



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 370**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/14** (2006.01)

**C08J 9/32** (2006.01)

**A43B 9/18** (2006.01)

**A43B 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04804408 .5**

86 Fecha de presentación : **30.12.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1704177**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

54 Título: **Procedimiento para producir zapatos.**

30 Prioridad: **06.01.2004 DE 10 2004 001 204**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2008**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Leberfinger, Marcus y**  
**Günther, Carsten**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 293 370 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir zapatos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir zapatos, en los que la caña de zapato está unida de forma adhesiva a una suela sobre la base de poliuretano termoplástico espumado. Aparte de esto la invención se refiere a zapatos que pueden obtenerse de este modo, en especial zapatos que contienen suela intermedia espumada, unida de forma adhesiva sin agente adherente a la caña de zapato, así como suela de desgaste compacta, en donde en el caso de la suela intermedia espumada se trata de poliuretano termoplástico expandido.

10 Los poliuretanos termoplásticos (llamados a continuación también TPU) son materiales parcialmente cristalinos y pertenecen a la clase de los elastómeros termoplásticos. Destacan entre otras cosas por buenas resistencias, abrasiones, resistencias al desgarrar ulterior y resistencia a los productos químicos, y pueden producirse casi con cualquier dureza mediante una composición adecuada de materias primas.

15 Se conocen procedimientos de los documentos EP-A-692 516, WO 00/44821, EP-A-1174459 y EP-A-1174458, para espumar poliuretanos termoplásticos con agentes espumantes, entre otras cosas para producir suelas de zapatos.

20 En los procedimientos habituales de producción de zapatos con una llamada densidad doble se vierte sobre una llamada instalación de mesa redonda (por ejemplo 24 estaciones D612 de DESMA o MainGroup) el caldo TPE (por ejemplo PVC, TR, TPU, etc.) a través de una adecuada unidad plastificadora conocida por el técnico (por ejemplo SPE 22.65 TPU de DESMA) en una herramienta de solado abierta (procedimiento DEScom<sup>®</sup>; DESMA) o, dado el caso, se inyecta en una herramienta de solado cerrada y se comprime a través de un llamado expulsor. Después de que solidifique el caldo y se abra la herramienta se posiciona desde arriba la caña de zapato sobre la suela compacta, se obtura la herramienta a través de mordazas que se cierran lateralmente y, en un paso siguiente, se introduce PUR a través de una unidad dosificadora de PUR conocida por el técnico en el hueco entre suela y caña. Una vez completada la reacción se desmoldea el zapato y se desbarban sobrantes sobre el zapato. En el caso del uso del sistema PUR se trata normalmente de 2 componentes líquidos de componente de isocianato y polioli. Para tratar un sistema PUR de este tipo se necesitan, aparte de un conjunto de mezclado y dosificación, almacenes de tanques y conexiones entre almacenes de tanques con conductores dosificadores con calefacción. Los residuos del sistema PUR no pueden reutilizarse según este procedimiento. Además de esto existe el inconveniente de que al tratar un sistema PUR de este tipo casi no puede evitarse que se ensucien instalaciones y trabajadores. El elemento de mezclado (hélice mezcladora) de la unidad de dosificación y mezclado PUR debe sustituirse y limpiarse con complejidad a intervalos regulares, después de pocas inyecciones.

35 Para producir una suela de zapato con densidad sencilla puede procederse como se ha descrito anteriormente, pero con la diferencia de que se prescinde de una fabricación anterior de una suela exterior compacta y el espumado de la caña de zapato se realiza sólo y exclusivamente a través del sistema PUR. La resistencia a la abrasión sólo se garantiza en consecuencia a través del forro exterior compacto del sistema PUR. Los valores de abrasión de una estructura de este tipo son sin embargo mayores en comparación con una estructura con suela compacta separada. Además de esto no pueden evitarse nunca por completo inclusiones de aire y puntos brillantes visibles en el caso de una estructura de zapato con densidad sencilla.

45 Para la utilización de sistemas PUR el técnico conoce también la llamada “problemática de zona de situación”. Esta conduce sobre la pieza terminada a líneas de flujo visibles superficialmente, provocadas por una impresión óptica diferente de las sustancias colorantes adicionadas.

En el caso de usarse suelas TPU espumadas, éstas se pegan normalmente sobre la caña de zapato. Este proceso de pegado representa un paso de trabajo adicional, que normalmente puede automatizarse además con dificultad.

