeros aleatórios de composição ampla.  $T_{X0}$  é a temperatura  $T_{ATREF}$  para um copolímero aleatório da mesma composição (isto é, o mesmo tipo e conteúdo de comonômero) e o mesmo peso molecular e tendo uma fração molar de etileno de  $P_x$ .  $T_{X0}$  pode ser calculada de  $\ln P_{X0} = \alpha/T_x + \beta$  usando um valor medido de  $T_x$ .

[0088] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração de TREF preparativa se pode calcular o índice de bloco médio ponderal, ABI, para todo o polímero.

#### Propriedades mecânicas - Tração, Histerese, e Ruptura

[0089] Mede-se o comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial usando corpos de prova de micro-tração de ASTM D 1708. As amostras são esticadas com um Instron a  $500\%.\text{min}^{-1}$  a  $21^\circ\text{C}$ . O limite de resistência à tração e alongação na ruptura são informados de uma média de 5 corpos de prova.

[0090] Determina-se histerese de 100% e 300% de carregamento cíclico para deformações de 100% e 300% usando corpos de prova de micro-tração de ASTM D 1708 com um instrumento Instron™. A amostra é carregada e descarregada a  $267\%.\text{min}^{-1}$  por 3 ciclos a  $21^\circ\text{C}$ . Os experimentos cíclicos a 300% e  $80^\circ\text{C}$  são executados usando uma câmara ambiental. No experimento a  $80^\circ\text{C}$ , a amostra é permitida equilibrar por 45 minutos na temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico com deformação de 300% a  $21^\circ\text{C}$ , registra-se a tensão de retração em deformação de 150% do primeiro

ciclo de descarga. Calcula-se a porcentagem de recuperação para todos os experimentos a partir do primeiro ciclo de descarga usando a deformação na qual a carga retornou à linha-base. Define-se a porcentagem de recuperação como:

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

onde  $\epsilon_f$  é a solicitação considerada para carregamento cíclico e  $\epsilon_s$  onde a carga retorna à linha-base durante o primeiro ciclo descarregado.

[0091] As amostras foram preparadas e testadas tal como acima descrito e foram comparadas com dois reforços de calçados comerciais, ELASTOFORM 172/ON (um pano de algodão elevado impregnado com látex, comumente usado em biqueiras) e FENISE 130/NL (um pano de algodão elevado impregnado com látex, comumente usado em contrafortes), cada um fornecido por FORESTALI SRL. Os resultados das medidas de força de compressão e retenção de forma são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação de resultados de teste de propriedade para amostras de panos impregnados.

Amostra		1	2	3	4	ELASTOFORM 172/ON	FENISE 130 NL
Método de teste SATRA TM83							
Propriedade	Unidade						
Espessura de amostra	mm	0,89	1,08	0,73	0,79	0,73	1,23
Altura inicial	mm	8,91	9,00	9,05	9,26	8,76	8,84
Altura final	mm	8,88	8,98	8,96	9,10	8,84	8,62
Retenção de forma inicial	%	91,20	93,05	94,09	98,40	88,15	89,67
Retenção de forma final	%	90,48	92,53	92,12	95,13	89,77	85,36
Dureza de carga em 1º colapso	N	18,55	42,35	7,72	16,64	16,43	81,17
Dureza de carga em 10º colapso	N	13,76	31,97	5,37	10,83	11,06	48,00
Resiliência	%	74,20	75,50	69,60	65,05	67,32	59,14

[0092] Os resultados mostrados acima indicam que os reforços de para calçados inventivos da presente invenção oferecem um balanço desejável de resiliência, retenção de forma, e dureza. Através de uma faixa de durezas diferentes, de cerca de 5 a cerca de 32, as amostras impregnadas de poliolefina 1-4 exibiram resiliência maior (maior que cerca de 65) e retenção de forma maior (maior que cerca de 90) que a amostra de Fenise (tendo resiliência de cerca de 59 e retenção de forma entre 85 e 90). Os panos impregnados com poliolefina também exibiram resiliência similar e maior e retenção de forma contra o exemplo comparativo de Elastoform.

