



Fabricación avanzada de productos manufactureros  
tradicionales mediante tecnologías de Additive  
Manufacturing

**E1.4.v2 Informe técnico con la definición de  
las aplicaciones para el sector calzado,  
incluyendo las especificaciones de las matrices  
termoplásticas, aditivos, diseño y procesado.**

Fecha entregable: 30/Abril/2016



**Unión Europea**

Fondo Europeo  
de Desarrollo Regional  
"Una manera de hacer Europa"

## TABLA DE CONTENIDOS

1. INFORMACIÓN DEL PROYECTO .....	3
2. DETALLES DEL ENTREGABLE. ....	4
3. APLICACIONES PARA EL SECTOR CALZADO.....	5
4. ESPECIFICACIONES MATRICES TERMOPLÁSTICAS, ADITIVOS, DISEÑO Y PROCESADO .....	12
5. ANÁLISIS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS, ANTIFÚNGICAS Y DE CITOTOXICIDAD .....	18

## 1. INFORMACIÓN DEL PROYECTO.

Título del proyecto: Fabricación avanzada de productos manufactureros tradicionales mediante tecnologías de additive manufacturing

Acrónimo: AMFAB-II

Programa de trabajo: IVACE. Ayudas dirigidas a centros tecnológicos de la Comunidad Valenciana para 2016 (IMDECA2016/3).

Fecha de comienzo: 1 de Enero de 2016

Duración: 12 meses

Lista de participantes:

Participante No.	Nombre organización participante.	Nombre abreviado	Lugar
1 (Coord.)	Asociación de Investigación de la Industria del Juguete, Conexas y Afines	AIJU	Ibi
2	Instituto Español del Calzado y Conexas	INESCOP	Elda
3	Instituto Tecnológico textil	AITEX	Alcoy

## 2. DETALLES DEL ENTREGABLE.

<b>Entregable número:</b>	E1.4.
<b>Título del entregable:</b>	Informe técnico con la definición de las aplicaciones para el sector calzado, incluyendo las especificaciones de las matrices termoplásticas, aditivos, diseño y procesado.
<b>Periodo:</b>	01/2016 – 04/2016
<b>Paquete trabajo:</b>	PT1. Estado del Arte y Requerimientos de los Sectores Juguete, Textil y Calzado
<b>Tarea:</b>	Tarea 1.1. Estado del Arte
<b>Autor:</b>	<p><b>Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas</b></p>  <p><b>INESCOP</b> INSTITUTO TECNOLÓGICO DEL CALZADO Y CONEXAS</p>
<b>Resumen:</b>	El presente informe se resume las propiedades que deben tener los elementos del calzado que van a ser funcionalizados para su fabricación mediante AM. Se describe tanto metodologías de desarrollo de producto para su impresión 3D así como los desarrollos a realizar en cuanto a aditivación de materiales para impresión mediante tecnología FDM.

### 3. APLICACIONES PARA EL SECTOR CALZADO

El diseño de componentes para calzado debe incluir un conjunto de propiedades innovadoras para el desarrollo de piezas más complejas, geometrías más adecuadas para cumplir con las funcionalidades siguientes: absorción de impactos, inserción de elementos correctores dinámicos, propiedades antimicrobianas y antifúngicas, aplanados complejos y texturizados 3D orgánico (resbalamiento).

#### ABSORCIÓN DE IMPACTOS

##### DISEÑO ESTRUCTURAL

El diseño estructural a aplicar en el interior de las geometrías a fabricar mediante técnicas de fabricación aditiva tiene una relación directa con la definición de los ahorros que se generan para los pisos en calzado. Como se puede ver en las imágenes inferiores existe una diferencia sutil entre un ahorro y una estructura.

##### Ahorros

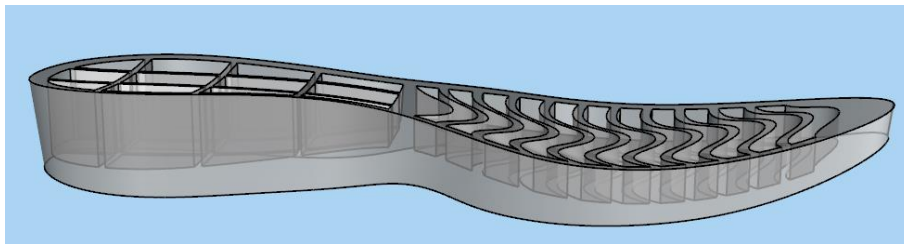


Figura 1 - Ahorros

##### Estructuras

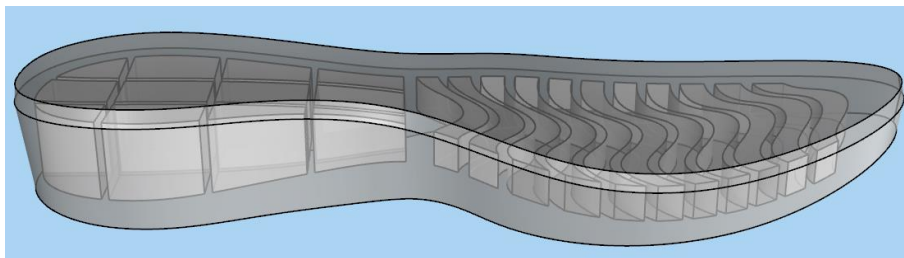


Figura 2 - Estructura

La estructura generada se puede aplicar al interior tanto de suelas como de plantillas anatómicas, para definir las propiedades funcionales relativas a absorción de impactos que se quieren aplicar al diseño y fabricación de estos elementos.

Si bien el proceso de diseño de la estructura y el componente tiene una dificultad relativa, el mayor problema encontrado es la impresión 3D de las piezas funcionalizadas. Los test que han sido desarrollados muestran que no se puede imprimir directamente una pieza con estructura con estructura interna, debido a la imposibilidad del software de la impresora 3D de determinar el interior de la estructura.

Para solventar este problema, se debe automatizar el proceso de particionado de la geometría y así imprimir para un único componente, dos partes. La línea de partición la define el usuario una vez creada la estructura interna.