50 La tarea de la presente invención era de este modo desarrollar un procedimiento mejorado para producir zapatos, en los que la caña de zapato esté unida de forma adhesiva a una suela sobre la base de poliuretano termoplástico espumado, que conlleve claras ventajas. De este modo debía evitarse por ejemplo el manejo de componentes líquidos, para poder prescindir por ejemplo de almacenes de depósitos, conexión entre almacenes de depósitos, conductos con calefacción, unidad mezcladora y dosificadora de PUR. Aparte de esto debía mejorarse la reutilización de residuos y reducirse la higiene de trabajo en el puesto de trabajo mediante la reducción de suciedad. Además de esto debía eliminarse el desbarbado de sobrantes, reducirse la problemática de zona de situación y mejorarse la calidad superficial.

60 Esta tarea podía resolverse por medio de que se espuma poliuretano termoplástico expansible en una herramienta en contacto con la caña de zapato. En este caso esto lleva a una estructura de zapato con densidad sencilla, como ya se ha descrito. En el caso de una estructura con densidad doble, se prefabrica como se ha representado anteriormente, por ejemplo sobre una instalación de mesa redonda, una suela exterior compacta de TPE o con preferencia TPU y, después de reventarse el hueco entre la suela exterior y la caña de zapato, se desespuma a través de una segunda unidad plastificadora con TPU expansible. De este modo puede prescindirse de un pegado en un paso aparte de una suela TPU expandida producida en moldeo por inyección sobre la caña, con lo que se obtiene una producción más económica.

65 Con ello se trata con preferencia, en el caso de los poliuretanos termoplásticos expansibles, de una mezcla de poliuretanos termoplásticos con micro-esferas expansibles, de forma especialmente preferida de micro-esferas expansibles

## ES 2 293 370 T3

con una densidad TMA de entre 2 y 30 kg/m<sup>3</sup>, con preferencia de entre 2 y 10 kg/m<sup>3</sup>. Mediante estas bajas densidades TMA puede minimizarse, con una densidad comparable, el uso proporcional al peso de micro-esferas. Esto conduce a ahorros de costes, ya que normalmente las micro-esferas son el factor determinante de coste con relación a las materias primas del producto final. Las micro-esferas expansibles preferidas pueden usarse en forma de pólvora o con preferencia como lote maestro, en donde las micro-esferas son de conocimiento general y pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo bajo la marca Expancell® de AKZO Nobel Industries, Suecia. Bajo la expresión lote maestro hay que entender que las micro-esferas expansibles están enlazadas en forma de granulado en un soporte, por ejemplo aglutinante, ceras o un termoplástico (por ejemplo TPU, EVA, PVC, PE, PP, PES, PS, TR, etc. o mezcla de estos). Para producir estos lotes maestros de micro-esferas se usan normalmente termoplásticos con un punto de fusión muy bajo (por ejemplo 60-110°C) y viscosidades muy bajas, para aquí evitar mediante las temperaturas más bajas posibles una expansión prematura. Mediante el uso de tales lotes maestros se evitan formaciones de polvo, como las que se producen durante la utilización y manipulación de micro-esferas expansibles en forma de polvo. Aparte de esto es más sencillo el mezclado homogéneo de las micro-esferas expansibles con los TPU en el caso de usarse lotes maestros.

La densidad TMA se define como la mínima densidad alcanzable [kg/m<sup>3</sup>] de un polvo de micro-esferas expansible o de un lote maestro correspondiente, hasta que las micro-esferas se aplastan (condiciones: Stare Thermal Analysis System Fa. Mettler Toledo; velocidad térmica 20°C/min; peso líquido aproximadamente 0,5 mg).

Sorprendentemente, mediante el uso de las micro-esferas expansibles utilizadas con preferencia puede prescindirse por completo del uso de agentes propulsores Co. Sin embargo es posible que, en el caso de determinadas aplicaciones, también puedan usarse medios propulsores Co como por ejemplo medios propulsores químicos exotérmicos (por ejemplo carbonamida azoica) y endotérmicos (por ejemplo ácido cítrico; hidrogenocarbonato).

El poliuretano termoplástico expansible puede contener con preferencia entre el 1% y el 50% en peso de plastificantes con relación al peso total de la mezcla.

Los TPU pueden usarse como único material sintético termoplástico. Sin embargo, alternativamente es posible usar mezclas de TPU de otros materiales sintéticos termoplásticos conocidos en general. También son posibles mezclas de TPU y goma.