[0093] A amostra 4, impregnada com a dispersão poliolefínica de VERSIFY™ tem resiliência similar e retenção de forma melhor para dureza semelhante quando comparada com a amostra de Elastoform. Os panos impregnados com dispersões de ENGAGE™ 8200 (representados por amostra A) têm retenção de forma similar e melhor resiliência comparados ao grau de Elastoform para dureza semelhante.

[0094] Controle de impregnação. Tal como descrito acima, a quantidade de impregnação pode ser controlada prensando o pano entre calandras, removendo material em excesso. A impregnação pode ser adicionalmente controlada, por exemplo, ajustando um ou mais de: viscosidade do composto, concentração do polímero combinado e estabilizador na dispersão aquosa, concentração da carga no composto, ou polaridade da dispersão aquosa.

[0095] Como um exemplo de impregnação controlada, foram executados experimentos para determinar a quantidade de impregnação realizada em várias concentrações de sólidos de dispersões, objetivando uma impregnação de 20 por cento em

peso, com os resultados mostrados na Tabela 4. A dispersão usada foi um dispersão de DP4200/PRIMACOR 5980I tendo uma concentração inicial de sólidos de 41,4 por cento em peso. As amostras de panos usadas incluíram um pano geofísico Boeren Bond, e um pano Don & Low sr-PP.

[0096] Obteve-se uma amostra de pano impregnado primeiro imergindo o pano na dispersão. O pano, após umedecimento, foi removido da dispersão e retirou-se o excesso do pano. O pano umedecido foi pendurado verticalmente e seco num forno, com secagem adicional ao ar como notado. Para a Amostra 7, formou-se um compósito de três folhas, onde somente a folha do meio foi imersa, seguido por secagem e consolidação das folhas.

Tabela 4. Condições de amostra e resultados.

Amostra	5	6	7	8	9	10	11
Tipo de pano	D & L	D & L	D & L	BBG	BBG	BBG	BBG
Peso inicial (g)	13,7	13,7	41,1 (13,5, 13,9, 13,7)	9,1	9,2	9,3	9,5
Concentração de dispersão	Original	Original	Original	Diluído a 62% de concentração original	Diluído a 62% de concentração original	Diluído a 30% de concentração original	Diluído a 30% de concentração original
Condições de secagem	80°C 6 min	80°C 6 min	80°C 6 min	100°C 4 min	100°C 8 min	100°C 4 min	100°C 4 min
Peso seco (g)	33,5	29,8	77,0	12,5	12,7	10,3	10,4
% impregnado	59,1	54,0	58,3	27,2	27,6	9,7	8,7
Condições de consolidação		150°C 350 kN 3 min	150°C 350 kN 3 min				
Peso consolidado (g)		29,5	61,6				
% impregnado		53,0	33,3				

[0097] A concentração/viscosidade da dispersão usada para as amostras 5-7 foi muito elevada para atingir porcentagens de impregnado significativamente baixas sem eliminação de excesso da folha antes da secagem. Embora a dispersão fosse muito viscosa para produzir uma folha tendo 20 por cento em peso de impregnado, notou-se que a dispersão aderiu muito bem ao pano.

[0098] Após diluir a dispersão com 50% de água, a dispersão aderiu bem, em resultou num grau menor de impregnação de pano, entretanto ainda excedendo o objetivo de 20 por cento em peso. Diluição adicional para 75% de água/25% de dispersão original, a solução pareceu tornar-se muito polar, e observou-se que o fluxo de dispersão estava em domínios, resultando em umedecimento não homogêneo da superfície de pano. Os exemplos acima mostram que a concentração ou viscosidade de dispersão pode ser usada para realizar o grau de impregnação.

[0099] Observações de experimento. A amostra 6 resultou numa folha de alta claridade após consolidação. Ao contrário, a amostra 7, o compósito intercalado, não tem boa claridade após consolidação. Adicionalmente, observou-se que a água evaporou do compósito durante a consolidação. Um tempo de secagem de 4 minutos pareceu ser suficiente: o tempo de secagem para a amostra 9 foi estendido, entretanto não se observou nenhuma perda de peso adicional após 4 minutos.