*Partición de geometrías (viabilidad del procedimiento)*

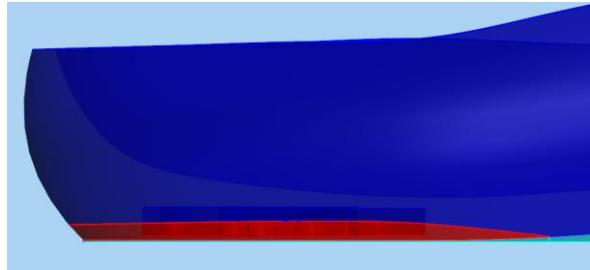


Figura 3 – Partición (en rojo)

Otro problema detectado en la impresión de plantillas anatómicas, con el material flexible que se está utilizando, es la creación de un soporte inferior (parte extra a imprimir) en un material diferentes (soluble) que permita la impresión eficiente de la geometría. Para ello se debe crear de forma automática una geometría soporte en el hueco inferior de la misma. Como se observa en la imagen inferior, en color verde, se tiene esta parte de soporte.

Las pruebas realizadas de impresión realizadas confirman que tanto la estructura como el soporte pueden generarse de forma adecuada para posibilitar la impresión 3D de los componentes.

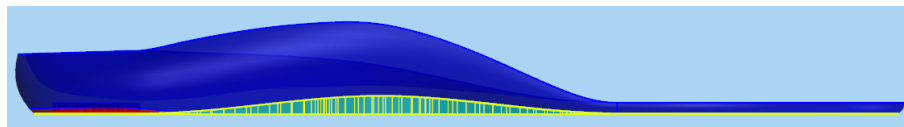


Figura 4 – Soporte (en verde)

**DISEÑO ESTRUCTURAS INTERNAS EN PISOS Y PLANTILLAS ORTOPÉDICAS (ADECUACIÓN PARA IMPRESIÓN 3D). PROCEDIMIENTO.**

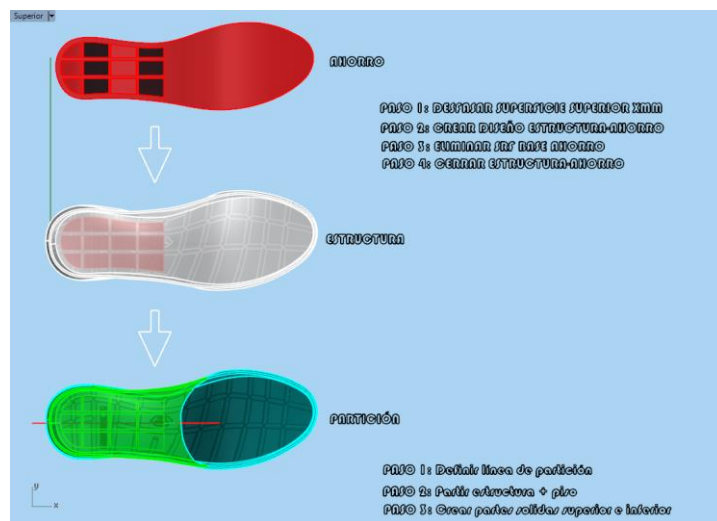


Figura 5 - Procedimiento

Para la creación de las **estructuras internas**:

1. Se crea una superficie desfasando la superficie superior del piso o plantilla, o creando una nueva con una extrusión de una curva y un recorte. La creación de la superficie superior es cosa del usuario, igual que ocurre con los ahorros.
2. Se inicio el proceso normal de creación y definición de la estructura (similar a ahorro): una estructura conceptualmente es un ahorro.
3. Cuando se genera la geometría 2D se pregunta si las geometrías finales a generar son de tipo: a) Ahorro (por defecto); b) Estructura interna.
4. En el caso de estructura interna: se deben cerrar los sólidos estructurales obtenidos usando la superficie superior. La operación es la inversa de la realizada con los ahorros.

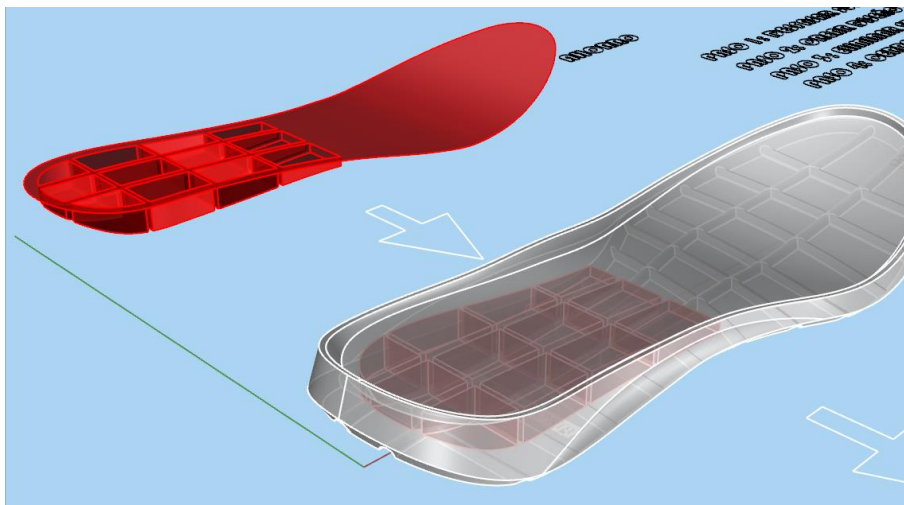


Figura 6 – Del ahorro a la estructura

Para la **partición y creación de los sólidos**:

1. Inicialmente se define la línea de partición con la que se creará la superficie de partición.
2. Se parte la superficie generada con el piso/plantilla y la estructura.
3. Se parte tanto la estructura como el piso/plantilla con la superficie.
4. Se crean los dos sólidos independientes uniendo las superficies correspondientes (se deben eliminar aquellas superficies no necesarias, en concreto las pertenecientes a la superficie de corte que resultan de cortar con la estructura y que quedan en el interior - vaciado).

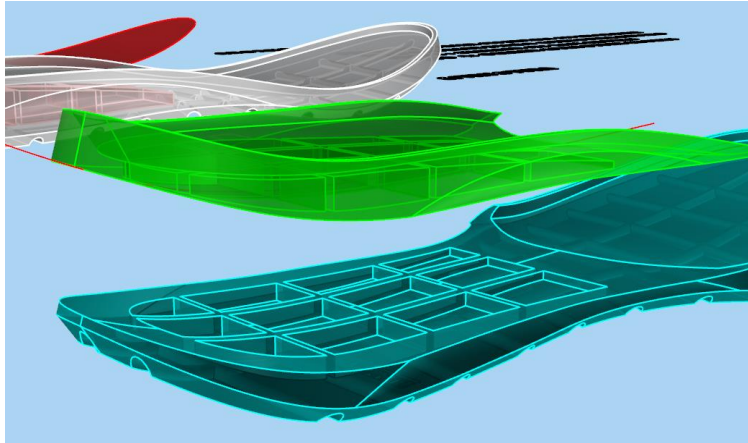


Figura 7 – Ensamblaje de las partes

### TEXTURIZADO ORGÁNICO

El procedimiento a seguir para realizar el texturizado orgánico de una superficie 3D es el descrito a continuación:

- 1- Selección de la textura 2D (imagen).
- 2- Adecuación de la textura. Sin costuras. Edición de imagen. Creación de escala de grises aptos para texturizado.

