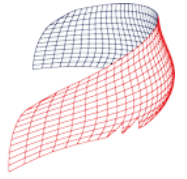




UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D’ALCOI

MIBOR
Footwear Technologies



Trabajo Final de Máster

Máster Universitario en [Ingeniería Textil]

**[ESTUDIO PARA EL DESARROLLO DE
LÁMINAS POLIMÉRICAS, BASADAS EN
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)
O EN DERIVADOS DEL POLIESTIRENO
(PS), PARA SU INCORPORACIÓN EN
PRODUCTOS DE CALZADO]**

[Rubén Gómez Acosta]

Convocatoria de defensa: [septiembre de 2019]

Tutor UPV: Ignacio José Montava Seguí

Tutor MIBOR: José Miguel Ferri Azor

Universitat Politècnica de València - Campus d’Alcoi

MIBOR Footwear Technologies

Resumen

En los productos de calzado las cargas son materiales que se agregan tanto para mejorar las propiedades del producto como para aportar nuevas, tales como: propiedades térmicas, conductoras, estéticas, etc, así como para reducir el costo del compuesto. Este trabajo se dispone a desarrollar un proceso de elaboración de productos destinados a la fabricación de cargas para el calzado, a partir de carbonato cálcico, que mejoren sus propiedades, tanto técnicas como económicas. Se pretende encontrar una fórmula polimérica óptima que otorgue a las láminas a incorporar como carga, ciertas propiedades que adecúen su uso para el calzado. Además, se propondrá la aditivación de cargas poliméricas para rebajar el peso final del material. Con ello, se intentará conseguir economizar el proceso gracias a un menor peso que permita optimizar las mercancías en las operaciones de exportación, así como lograr un menor consumo de polímero. Los materiales se incorporarán al producto mediante el proceso de laminación y se estudiarán sus propiedades. El trabajo pretende realizar un estudio económico para evaluar la viabilidad industrial del proyecto llevado a cabo.

PALABRAS CLAVE: calzado, polímero, carga polimérica, lámina, carbonato cálcico...

Abstract

In footwear products loads are materials that add both to enhance product properties and to bring new ones, such as: thermal, conductive, aesthetic properties, etc, as well as to reduce the compound cost. This work disposes to develop an elaboration process for products destined to the production of footwear loads, from calcium carbonate, that improve their properties, both to technical and to economical. It pretends to find an optimum polymeric formula that should give the sheet to add like a load, some properties that should adapt their use to footwear. Furthermore, it will be proposed the polymeric load additivation to reduce the final weight material. With that, it will be tried to economize the process thanks to a lower weight that would let optimize the commodity in exportation operations, as well as get a less polymer consumption. Materials will add by the lamination process and will study their properties. The project pretends to realize an economical study to evaluate industrial viability from the scheme carried out.

KEYWORDS: footwear, polymer, polymeric load, sheet, calcium carbonate...

ÍNDICE

Resumen.....	2
<u>1. INTRODUCCIÓN.....</u>	<u>7</u>
1.1. Proceso de fabricación de calzado	7
1.2. Partes	13
1.2.1.Cubierta	13
1.2.2.Suela.....	16
1.2.3.Incorporación de la carga	17
1.2.4.No tejido	18
1.2.5.Relación de la carga con el no tejido	19
<u>2. OBJETIVOS</u>	<u>21</u>
<u>3. ESTUDIO DE LAS CARGAS</u>	<u>23</u>
3.1. Concepto de carga	23
3.2. Clasificación de las cargas	24
3.2.1.Clasificación basada en el desempeño	24
3.2.2.Clasificación basada en el tipo.....	25
3.3. Estado del arte	27
3.4. Conclusiones.....	35
<u>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	<u>37</u>
4.1. Proceso	37
4.1.1.Extrusión.....	37
4.1.2.Triturado	38
4.1.3.Laminado.....	38
4.1.4.Inyección	39
4.2. Pruebas de matriz	40
4.3. Pruebas de carga.....	56

5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	57
5.1.	Densidades	57
5.2.	Propiedades mecánicas.....	59
5.3.	Dureza	62
5.4.	Pelado en T	63
6.	ANÁLISIS ECONÓMICO.....	65
6.1.	Inversión inicial.....	65
6.2.	Beneficios de venta.....	68
7.	CONCLUSIÓN.....	71
8.	ANEXOS	73
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	77

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Proceso de fabricación de calzado

Para comenzar a desarrollar el proyecto, primero se debe realizar un estudio sobre el proceso de fabricación de calzado¹, y que parte en concreto se verá afectada debido a este trabajo. Cabe destacar que primero debe realizarse un proceso previo de patronaje, el cual consta de diversos pasos. A continuación, se procede a la elaboración del producto en sí.

- Lo primero que se debe realizar es un molde para cada pieza del zapato, ya sea de hierro, de plástico o bien de otro material. Anteriormente, esto se fabricaba manualmente de forma artesanal, que, a base de prueba y error, el fabricante iba adquiriendo una experiencia capaz de conseguir moldes para la horma interior del zapato que aportaban más o menos comodidad.

Sin embargo, gracias a los avances tecnológicos y científicos, en la actualidad se consiguen prototipos de hormas a través de herramientas de diseño como pueden ser los programas CAD/CAM, capaz de apartarlos a la ergonomía del movimiento del pie, estudiando en profundidad las formas y materiales más adecuados para cada componente del revestimiento del calzado.



Fig. 1: hormas para la fabricación de zapatos¹

- Una vez se tiene el molde, se procede al corte del material con el que se van a confeccionar las piezas, como, por ejemplo, lona, cuero... Antiguamente este proceso se realizaba a mano, recortando cada pieza que componía el zapato, escogiendo con minuciosidad la parte de la hoja de piel que convenía más para cada pieza, por ello, este proceso es el que mayor valor podía aportar a un zapato.



Fig. 2: hojas de piel curtidas antes del corte¹

La dirección en la que se extiende la piel también es otro factor a tener en cuenta, pues debe cortarse longitudinal o transversalmente para que el zapato no pierda solidez. Este proceso se llevaba a cabo por cortadores de piezas expertos, pues mediante este proceso se conseguía la belleza del producto y se aportaba solidez, ya que elegían y cortaban los trozos en función a la tonalidad, el peso, la humedad y la flexibilidad del material. Hoy en día este paso se realiza mediante maquinaria que, aunque puede que repercuta en una pérdida de estética del producto, facilita y aligera el proceso de elaboración.

- A continuación, se preparan por tamaños las piezas que conformarán el zapato antes del proceso de cosido. Se pintan unas guías que indican donde se van a realizar las costuras. Hay que destacar que el cuero es un material más duro que la tela, por lo que el cosido es más laborioso si se efectúa a mano, y debido a ello, al coser la piel de las piezas que conformarán el empeine suelen utilizarse dos agujas para facilitar un poco el proceso. A veces las piezas ya están precosidas a máquina para que luego el patrón de cosido a mano sea más fluido, otorgando como resultado un acabado perfecto.



Fig. 3: marcado y comprobación de piezas para calzado¹

- Una vez se tienen las piezas, se unen entre sí. Las piezas del empeine, la lengüeta, el talón, las palas y el forro interior suelen ser de cuero o por su parte, un material resistente, por lo que estas partes deben ir firmemente cosidas para aportar durabilidad al producto, y debe realizarse de forma refinada para aportar una belleza final.



Fig. 4: cosido de las piezas del zapato¹

Existe una gran variedad de construcción del calzado, como el montado convencional, el cosido Blake, el san crispino, el cosido guante, el strober, el goodyear, el kiowa, el vulcanizado y el de inyección directa al corte. El proceso de unión de las piezas suele realizarse con máquinas especiales de coser piel, que puedan ofrecer diferentes patrones de cosido dejando un acabado uniforme.

- Ya montada la pieza superior, se procede a la colocación de los ojales, realizar las costuras embellecedoras, al montaje de forros y al aparado del calzado. El aparado del calzado no es, sino que el montaje de todas las piezas que conforman la parte superior del zapato, dándole forma y uniendo todas las piezas entre sí con un cosido o un método de encolado. Una vez finalizado este paso, el zapato ya adquiere una forma tridimensional.



Fig. 5: aparado de un zapato¹

- Una vez se tiene el zapato preparado, se une a la suela. Para ello, se ensambla, se monta y se realiza el acabado del calzado, juntando todas las plantillas. Cuando se ha realizado este paso, se procede a su colocación sobre la horma la punta del zapato para coserle los lados y montar el talón.



Fig. 6: rebaje de los bordes de piel previamente a la unión de la suela¹

Cuando se finaliza este proceso pueden quedar sobrantes de piel, por lo que conviene realizar una revisión con el fin de localizar dichas imperfecciones y subsanarlas rebajando con una cuchilla o lijando para eliminar cualquier desperfecto que pueda afectar a la comodidad del zapato.

En este paso es cuando el estudio de este proyecto toma importancia, pues la colocación de las piezas, sobre todo las que conforman la punta, el talón, y en su caso el tacón, se vería afectada. Si las expectativas son las esperadas, la pieza final mantendría unas buenas propiedades mecánicas a un menor peso del producto, lo que conferiría mayor comodidad a la hora de su uso.

- Al obtener la pieza ya cerrada, se estabiliza el material mediante la aplicación de calor, haciendo pasar las piezas por unos hornos. Posteriormente, se carda mediante un lijado toda la piel que se debe adherir a la suela para aplicarle pegamento. Este proceso toma mucha importancia, pues es el responsable en gran medida de que la unión entre dos piezas de distintos materiales permanezca unida a lo largo de la vida útil del calzado.

Los adhesivos o colas para calado tienen tres características diferenciadoras: la viscosidad, el tiempo en abierto, es decir, el tiempo máximo en el cual las dos piezas a pegar pueden interpenetrarse correctamente, y la velocidad de evaporación del componente. Con estos hornos, se puede manejar de forma óptima las temperaturas que afectan a estas características de los adhesivos.

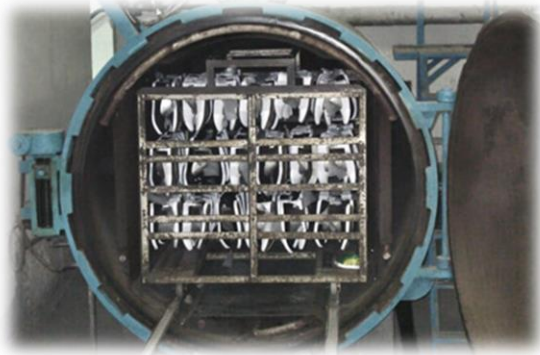


Fig. 7: zapatos dentro de un horno estabilizador¹

- A continuación, se procede a pegar la suela al cuerpo del zapato. Para ello se utilizan distintos tipos de adhesivos, dependiendo mayoritariamente en el material de la suela que se vaya a emplear.



Fig. 8: encolado¹

Generalmente, se aplica el adhesivo sobre las dos superficies a unir, dejándolo secar durante un tiempo estimado, y se realiza la unión, siempre dentro del tiempo en abierto de la cola. Algunos adhesivos permiten la reactivación del adhesivo alcanzando una determinada temperatura.

- Una vez unidas las dos piezas mediante un pegado simple y posteriormente un pegado aplicando calor para reactivar el adhesivo, se procede al prensado, normalmente con una prensa hidráulica, que aplica presión en las zonas donde se ha realizado la unión para conseguir un resultado duradero.



Fig. 9: aplicación de presión a la unión¹

- En algunas ocasiones, el zapato ya estaría prácticamente acabado, sin embargo, con algunos materiales, como por ejemplo el cuero, se necesitaría un cosido final fundamental para conseguir un refuerzo extra en el calzado. Algunos de los cosidos más utilizados son los siguientes:
 - **Blake Welt:** el cosido se realiza por dentro del zapato, imposibilitando que se pueda conseguir manualmente, por lo que se realiza con una máquina. La parte superior del zapato se une por debajo de la plantilla y se cose hasta la suela. La unión se consigue mediante un único cosido.
 - **Goodyear Welt:** es el más antiguo, y éste sí que se puede realizar manualmente. Se basa en un cosido de una entresuela a la plantilla y posteriormente a la suela.

El segundo método aporta durabilidad al producto debido a la doble capa de la que está compuesta, pero le quita flexibilidad, al contrario



Fig. 10: cosido mixto¹

que el primero. Por ello, se han fusionado los procesos anteriores para desembocar en un proceso intermedio totalmente manual donde el cuerpo del zapato se une a la suela mediante un doble cosido a mano externo, disipando las desventajas anteriores.

- Antes de efectuar el acabado final, se debe proceder a una revisión de los zapatos. Para ello, se colocan las piezas por pares y tallas para revisarlas detenidamente. Si se observa algún defecto se repara si es posible, si es demasiado grave se desecha. Posteriormente, se dispone a emparejar los zapatos por pares, intentando que sean lo más parecidos posibles.



Fig. 11: lotes de zapatos después de su revisión¹



Fig. 12: proceso manual de enlucido del zapato¹

- Realizada la gran mayoría del trabajo, solamente queda limpiar y aplicar productos para revitalizar el material con el que se ha elaborado. Para ello, se retiran los residuos del adhesivo empleado, se lijan los bordes correctamente, y si es el caso, se utilizan tintes para producir diseños.

- Ya se habría acabado el proceso de fabricación de calzado en el paso anterior, sin embargo, si el material que se ha utilizado es cuero, se hacen brillar los zapatos. Para el acabado de piel, se utilizarán unas técnicas determinadas dependiendo del tipo de piel que se haya escogido, encurtiéndose en dicho paso. En este paso final, lo que se desea es aportarle un brillo característico con el uso de ceras u otros productos que puedan aportarle capacidades impermeables.



Fig. 13: zapatos artesanales brillantados¹

1.2. Partes

1.2.1. Cubierta

Dependiendo de la aplicación que se vaya a utilizar, se utilizarán unos materiales u otros para formar la cubierta del zapato. A continuación, se definen aquellos más utilizados dentro de la industria.

- **Tela:** existe una gran variedad de calzados que son confeccionados con tela, siendo la más importante el denim. Otras zapatillas muy utilizadas son las de loneta. Dentro de este tipo, hay una gran cantidad de colores, patrones, texturas... tomando importancia el diseño en este tipo de zapatos. Una aplicación muy destacable de este calzado es el uso para bebés o calzado doméstico.



Fig. 14: zapatillas de loneta

Otras telas un poco más finas son el algodón o el satén, aplicadas mayormente en la ornamentación de calzado, ya que no suelen aportar demasiada protección frente a elementos externos. La lona permite confeccionar diferentes tipos de calzado, por ello es reconocida por la gran versatilidad que presenta. La tela atrapa el calor corporal, manteniendo la zona cálida, además de aportar confort y bienestar. Además de esto, son fácilmente teñibles y no presentan dificultad al lavado.

- **PA y PL:** estos tejidos sintéticos se emplean mucho en la fabricación de calzados deportivos, debido a su gran ligereza y elevada transpiración. A veces se utilizan como recubrimiento del propio zapato.



Fig. 15: calzado deportivo

- **Cuero:** es el material más conocido a la hora de fabricar calzado debido a la comodidad y la durabilidad que presentan. El cuero se obtiene de la piel de diversos tipos de animales. Es empleado en una amplia gama de zapatos de carácter formal, tanto de hombre como de mujer, ya sean tacones, mocasines, botas y zapatos gruesos, así como en zapatillas y zapatos casuales.

Tienen un elevado precio en comparación a los demás materiales empleados, sin embargo, presentan una gran cantidad de características como transpirabilidad, elasticidad, elevada resistencia y gran aislante térmico, además de ser sofisticados. Un inconveniente es que son muy porosos, por lo que absorbe el agua con facilidad, por lo que no es aconsejable utilizarlo en época de lluvias a excepción de presentar un recubrimiento especializado para ello. También se deben limpiar con periodicidad para prevenir adecuadamente el desgaste.



Fig. 17: cuero de ante

Fig. 18: cuero de serraje

Fig. 16: cuero Nobuck

- **Materiales alternativos sintéticos:** dentro de este apartado se encuentran materiales como el cuero sintético o poliuretano sintético. Es muy utilizado desde hace unos pocos años, ya que ofrece una apariencia similar al material natural, pero presenta a su vez un gran número de colores y características a un amplio rango de precios, fabricando zapatos de primera calidad.