[0100] Vantajosamente, uma ou mais incorporações da presente invenção provêm composições, métodos, e artigos tendo bom desempenho em suas aplicações pretendidas. Numa aplicação, por exemplo, uma ou mais incorporações da presente invenção podem ser suadas como um reforço em calçados, tais

como biqueiras ou contrafortes. Adicionalmente, uma ou mais incorporações da presente invenção provêm estruturas fibrosas impregnadas com uma composição de reforço tendo melhor rigidez, elasticidade, resiliência, aderência, retenção de forma ou compatibilidade.

[0101] Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de incorporações, aqueles treinados na técnica, tendo a vantagem desta divulgação, compreenderão que outras incorporações podem ser criadas sem afastar-se da abrangência da invenção aqui divulgada. Conseqüentemente, a abrangência da invenção deve ser limitada somente pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Reforço de calçado, caracterizado pelo fato de compreender: uma estrutura fibrosa; e uma película contendo uma fase de polímero-base contínua, sendo que o dito polímero-base é selecionado do grupo consistindo de um polímero termoplástico baseado em etileno, um polímero termoplástico baseado em propileno, e misturas dos mesmos; e uma fase de agente estabilizador discreta dispersada na dita fase contínua de polímero-base; dita fase de agente estabilizante compreendendo pelo menos um agente estabilizante polimérico contendo pelo menos um polímero polar.

2. Reforço, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser formado por um processo compreendendo impregnar a estrutura fibrosa com um composto compreendendo uma dispersão aquosa, sendo que a dispersão aquosa contém:

(a) pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de um polímero termoplástico baseado em etileno, um polímero termoplástico baseado em propileno, e misturas dos mesmos;

(b) pelo menos um agente estabilizador polimérico contendo pelo menos um polímero polar; e

(c) água; e remover pelo menos uma porção da água a partir da estrutura fibrosa impregnada.

3. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o composto compreender ainda pelo menos uma carga, sendo que a carga compreende de mais que zero a 200 partes por cem partes da quantidade combinada do pelo menos um polímero e do agente estabilizador polimérico.

4. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o pelo menos um polímero compreender de 35 a 55

por cento em volume da dispersão aquosa.

5. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o polímero polar compreender uma poliolefina polar contendo um copolímero de etileno/ácido neutralizado parcial ou completamente.

6. Reforço, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de a poliolefina polar compreender pelo menos um selecionado do grupo consistindo de polímeros de etileno/ácido acrílico, polímeros de etileno/ácido metacrílico e combinações dos mesmos.

7. Reforço, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de uma quantidade combinada do pelo menos um polímero e do pelo menos um agente estabilizador polimérico compreender de 5 a 70 por cento em volume da dispersão aquosa.

8. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a dispersão aquosa ter um pH de 9 a 12 e um tamanho de partícula médio de 0,3 a 3,0  $\mu\text{m}$ .

9. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a dispersão aquosa ter um tamanho médio de partícula de 0,5 a 2,7 microns.

10. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a estrutura fibrosa compreender pelo menos um de panos tecidos, panos entrelaçados, panos não tecidos, e geotecidos.

11. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a estrutura fibrosa compreender uma fibra natural selecionada do grupo consistindo de linho, cânhamo, celulose, polpa, e madeira.

12. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado

pelo fato de a estrutura fibrosa compreender pelo menos um de algodão, lã, lã sintética, fibras celulósicas, fibras sintéticas de poliamida, poliacrilonitrila, poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), polipropilenos, poliésteres, e combinações dos mesmos.

13. Reforço, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de compreender ainda pelo menos um selecionado de um agente umectante, tensoativos, agentes antiestáticos, pigmentos, um agente neutralizador, um espessante, um modificador de reologia, um biocida, um fungicida, e combinações dos mesmos.

14. Método para formar um reforço de calçado, compreendendo um pano impregnado, dito método sendo caracterizado pelo fato de compreender:

- formar um composto compreendendo: uma dispersão aquosa contendo: (a) pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de polímero termoplástico baseado em etileno; polímero termoplástico baseado em propileno; e misturas dos mesmos (b) pelo menos um agente estabilizador polimérico contendo pelo menos um polímero polar; e (c) água;
- impregnar um pano com o composto; e
- remover pelo menos uma porção da água do pano impregnado.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o pano impregnado ter uma quantidade combinada do pelo menos um polímero e do agente estabilizador polimérico na faixa de 15 a 75 partes por cem partes em peso do pano impregnado.

16. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de compreender ainda o controle de pelo menos uma propriedade entre viscosidade do composto, concentração do

estabilizador e do polímero combinados na dispersão aquosa, ou da polaridade da dispersão aquosa.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de o polímero ser controlado na faixa de 35 a 55 por cento em volume da dispersão aquosa.

18. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de a viscosidade do composto ser controlada na faixa de 20 a 3000 mPa.s (cP).

19. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de compreender ainda a remoção de uma porção da água expondo o pano impregnado a uma temperatura elevada.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de a temperatura ser de 70 a 120°C.

21. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o composto compreender ainda pelo menos uma carga, sendo que a carga compreende de mais que zero a 200 partes por cem partes da quantidade combinada do pelo menos um polímero e do agente estabilizador polimérico.

22. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o composto compreender ainda pelo menos uma carga, sendo que o pano impregnado tem uma quantidade combinada da carga, do pelo menos um polímero e do agente estabilizador polimérico na faixa de 10 a 300 partes por cem partes em peso do pano.

23. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de compreender uma quantidade combinada do pelo menos um polímero e pelo menos um agente estabilizador polimérico de 25 a 74 por cento em volume da dispersão aquosa.

24. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado

pelo fato de a dispersão aquosa ter um tamanho médio de partícula de 0,3 a 3,0  $\mu\text{m}$ .

25. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o composto compreender ainda pelo menos um de um agente umectante, tensoativos, agentes antiestáticos, pigmentos, um agente neutralizador, um espessante, um modificador de reologia, um biocida, um fungicida, e combinações dos mesmos.

26. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de compreender ainda etapas de ligar, laminar ou revestir o pano impregnado em outro substrato.

27. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a temperatura do dito pano impregnado ser elevada até uma temperatura na faixa igual ou maior que o ponto de fusão do polímero selecionado do grupo consistindo de um polímero termoplástico baseado em etileno, um polímero termoplástico baseado em propileno, e misturas dos mesmos.