Para producir los TPU expandidos se mezclan los TPU, que se presentan generalmente como polvo, granulado o pastillas, habitualmente con las micro-esferas expansibles y/o el lote maestro, y se tratan termoplásticamente para formar los zapatos y/o las partes de zapato conforme a la invención. Bajo el término "tratamiento termoplástico" se engloba cualquier tratamiento que está ligada a una fundición de los TPU. Esto puede realizarse con preferencia mediante moldeo por inyección. Mediante la temperatura durante el tratamiento termoplástico se llega a una expansión de las micro-esferas expansibles y, de este modo, a la configuración de los TPU expandidos. El caldo se introduce con preferencia en moldes y allí se reviene. La temperatura para espumar los TPU es con preferencia de entre 130°C y 220°C, de forma especialmente preferida de entre 150°C y 190°C.

Con preferencia se inyecta el poliuretano termoplástico expansible en una herramienta cerrada. De forma especialmente preferida se producirá o introducirá en un primer paso en una herramienta, que forma parte de una instalación de mesa redonda de conocimiento general y comercial que puede obtenerse para producir suelas de zapato, una suela con preferencia compacta, con preferencia sobre la base de TPU, poliuretano reticulado, PVC y/o goma y, a continuación, inyectar y espumar el poliuretano termoplástico expansible en el espacio de la herramienta, que está limitado con preferencia abajo por la suela y con preferencia arriba por la caña de zapato. La suela se basa con preferencia en un material compacto. La suela intermedia presenta con preferencia, sobre la base del poliuretano termoplástico expandido, una densidad de entre 0,2 y 1,0 g/m<sup>3</sup>, de forma especialmente preferida de entre 0,4 y 0,7 g/m<sup>3</sup>.

Con preferencia puede prescindirse del uso de agentes adherentes, por ejemplo adhesivos usuales sobre la superficie límite entre la caña de zapato y la suela TPU espumada así como, dado el caso, sobre la superficie límite entre la suela y la suela TPU espumada. La suela TPU espumada se adhiere por sí misma suficientemente sobre la caña de zapato o la suela compacta.

Con preferencia puede forrarse el poliuretano termoplástico espumado con materiales como láminas, materiales textiles o cuero, de forma especialmente preferida por medio de que se colocan los materiales correspondientes en la herramienta y, a continuación, se espuman los TPU expansibles en contacto con los materiales. Es sorprendente que la adhesión de los TPU espumados sobre los materiales sea buena. De este modo se unirá de forma especialmente preferida el poliuretano termoplástico espumado mediante el proceso de espumado, de forma adhesiva, a láminas, materiales textiles o cuero.

Como TPU pueden usarse los compuestos usuales y conocidos, como se describen por ejemplo en el manual de materiales sintéticos, tomo 7 "Poliuretano", Carl Hanser Verlag Munich, Viena, 3ª edición 1993, páginas 455 a 466. Su producción se realiza mediante transformación de diisocianatos con compuestos al menos con dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos de isocianato, con preferencia alcoholes difuncionales.

Como diisocianatos aromáticos usuales, alifáticos y/o cicloalifáticos, por ejemplo difenil-metano-diisocianato (MDI), toluilendiisocianato (TDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metilpentametileno-diisocianato-1,5, 2-etilbutileno-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3, 5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-

## ES 2 293 370 T3

diisocianato, IPDI), 2,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4-y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciclohexil-metano-diisocianato.

5 Como compuestos reactivos frente a isocianatos pueden usarse compuestos polihidroxiolos conocidos generalmente con pesos moleculares de entre 500 y 8.000, con preferencia de entre 600 y 6.000, en especial de 800 a 4.000, y con preferencia de una funcionalidad media de entre 1,8 y 2,6, con preferencia entre 1,9 y 2,2, en especial 2, por ejemplo poliesteres, polieteres y/o policarbonatodiolos. Como (b) se usan con preferencia poliéster-diolos, que pueden obtenerse mediante la transformación de butanodiol y hexanodiol como diol con ácido de adipina como ácido dicarbónico, en donde la relación de peso entre butanodiol y hexanodiol es con preferencia de 2 a 1. Asimismo se prefiere politetrahidrofurano con un peso molecular de entre 750 y 2.500 g/mol, con preferencia de entre 750 y 1.200 g/mol.