El EVA es un material que permite la transpirabilidad y un buen soporte, otorgando estabilidad y flexibilidad. En deporte también es muy típico encontrar calzado con materiales sintéticos. También hay polímeros y gomas que lucen con una apariencia muy similar al cuero, aportando además la protección frente al agua.

- **Espuma o foam:** la espuma es uno de los materiales más comunes, y se utiliza para dar soporte a la parte superior del zapato, independientemente del material que se haya escogido para realizar la pieza. Hay espuma de celda cerrada, que confiere una estructura homogénea y de celda abierta, aportando una estructura irregular.

Tabla 1: diferencias técnicas entre espumas de celda abierta y celda cerrada²

Característica	Celda Cerrada	Celda Abierta
Contenido de celda cerrada	≥ 90%	< 20%
Conductividad térmica valor declarado	≤ 0,028 W/mK	0,032 - 0,040 W/mK
valor tras ensayo de absorción de agua	≤ 0,028 W/mK	> 0,090 W/mK
Contenido en las celdas	Gases de baja conductividad térmica (HFC)	Aire
Factor de resistencia a la difusión de vapor de agua (μ) (μ aire = 1)	60 < μ < 150	μ < 20
Estanqueidad al agua	Estando	No estanco
Absorción de agua	< 2%	> 35%
Certificación de Calidad (según UNE 92120)	Sí	No

Como cubierta se ha escogido un cuero sintético de color negro el cual imita con bastante acierto la realidad del cuero natural:



Fig. 19: tejido de cuero sintético

1.2.2. Suela

Dependiendo del uso que se le vaya a dar al zapato, se utilizará un material u otro, en función de varios factores como ligereza, resistencia, adherencia, impermeabilidad... Los materiales, que normalmente están en forma granulada, se funden y posteriormente pueden ser inyectados o moldeados en máquinas especiales. El proceso depende del tipo de material que se vaya a utilizar.

- **PVC:** se realizan a partir de resina y PVC. Son suelas bastante pesadas y se emplean fundamentalmente en calzado industrial, debido a su elevada resistencia a la abrasión.
- **Materiales expandidos:** suelen estar compuestos por PVC o TR. Se usan compuestos que aporten algo de ligereza al producto, aunque eso también produce una reducción de la resistencia al fuego.
- **PU:** están compuestos por poliol e isocianato, además de otros reactivos. Esto da como resultado un material bastante ligero. Normalmente se utilizan en zapatos de tacón alto o plataforma.
- **Hule/EL:** son las más resistentes a la abrasión. Además de su elevada resistencia, son realmente pesadas, por lo que hacen de este material el idóneo para utilizar en el calzado industrial.
- **Tipo EVA:** aunque están elaboradas de distintos materiales, el EVA es su principal componente. Esto da como resultado una suela muy ligera, pero de calidades excelentes y elevada durabilidad. Además, poseen propiedades antideslizantes y confieren estabilidad al zapato, por lo que se usa generalmente en calzado para personas mayores.

- **Cuero:** fabricadas a partir de la piel del ganado vacuno. Se utilizan en zapatos de elevada calidad, por lo que las grandes casas utilizan este material para sus ejemplares más finos.
- **TPU:** tecnológicamente se puede conseguir este material debido a la inyección a partir de poliuretano termoplástico. Una de sus propiedades más notorias es la alta termorresistencia y la resistencia al fuego. Presentan mayor durabilidad que las suelas de caucho incluso, además de ofrecer una gran comodidad, por lo que son de alta calidad. Se pueden obtener acabados brillantes y mates.
- **Porolivianas:** está fabricada a partir de materiales porosos y muy ligeros, como el aerografito. Se emplea bastante en zapatos especiales como las suelas de órtesis, calzado que se encarga de inmoviliza el tobillo.



Fig. 20: esquema de las partes de un zapato

1.2.3. Incorporación de la carga

La carga es un producto que se incorpora a una mezcla polimérica para producir ciertos efectos sobre ella y otorgarle determinadas propiedades. Suelen presentar menor densidad, pues su incorporación provoca también una disminución del peso del producto final.

1.2.4. No tejido

Estructura laminar de espesor variable, fabricada a partir de fibras en formato discontinuo que son consolidadas por procedimientos muy diversos: mecánicos, químicos o térmicos, para lograr estructuras estables mecánicamente.

Son elementos duraderos (non-disposables) y bastante porosos, por lo que confieren una transpirabilidad bastante alta, además que aportan ligereza y comodidad al contacto con ellos. A su vez, cuentan con una producción bastante elevada debido a la relativa facilidad que presentan a la hora de fabricarlos, resultando económicamente factibles.

Para este proyecto, se ha escogido un no tejido formado por fibras de PL unificadas mediante vía seca. Se superponen los velos formando una napa que se consolida mecánicamente utilizando un punzonado que consolide las fibras entre ellas aportando la consistencia necesaria. El no tejido utilizado es el que se muestra en la siguiente imagen, con un espesor de 1mm y un gramaje de 136g/m²:



Fig. 21: no tejido de poliéster

1.2.5. Relación de la carga con el no tejido

La incorporación de la carga se realiza mediante la lámina. Durante la extrusión de la mezcla polimérica, se añade la cantidad proporcional en peso delimitada de carbonato cálcico, compuesto que actuará de carga en este caso. Una vez la formulación sale de la extrusora y se solidifica a temperatura ambiente, la carga queda contenida en el interior, dando como resultado una formulación más dura y consistente.

Para el conformado del calzado, se une la parte externa, en la cual se va a emplear cuero sintético, y la parte interna del zapato, donde entra a actuar el no tejido. La unión se realiza mediante la lámina polimérica, por lo que, a parte de las propiedades mecánicas y menor peso específico, también se pretende buscar una buena adhesión del producto final.

El proceso de adhesión se realiza colocando en una disposición tipo sándwich el cuero, la lámina polimérica y el no tejido. Dicha construcción se lleva a unos platos calientes, los cuales, mediante la aplicación de presión mecánica, a 2bar, y una temperatura de 70°C durante 10s, se compactan, logrando la fusión de la lámina polimérica y su posterior impregnación tanto en el cuero como en el no tejido, de forma que, al solidificarse a temperatura ambiente, asegure una buena cohesión estructural entre los tres componentes.

La aplicación de cargas poliméricas produce un aumento de la adhesión, lo que supone un beneficio frente a una lámina exenta de cargas. Sin embargo, un fuerte pegado puede repercutir en el no tejido debido a las tensiones que se puedan producir, por lo que se debe controlar que la adhesión no supere ciertos valores límites para evitar posibles deformaciones, roturas y anomalías textiles en el no tejido.

2. OBJETIVOS

El objetivo profesional que tiene dicho proyecto se basa en la posibilidad de diseñar un proceso industrial de fabricación de un producto laminado a partir de un producto textil de aplicación en el sector del calzado, capaz de admitir cargas poliméricas que beneficien el producto.

Por otra parte, el objetivo personal de este trabajo se basa en la caracterización de los productos obtenidos con el fin de validar el proceso de fabricación.

Con este proyecto también se busca la funcionalización y la tecnificación del textil resultante, buscando una amplia gama de productos en función de la futura aplicación.

Además, también se prevé diseñar un producto con menor peso específico que economice el producto y ayude a ahorrar recursos en términos de exportación.

Por último, se quiere disponer de una comparación entre el producto convencional y el estudiado en este proyecto.

Además de todos estos objetivos profesionales, existe un objetivo académico el cual consiste en familiarizarse y desenrollarse con soltura en un ámbito laboral con proveedores, problemas industriales y soluciones prácticas a dichos problemas.

3. ESTUDIO DE LAS CARGAS

3.1. Concepto de carga

Las cargas³ son materiales que se agregan a una formulación polimérica para reducir el costo del compuesto, pero también pueden mejorar las propiedades o aportar nuevas, tales como propiedades térmicas, conductoras, estéticas... Dichos materiales pueden encontrarse en estado sólido, líquido o gaseoso. Con una selección adecuada de estos materiales se puede mejorar el material, no sólo desde el aspecto económico, sino también a la hora de una mejor respuesta en cuanto al comportamiento mecánico o el procesamiento de éste. Aunque estas cargas conserven sus características inherentes, se pueden apreciar diferencias en función del peso molecular, la técnica de formación del compuesto (compounding) y la presencia de otros aditivos en la formulación. Por lo tanto, una vez que se establecen los requisitos básicos de las propiedades que se buscan, se determinará el tipo de carga óptimo y su equilibrio en costo y rendimiento.

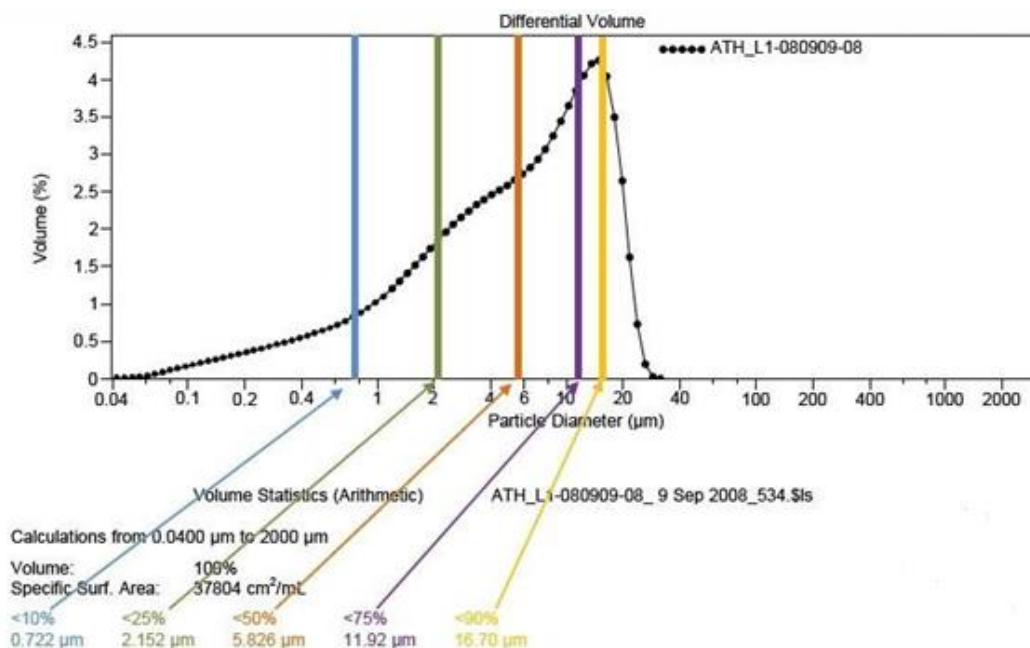


Fig. 22: análisis de tamaño de partículas en función del diámetro³

La adición de cargas también requiere una formulación balanceada para obtener propiedades de procesamiento óptimas. Por lo tanto, antes de tomar una decisión final sobre un compuesto con carga es fundamental para establecer los siguientes aspectos:

- Nivel de carga óptimo de acuerdo a propiedades y beneficios
- Formulación óptima para el procesamiento
- Análisis económico de la formulación con carga.

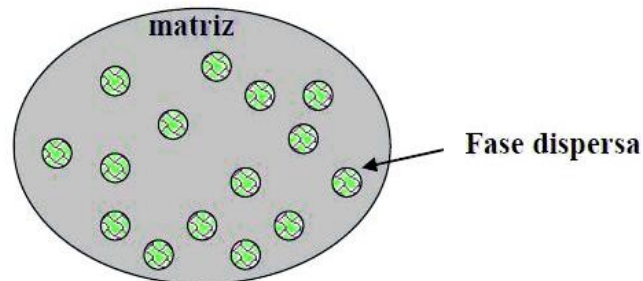


Fig. 23: esquema de disposición de cargas en una mezcla polimérica

3.2. Clasificación de las cargas

Atendiendo a esto, las cargas se han clasificado de diferentes maneras que van desde su forma hasta sus características específicas. En términos generales, las cargas se pueden clasificar en dos categorías⁴ en función de su desempeño y su tipo.

3.2.1. Clasificación basada en el desempeño

- **Cargas extensoras:** las cargas extensoras o de extensión ocupan principalmente espacio y se utilizan principalmente para reducir el coste de formulación. La carga extensora debe:
 - Ser esférica para permitir la retención de las propiedades anisotrópicas
 - Tener una distribución de tamaño de partícula apropiado para su empaque
 - No causar reactividad química con el polímero y/o aditivos
 - Tener baja gravedad específica
 - Tener índice de refracción y el color deseable
 - Ser de bajo coste

- **Cargas funcionales:** las cargas funcionales tienen una función definida aparte de la reducción de coste de la formulación. Sin embargo, algunas cargas extensoras cuando se utilizan en un tamaño de partícula más fino y/o con un tratamiento superficial pueden ser utilizadas como cargas funcionales. También las cargas que pueden ser funcionales en un polímero pueden ser meramente extensoras en otro polímero.

Tales factores complican su clasificación en términos de composición, sin embargo, a nivel funcional se les pueden diferenciar dependiendo del desempeño final del polímero en base al nivel de carga y que tanto aumenta la propiedad en cuestión.

Por lo tanto, las cargas extensoras básicamente ayudan a reducir el coste de la formulación y aumentan el módulo de flexión, mientras que los materiales de carga funcionales proporcionan al menos una función requerida específicamente en la formulación.

Las cargas también se utilizan para modificar o mejorar propiedades tales como conductividad térmica, la resistividad eléctrica, la fricción, resistencia al desgaste y resistencia a la llama entre otras propiedades específicas.

Algunos ejemplos de carga funcional son la fibra de mica y de vidrio, que aumentan la rigidez y mejoran la resistencia térmica y la dieléctrica.

3.2.2. Clasificación basada en el tipo

- **Cargas en partícula:** las cargas en partícula se dividen en dos casos: cargas inertes, aunque el término carga inerte no sea el mejor término para definirlo, ya que varias propiedades pueden ser modificadas al incorporar una carga, y cargas de refuerzo. Para usos normales, tales cargas deberán ser completamente insolubles en cualquier líquido que pueda llegar a estar en contacto con el compuesto. Cada tipo de carga puede variar en:
 - Tamaño promedio de partícula y distribución de tamaño
 - Forma y porosidad de la partícula
 - Naturaleza química de la superficie
 - Impurezas tales como arenilla e iones metálicos.

En general, cuanto más fino es el tamaño de la partícula, más altos son los valores de resistencia a la tensión, módulo y dureza. Partículas más gruesas tienden a dar un compuesto con menores propiedades que el material virgen, y, por el contrario, si el tamaño de partícula es más bien fino, las propiedades mecánicas mejoran. A este fenómeno se le conoce como refuerzo.

Las impurezas en las cargas pueden tener efectos graves en el compuesto polimérico. Las partículas gruesas conducen a puntos de debilidad en polímeros flexibles, y, por tanto, pueden fallar bajo situaciones por debajo de lo esperado. En general, el fenómeno de refuerzo parece depender de tres factores:

- Extensidad: la cantidad total de área superficial de la carga por unidad de volumen en contacto con el polímero
- Intensidad: la actividad específica de la carga (interfaz con el polímero químico causando unión física y/o química)
- Geométrico: tales como la estructura y la porosidad de las partículas

Algunos ejemplos de cargas en partículas son el carbonato cálcico (CaCO_3), la fibra de vidrio, microesferas de vidrio, dióxido de titanio (TiO_2)...

- **Cargas elásticas:** las cargas elásticas pueden venir del reciclado de hules termofijados, y a menudo se incorporan en termoplásticos rígidos para mejorar su tenacidad (resistencia al impacto y a la fractura), aunque disminuye su rigidez y dependiendo de la carga, también la resistencia térmica.

Los compuestos con cargas y esfuerzos se utilizan para variar las propiedades físicas de los plásticos, en la mayoría de casos mejorándolas, principalmente las propiedades mecánicas, aunque también en algunos casos como con la fibra de vidrio, ayudan a mejorar las propiedades térmicas y dieléctricas.

Las cargas y los refuerzos también se pueden utilizar para reducir los costos de material, sustituyendo parte del polímero con carga, aunque hay que considerar que las cargas por lo general tienen mayor peso específico que el polímero y los costos se calculan por gramos de material final.

3.3. Estado del arte

Hasta ahora las empresas se decantan por utilizar láminas poliméricas adheridas a no tejidos para aportar la resistencia suficiente que se requiere en el exterior y la comodidad y suavidad que aporte confort y bienestar en el interior.