1/2

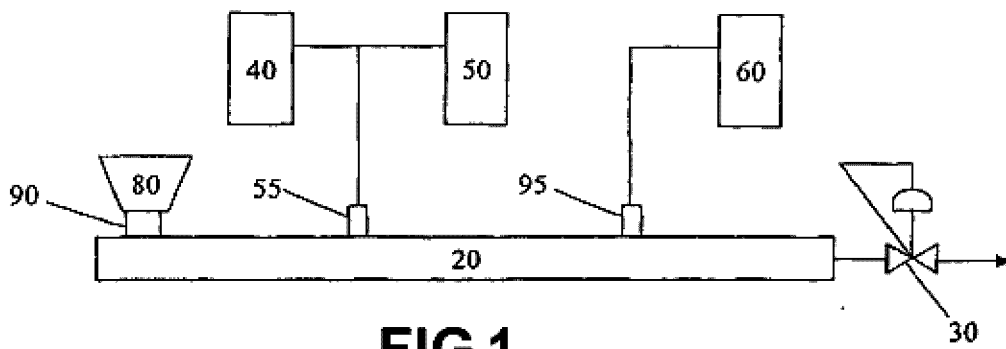


FIG.1

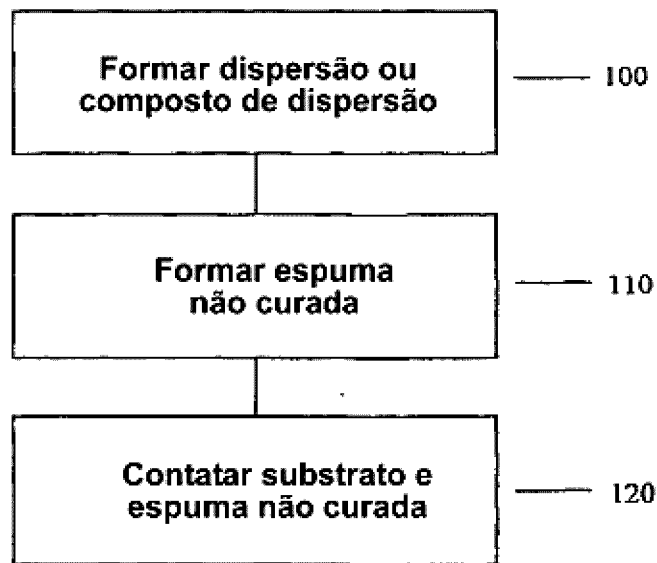


FIG.2

2/2

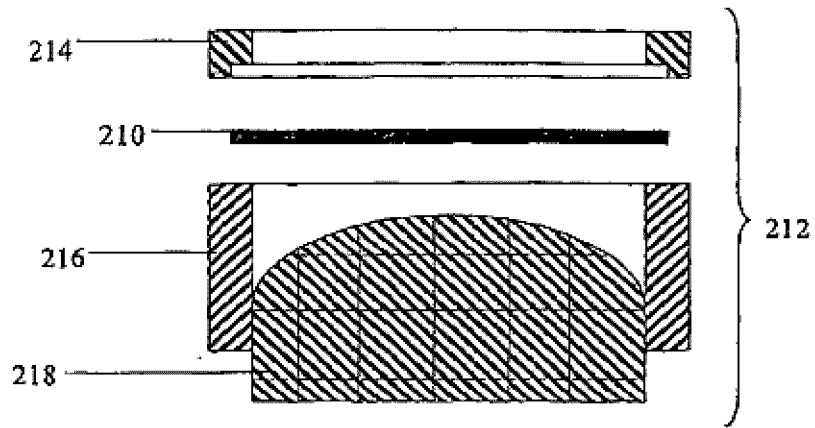


FIG. 3

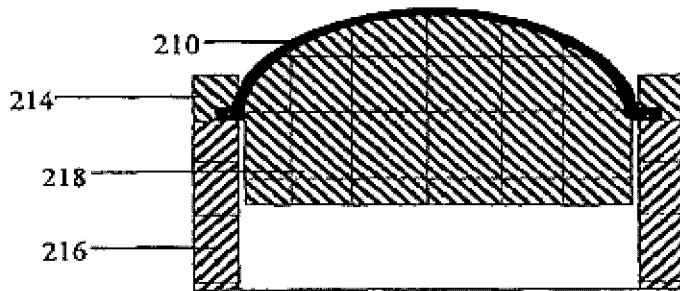


FIG. 4

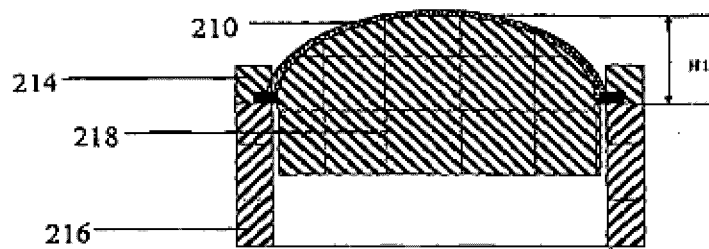


FIG. 5

RESUMO

"REFORÇO DE CALÇADO E MÉTODO PARA FORMAR UM REFORÇO DE CALÇADO"

A presente invenção provê um artigo formado impregnando uma estrutura fibrosa com um composto, o composto incluindo uma dispersão aquosa, a dispersão tendo (a) pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de um polímero termoplástico baseado em etileno, um polímero termoplástico baseado em propileno, e misturas dos mesmos; (b) pelo menos um agente estabilizador polimérico; e (c) água; e remover pelo menos uma porção da água da estrutura fibrosa impregnada. A presente invenção provê também um método para formar um pano reforçado. O método pode incluir etapas de: formar um composto, o composto incluindo uma dispersão aquosa tendo (a) pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de um polímero termoplástico baseado em etileno, um polímero termoplástico baseado em propileno, e misturas dos mesmos; (b) pelo menos um agente estabilizador polimérico; e (c) água; impregnar um pano com um composto; e remover pelo menos uma porção da água do pano impregnado.