15 Como medios alargadores de cadena pueden usarse compuestos de conocimiento general, por ejemplo diaminas y/o alcandiolos con 2 a 10 átomos de carbono en el resto alquileo, en especial etilenoglicol y/o butanodiol-1,4, y/o hexanodiol y/o di- y/o tri-oxialquilenoglicoles con 3 a 8 átomos de carbono en el resto oxialquileo, con preferencia oligopolioxipropilenoglicoles correspondientes, en donde también pueden usarse mezclas de los alargadores de cadena. Como alargadores de cadena pueden usarse también 1,4-bis-(hidroximetil)-benzol (1,4-BHMB), 1,4-bis-(hidroxietil)-benzol (1,4-BHEB) o 1,4-bis-(2-hidroxietoxi)-benzol (1,4-HQEE). Se prefieren como alargadores de cadena etilenoglicol y hexanodiol, en especial con preferencia etilenoglicol.

20 Normalmente se usan catalizadores que aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos hidroxilos de los componentes estructurales, por ejemplo aminas terciarias como trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetil-aminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano, etc. así como en especial compuestos metálicos como titanio éster ácido, compuestos férricos como por ejemplo hierro-(III)-acetilacetato, compuestos de estaño como diacetato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilo de estaño de ácidos carbónicos alifáticos, como acetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, etc. Los catalizadores se usan normalmente en cantidades de entre 0,0001 y 0,1 partes en peso por cada 100 partes en peso de compuesto de polihidroxiolo.

30 Aparte de catalizadores pueden añadirse a los componentes estructurales también materiales adicionales habituales. Caben citarse por ejemplo sustancias con actividad superficial, medios de protección contra llamas, medios de formación de gérmenes, ayudas al deslizamiento y desmoldeado, perfeccionadores de fluencia, perfeccionadores de abrasión, colorantes y pigmentos, inhibidores, estabilizadores contra hidrólisis, luz, calor, oxidación o descoloración, medios protectores contra desintegración microbiana, materiales de relleno inorgánicos y/o orgánicos, medios de refuerzo y plastificantes, pero también reguladores de cadena como por ejemplo compuestos monofuncionales reactivos frente a isocianatos.

40

45

50

55

60

65

## ES 2 293 370 T3

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir zapatos, en los que la caña de zapato está unida de forma adhesiva a una suela sobre la base de poliuretano termoplástico espumado, **caracterizado** porque se espuma el poliuretano termoplástico expansible en una herramienta en contacto con la caña de zapato.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como poliuretanos termoplásticos expansibles se usa una mezcla de poliuretano termoplástico con micro-esferas expansibles y/o con medios propulsores químicos exotérmicos y/o endotérmicos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como poliuretanos termoplásticos expansibles se usa una mezcla de poliuretanos termoplásticos con micro-esferas expansibles.
- 15 4. Procedimiento conforme a la reivindicación 3, **caracterizado** porque las micro-esferas expansibles presentan una densidad TMA de entre 2 y 30 kg/m<sup>3</sup>, con preferencia de entre 2 y 10 kg/m<sup>3</sup>.
5. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliuretano termoplástico expansible contiene entre el 1% y el 50% en peso de plastificantes con relación al peso total de la mezcla.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliuretano termoplástico expansible se inyecta en una herramienta cerrada.
7. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque en un primer paso se produce o introduce una suela en una herramienta y, a continuación, se inyecta y espuma el poliuretano termoplástico expansible en el espacio de la herramienta, que está limitado por la suela y por la caña de zapato.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la suela se basa en un material compacto y la suela intermedia presenta, sobre la base del poliuretano termoplástico expandido, una densidad de entre 0,2 y 1,0 g/m<sup>3</sup>.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se forra el poliuretano termoplástico espumado con láminas, materiales textiles o cuero.
10. Procedimiento conforme a la reivindicación 9, **caracterizado** porque se une el poliuretano termoplástico espumado mediante el proceso de espumado, de forma adhesiva, a láminas, materiales textiles o cuero.
- 35 11. Zapato que puede obtenerse mediante un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 40 12. Zapato que contiene una suela intermedia espumada, unida sin agente adherente de forma adhesiva a una caña de zapato así como, dado el caso, una suela compacta, **caracterizado** porque en el caso de la suela intermedia espumada se trata de poliuretano termoplástico expandido.
13. Poliuretano termoplástico espumado unido mediante el proceso de espumado, de forma adhesiva, a láminas, materiales textiles o cuero.

45

50

55

60

65