Una innovación que se ha llevado a cabo es la incorporación de cargas poliméricas a la fórmula del laminado, consiguiendo con ello aportar nuevas propiedades que puedan beneficiar el producto, en incluso un abaratamiento en el proceso de elaboración.

Las cargas pueden ser tanto naturales como sintéticas. Entre ellas podemos encontrar el negro de humo⁵ un producto compuesto mayoritariamente de carbón y que se ha utilizado mucho en mezclas de caucho natural, actuando como reforzante y consiguiendo con esto un pequeño incremento de la resistencia del material. También se ha investigado con nanoalbúmina. Una forma de mejorar tanto las propiedades mecánicas como las térmicas es el uso de biocomposites basados en refuerzos de cáscara de almendra⁶. También se han estudiado cargas de sulfato de calcio⁷.

Ya se han llevado numerosas investigaciones en el campo de los polímeros, pues se trata de un material capaz de sustituir muchos otros que son más pesados, sin llegar a perder propiedades. Con la incorporación de fibras o cargas se ha llegado a la conclusión de que se pueden incrementar las prestaciones de dicho material, por esa misma razón las investigaciones se encuentran en un tema puntero.

Las fibras naturales son una fuente inmensa de estudio debido a la facilidad de adquisición que tienen⁸, aunque también se está empezando a investigar sobre la incorporación de nanomateriales como las bentonitas o las zeolitas⁹. Incluso en el tema del calzado se han llevado a cabo estudios para incorporar a materiales como el cuero¹⁰ o sustituir adhesivos¹¹.

Los campos en los que se han aplicado materiales poliméricos son bastante amplios, como puede ser en construcción, automovilismo, aeronáutica, industria, deporte, medicina... La pérdida de peso es vital en este aspecto, tanto que ya existen automóviles con fibra de carbono en base polimérica¹², impresoras 3D¹³ o incluso raquetas de tenis¹⁴.

Por otra parte, se han investigado el uso de ciertas cargas poliméricas que aporten cierto tipo de propiedades a la lámina:

- **Aditivos antiestáticos¹⁵**: la formación de cargas estáticas provoca que el polvo y las partículas cargadas se acumulen sobre la pieza o la superficie de una película. Dichas cargas también pueden obstaculizar la separación de las hojas de película plástica, dificultar el desmoldeo y generar chispas.

Los polímeros se cargan con electricidad estática, normalmente por la fricción al entrar en contacto directo con otra superficie. Una vez generado dicho contacto, la transferencia de electrones genera una distribución no uniforme de carga, por lo que produce que las piezas aislantes queden cargadas estáticamente de forma irregular.

Los agentes antiestáticos ofrecen una opción para disipar las cargas estáticas en el aire. La molécula antiestática atrae la carga estática hacia ella, transfiriéndola a su vez a las moléculas de agua existentes en el aire. De esta forma, se produce una transferencia de electrones entre la pieza y el medio que elimina la electricidad estática del producto.

Pueden ser de aplicación externa o interna y permanente. Los de aplicación externa son sales de amonio cuaternario de ácidos grasos o ésteres de glicerol de ácidos grasos etoxilados. Estos se aplican en concentraciones que varían del 0.1 al 2% en forma de aspersion en soluciones acuosas o etanólicas sobre la superficie de la película o pieza fabricada. Posteriormente, la solución se seca, quedando el agente antiestático sobre la superficie. No obstante, las posibles actividades posteriores de lavado, fricción o exposición a diferentes agentes solventes, provocan una pérdida progresiva del aditivo. Por otra parte, existen los agentes antiestáticos internos, los cuales son de diferentes polaridades:

Los compuestos catiónicos trabajan mejor en polímeros polares, como el ABS o PVC, pero pueden afectar la estabilidad térmica del polímero. No son grado FDA, pueden ser sales cuaternarias de amonio, fosfonio o sulfonio, con frecuencia unidas a un radical alquilo de cadena larga. Se utiliza entre 1 y 2%.

Los agentes aniónicos son generalmente ácidos alquilsulfónicos, ácido fosfórico o sal de metal alcalino de ácido ditiocarbámico, utilizándose principalmente para el PVC y resinas de estireno. Su aplicación en resinas de poliolefina y un agente antiestático catiónico producen un efecto similar. Los compuestos no iónicos son de baja polaridad, por lo que son ideales para poliolefinas. Son de grado FDA y abarcan ésteres de ácidos grasos, etanolamidas, aminas etoxiladas y compuestos de glicerol. Se pueden aplicar entre el 0.05 y el 2.5%

Los agentes anfóteros incluyen las alquilbetaínas, utilizadas normalmente en cosmética y lavandería. Su baja estabilidad térmica limita su uso.

Los agentes antiestáticos internos se añaden al polímero antes o durante el proceso de moldeo. El agente se disuelve en el polímero fundido y a medida que éste se enfría, reduce su afinidad por el polímero y aflora a la superficie, de manera que los grupos iónicos o higroscópicos de la molécula activa pueden dirigirse a la atmósfera. En caso de pérdida del aditivo, la porción del agente antiestático que está en el interior migrará para restablecer las propiedades antiestáticas.

Finalmente encontramos los agentes antiestáticos permanentes, los cuales no dependen de la humedad relativa y no pierden efectividad en un corto tiempo. Son independientes de la humedad atmosférica y compatible con un rango amplio de polímeros, entre las que se encuentran las poliolefinas, los poliésteres, el poliestireno y el PVC.

- **Aditivos antioxidantes**¹⁶: muchos plásticos son sensibles a la degradación. La cual puede iniciarse cuando se los somete a temperaturas, produciéndose daños en la estructura química del polímero. Su estabilidad intrínseca sólo puede mejorarse introduciendo alteraciones adecuadas en algunos de sus enlaces químicos.

Aun así, los antioxidantes sólo ejercen una acción retardativa sobre los procesos de degradación.

Cuando se produce un daño en la estructura química del polímero, es porque se han llevado a cabo reacciones de oxidación que generan hidroperóxidos y radicales libres.

El mecanismo de reacción es el siguiente¹⁷:

Los radicales libres atacan los enlaces de hidrógeno lábil cercanos y producen hidroperóxidos inestables, los cuales a su vez generan mayor cantidad de radicales libres, alargando el proceso.

Los radicales libres se producen en todas las reacciones de oxidación, pero éstas se pueden ocasionar no sólo por calentamiento, sino también por la exposición a la radiación ultravioleta, por el corte mecánico o por la presencia de impurezas, como pueden ser residuos catalizadores.

INICIACIÓN: $R-H \rightarrow R'$ (radical)

PROPAGACIÓN: $R'+O_2 \rightarrow ROO'$ (radical peróxido)

$ROO'+R-H \rightarrow ROOH$ (hidroperóxido) + R'

RUPTURA DE LA CADENA: $ROOH \rightarrow RO'+OH$

$2ROOH \rightarrow RO'+ROO'+H_2O$

FINALIZACIÓN: $2ROO' \rightarrow$ Productos inactivos + O_2

$R'+ROO' \rightarrow ROOR$

$2R' \rightarrow R-R$

Los antioxidantes capturan y/o evitan la formación de radicales libres durante el ciclo de vida del polímero. Se pueden dividir en dos grupos¹⁸:

Los antioxidantes primarios interrumpen las reacciones de oxidación combinándose con los radicales libre y generando productos no reactivos. Contienen grupos funcionales reactivos OH o NH que donan H₂ a los radicales libres. El más común entre ellos es el BHT utilizado en poliolefinas, vinilos y elastómeros. Éste es grado FDA, pero no es volátil. Los fenoles de mayor peso molecular son utilizados para procesos que requieren de altas temperaturas, y donde la volatilidad del BHT es un problema, aunque son más costosos.

El ATP o vitamina E posee una estructura similar a los compuestos fenólicos. Es menos impedido estéricamente lo cual le permite una reacción más rápida, pero se consume con mayor facilidad y es bastante más costoso que otros antioxidantes. Por otra parte, reduce el olor y el sabor en el plástico. Dentro del grupo de los fenoles se pueden encontrar diferentes derivados fenólicos. En general, los compuestos fenólicos no manchan ni decoloran.

Como antioxidantes primarios también se utilizan las aminas aromáticas del tipo fenil y difenil sustituidas. Éstas son mejores antioxidantes a altas temperaturas, pero tienden a decolorar y a manchar, por eso se suelen utilizar para productos de colores oscuros. Se utilizan en concentraciones que pueden variar entre el 0.2 y el 0.75%.

Los antioxidantes secundarios actúan como descomponedores de hidroperóxidos inestables y eliminan los radicales de peróxido. Están fundamentalmente compuestos de azufre o trioésteres de ácido fosfórico. Los antioxidantes secundarios se aplican en concentraciones entre el 0.1 y el 0.5%, generalmente, en combinación con antioxidantes primarios.

- **Biocidas**¹⁹: los biocidas previenen el crecimiento de microorganismos que pueden causar huecos negros o manchas rosadas en la superficie del plástico, a su vez que pueden provocar una pérdida del brillo, fracturas y olores desagradables. Los plásticos que poseen una resistencia inherente a la acción de los microorganismos, como el PVC, la pierden debido a la presencia de aditivos como pueden ser los plastificantes, lubricantes y otros aditivos. Esto se debe a que los compuestos mencionados anteriormente, constituyen una fuente ideal de nutrientes para los microorganismos²⁰.

El PVC plastificado es el más susceptible de ataque debido al alto contenido de plastificante y requiere de agentes antimicrobicos para darle protección en artículos como cortinas de baño, topetes y cables. Los poliuretanos como los elastómeros, son sensibles a la biodegradación por hongos, siendo más fácilmente atacados los poliésteres que los poliéteres.

Muchas sustancias químicas pueden ser utilizadas para otorgar una acción antimicrobiana, pero solamente unas pocas pueden utilizarse en el PVC, donde en este caso se debería seleccionar un plastificante que migre poco y tenga resistencia al ataque de microorganismos. El fosfato de tricresilo y los poliésteres limitan la fuente de alimento en la superficie de la película. Los plastificantes a base de ftalatos y fosfatos no son fuente de alimento.

La 10,10-oxídifenoxarsina, utilizada en concentraciones de alrededor del 1-2% en el plastificante, puede adicionarse al PVC plastificado y poliuretanos entre el 1-10phr. La 2-octil-4-isotiazolin-3-ona puede utilizarse al 4% en el plastificante y al 2.5-4phr.

- **Retardantes de llama**²¹: los retardantes de llama son aditivos que aumentan la resistencia a la ignición del plástico, y una vez encendido reducen el ritmo de propagación de la llama. En términos prácticos, los plásticos retardantes de llama tienen una mayor resistencia a la ignición en presencia de una llama, necesitan más tiempo para quemarse, generan menos humo y generarán menos calor en comparación con el plástico no modificado.

Sin embargo, debe señalarse que un plástico combustible no se convierte en no combustible por la adición de un aditivo retardante de llama. Todo lo que la adición de un retardante de la llama va a hacer es permitir tiempo para reacciona o contener un fuego hasta que se pueda extinguir.

Para explicar esto más adelante, primero tenemos que entender los requisitos para que el fuego se desarrolle. El fuego necesita tres elementos básicos: combustible, comburente y calor que inicie la reacción de combustión. Conforme el fuego se asienta, el calor puede ser generado muy rápidamente, lo que a su vez aumenta la intensidad del fuego. Sin la adición de aditivos retardantes de llama, el fuego puede desarrollarse en unos minutos.

Con los aditivos adecuados, y dependiendo del tipo de plástico, este tiempo puede extenderse significativamente. Existen varios tipos de retardantes de llama para plásticos:

- Halógenos: se basan principalmente en compuestos bromados y clorados, pero necesitan ser usados en conjunción con un agente sinérgico, como puede ser el SbO_3 . Estos tipos de retardantes de llama actúan en la fase gas mediante la generación de gran cantidad de radicales libres de halógenos que reaccionan con los gases inflamables para eliminar el combustible del sistema de fuego. Los halógenos son muy eficientes, rentables y generalmente tienen poco efecto sobre las propiedades físicas. Sin embargo, una de las principales preocupaciones que rodean a los sistemas halogenados es que son altamente tóxicos, especialmente el gas que producen. También tienen un color amarronado, por lo que limitará la producción de piezas de tonalidades más claras. Se utilizan generalmente en POs, PAs, PEs, PLs y PCs.
- Fósforos: estos sistemas funcionan en la fase condensada. Cuando estos sistemas se exponen al calor, se forma una capa de carbón en la superficie del polímero, que crea una barrera tanto combustible cortando el suministro de gas inflamable y también aísla el polímero por el calor. El fósforo rojo es muy eficaz como retardante de llama incluso a niveles muy bajos, por lo que se utiliza normalmente para componentes que requieren resistencia máxima. Sin embargo, tiene algunos problemas en ambientes de alta humedad, ya que reaccionan fácilmente con la humedad, y los óxidos producidos pueden corroer el cobre. Debido a esta razón, es la opción menos preferida para el sector eléctrico. El

color natural de estos sistemas es rojo ladrillo, por lo que su uso está limitado en gran medida a los componentes de color negro. El fósforo blanco funciona de la misma manera, y tiene las mismas prestaciones que el fósforo rojo, pero tiene la ventaja añadida de que no es tóxico y el color natural es blanco, por lo que es fácilmente coloreante. Los sistemas de fósforo se utilizan comúnmente para POs, PAs, PPO, PLs y PCs.

- Hidratos metálicos: su modo de acción es la liberación endotérmica de H₂O, lo que enfría el polímero y también diluye los gases inflamables. También, el óxido metálico formado en la combustión, forma una barrera superficial reflectante que aísla el polímero y bloquea la liberación de gases inflamables. En cuanto a la toxicidad y la generación de humo, el Mg(OH)₂ se trata del mejor sistema en el mercado y es fácilmente coloreado. Sin embargo, tiene que ser añadido en alto porcentaje, lo que lleva a un aumento de la densidad y una disminución de la resistencia a la tracción. Los hidratos metálicos se utilizan comúnmente para POs y PAs.
- Cianurato de melamina: estos sistemas se descomponen endotérmicamente al absorber la energía térmica del medio, actuando como un disipador del calor. También se puede utilizar sinérgicamente con los sistemas de retardantes de llama de fósforo. El cianurato de melamina es relativamente barato y fácilmente combinado, pero reduce la resistencia del material y se decolora fácilmente durante el procesamiento, particularmente con materiales de altas temperaturas. Se utiliza generalmente para las PAs.

Todos estos sistemas mencionados están en uso actualmente, pero hay una tendencia creciente en el mercado para avanzar hacia sistemas libres de halógenos²², debido a su menor toxicidad y menor generación de gases.

- **Otros:** otros aditivos tienen una función meramente estética o aportan resistencia al producto. Algunas de estas propiedades pueden ser:
 - Resistencia a la corrosión²³: la fibra de vidrio se utiliza comúnmente para aportar resistencia tanto física como química. Esto produce un mejor comportamiento electroquímico frente a compuestos redox.

- Tintura²⁴: la aportación de color es una clave especial en los efectos ornamentales de los plásticos. Con la adición de aditivos que aporten un determinado color, no sólo se conseguirán ciertas propiedades fisicoquímicas, sino que también se ahorrará grandes cantidades de tintes en conseguir el color deseado.

Por esta misma razón, se han aumentado las inversiones dedicadas tanto al estudio de fibras textiles como carga para aditivar polímeros²⁵, situando las fibras de vidrio y de carbono como las más empleadas en los estudios de los últimos años por sus excelentes propiedades, como en el estudio de propiedades que se podrían aportar a los polímeros²⁶, siendo una de las más necesarias y estudiadas la propiedad ignífuga.

También se utilizan cargas inorgánicas, siendo una de las más utilizadas el carbonato cálcico²⁷ (CaCO_3). Se trata de una oxosal muy abundante en la naturaleza, en forma de rocas, y es el componente principal de conchas y esqueletos de muchos organismos y de la cáscara de huevo. Es la causa principal de la dureza del agua, y se utiliza habitualmente como suplemento de calcio, antiácido y agente absorbente. Es fundamental para la producción de vidrio y cemento. Las características principales que lo hacen tan utilizado son:

- La finura del material: la finura de la carga está definida por el tamaño medio de la partícula y el corte superior. El corte superior es el tamaño más grande de partícula que puede existir en una carga. Tiene una importante influencia en las propiedades mecánicas del producto terminado.
- Superficie recubierta o tratada: ésta es una propiedad muy importante, pues si no está recubierto no se podrá dispersar fácilmente.
- Pureza química del material: las impurezas como la sílice y los silicatos tienen un valor significativo. Estos compuestos son extremadamente abrasivos, por lo que habrá que evitarlos.
- Color: la blancura de una carga se ve afectada por las posibles impurezas que pueda contener en su composición, especialmente los compuestos de hierro y en algunos casos también de carbón. Una carga blanca permitirá la reducción de dióxido de titanio.