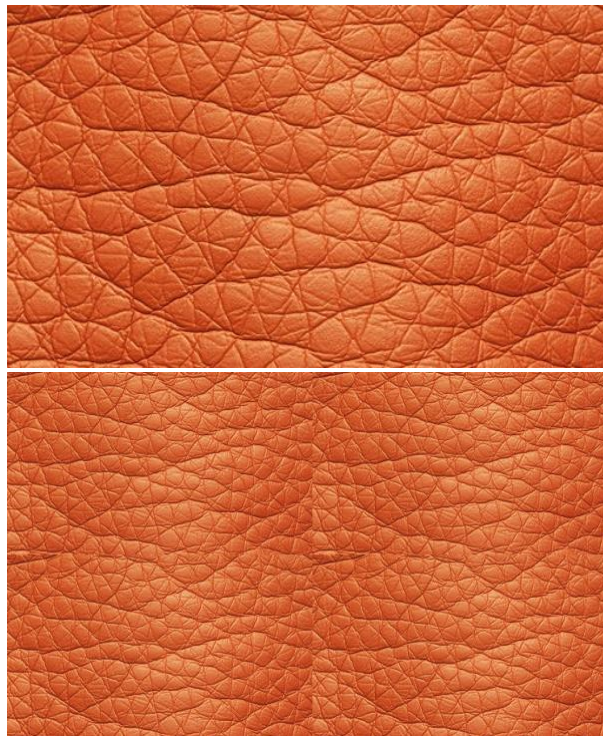


Figura 8 – a) Textura original; b) Mosaico, con costuras

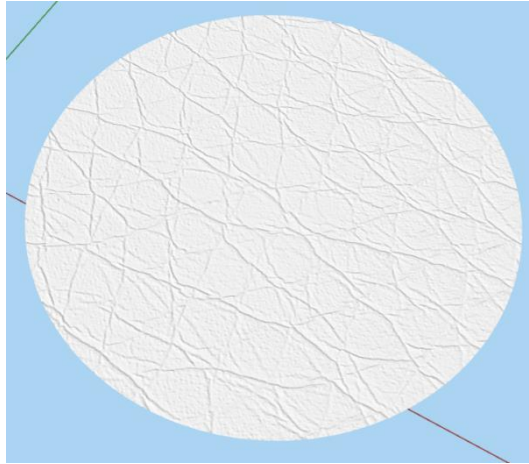


Figura 9 – Textura 3D en plano

- 3- Definición de parámetros de grosor textura y cierre textura en bordes.
- 4- Selección de curvas de contorno 2D (vienen del aplanado) que delimitan el texturizado.
- 5- Creación de la textura 3D (en plano).

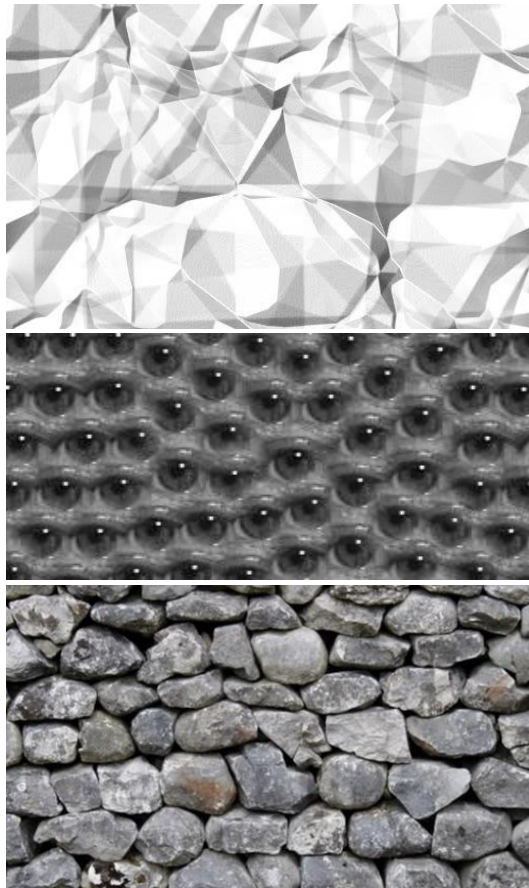


Figura 10 – Texturas orgánicas 2D (jpg)

#### APLANADO AVANZADO DE POLISUPERFICIES

El aplanado que se debe llevar a cabo debe incluir la posibilidad de aplanar polisuperficies complejas del tipo de las mostradas a continuación.