3.4. Conclusiones

El carbonato cálcico es un compuesto que presenta una elevada pureza, por lo que el color no se verá afectado, así como las propiedades mecánicas del producto final. Gracias a dichas características, al añadir carbonato cálcico a un producto polimérico, se le otorgarán una serie de propiedades:

- Mejora a la resistencia de impacto
- Mejora la velocidad de producción
- Mejora la homogenización
- Reduce costos de formulación
- Mejora la rigidez, proporcionando un módulo de Young más alto
- Superficie más brillante
- Menor encogimiento, por lo que le aportará una mejor estabilidad dimensional
- Menor abrasión, por lo que no se verá afectado en la extrusora

Al incrementar la rigidez, se puede permitir reducir el espesor, provocando un menor coste de fabricación. Un carbonato cálcico fino y tratado ayuda a la dispersión del compuesto, eliminando de esta forma las posibles variaciones en las propiedades causadas por una mezcla pobre y evitar la aglomeración de partículas. El tratamiento superficial mencionado anteriormente puede actuar como un lubricante externo e interno, pudiendo tener un ahorro en la reducción de los lubricantes dentro de la fórmula del compuesto.

Las exportaciones se realizan al peso, por lo que el menor coste que produce el uso de cargas puede ser beneficioso tanto a la hora de ahorrarse compuestos para la formación del producto, como para exportar un mayor número de lotes en menos viajes, ahorrando de esta forma una cantidad considerable de dinero. En este caso, la carga se añadirá al polímero en fundido previamente a realizar el laminado, consiguiendo de esta forma disminuir el peso de ésta, y por lo tanto, partir de un ahorro económico importante. Las láminas fabricadas serán destinadas a topes y contrafuertes.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Proceso

Para poder analizar de una mejor forma los resultados, se dispondrá a realizar láminas poliméricas para estudiar sus propiedades y poder realizar una comparativa entre diferentes materiales. Los pasos a seguir son los siguientes:

4.1.1. Extrusión

Primero se deben mezclar homogéneamente bien los componentes que se quiere que conformen el producto final. Para ello se hace uso de la extrusión, proceso continuo en el cual se obtiene un producto final resultante de una mezcla gracias a la ayuda de procesos térmico-mecánicos que se producen en una extrusora. El material utilizado se caracteriza por un alto nivel de viscosidad, como se trata en este caso de polímeros. Esta técnica se puede aplicar tanto a termoplásticos, como a elastómeros y termoestables.

Las materias primas procesadas se calientan debido tanto a la acción del calor que es liberado durante el proceso de fricción interna y la deformación del material como al calentamiento externo.

Los parámetros que se deben tener en cuenta son la humedad y composición que presentan los distintos materiales que se van a procesar, así como la presión, la temperatura, la intensidad y el tiempo de exposición.

Esta técnica se basa en el paso de un material a través de un husillo en el que, al aplicar calor, se consigue la fusión del material. Finalmente, dicho material fundido es expulsado por unas boquillas formando unas varillas poliméricas que, cuando se dejan enfriar, se endurecen.

En este caso, se mezclan los compuestos que van a ser parte del material compuesto y se introducen en la tolva de la extrusora. Por acción de aplicación de calor gradual a lo largo de todo el recorrido, se consigue el estado fundido de los materiales poliméricos, y gracias a la acción del husillo, se obtiene una mezcla homogénea de todos los componentes que, al solidificarse a la salida, se obtiene el material compuesto en forma de barras.



Fig. 24: extrusora (EPSA)

4.1.2. Triturado

Una vez se tiene un material compuesto, éste se desmenuza en la trituradora para obtener de nuevo material en forma de granza, y de esta forma, poder alimentar más fácilmente el equipo que se vaya a utilizar más adelante. Si el material fuese demasiado dúctil como para que pudiese ser desmenuzado, se puede congelar previamente para aumentar su rigidez y de esta forma conseguir un material más frágil a la hora de introducirlo en la máquina. Si esto no surte efecto, se deben contemplar otros métodos para triturar al polímero y obtenerlo en forma de pequeños trozos.



Fig. 25: trituradora (EPSA)

4.1.3. Laminado

A continuación, se procede a laminar el producto que se ha elaborado anteriormente, haciendo el uso de una laminadora para ello. Es un proceso similar a la extrusión mencionado anteriormente, sólo que en este caso la boquilla de salida del material es una apertura alargada de poco espesor, provocando que el material salga en forma de lámina. Consta de tres rodillos enfriadores que conducen la lámina hasta un rodillo de estiraje que causa tensión, lo que provoca un estiramiento de la lámina y ayuda a controlar el espesor de ésta, hasta bobinarlo finalmente.



Fig. 26: laminadora (EPSA)

4.1.4. Inyección

En algunos ensayos, se necesitará el uso de probetas para poder calcular propiedades determinadas del material resultante. Para ello, se hace uso de la máquina de inyección, que se basa en la fusión del material y en su posterior introducción en un molde, donde tras enfriarse, se obtiene la forma definida de dicho molde.



Fig. 27: inyectora (EPSA)

4.2. Pruebas de matriz

Para empezar las pruebas, primero se debe obtener una lámina polimérica que resulte lo más consistente posible, a la vez que presenta flexibilidad y una dureza aceptable. Para realizar dicha lámina, antes de todo se deben extruir los polímeros que se desean mezclar para homogeneizar la fórmula. Seguidamente, se tritura el resultado para obtener la granza de la mezcla polimérica y se lamina. Las principales combinaciones se pueden separar en lámina dura (Hard) y lámina blanda (Soft):

- **Lámina Hard:** se buscan durezas de alrededor de 50.4 Shore D para asegurar un tope duro en la pieza:
 - **Primera prueba:** se comenzaron las pruebas con mezclas de GPPS a las que se le añadió dos tipos de SBS (T166 y T6414):
 - 70% GPPS + 30% SBS T166: la dureza obtenida resultó de 58.2 Shore D

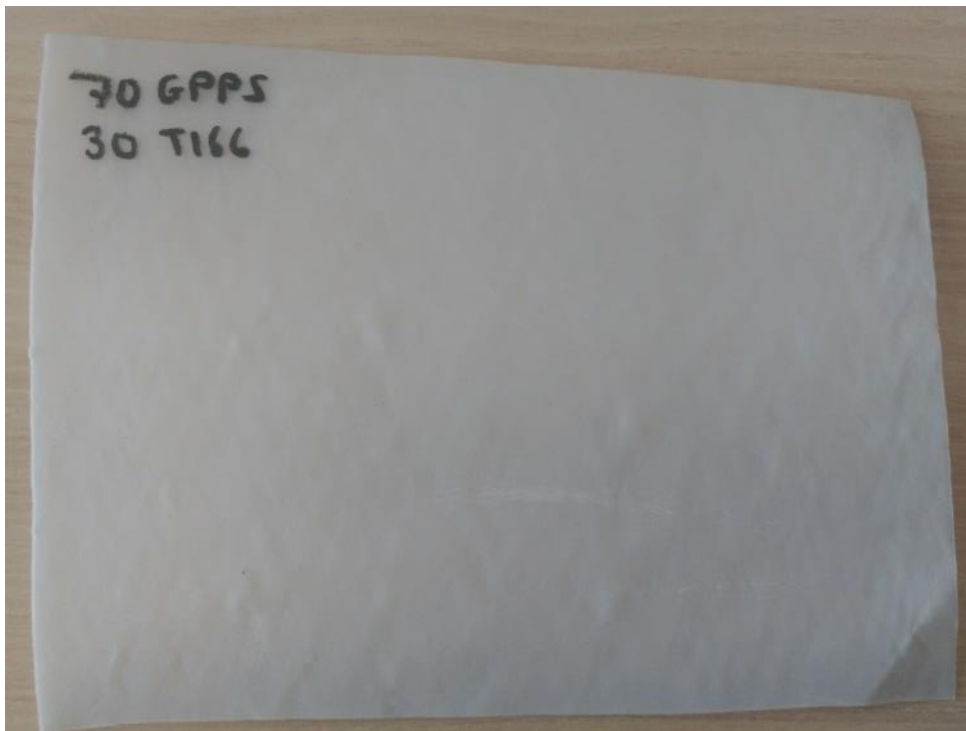


Fig. 28: lámina de 70% GPPS + 30% SBS T166

-60% GPPS + 40% SBS T166: la dureza obtenida resultó de 41.1 Shore D

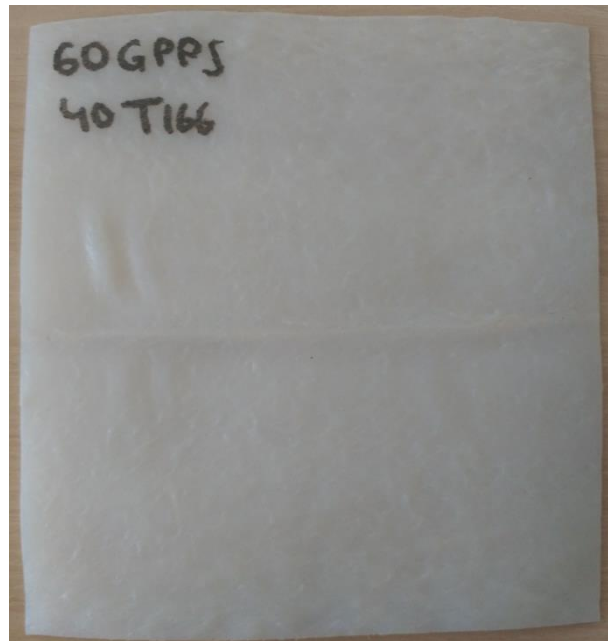


Fig. 29: lámina de 60% GPPS + 40% SBS T166

-55% GPPS + 45% SBS T166: la dureza obtenida resultó de 37.8 Shore D

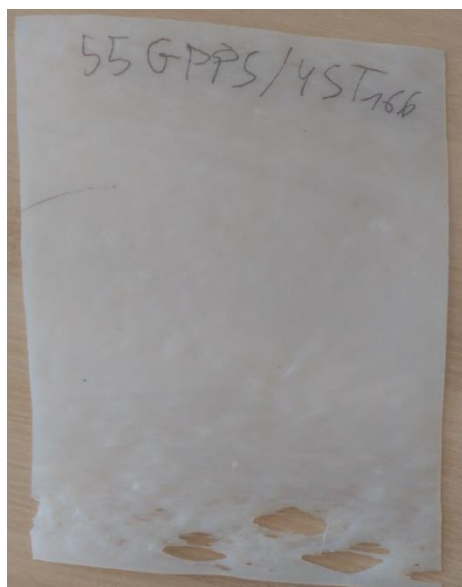


Fig. 30: lámina de 55% GPPS + 45% SBS T166

-50% GPPS + 50% SBS T166: la dureza obtenida resultó de 37.1 Shore D

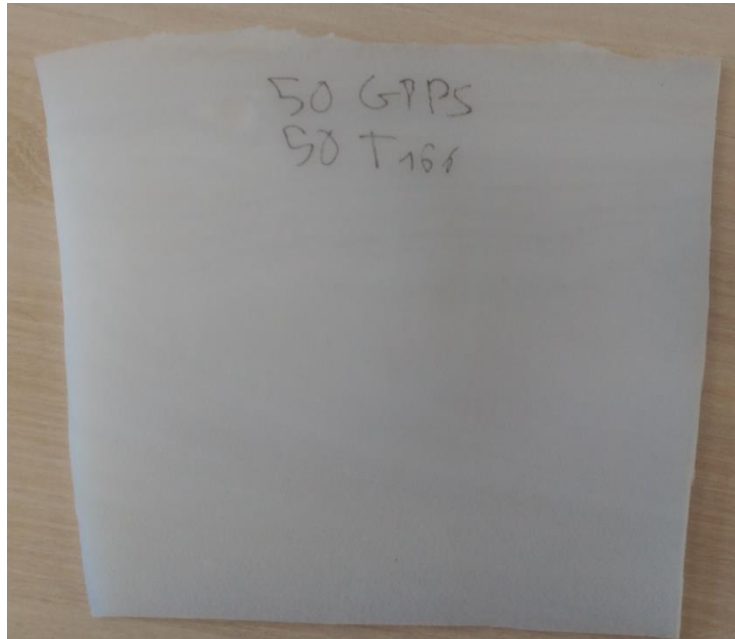


Fig. 31: lámina de 50% GPPS + 50% SBS T166

-40% GPPS + 60% SBS T166: la dureza obtenida resultó de 31.9 Shore D

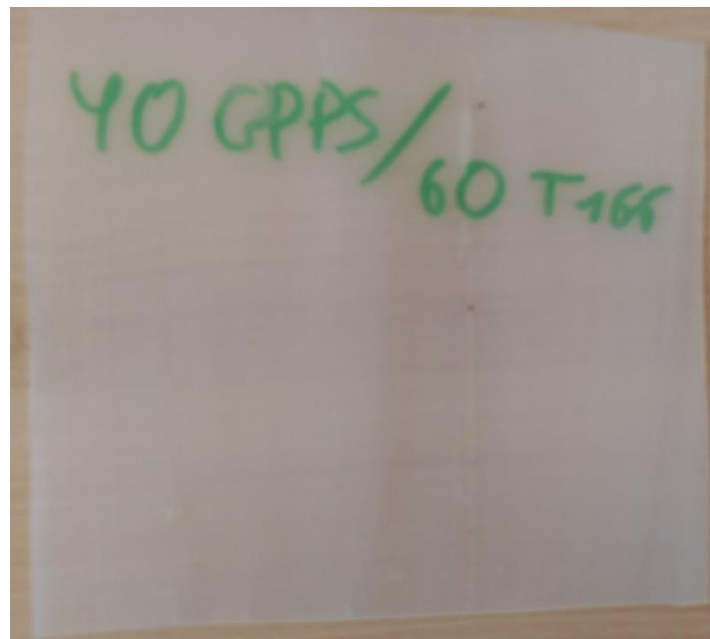


Fig. 32: lámina de 50% GPPS + 50% SBS T166

-70% GPPS + 30% SBS T6414: la dureza obtenida resultó de 64.1 Shore D

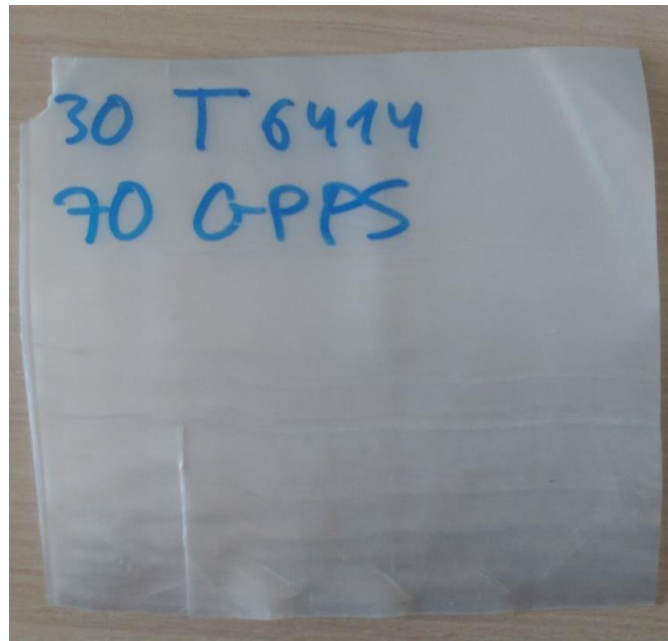


Fig. 33: lámina de 70% GPPS + 30% SBS T6414

-60% GPPS + 40% SBS T6414: la dureza obtenida resultó de 42.4 Shore D

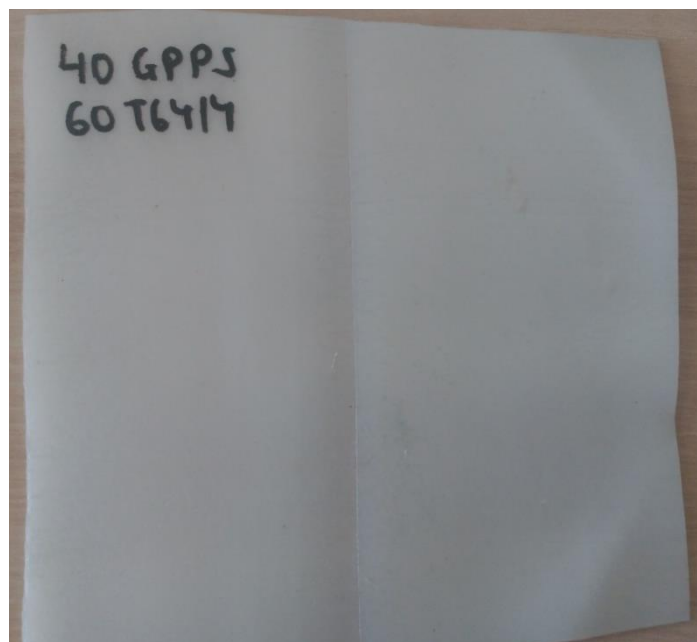


Fig. 34: lámina de 60% GPPS + 30% SBS T6414

- **Segunda prueba:** adición de TPU a las mezclas anteriores para intentar contrarrestar la dureza obtenida:

-50% GPPS + 35% SBS T6414 + 15% TPU: la dureza obtenida resultó de 53.9 Shore D



Fig. 35: lámina de 50% GPPS + 35% SBS T6414 + 15% TPU

-30% GPPS + 50% SBS T166 + 20% TPU: la dureza obtenida resultó de 29.5 Shore D



Fig. 36: lámina de 30% GPPS + 50% SBS T166 + 20% TPU

-50% GPPS + 15% SBS T6414 + 15% SBS T166 + 20% TPU: la dureza obtenida resultó de 33.9 Shore D

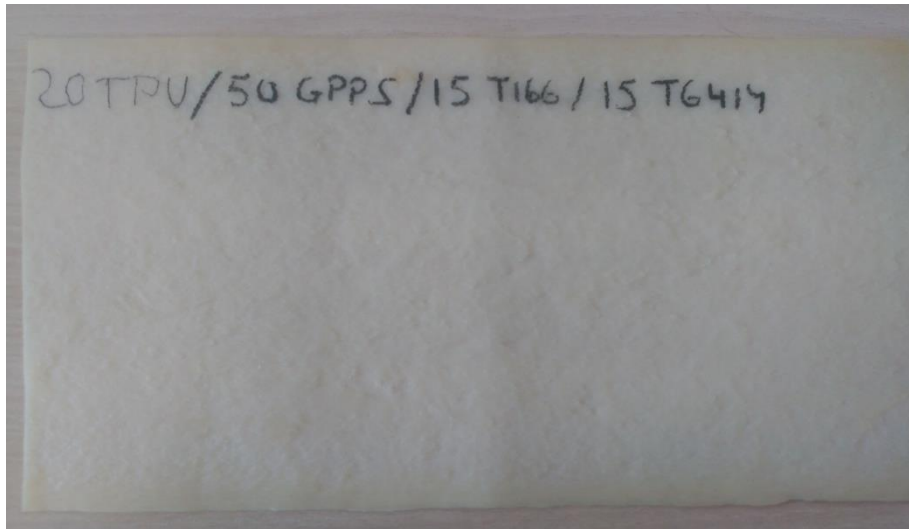


Fig. 37: lámina de 50% GPPS + 15% SBS T6414 + 15% SBS T166 + 20%TPU

-70% ABS + 35% SBS T166 (sustitución del GPPS): la dureza obtenida resultó de 67.2 Shore D

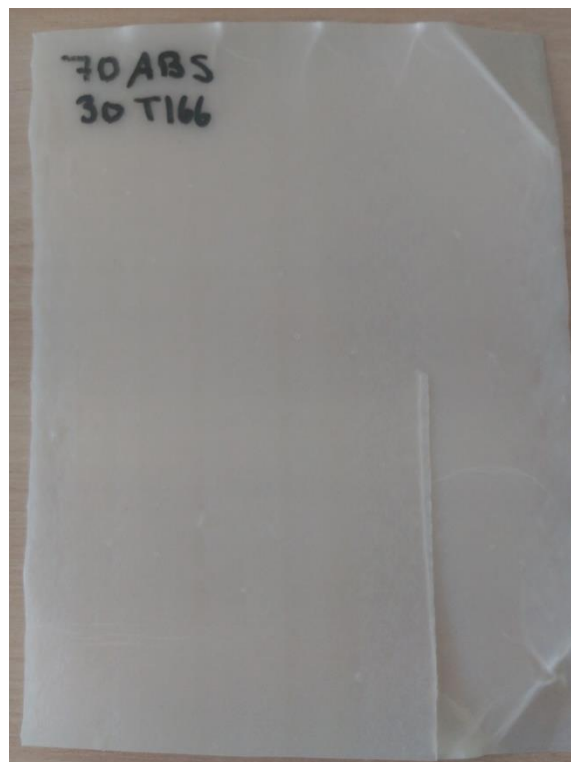


Fig. 38: lámina de 70% ABS + 30% SBS T166

- **Tercera prueba:** disminución de la cantidad de ABS en la fórmula para reducir la dureza:

-60% ABS + 40% SBS T166: la dureza obtenida resultó de 57.3 Shore D



Fig. 39: lámina de 60% ABS + 40% SBS T166

-60% ABS + 20% SBS T166 + 20% SBS T6414: la dureza obtenida resultó de 60.7 Shore D



Fig. 40: lámina de 60% ABS + 20% SBS T166 + 20% SBS T6414

-50% ABS + 25% SBS T166 + 25% SBS T6414: la dureza obtenida resultó de 52.3 Shore D



Fig. 41: lámina de 50% ABS + 25% SBS T166 + 25% SBS T6414

-50% HIPS + 25% SBS T166 + 25% SBS T166 (sustitución del ABS por HIPS): la dureza obtenida resultó de 33.3 Shore D



Fig. 42: lámina de 50% HIPS + 25% SBS T166 + 25% SBS T166

-70% HIPS + 30% SBS: la dureza obtenida resultó de 42.4 Shore D

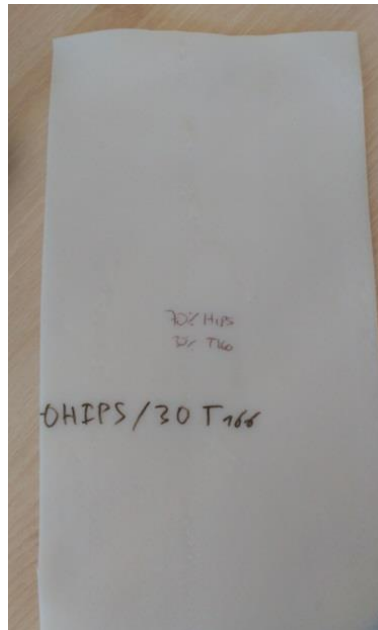


Fig. 43: lámina de 70% HIPS + 30% SBS

- **Cuarta prueba:** incorporación de SIS al GPPS para aumentar la adhesión manteniendo una dureza relativamente alta:

-80% GPPS + 20% SIS: la dureza obtenida resultó de 58.4 Shore D

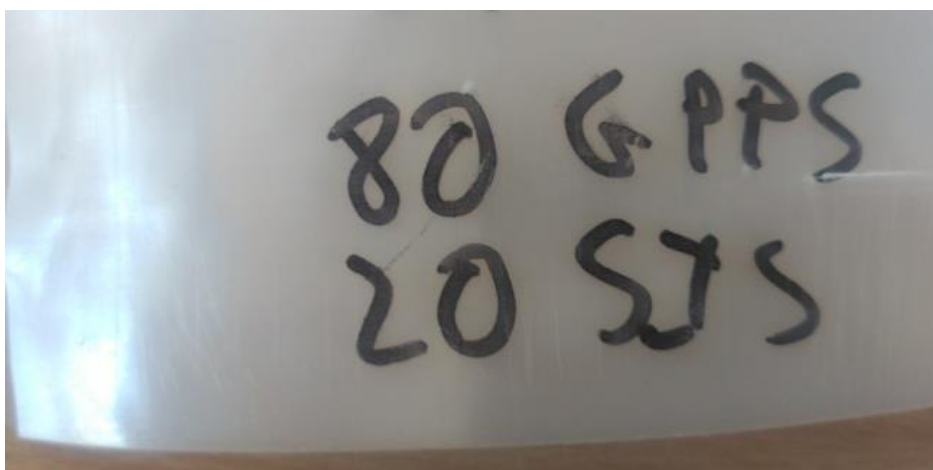


Fig. 44: lámina de 80% GPPS + 20% SIS

-60% GPPS + 30% SBS T6414 + 10% SIS: la dureza obtenida resultó de 33.8 Shore D

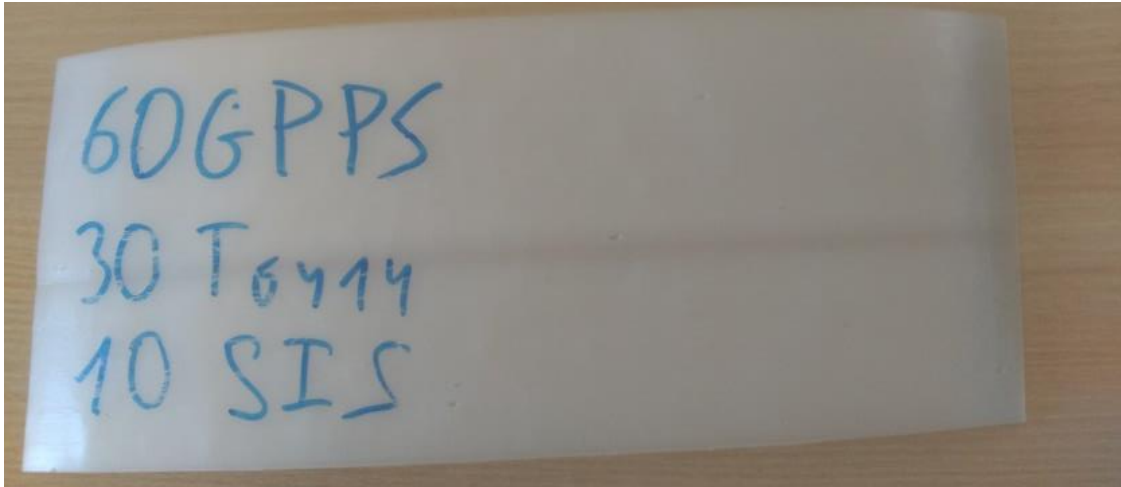


Fig. 45: lámina de 60% GPPS + 30% SBS T6414 + 10% SIS

-70% GPPS + 20% SBS T6414 + 10% SIS: la dureza obtenida resultó de 51.2 Shore D

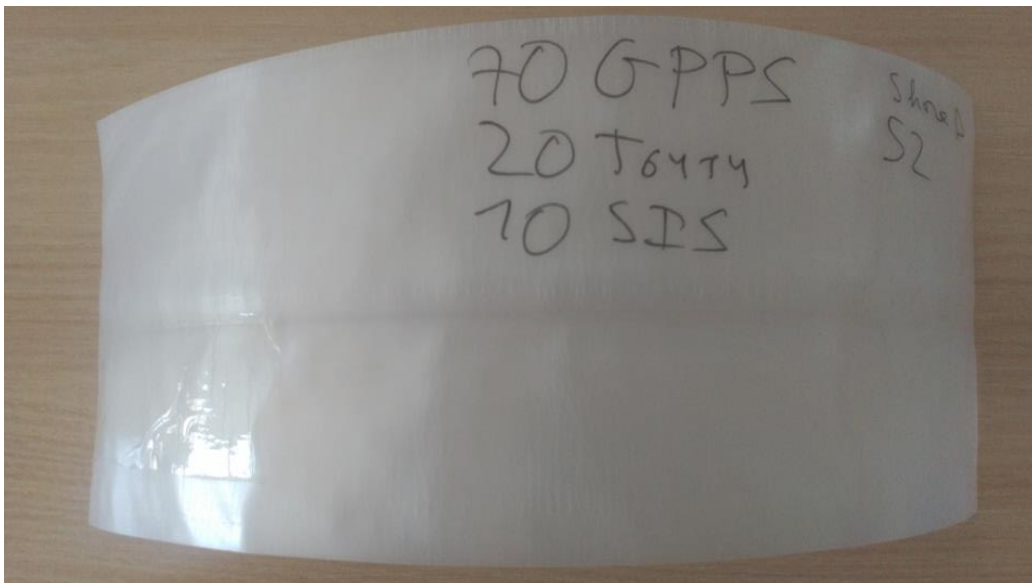


Fig. 46: lámina de 70% GPPS + 20% SBS T6414 + 10% SIS

- **Quinta prueba:** adición de EVA a la fórmula anterior para aumentar la miscibilidad:

-59.5% GPPS + 12% SBS T6414 + 8.5% SIS + 20% EVA: la dureza obtenida resultó de 46.4 Shore D

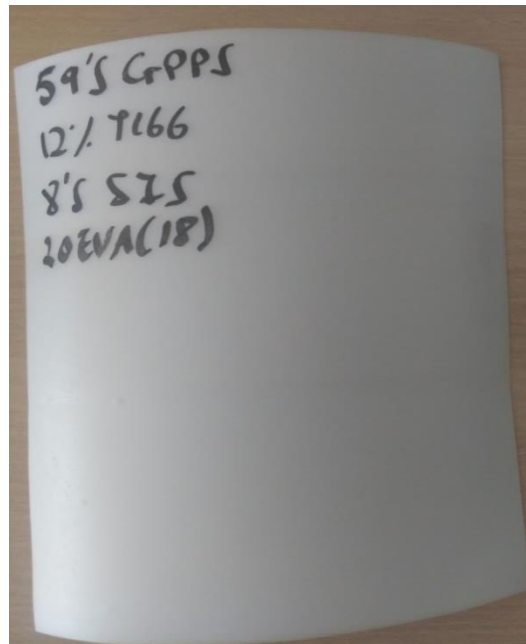


Fig. 47: lámina de 59.5% GPPS + 12% SBS T6414 + 8.5% SIS + 20% EVA

-59.5% GPPS + 17% SBS T6414 + 8.5% SIS + 15% EVA: la dureza obtenida resultó de 43.3 Shore D

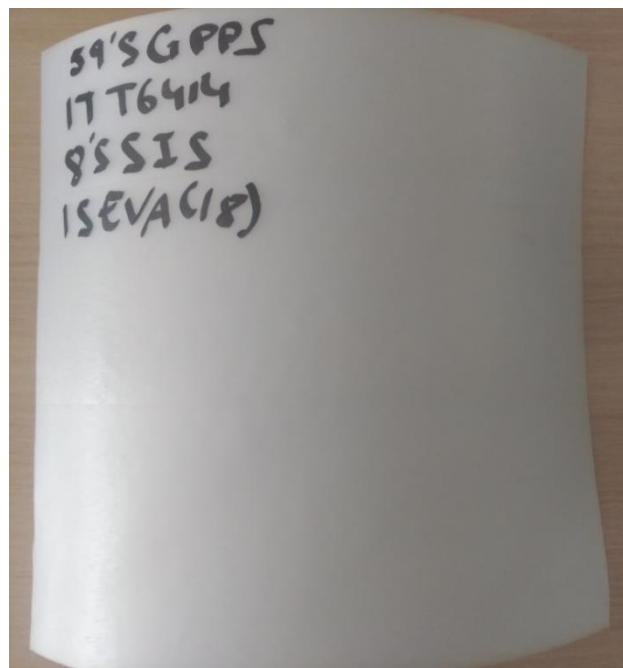


Fig. 48: lámina de 59.5% GPPS + 17% SBS T6414 + 8.5% SIS + 15% EVA

- **Sexta prueba:** al obtener durezas inferiores a las deseadas, se procede a probar con otra mezcla que aporte dureza (PP) y adhesión (TPU):