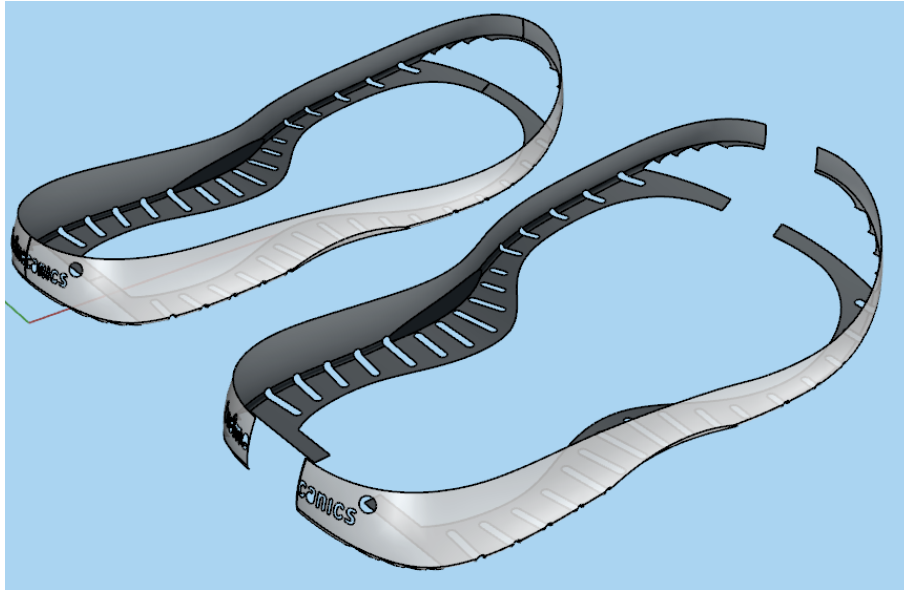


Figura 11 – Polisuperficies suela

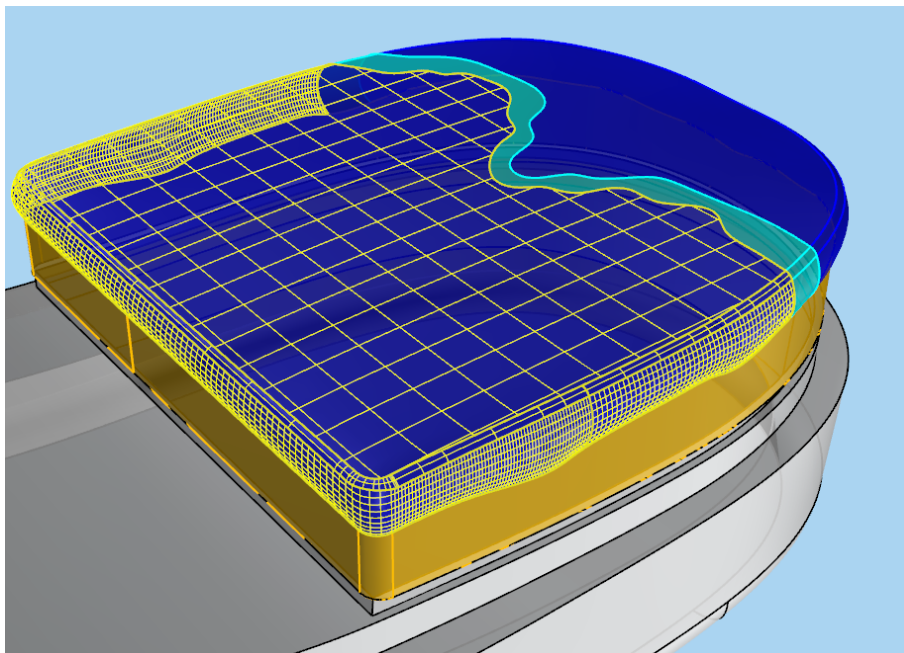


Figura 12 – Polisuperficie suela

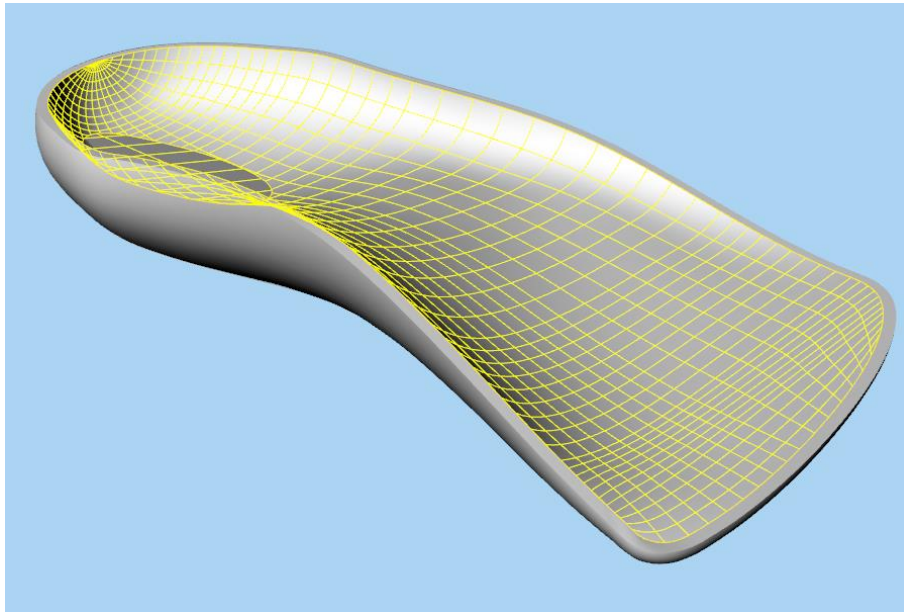


Figura 13 – Polisuperficie plantilla anatómica

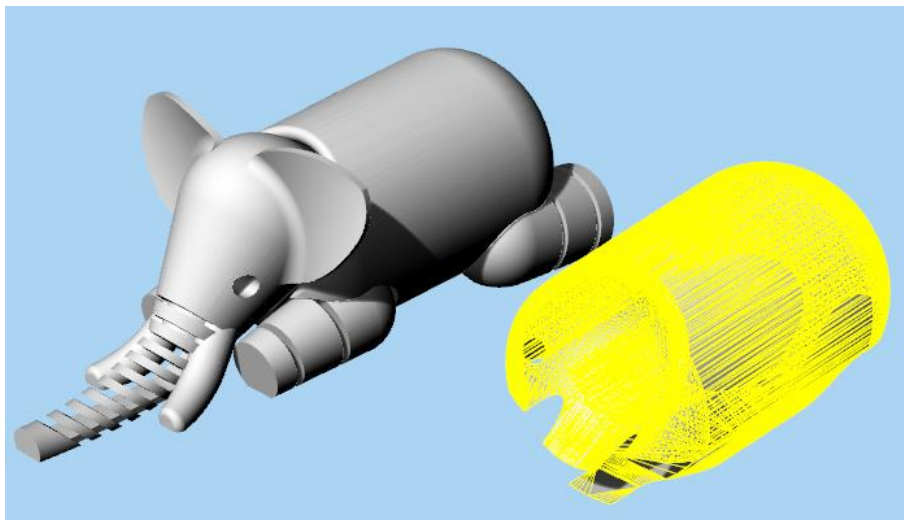


Figura 14 – Polisuperficie juguete

### APLICACIÓN DE TEXTURAS

Las texturas generadas en plano deben ser pegadas de forma adecuada a la geometría soporte 3D. El procedimiento de pegado debe contemplar todas las alternativas de pegado relacionadas con la orientación de la geometría destino, así como el desfase con respecto a la original.

### IMPRESORA DOBLE CABEZAL

Las características de la impresora 3D de doble cabezal a construir son las que se describen a continuación:

- Doble cabezal. Regulación de temperatura.
- Dimensiones estructurales adecuadas.
- Adecuación del diseño a las necesidades del sector calzado.

## DISPOSITIVO SIMULACIÓN ABSORCIÓN DE IMPACTOS

El dispositivo a fabricar servirá para determinar la capacidad de absorción de impactos de los componentes impresos. Especialmente los pisos y plantillas anatómicas. Por otro lado, cabe destacar que este dispositivo será testeado con probetas con diferentes tamaños y estructuras internas.

### 4. ESPECIFICACIONES MATRICES TERMOPLÁSTICAS, ADITIVOS, DISEÑO Y PROCESADO

Actualmente existen en el mercado un gran número aditivos funcionales capaces de impartir nuevas funcionalidades y propiedades mejoradas a los materiales poliméricos, mostrando así un valor añadido. Sin embargo, tras una búsqueda por el mercado actual (nacional e internacional) se concluye que dichos aditivos deben cumplir ciertas regulaciones, tanto en materia de seguridad laboral como medioambiental, para cumplir con los requisitos establecidos, especialmente si va a ser incorporado a materiales para plantillas para calzado. Además, el aditivo debe incorporarse garantizando una distribución uniforme dentro de la matriz polimérica. En este sentido, un aditivo funcional debe presentar los siguientes requerimientos:

- Que sea fácil de dispersar en el polímero.
- Debe mejorar las propiedades finales.
- Debe facilitar el procesamiento polímero + aditivo.
- No ser tóxico.
- No desarrollar efectos secundarios.

Hasta la fecha, en INESCOP se ha llevado a cabo una búsqueda de aditivos que, una vez incorporados a los filamentos, impartan al material de plantilla para calzado, las funcionalidades propuestas: propiedades antimicrobianas, propiedades biodegradables y efecto antiestático/conductor. Debido a la amplia oferta actual de aditivos funcionales, se han seleccionado aquellos que cumplen los requisitos técnicos establecidos y comentados anteriormente.

#### ADITIVOS FUNCIONALES ANTIMICROBIANOS

En relación con aditivos que impartan propiedades antimicrobianas, se han seleccionado aquellas muestras que tienen un amplio espectro de acción, estabilidad térmica, liberación controlada y tamaño de partícula idóneos para ofrecer una mayor eficacia. A continuación se muestran algunas hojas técnicas de los productos seleccionados.

## Technical Product Information

CLARIANT

### Sanitized® MB PUR 22-61

<b>Description</b>	Sanitized® MB PUR 22-61 is a concentrate of antimicrobial additives in a TPU carrier.
<b>Physical form</b>	Pellets
<b>Applications</b>	Sanitized® MB PUR 22-61 can be used in extrusion and injection moulding of polyurethane.
<b>Typical properties</b>	Sanitized® MB PUR 22-61 has a reliable static effect against a large number of microorganisms: Gram positive and gram negative bacteria Yeasts Fungi and mold
<b>Benefits</b>	Highly effective and durable protection against bacterial and fungal attack. Good leach resistance. Reliable material protection. Safe handling.
<b>Microbiological Tests</b>	In order to check the antimicrobial effectiveness of the treated materials, the following test methods are recommended: <i>Agar diffusion</i> Bacteria, mold fungi, mildew, yeasts <i>Germ count test</i> Bacteria <i>Test for mildew resistance</i> Mold fungi, mildew

#### TDS

Create : 2014. 10. 14  
Trade name: **Universal-functional batch, germ-reducing**  
Manufacturer / Supplier: Heroc GmbH & Co. KG  
Motzener Str. 6a  
12277 Berlin  
Telephone: +49/ (0)30 / 755121803

Physical state : granules  
Colour : beige

Handling : Application specific  
The dosage must be defined in each individual case  
Recommended initial concentration: 3to 6 wp. %  
If necessary, dry 4 hours before processing at 50 ° C

Opened containers consume immediately!

Cross-reactions are possible

Universal Batch are not considered hazardous materials.  
As with any hot material, care should be taken to protect the hands and other exposed parts of the body. When resins are overheated, more extensive decomposition may occur. Adequate ventilation should be provided to remove fumes from the work area. Resin pellets can be a slipping hazard. Loose pellets should be swept up promptly to prevent falls.

#### Hoja de Datos Técnicos

### HITEMA 60160 AM

HITEMA 60160 AM es un masterbatch con efecto antimicrobiano en base Polietileno, efectivo contra hongos, algas y bacterias.

#### Aplicaciones:

- Films de PE.

#### Dosis:

- 4.0 – 8.0% en las capas externas. La dosis depende del espesor del film, de la capacidad de producción y de los tratamientos superficiales.

#### Características:

- Previene y frenan el crecimiento y propagación de los microorganismos.
- Inhíbe el crecimiento de bacterias Gram-positiva (*Bacillus* sp, *Corynebacterium* sp, *Listeria monocytogenes*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus* sp, *Streptococcus* sp, entre otras) y Gram-negativas (*Enterobacter* sp, *Escherichia Coli*, *Klebsiella* sp, *Pseudomonas* sp, *Salmonella* sp, entre otras).

#### Embalaje:

- Sacos de PE de 25 Kg. / Palets de 1250 Kg.

#### Almacenaje:

- 9 meses a una temperatura de 30 °C.
- Una vez que el saco esté abierto, el contenido debería de ser usado lo más pronto posible y el saco debería de ser herméticamente cerrado con el objetivo de evitar su contacto con el aire.

#### Aplicación para el contacto con el alimento

HTM masterbatches cumple muchas directivas específicas relativas a los materiales que se utilizarán en los envases de los productos alimenticios. La confirmación oficial del cumplimiento de los requisitos vigentes en los distintos países puede ser emitida.

#### Salud y Seguridad

Las hojas de datos de seguridad de materiales están disponibles y deben ser consultados antes de la manipulación y el uso de masterbatches HTM.

La información contenida en este boletín técnico es correcta en el mejor de nuestro conocimiento, aunque no trata de describir cada posible condición de uso de este masterbatch.

#### Hoja de Datos Técnicos

### HITEMA 60240 AM

HITEMA 60240 AM es un masterbatch que contiene un especial aditivo inorgánico bacteriostático en una matriz cerámica en base Polietileno.

#### Aplicaciones:

- Film de Polipropileno y Polietileno.

#### Dosis:

- 4.0 – 8.0% en las capas externas. La dosis depende del espesor del film, de la capacidad de producción y de los tratamientos superficiales.