-85% GPPS + 15% TPU: la dureza obtenida resultó de 59.1 Shore D

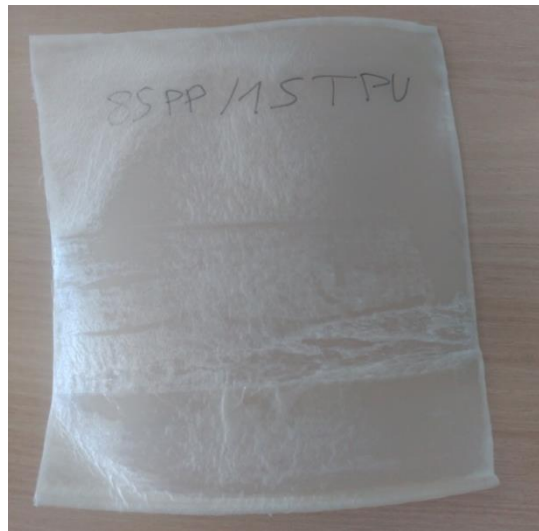


Fig. 49: lámina de 85% GPPS + 15% TPU

-75% GPPS + 25% TPU: la dureza obtenida resultó de 51 Shore D.
Buena consistencia

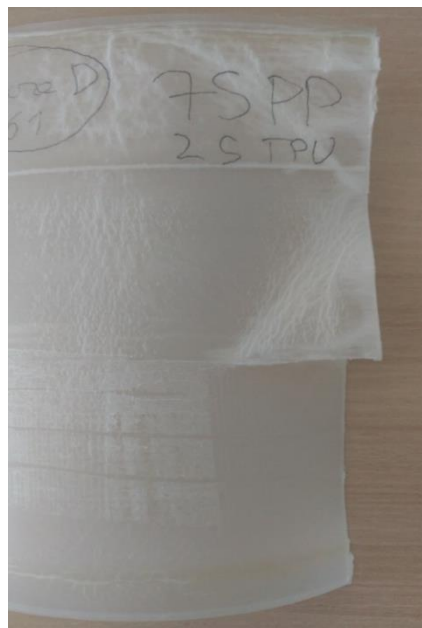


Fig. 50: lámina de 75% GPPS + 25% TPU

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 2: resultados lámina hard

Polímero	Dureza	Notas
70% GPPS + 30% SBS T166	58,2	Durezas demasiado distantes
60% GPPS + 40% SBS T166	41,1	
55% GPPS + 45% SBS T166	37,8	
50% GPPS + 50% SBS T166	37,1	
40% GPPS + 60% SBS T166	31,9	
70% GPPS + 30% SBS T6414	64,1	
60% GPPS + 40% SBS T6414	42,4	
50% GPPS + 35% SBS T6414 + 15% TPU	53,9	Las láminas con durezas cercanas a las deseadas eran significativamente frágiles
30% GPPS + 50% SBS T166 + 20% TPU	29,5	
50% GPPS + 15% SBS T6414 + 15% SBS T166 + 20% TPU	33,9	
70% ABS + 35% SBS T166	57,3	Mayor consistencia
60% ABS + 40% SBS T166	50,3	Láminas muy poco consistentes
60% ABS + 20% SBS T166 + 20% SBS T6414	60,7	
50% ABS + 25% SBS T166 + 25% SBS T6414	52,3	
50% HIPS + 25% SBS T166 + 25% SBS T166	33,3	Dureza muy por debajo del objetivo
70% HIPS + 30% SBS	42,2	
80% GPPS + 20% SIS	58,4	Baja miscibilidad
60% GPPS + 30% SBS T6414 + 10% SIS	33,8	
70% GPPS + 20% SBS T6414 + 10% SIS	51,2	
59.5% GPPS + 12% SBS T6414 + 8.5% SIS + 20% EVA	46,4	Durezas ligeramente inferiores
59.5% GPPS + 17% SBS T6414 + 8.5% SIS + 15% EVA	43,3	
85% GPPS + 15% TPU	59,1	Dureza ligeramente superior
75% GPPS + 25% TPU	51	Dureza y consistencia deseadas

- **Lámina Soft:** se buscan durezas de alrededor de 37 Shore D para asegurar un tope blando en la pieza:
 - **Primera prueba:** se comenzaron las pruebas con SBS T6414 como matriz polimérica:

-100% SBS T6414: la dureza obtenida resultó de 28.9 Shore D

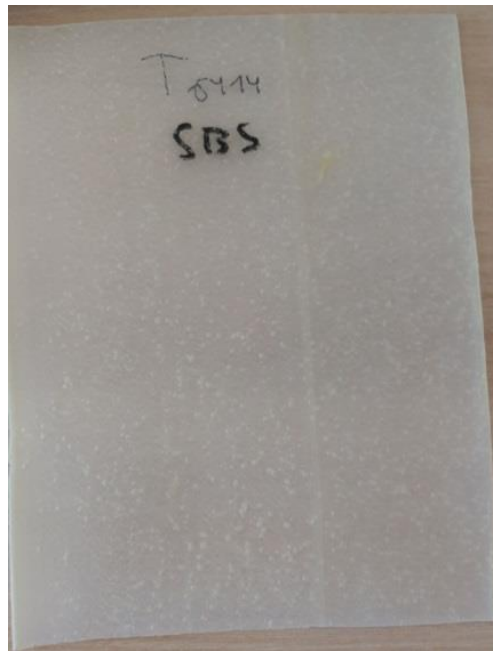


Fig. 51: lámina de 100% SBS T6414

-60% SBS T6414 + 40% ABS: la dureza obtenida resultó de 30.4 Shore D

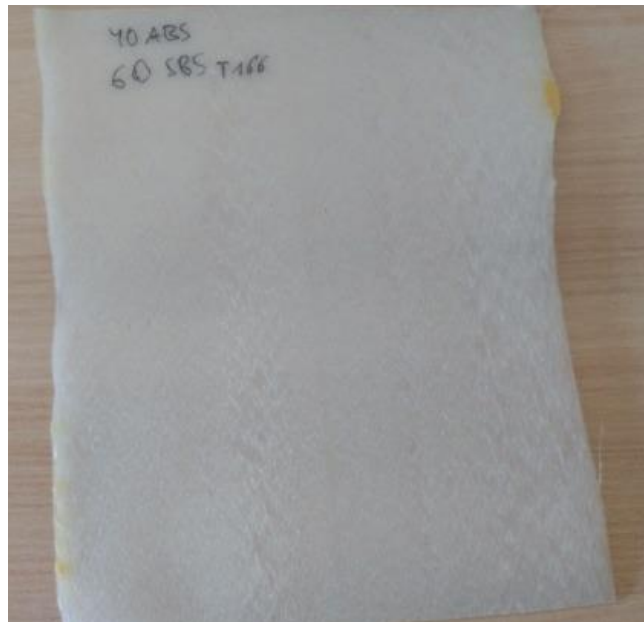


Fig. 52: lámina de 60% SBS T6414 + 40% ABS

-48% SBS T6414 + 32% GPPS + 20% TPU: la dureza obtenida resultó de 32.9 Shore D

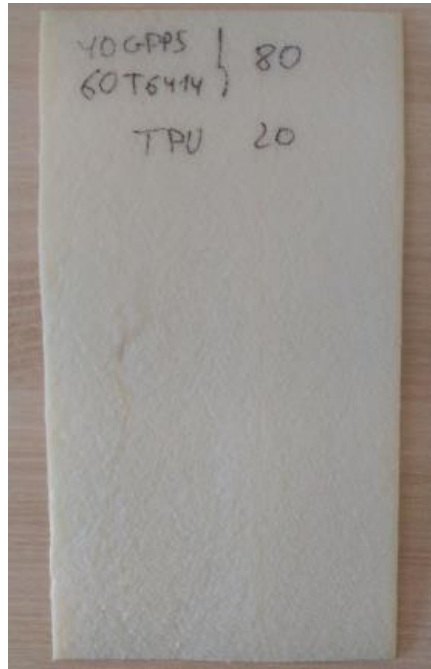


Fig. 53: lámina de 48% SBS T6414 + 32% GPPS + 20% TPU

- **Segunda prueba:** mezclas con matriz POE (de estas láminas no se pudieron conseguir muestras visuales):

-100% POE LC 300: la dureza obtenida resultó de 29.1 Shore D

-75% POE LC 300 + 25% EVA: la dureza obtenida resultó de 32.5 Shore D

-50% POE LC 300 + 50% EVA: la dureza obtenida resultó de 34.3 Shore D

-50% POE LC 300 + 30% EVA + 20% TPU: la dureza obtenida resultó de 35.1 Shore D

-25% POE LC 300 + 25% POE LC 180 + 50% EVA: la dureza obtenida resultó de 33.6 Shore D

- **Tercera prueba:** las mezclas de EVA aseguran una dureza adecuada, por lo que se va a proceder a añadir PP para aumentarla ligeramente:

-30% EVA + 55% PP + 15% G85: la dureza obtenida resultó de 37 Shore D. Buena consistencia

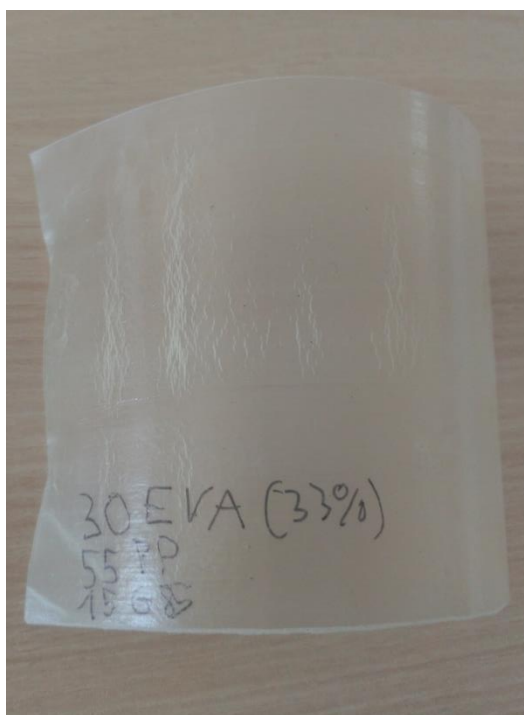


Fig. 54: lámina de 30% EVA + 55% PP + 15% G85

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 3: resultados lámina soft

Polímero	Dureza	Notas
100% SBS T6414	28,9	Dureza baja
60% SBS T6414 + 40% ABS	30,4	
48% SBS T6414 + 32% GPPS + 20% TPU	32,9	
100% POE LC 300	30	Dureza ligeramnte inferior
75% POE LC 300 + 25% EVA	32,5	
50% POE LC 300 + 50% EVA	34,3	
50% POE LC 300 + 30% EVA + 20% TPU	35,1	
25% POE LC 300 + 25% POE LC 180 + 50% EVA	33,6	
30% EVA + 55% PP + 15% G85	37	Dureza y consistencia deseadas

4.3. Pruebas de carga

Una vez se han escogido las láminas con las prestaciones más adecuadas, se procede a realizar pruebas con CaCO_3 para estudiar el comportamiento de las láminas frente a la incorporación de cargas. Primero se estudiarán diversos carbonatos con distintas densidades para seleccionar el mejor de ellos. Para ello, se inyectarán probetas cuyas mezclas contendrán la misma cantidad en volumen de los siguientes carbonatos:

- 46.29% TPU + 27.78% EVA + 25.93% CaCO_3 (A): carbonato con mayor densidad (1.2g/cm^3)
- 53.32% TPU + 32% EVA + 14.68% CaCO_3 (B): carbonato con densidad intermedia (0.59g/cm^3)
- 55.97% TPU + 33.59% EVA + 10.44% CaCO_3 (C): carbonato con menor densidad (0.4g/cm^3)
- 54.54% TPU + 32.73% EVA + 12.73% CaCO_3 (C2): carbonato con menor densidad tratados con ésteres (0.5g/cm^3)

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado, se estudiarán distintas propiedades obtenidas por las diferentes probetas con contenido en CaCO_3 realizadas por inyección en el apartado anterior, con el fin de encontrar la opción óptima para llevar a cabo industrialmente:

5.1. Densidades

Para medir las densidades de las distintas muestras, se procedió a pesarlas y a medir sus volúmenes. Posteriormente, mediante la fórmula adecuada, se calculó la densidad total que poseían. Los datos se recogieron en las siguientes tablas:

Tabla 4: valores de densidades del carbonato A

A		
m (g)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)
4,00	2,0	2,00
3,98	2,0	1,99
3,98	2,0	1,99
3,98	2,0	1,99
4,02	2,0	2,01
4,00	2,2	1,82
3,98	2,0	1,99
4,06	2,2	1,85
3,97	2,0	1,99
4,01	2,2	1,82
3,90	2,0	1,95
4,00	2,1	1,90
3,98	2,1	1,90
3,98	2,0	1,99
3,99	2,1	1,90
4,00	2,1	1,90
3,97	2,0	1,99
media	3,99	2,1
desviación	0,0317	0,0795

Tabla 5: valores de densidades del carbonato B

B		
m (g)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)
3,170	2,4	1,32
3,581	3,0	1,19
3,154	2,6	1,21
3,406	2,9	1,17
3,016	2,8	1,08
3,285	2,7	1,22
2,164	1,8	1,20
3,021	2,5	1,21
media	3,100	2,6
desviación	0,4237	0,3758
		0,0664

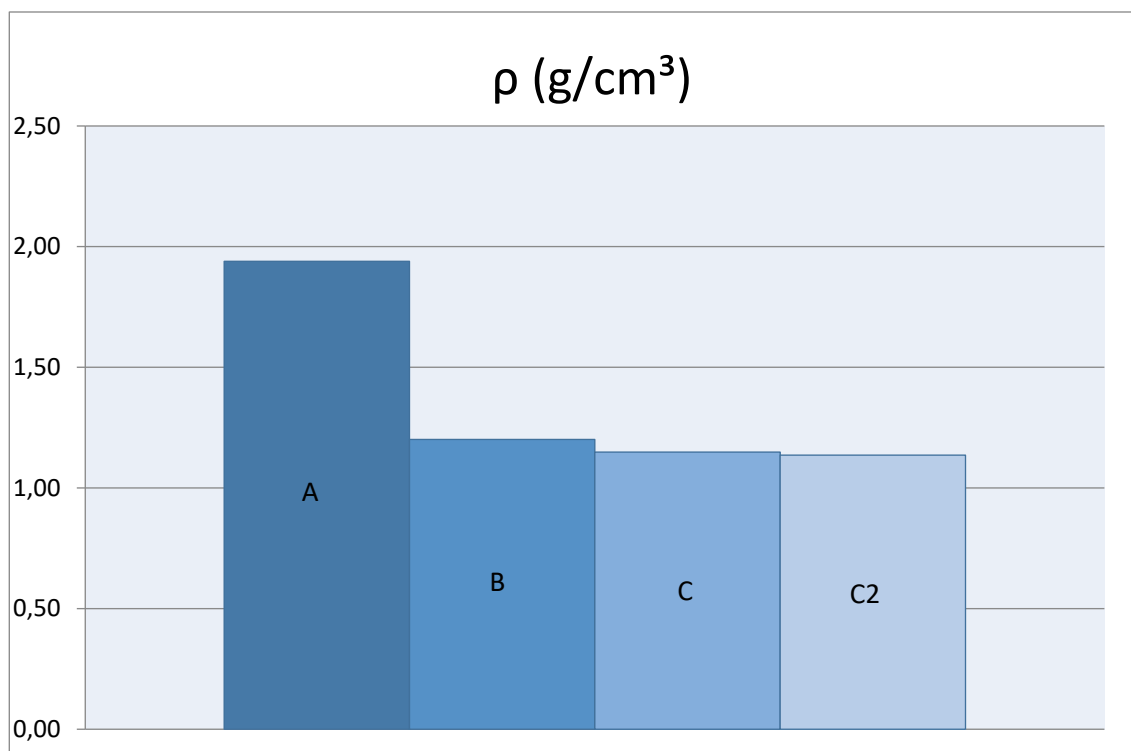
Tabla 6: valores de densidades del carbonato C

C		
m (g)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)
3,483	3,1	1,12
3,527	3,2	1,10
3,489	3	1,16
3,495	3	1,17
3,526	3	1,18
3,427	3,1	1,11
2,052	1,7	1,21
1,607	1,4	1,15
media	3,08	2,7
desviación	23,8153	0,7796
		30,5487

Tabla 7: valores de densidades del carbonato C2

95T		
m (g)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)
3,197	2,9	1,10
2,997	2,8	1,07
3,35	3	1,12
3,284	3,1	1,06
2,816	2,6	1,08
1,742	1,6	1,09
0,932	0,8	1,17
0,56	0,4	1,40
media	2,36	2,15
desviación	1,1218	1,0690
		0,1116

Tabla 8: gráfico comparativo de densidades



Como se puede observar en el gráfico anterior, los carbonatos de media y baja densidad aportan un menor peso al producto destacando ligeramente el carbonato C2, con valores cercanos a 1. El carbonato de alta densidad dobla el resultado situándose en valores cercanos a 2. Por lo tanto, al añadir un carbonato menos denso, se consigue una disminución bastante significativa en cuanto al peso. Además, si se destaca que se han añadido menores cantidades, ya que se han comparado con el mismo porcentaje volumétrico, se puede afirmar que, al añadir una cantidad estequiométrica, se disminuirá todavía más el peso final.