#### Características:

- Previene y frena el crecimiento y propagación de los microorganismos, manteniendo su eficacia gracias a la excelente estabilidad térmica de los aditivos que contiene.
- Inhíbe el crecimiento de bacterias Gram-positiva (*Bacillus subtilis*, *Corynebacterium xerosis*, *Listeria welshimeri*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus* y *Streptococcus pyrogenes*) y Gram-negativa (*Escherichia Coli*, *Klebsiella aeruginosa*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enteritidis* y *Salmonella typhimurium*).

#### Tipo de embalaje:

- Sacos de PE de 25 Kg. / Palets de 1250 Kg.

#### Tiempo de vida:

- 9 meses a una temperatura de 30 °C. Una vez que el saco esté abierto, el contenido debería de ser usado lo más pronto posible y el saco debería de ser herméticamente cerrado.

#### Aplicación para el contacto con el alimento

HTM masterbatches cumple muchas directivas específicas relativas a los materiales que se utilizarán en los envases de los productos alimenticios. La confirmación oficial del cumplimiento de los requisitos vigentes en los distintos países puede ser emitida.

#### Salud y Seguridad

Las hojas de datos de seguridad de materiales están disponibles y deben ser consultados antes de la manipulación y el uso de masterbatches HTM.

La información contenida en este boletín técnico es correcta en el mejor de nuestro conocimiento, aunque no trata de describir cada posible condición de uso de este masterbatch.



Nanobiomaterials BactiBlock, S.L.  
Parque Tecnológico, C/ Louis Pasteur, 11 Nave-5  
46980 - PATERNA, (SPAIN)  
Tel: +034 96 121 66 23  
www.nanobiomaterials.com



Product Description

MCX 122677  
Antimicrobial Masterbatch  
Polyurethane Thermoplastic Elastomer (TPU)

Ficha Técnica

BactiBlock® 101 R1.43

BactiBlock® 101 R1.43 es un aditivo antimicrobiano para uso en una gran variedad de materiales poliméricos. Este aditivo está especialmente diseñado para ser incorporado antes, durante o después del proceso de manufacturación para proporcionar actividad antimicrobiana a los productos manufacturados. BactiBlock® 101 R1.43 evita el crecimiento de algas, mohos, hongos y de toda bacteria que cause malos olores, decoloración, manchas, deterioro o corrosión. Al incorporarlo en artículos tratados, sin embargo, no se protege al usuario de las bacterias, virus, gérmenes u otros organismos que puedan encontrarse en la comida o que puedan causar enfermedades. Puede ser empleado en la fabricación de polímeros, pinturas y productos de plástico y de látex.

BactiBlock® 101 R1.43 es una bentonita organomodificada con plata, cuyo proceso de fabricación se basa en la tecnología desarrollada y patentada por Nanobiomaterials y propiedad de la compañía.

El contenido en plata de BactiBlock® 101 R1.43 es de 0.5%. Para la mayor parte de los plásticos, el aditivo se puede incorporar en el producto final hasta un máximo del 5.0% en peso o en un mínimo del 0.1%. Contacte con Nanobiomaterials BactiBlock S.L. para determinar la cantidad correcta de BactiBlock® en cada caso concreto.

**PROPIEDADES FÍSICAS**  
Forma Polvo  
Color No  
Densidad aparente Aprox. 0.23 g/cm³  
Temperatura de descomposición ~210 °C

**Información de Regulación**  
El producto y las aplicaciones aquí descritas pueden requerir registros y notificaciones locales o globales del producto para el inventario de los listados químicos, o para el uso en materiales de contacto alimenticio, cosméticos o aplicaciones médicas.

**Información de Seguridad**  
El producto aquí descrito requiere precauciones de manejo. La información relativa a la seguridad y precauciones para el uso del material se incluye en las correspondientes Fichas de Datos de Seguridad (MSDS).

**PRECAUTIONARY STATEMENTS:**  
**HAZARDS TO HUMANS AND DOMESTIC ANIMALS:**  
**WARNING:** Causes skin irritation and moderate eye irritation. Harmful if swallowed or absorbed through the skin. Do not get in eyes, on skin or on clothing. Wear goggles or face shield and chemical resistant gloves. Wash thoroughly with soap and water after handling and before eating, drinking, chewing gum, or using tobacco. Remove and wash contaminated clothing before reuse.

**FIRST AID:**  
**If in Eyes:** Hold eye open and rinse slowly and gently with water for 15-20 minutes. Remove contact lenses, if present, after the first 5 minutes, then continue rinsing eye. Call a Poison Control Center or doctor for treatment advice.  
**If on Skin or Clothing:** Take off contaminated clothing. Rinse skin immediately with plenty of water for 15-20 minutes. Call a Poison Control Center or doctor for treatment advice.  
**If Inhaled:** Move person to fresh air. If person is not breathing, call 911 or an ambulance, and then give artificial respiration, preferably mouth-to-mouth, if possible. Call a Poison Control Center or doctor for further treatment advice.  
**If Swallowed:** Call a Poison Control Center or doctor immediately for treatment advice. Have person sip a glass of water if able to swallow. Do not induce vomiting unless told to do so by a Poison Control Center or doctor. Do not give anything by mouth to an unconscious person.

Have the product container or label with you when calling a Poison Control Center or doctor, or going for treatment.

**NOTE TO PHYSICIAN:** Probable mucosal damage may contraindicate the use of gastric lavage.

In case of emergency, for additional information call 1-800-654-6911.

VANQUISH SL 10  
ANTIMICROBIAL

Active Ingredient:  
Zinc, 2-(9H-fluorenthio)-1-oxide ..... 4.75%  
N-Ethyl-1,2-benzisothiazolin-3-one ..... 4.75%  
Inert Ingredients ..... 90.50%  
Total ..... 100.00%

**KEEP OUT OF REACH OF CHILDREN**  
**WARNING**

See First Aid & Additional Precautionary Statements on Side Panel

MANUFACTURED FOR:  
**ARCH** Arch Chemicals, Inc.  
5660 New Northside Drive, Suite 1100  
Atlanta, GA 30328  
Made in the UK

VANQUISH® is a registered trademark of Arch UK Bioceuticals, Ltd  
EPA Reg. No. 1256-1295  
EPA Est. No. 6301-0081-001

Net Wt. 440 Lbs.

**ENVIRONMENTAL HAZARDS:** This pesticide is toxic to fish. Do not discharge effluent containing this product into lakes, ponds, streams, estuaries, oceans or other waters unless in accordance with the requirements of a National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES) permit and the permitting authority has been notified in writing prior to discharge. Do not discharge effluent containing this product to sewer systems without previously notifying the local sewage treatment plant authority. For guidance contact your State Water Board or Regional Office of the EPA.