5.2. Propiedades mecánicas

Para las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de tracción, donde se registraron valores de estiramiento y fuerza máxima hasta la rotura de la probeta. Los datos se muestran en las gráficas siguientes:

Tabla 9: parámetros mecánicos del carbonato A

A		
	Carrera (mm)	F (N)
	228,4	196,50
	169,4	161,21
	79,0	180,79
	153,9	146,64
	196,4	161,93
	297,6	191,11
	60,36	161,13
	217,8	136,55
	208,4	153,91
	214,2	188,22
media	182,5	167,80
desviacion	70,7812	20,2550

Tabla 10: parámetros mecánicos del carbonato B

B		
	Carrera (mm)	F (N)
	163,2	152,42
	193,2	151,29
	244,6	171,64
	256,2	140,09
media	214,3	153,86
desviacion	43,7040	13,0948

Tabla 11: parámetros mecánicos del carbonato C

C*		
	Carrera (mm)	F (N)
	369	278,91
	316	252,14
media	342,5	265,5
desviación	37,4767	18,9292

*Debido a que estiraban tanto se hizo difícil conseguir finalizar el ensayo.

Tabla 12: parámetros mecánicos del carbonato C2

C2*		
	Carrera (mm)	F (N)
	435,6	300,03

*Debido al estiraje extremo, se acercaba a los límites del equipo, por lo que no se realizaron más ensayos.

Tabla 13: gráfico comparativo de fuerza a tracción

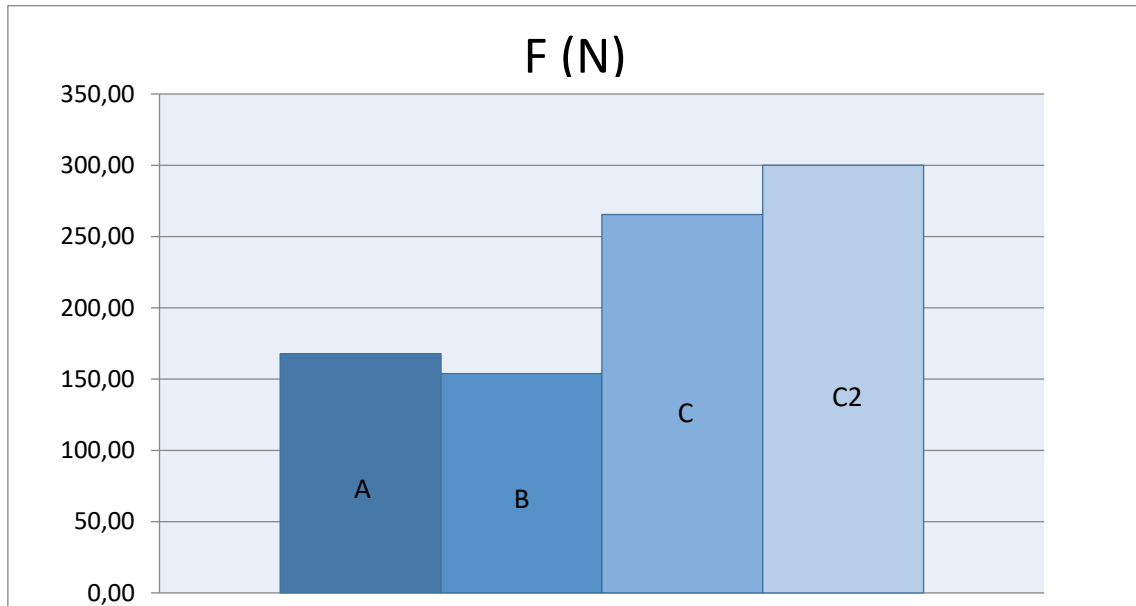
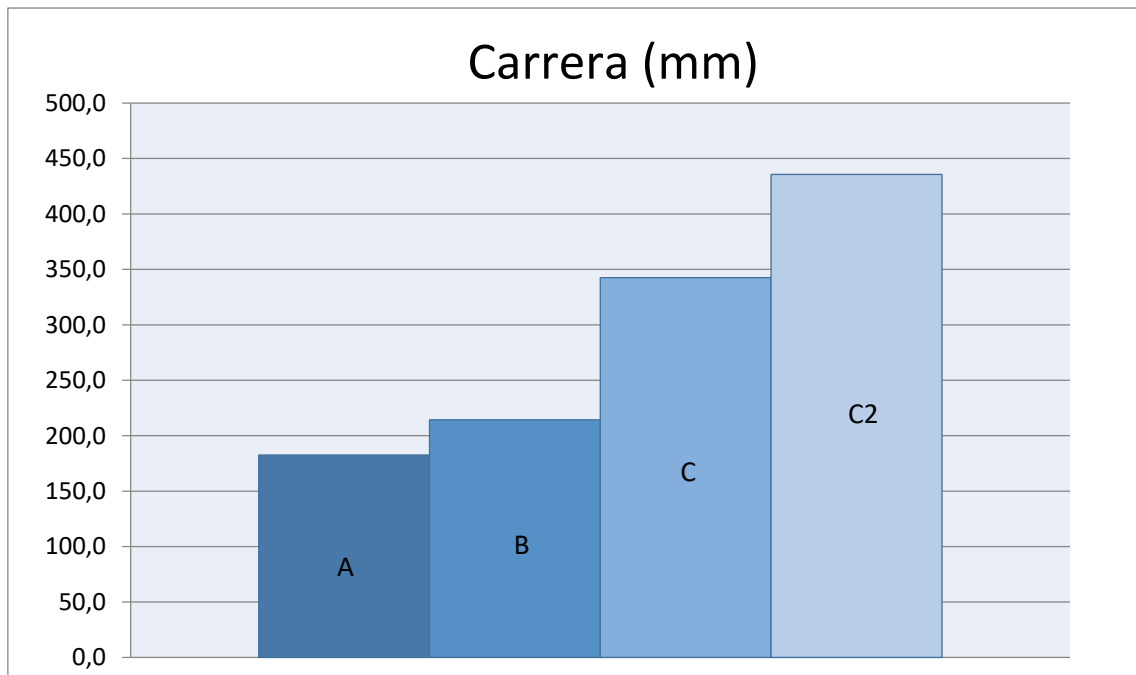


Tabla 14: gráfico comparativo de estiramiento



Como se muestra en los gráficos comparativos, los carbonatos de alta y media densidad muestran valores bajos tanto de resistencia a la rotura como de alargamiento. Sin embargo, con el carbonato de baja densidad, se puede apreciar un aumento significativo de los resultados, tanto que se han experimentado problemas a la hora de tomar las muestras. En especial, destacamos las propiedades obtenidas al añadir carbonato cálcico tratado. Este hecho puede resultar así porque, debido al tratamiento superficial que muestran las partículas de carbonato, puede que ayude a compatibilizar los polímeros participantes en la mezcla, aumentando de esta forma su miscibilidad, y, por lo tanto, aportando mayores propiedades.

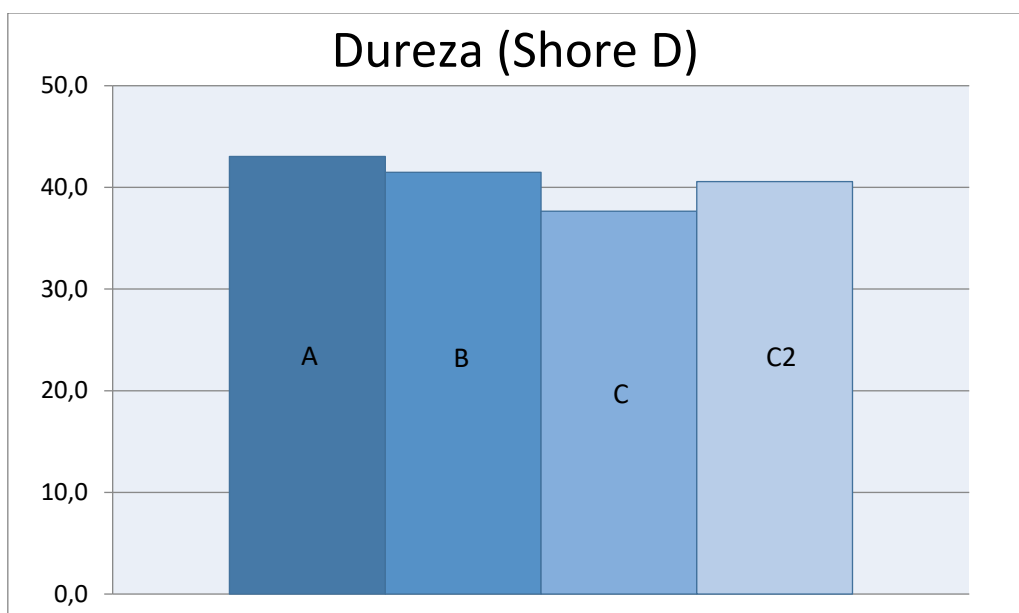
5.3. Dureza

En cuanto a la dureza, se obtuvieron los siguientes resultados utilizando un durómetro Shore D:

Tabla 15: valores de las durezas obtenidas

	CaCO3 (A)	CaCO3 (B)	CaCO3 (C)	CaCO3 (C2)
	32,6	38,7	31,6	37,6
	45,2	39,8	40,6	42,6
	45,6	42,5	40,3	39,6
	47,0	38,9	35,6	41,0
	41,1	38,2	36,8	41,4
	42,5	46,5	39,2	39,7
	44,8	42,0	36,5	42,9
	45,1	42,9	39,4	42,4
	43,4	42,4	38,7	40,4
	43,2	42,9	37,9	38,1
media	43,1	41,5	37,7	40,6
desviación	4,0476	2,5681	2,6916	1,8385

Tabla 16: gráfico comparativo de durezas



En cuanto a la dureza, es un parámetro que se mantiene relativamente constante, pues los parámetros se mueven en torno a valores cercanos a 40 Shore D. Por lo tanto, se puede determinar que la aditivación mediante cargas de las láminas con carbonato cálcico no afecta a la dureza. Esto es debido a que el volumen de los componentes que forman el laminado final es constante, por lo que la consistencia es la misma y por lo tanto, presentan la misma resistencia a ser penetrados. Las pequeñas diferencias vienen dadas por el tamaño de poro, ya que, a menor densidad, la porosidad es mayor, por lo que presenta más facilidad de introducirse en esos recovecos, lo que produce una insignificante disminución de la dureza. El carbonato C2, por el contrario, al ser tratado mediante esterificación, disminuye la porosidad en su estructura.

5.4. Pelado en T

Una de las premisas más importantes es que el calzado tenga la consistencia suficiente como para no despedazarse de forma relativamente rápida. La adhesión no sólo es importante para que el zapato mantenga la cohesión necesaria con el tiempo, sino que también debe mantener al no tejido sin deformarse a la hora de la unión, pues esto provocaría una disminución de las propiedades aportadas por él.

Para este ensayo, se han utilizado dos tiras de 15cm x 2.5cm de cuero sintético y no tejido de PE, unidas utilizando temperatura y presión, mediante la lámina sobre la cual se estudiaba la adhesión. Con la máquina de tracción se conseguía separar ambos textiles determinando la fuerza concreta necesaria para ello, cuyo parámetro no debe sobrepasar un valor en concreto según la norma UNE-EN-ISO 20863:2004. Sin embargo, como este ensayo entra dentro de otro proyecto, este aspecto sólo se valoró cualitativamente.

6. ANÁLISIS ECONÓMICO

Para finalizar este proyecto, se procederá a estudiar la viabilidad económica resultante para implantar industrialmente dicho procedimiento. Para ello, primero se debe realizar una comparación entre la inversión realizada y los ingresos obtenidos por medio de ambas comparativas.

6.1. Inversión inicial

Primero de todo, se resume en una tabla el coste de cada compuesto que interviene en la fabricación del producto final:

Tabla 17: precios pruebas iniciales

Producto	Coste (€/t)
TPU	1780
EVA	1340
CaCO ₃ (A)	51
CaCO ₃ (B)	155
CaCO ₃ (C)	204.5
CaCO ₃ (C2)	224.75

Ahora se realizarán los costes invertidos para fabricar 1kg de producto respecto a cada formulación anteriormente vista:

- Coste lámina sin carbonato:

$$C_{\bar{C}} = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.6379 \cdot 1.78 + 0.3621 \cdot 1.34 = \mathbf{1.62\text{€/kg}}$$

- Coste lámina con el carbonato de mayor densidad:

$$C_A = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.4629 \cdot 1.78 + 0.2778 \cdot 1.34 + 0.2593 \cdot 0.051 = \mathbf{1.21\text{€/kg}}$$

- Coste lámina con el carbonato de densidad media:

$$C_B = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.5332 \cdot 1.78 + 0.32 \cdot 1.34 + 0.1468 \cdot 0.155 = \mathbf{1.39\text{€/kg}}$$

- Coste lámina con el carbonato de menor densidad:

$$C_C = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.5597 \cdot 1.78 + 0.3359 \cdot 1.34 + 0.1044 \cdot 0.2045 = \mathbf{1.47\text{€/kg}}$$

- Coste lámina con el carbonato tratado:

$$C_{C2} = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.5455 \cdot 1.78 + 0.3273 \cdot 1.34 + 0.1273 \cdot 0.22475 = \mathbf{1.44\text{€/kg}}$$

Como se puede observar, la opción sin carbonato es la más cara, por lo que, al aplicar una carga en la formulación, se está consiguiendo abaratar costes que era uno de los objetivos principales de este proyecto.

A su vez, se podría decir que a priori el carbonato A es la mejor opción, pues es bastante más económico que los otros tres. Sin embargo, al tener una densidad mucho mayor, estaría provocando una menor cantidad de exportación, pues las láminas contendrían un mayor peso.

Suponiendo que se exporta 1 tonelada como máximo, cada solución con un tipo de carbonato podría aportar un número limitado de láminas. Suponiendo una lámina de unos 0.5cm^2 , se obtiene que cada lámina tendrá un peso determinado, por lo que el número de láminas capaces de exportar será:

- Cantidad láminas con carbonato de mayor densidad:

$$m_A = V \cdot \rho = 0.5 \cdot 1.94 = 0.97g \quad L_A = \frac{m_{\text{máx}}}{m_A} = \frac{1000}{0.97} = \mathbf{1030 \text{ láminas}}$$

- Cantidad láminas con carbonato de densidad media:

$$m_B = V \cdot \rho = 0.5 \cdot 1.2 = 0.6g \quad L_B = \frac{m_{\text{máx}}}{m_B} = \frac{1000}{0.6} = \mathbf{1666 \text{ láminas}}$$

- Cantidad láminas con carbonato de menor densidad:

$$m_C = V \cdot \rho = 0.5 \cdot 1.15 = 0.575g \quad L_C = \frac{m_{\text{máx}}}{m_C} = \frac{1000}{0.575} = \mathbf{1739 \text{ láminas}}$$

- Cantidad láminas con carbonato tratado:

$$m_{C2} = V \cdot \rho = 0.5 \cdot 1.14 = 0.57g \quad L_{C2} = \frac{m_{\text{máx}}}{m_{C2}} = \frac{1000}{0.57} = \mathbf{1754 \text{ láminas}}$$

Como vemos, en un solo camión podríamos exportar un mayor número de láminas, por lo que el coste de exportación por un mismo número de láminas se vería disminuido significativamente. Esto, acompañado a una mayor ligereza del producto, lleva a decantarse por un carbonato del tipo C (menor densidad). Si se tiene en cuenta, a su vez, los resultados obtenidos en la caracterización de las probetas, el carbonato óptimo a utilizar industrialmente sería el tipo C2, al cual se le ha llevado a cabo un tratamiento de esterificación. Una vez escogido el carbonato, se procede a calcular la comparación teórica del coste con las láminas escogidas, tanto la dura (hard) como la blanda (soft).