Product Code ..... MCX 122677

Description

MCX 122677 is a 25% active silver-based antimicrobial masterbatch formulated specifically for use into polyurethane thermoplastic elastomer (TPU) compounds. This additive achieves high performance at relatively low concentrations with minimal affect to physical properties and is light resistant and stable with little or no discoloration with age.

*Antimicrobial compounds can help protect parts against staining, odors, and degradation due to fungi, mold, yeast, mildew, algae and other microbes. This material does not protect users or others against food-borne or disease-causing bacteria. For more information please reference EPA Pesticide Registration Notice 2000-1.*

Composition

Antimicrobial ..... 25% Silver-based  
Resin/Carrier ..... Proprietary

General and Technical Data

Recommended letdown ..... 2% to 6% depending on desired efficacy  
FDA applications ..... 2% to 4%  
Pellet size ..... 60 pellets/gram  
Form supplied ..... Pellets  
Application ..... Injection Molding/extrusion/film  
Heat stability (additive) ..... 500 °C  
Packaging ..... Gaylord, drum, or bag

Regulatory

Components of MCX 122677 are compliant with EPA and/or FDA regulations for food contact applications and are RoHS compliant.

08 Oct 2012 MLC

IONPURE IPL

Silver-Glass

Active Ingredient:  
Silver\* as elemental ..... 1.8%  
Other Ingredient ..... 23.2%  
Total ..... 100.0%  
\*from silver-magnesium-calcium-phosphate-brass complex

IONPURE IPL is an antimicrobial powder for commercial and industrial use designed to be incorporated into various materials during varying stages of the manufacturing process to preserve the integrity of the manufactured material. A preservative for use in the manufacture of plastic film, interior paint, paper coatings, adhesives and synthetic fibers. For more details of the various materials, refer to the supplemental labeling for use of IONPURE IPL.

KEEP OUT OF REACH OF CHILDREN  
CAUTION

FIRST AID	
<b>If swallowed:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Call a poison control center or doctor immediately for treatment advice.</li> <li>Have person sip a glass of water if able to swallow.</li> <li>Do not induce vomiting unless told to do so by the poison control center or doctor.</li> <li>Do not give anything by mouth to an unconscious person.</li> </ul>
<b>If on skin or clothing:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Take off contaminated clothing.</li> <li>Rinse skin immediately with plenty of water for 15-20 minutes.</li> <li>Call a poison control center or doctor for treatment advice.</li> </ul>
<b>If in eyes:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hold eye open and rinse slowly and gently with water for 15-20 minutes.</li> <li>Remove contact lenses, if present, after the first 5 minutes, then continue rinsing eye.</li> <li>Call a poison control center or doctor for treatment advice.</li> </ul>
<b>NOT A LINE NUMBER</b>	
For medical questions, emergency or accident involving this product call: 1-800-338-7373. Have the product container or label with you when calling a poison control center or doctor.	

PRECAUTIONARY STATEMENTS  
HAZARD TO HUMANS AND DOMESTIC ANIMALS

CAUTION: Harmful if swallowed. Avoid contact with skin, eyes, or clothing. Wash thoroughly with soap and water after handling.

**ENVIRONMENTAL HAZARDS**  
This pesticide is toxic to fish. Do not discharge effluent containing this product into lakes, streams, ponds, estuaries, oceans or other waters unless in accordance with the requirements of a National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES) permit and the permitting authority has been notified in writing prior to discharge. Do not discharge effluent containing this product to sewer systems without previously notifying the local sewage treatment plant authority. For guidance contact your state water board or regional office of the EPA.

**STORAGE AND DISPOSAL**  
Do not contaminate water, food, or feed by storage and disposal. **PESTICIDE STORAGE:** Do not store in areas accessible to children. Do not store in places where food or feed may come in contact with the product. Keep away from direct sunlight or heat. In case of fire, collect materials and dispose of as specified below.  
**PESTICIDE DISPOSAL:** Unused materials should be disposed of on site or at an approved waste disposal facility. **CONTAINER DISPOSAL:** Use recyclable container. Do not reuse or refill this container. Empty bag completely and dispose in regular trash collection. Other container options for recycling if available or dispose in regular trash collection.

DIRECTIONS FOR USE

It is a violation of federal law to use this product in a manner inconsistent with its labeling.  
**Blending and Formulating Instructions for the Listed Materials:**  
IONPURE IPL is a silver glass antimicrobial powder designed to be incorporated into various materials at various stages of their manufacturing process to preserve the integrity of the manufactured material. The powder can be incorporated into the materials as an integral part of the finished product throughout their entire lifecycle, or as a film over the surface of the manufactured material, depending upon the particular method of manufacture of the finished materials and needs of the manufacturer.

Incorporate IONPURE IPL into the following materials at or below the specified Maximum Concentration (MC) on a dry weight basis of finished products, or on a weight by weight basis for liquid products such as paints.

	APPLICATION	MC
Plastic & Film:	For non-food contact applications in polyethylene, polypropylene, polystyrene, glass, polycarbonate and polymer	1.5%
Paint	Water base and solvent base interior only	1.5%
Paper coating	For non-food contact packaging paper, not for paper production use	1.5%
Adhesive	For non-food contact, including plywood adhesive	2.0%
Fiber:	Polyester, nylon, polypropylene, acrylic and rayon	2.0%
Textile finishing		0.75%

For detail on blending IONPURE IPL with these materials, refer to Supplemental Labeling. For detailed use information on food contact and water contact applications, refer to supplemental labeling.

Manufactured by:  
Ishikawa Glass Co. Ltd.  
1880 Kawanishi-cho, Senri-gun City  
Aichi, Japan  
Telephone: (+81) 567 37 2521

NET CONTENTS:

IONPURE IPL 07140800-022402

EPA Reg. No. 73148-3

EPA Est. No. 73148-PN-001

ADITIVOS FUNCIONALES BIODEGRADABLES

Generalmente, tanto las matrices poliméricas como los aditivos empleados para la mejora de sus propiedades provienen de recursos fósiles agotables y no biodegradables. Esta fuerte dependencia con respecto a los combustibles fósiles, como el petróleo, contribuye negativamente al medio ambiente. En este sentido, actualmente existe una tendencia dirigida hacia la sostenibilidad de productos que minimizan el uso de recursos petrolíferos, sin empeorar por ello, sus prestaciones. Concretamente, se ha llevado a cabo una búsqueda de aditivos funcionales que resulten potencialmente biodegradables para su incorporación a los filamentos

que van a emplearse en el proyecto AMFAB II. A continuación se muestran algunas hojas técnicas de las muestras seleccionadas. Se trata de productos que contienen un elevado porcentaje de carbono renovable, según la norma ASTM D6866. Su biodegradabilidad contribuye a reducir la dependencia del petróleo, el impacto medioambiental y la huella de carbono.