Tabla 18: precio de compra de los compuestos

Producto	Coste (€/t)
TPU	1780
EVA	1340
GPPS	890
PP	1430
G85	8800
CaCO ₃ (C2)	224.75

Para las formulaciones con carbonato, se dispondrá de un 30% en peso de éste. En primer lugar, calcularemos la diferencia de coste entre las láminas de mayor dureza:

- **Lámina hard:**

- *Coste sin carbonato:*

$$C_{\bar{C}} = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.75 \cdot 0.89 + 0.25 \cdot 1.78 = \mathbf{1.11\text{€/kg}}$$

- *Coste con carbonato:*

$$C_C = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.525 \cdot 0.89 + 0.075 \cdot 1.78 + 0.3 \cdot 0.22475 = \mathbf{0.67\text{€/kg}}$$

- **Lámina soft:**

- *Coste sin carbonato:*

$$C_{\bar{c}} = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.55 \cdot 1.43 + 0.3 \cdot 1.34 + 0.15 \cdot 8.8 = \mathbf{2.51\text{€/kg}}$$

- *Coste con carbonato:*

$$C_c = \sum_{i=1} x_i C_i = 0.385 \cdot 1.43 + 0.21 \cdot 1.34 + 0.105 \cdot 8.8 + 0.3 \cdot 0.22475 = \mathbf{1.82\text{€/kg}}$$

Como se puede observar en la lámina hard, se parte ya de un menor precio (1.11€/kg) respecto a la lámina utilizada de referencia (1.62€/kg), produciendo una disminución de más del 30%. A su vez, si se le aplica cierta cantidad de carbonato, el coste de fabricación desciende casi el 40% (casi el 60% del total). A su vez, en la lámina soft, se puede apreciar un ahorro significativo, tomando porcentajes superiores al 27%. Ahora calcularemos los beneficios que obtendríamos por un pedido completo (1 camión) de láminas de ambas formulaciones, con un contenido en carbonato y sin él.

6.2. Beneficios de venta

Para este apartado se supondrá un precio de venta unitario de cada lámina el cual ronda los 3€:

- **Lámina hard:**

- *Coste sin carbonato:*

$$m_{\bar{c}} = V \cdot \rho = 0.5 \cdot 1.13 = 0.565g \quad L_{\bar{c}} = \frac{m_{\text{máx}}}{m_{\bar{c}}} = \frac{1000}{0.565} = 1769 \text{ láminas}$$

$$C_{\bar{c}} = 1769 * (3 - 1.11) = \mathbf{3343.41\text{€/camión}}$$

- *Coste con carbonato:*

$$m_c = V \cdot \rho = 0.5 \cdot 0.8 = 0.4g \quad L_c = \frac{m_{\text{máx}}}{m_c} = \frac{1000}{0.4} = 2500 \text{ láminas}$$

$$C_c = 2500 * (3 - 0.67) = \mathbf{5825\text{€/camión}}$$

- **Lámina soft:**

- *Coste sin carbonato:*

$$m_{\bar{c}} = V \cdot \rho = 0.5 \cdot 0.96 = 0.48g \qquad L_{\bar{c}} = \frac{m_{m\acute{a}x}}{m_{\bar{c}}} = \frac{1000}{0.48} = 2083 \text{ láminas}$$

$$C_{\bar{c}} = 2083 * (3 - 2.51) = \mathbf{1020.67\text{€/camión}}$$

- *Coste con carbonato:*

$$m_C = V \cdot \rho = 0.5 \cdot 0.82 = 0.41g \qquad L_C = \frac{m_{m\acute{a}x}}{m_C} = \frac{1000}{0.41} = 2439 \text{ láminas}$$

$$C_C = 2439 * (3 - 1.82) = \mathbf{2878,02\text{€/camión}}$$

Según los cálculos realizados, se estaría consiguiendo un aumento considerable del beneficio, ya que, obviando el precio de transporte el cual es constante en esta operación, se alcanzan valores cercanos al 75% de beneficio en cuanto a la lámina hard, mientras que respecto a la lámina soft, el incremento casi triplica las ganancias, rondando el 181%.

7. CONCLUSIÓN

Las conclusiones de este proyecto responden de forma satisfactoria a los objetivos propuestos al principio de éste, tanto en calidad de producto como inversión de capital. El principal objetivo era estudiar la introducción de cargas para analizar el comportamiento del producto final, consiguiendo unas propiedades adecuadas para el producto a un menor coste.

En cuanto el análisis de láminas, se ha llegado a una formulación con un contenido en carbonato cálcico de baja densidad tratado mediante un proceso de esterificación, la cual consigue aportar unas propiedades mecánicas superiores al producto de referencia, así como una menor densidad final.

Por otro lado, el menor coste del carbonato produce que dicha formulación contenga un menor coste de producción, a su vez que la menor densidad del producto consigue un mayor beneficio en ventas a un menor coste de transporte.

En resumen, el estudio de cargas ha resultado ser un proyecto con éxito a nivel calidad-precio, siendo una propuesta interesante para llevarla a cabo a nivel industrial.

8. ANEXOS

ABREVIATURAS

ABS = Acronitrilo Butadieno Estireno

EL = Elastómero

EVA = Etilvinilacetato

G85 = Colofonia

GPPS = Poliestireno de Propósito General

HIPS = Poliestireno de Alto Impacto

LDPE = Polietileno de Baja Densidad

PA = Poliamida

PC = Policarbonato

PE = Polietileno

PL = Poliéster

PP = Polipropileno

PO = Poliiolefina

POE = Poliiolefina Elastomérica

PS = Poliestireno

PU = Poliuretano

PVC = Policloruro de Vinilo

SBS = Poli (Estireno-Butadieno-Estireno)

SIS = Poli (Estireno-Isopreno-Estireno)

TPU = Poliuretano Termoplástico

TR = Caucho Termoplástico

FIGURAS

Fig. 1: hormas para la fabricación de zapatos ¹	7
Fig. 2: hojas de piel curtidas antes del corte ¹	7
Fig. 3: marcado y comprobación de piezas para calzado ¹	8
Fig. 4: cosido de las piezas del zapato ¹	8
Fig. 5: aparado de un zapato ¹	9
Fig. 6: rebaje de los bordes de piel previamente a la unión de la suela ¹	9
Fig. 7: zapatos dentro de un horno estabilizador ¹	10
Fig. 8: encolado ¹	10
Fig. 9: aplicación de presión a la unión ¹	11
Fig. 10: cosido mixto ¹	11
Fig. 11: lotes de zapatos después de su revisión ¹	12
Fig. 12: proceso manual de enlucido del zapato ¹	12
Fig. 13: zapatos artesanales abrillantados ¹	12
Fig. 14: zapatillas de loneta	13
Fig. 15: calzado deportivo	14
Fig. 16: cuero Nobuck.....	14
Fig. 17: cuero de ante.....	14
Fig. 18: cuero de serraje	14
Fig. 19: tejido de cuero sintético	16
Fig. 20: esquema de las partes de un zapato	17
Fig. 21: no tejido de poliéster	18
Fig. 22: análisis de tamaño de partículas en función del diámetro ³	23
Fig. 23: esquema de disposición de cargas en una mezcla polimérica	24
Fig. 24: extrusora (EPSA)	38
Fig. 25: trituradora (EPSA).....	38
Fig. 26: laminadora (EPSA).....	39
Fig. 27: inyectora (EPSA)	39
Fig. 28: lámina de 70% GPPS + 30% SBS T166.....	40
Fig. 29: lámina de 60% GPPS + 40% SBS T166.....	41
Fig. 30: lámina de 55% GPPS + 45% SBS T166.....	41
Fig. 31: lámina de 50% GPPS + 50% SBS T166.....	42
Fig. 32: lámina de 50% GPPS + 50% SBS T166.....	42
Fig. 33: lámina de 70% GPPS + 30% SBS T6414.....	43
Fig. 34: lámina de 60% GPPS + 30% SBS T6414.....	43
Fig. 35: lámina de 50% GPPS + 35% SBS T6414 + 15% TPU.....	44
Fig. 36: lámina de 30% GPPS + 50% SBS T166 + 20% TPU.....	44
Fig. 37: lámina de 50% GPPS + 15% SBS T6414 + 15% SBS T166 + 20%TPU.....	45
Fig. 38: lámina de 70% ABS + 30% SBS T166.....	45
Fig. 39: lámina de 60% ABS + 40% SBS T166.....	46
Fig. 40: lámina de 60% ABS + 20% SBS T166 + 20% SBS T6414.....	46
Fig. 41: lámina de 50% ABS + 25% SBS T166 + 25% SBS T6414.....	47
Fig. 42: lámina de 50% HIPS + 25% SBS T166 + 25% SBS T166.....	47
Fig. 43: lámina de 70% HIPS + 30% SBS.....	48
Fig. 44: lámina de 80% GPPS + 20% SIS.....	48
Fig. 45: lámina de 60% GPPS + 30% SBS T6414 + 10% SIS.....	49
Fig. 46: lámina de 70% GPPS + 20% SBS T6414 + 10% SIS.....	49
Fig. 47: lámina de 59.5% GPPS + 12% SBS T6414 + 8.5% SIS + 20% EVA.....	50
Fig. 48: lámina de 59.5% GPPS + 17% SBS T6414 + 8.5% SIS + 15% EVA.....	50
Fig. 49: lámina de 85% GPPS + 15% TPU.....	51
Fig. 50: lámina de 75% GPPS + 25% TPU.....	51
Fig. 51: lámina de 100% SBS T6414.....	53
Fig. 52: lámina de 60% SBS T6414 + 40% ABS.....	53
Fig. 53: lámina de 48% SBS T6414 + 32% GPPS + 20% TPU.....	54
Fig. 54: lámina de 30% EVA + 55% PP + 15% G85	55

TABLAS

<i>Tabla 1: diferencias técnicas entre espumas de celda abierta y celda cerrada²</i>	15
<i>Tabla 2: resultados lámina hard</i>	52
<i>Tabla 3: resultados lámina soft</i>	55
<i>Tabla 4: valores de densidades del carbonato A</i>	57
<i>Tabla 5: valores de densidades del carbonato B</i>	58
<i>Tabla 6: valores de densidades del carbonato C</i>	58
<i>Tabla 7: valores de densidades del carbonato C2</i>	58
<i>Tabla 8: gráfico comparativo de densidades</i>	59
<i>Tabla 9: parámetros mecánicos del carbonato A</i>	60
<i>Tabla 10: parámetros mecánicos del carbonato B</i>	60
<i>Tabla 11: parámetros mecánicos del carbonato C</i>	60
<i>Tabla 12: parámetros mecánicos del carbonato C2</i>	60
<i>Tabla 13: gráfico comparativo de fuerza a tracción</i>	61
<i>Tabla 14: gráfico comparativo de estiramiento</i>	61
<i>Tabla 15: valores de las durezas obtenidas</i>	62
<i>Tabla 16: gráfico comparativo de durezas</i>	63
<i>Tabla 17: precios pruebas iniciales</i>	65
<i>Tabla 18: precio de compra de los compuestos</i>	67

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] «milpies» 12 03 2019. [En línea]. Available: <https://www.milpies.es/zapatos/blog/tendencias/fabricacion-de-calzado-artesanal/>. [Último acceso: 20 03 2019].
- [2] BASF, «Poliuretano proyectado: Celda Cerrada vs Celda Abierta».
- [3] CLAM DESARROLLO, «CLAM DESARROLLO» [En línea]. Available: <https://www.clamdesarrollo.com/filler/>. [Último acceso: 15 04 2019].
- [4] «Todo en Polímeros» [En línea]. Available: <https://todoenpolimeros.com/cargas-y-aditivos/>. [Último acceso: 28 04 2019].
- [5] J. Posada-Correa, L. Jaramillo-Zapata, L. García, P. Villegas-Bolaños y C. Vargas-Isaza, «Estudio comparativo de negro de humo y alúmina como cargas reforzantes en mezclas de caucho natural» *UIS Ingenierías*, vol. 3, nº 2, pp. 59-67, 2014.
- [6] A. Cuéllar y I. Muñoz, «Fibra de guadua como refuerzo de matrices poliméricas» *Dyno*, vol. 77, nº 162, pp. 137-142, 2010.
- [7] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Malha, M. Bensalah, F. Arrakhiz, A. Qaiss y R. Boufhid, «Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties» *Materials and Design*, vol. 51, pp. 225-230, 2013.
- [8] N. Sindhura Reddy, S. Sowmya, J. Bumgardner, K. Chennazhi, R. Biswas y R. Jayakumar, «Tetracycline nanoparticles loaded calcium sulfate composite beads for periodontal management,» *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 1840, pp. 2080-2090, 2014.
- [9] F. Mondelo García, J. Valín Rivera, F. Valenzuela Díaz, Y. Guerra Silva, F. Pérez Rodríguez, M. da Silva Valenzuela, F. Jesús Almeida y L. Shah, «Caracterización de bentonitas y zeolitas sin tratamiento como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica» *Ingeniería Mecánica*, vol. 17, nº 1, pp. 57-67, 2014.
- [10] A. Arias Fernández, «Estudio de materiales compuestos de cuero recuperado aglomerados con resina polimérica» Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2013.
- [11] E. Orgiles-Calpema, A. Torro, A. Francisca, A. Orgilés et al., «Alternativas a los adhesivos en base disolvente orgánico en la industria del calzado».
- [12] SGL Group, «SGL Carbon supplies materials to BMW» *Reinforced Plastics*, vol. 63, nº 2, p. 52, 2019.
- [13] Pronexos, «Focus on carbon fiber in printing» *Reinforced plastics*, vol. 63, nº 2, p. 53, 2019.
- [14] Chomarat, «Carbon fiber tennis racket» *Reinforced Plastics*, vol. 63, nº 1, p. 2, 2019.
- [15] J. Valdez Garza, C. Ávila Orta, V. Cruz Delgado, P. González Morones, G. Hurtado López, M. Waldo Mendoza, Z. Quiñones Jurado, Pérez-Medina y J., «Novedosas películas antiestáticas a partir de nanocompuestos» *Bol. Grupo Español Carbón*, nº 44, pp. 8-9, 2017.

- [16] B. Marcato, S. Guerra, M. Vianello y S. Scalia, «Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastics into oleaginous vehicles» *International journal of pharmaceuticals*, vol. 257, pp. 2171-225, 2003.
- [17] *Reacciones de oxidación y reducción en compuestos orgánicos*.
- [18] S. Terrado Quevedo, A. Vidaillet, M. Valls Álvarez y O. Lorie, «Radicales libres y defensas antioxidantes» *Facultad de ciencias médicas Guantánamo*.
- [19] A. Jones, «Choosing antimicrobial additives for plastics» *Plastics Additives & Compounding*, pp. 26-28, 2009.
- [20] Addmaster, «Antimicrobial additive approved» *Plastics Additives & Compounding*, p. 3, 2009.
- [21] Gabriel-Chemie, «UV stabilizer and flame retardant combination» *Plastics Additives & Compounding*, p. 6, 2009.
- [22] RTP Company, «Flame retardant compounds in nylon and polyester» *Plastics Additives & Compounding*, p. 11, 2009.
- [23] Gibson Fiberglass, «Glass fibre reinforcement has corrosion resistance» *Plastic Additives & Compounding*, p. 6, 2009.
- [24] Americhem; Ampacet Corporation; BASF Corporation; Ciba Corporation, a part of the BASF group; Clariant Masterbatches Division; Clariant Pigments & Additives; Sun Chemical, «Back-to-basics: adding colour to plastics» *Plastics Additives & Compounding*, pp. 13-15, 2009.
- [25] Porcher Industries, «Glass fiber company invests US\$7 million in new HQ» *Reinforced Plastics*, vol. 63, nº 1, p. 9, 2019.
- [26] Lanxess, «Lanxess plans €200 million investment in flame retardants; reports strong income growth» *Additives for Polymers*, pp. 8-9, 2019.
- [27] Quiminet, «Quiminet» 20 09 2011. [En línea]. Available: <https://www.quiminet.com/articulos/el-carbonato-de-calcio-en-la-fabricacion-de-plasticos-2576716.htm>. [Último acceso: 06 05 2019].