Lubrizol  
Engineered Polymers

**Pearlbond™ 520**

**Pearlbond™ 520** is a linear, polycaprolactone-copolyester polyurethane, supplied in form of white spherical granules with a very high crystallization rate and a very high thermoplasticity level.

**PRODUCT SPECIFICATION**

<i>Melt Flow Index (170°C / 2.16 Kg)</i>	15 - 30	g/10 min	ISO 1133
--	---------	----------	----------

**PRODUCT CHARACTERISTICS \***

Property	Typical values *	Method
Density @ 20°C	1.19 g/cm <sup>3</sup>	ISO 2781
OH Value	< 3 mg KOH/g	MQSA 47A
Moisture Content	< 0.15 %	MQSA 44
Crystallization	9 - 11 min.	MQSA 12A
Melt Viscosity @ 130°C	1,350 Pa.s	ISO 1133
Melting Point	66 ± 2 °C	MQSA 70A
Thermoplasticity	Very High	MQSA 68A

\*These typical values provide general information, not for use as product specification.

**APPLICATIONS**  
Pearlbond™ 520 can be added to formulations of REACTIVE POLYURETHANE HOT-MELTS (HMPUR), in order to improve the crystallisation speed.

**HEALTH AND SAFETY**  
A safety data sheet on Pearlbond™ 520 is available, with all safety information. The usual safety practices in the handling of chemicals should be observed, i.e.: good ventilation in the working area, gloves and protective goggles.

**Engineered Polymers (TPU)**

Home > Engineered Polymers > Products

**Pearthane™ ECO\* TPU (Thermoplastic Polyurethane)**

Pearthane ECO is the flagship product under the Bio-TPU™ by Lubrizol (link to Bio-TPU technologies page) product offering. Originally developed by Merquinsa, Pearthane ECO is the first bio-based\* TPU (thermoplastic polyurethane) to not compromise on high-performance when compared to traditional petroleum-based TPUs. Its outstanding mechanical, physical and chemical properties offer significant flexibility in a wide-range of applications including:

- Highly flexible films
- Abrasion resistance hoses
- Soft touch injection molded parts
- Special compounds

Pearthane ECO is made up of block copolymers consisting of a sequence of polyol soft segments and hard polyurethane segments. Pearthane ECO bridges the gap between thermoplastics and rubbers and can be used pure, as an additive or in blends with other polymers or rubbers.

● Americas  
● EMEA (Europe, Middle East, Africa, India)  
● Asia

Product Name	Hardness	Availability	Technical Data Sheet
Pearthane™ ECO 12T95	95A	● ● ● ●	<a href="#">English</a>
Pearthane™ ECO D12T55D	55D	● ● ● ●	<a href="#">English</a>
Pearthane™ ECO D12T60	62A	● ● ● ●	<a href="#">English</a>
Pearthane™ ECO D12T80E	82A	● ● ● ●	<a href="#">English</a>
Pearthane™ ECO D12T85	85A	● ● ● ●	<a href="#">English</a>
Pearthane™ ECO D12T90	91A	● ● ● ●	<a href="#">English</a>
Pearthane™ ECO D12T90E	91A	● ● ● ●	<a href="#">English</a>

## ADITIVOS FUNCIONALES ANTIESTÁTICOS/CONDUCTORES

La acumulación de carga eléctrica “descontrolada” constituye un importante riesgo laboral en muchos sectores de la industria, más concretamente en aquellas situaciones en las que están presentes materiales altamente inflamables, explosivos, en la manipulación de productos pirotécnicos, etc. Adicionalmente, el cuerpo humano es un buen conductor, y en ambientes con humedad relativa baja, acumula cargas electrostáticas que dan lugar a un potencial de varios miles de voltios. Por tanto, debido al significativo riesgo de ignición existente en estas situaciones laborales por la acumulación de carga eléctrica, los trabajadores deben equiparse con calzado de seguridad adecuado, esto es, calzado antiestático o conductor que favorezca que la corriente circule a través del cuerpo humano y descargue a tierra. Así la energía que se pueda acumular en su cuerpo, se perderá por el contacto con el suelo. Igualmente, los operarios deben vestir con ropa que permita disipación de las cargas eléctricas que pudieran acumularse en ellos.

Existen dos tipos de calzado de seguridad para conectar las personas a tierra, evitando que se carguen electrostáticamente (ESD siglas en inglés): calzado antiestático y calzado conductor<sup>1</sup>.

El término “antiestático” es a menudo confundido. Un material antiestático, en el contexto que nos ocupa, es aquel incapaz de retener una carga eléctrica significativa cuando está conectado a tierra, lo cual no implica que no se cargue sino que permite que la carga se disipe a tierra a través de él. Así, cuando se habla de calzado o ropa antiestática, se hace referencia a equipos con propiedades disipativas, es decir, conductoras dentro de unos márgenes. Se pretende cambiar el término antiestático por disipativo o electrostáticamente disipativo.

Tal y como muestra la Figura siguiente, el calzado se divide en tres grupos según la resistencia eléctrica que presente, los aislantes, los antiestáticos y los conductores.

- El calzado antiestático tiene un límite superior y otro inferior de resistencia. El límite superior es lo suficientemente bajo como para evitar la acumulación electrostática en la mayoría de las situaciones y el límite inferior, ofrece cierta protección en el caso de contacto eléctrico accidental. Es adecuado para uso general y se debería utilizar cuando sea necesario minimizar la acumulación electrostática mediante la disipación de las cargas, aunque el riesgo de choque eléctrico no se ha eliminado completamente, ofreciendo una resistencia eléctrica que va desde 100 k $\Omega$ , hasta los 100 M $\Omega$  a lo largo de su vida útil.
- Por debajo de los 100 k $\Omega$ , aparece el calzado conductor, que se utiliza cuando es necesario minimizar la carga eléctrica en el menor tiempo posible
- Por encima de los 100 M $\Omega$  se sitúa el calzado aislante.

---

<sup>1</sup> NTP 567: Protección frente a cargas electrostáticas. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene  
NTP 887. Calzado y ropa de protección antiestáticos. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene

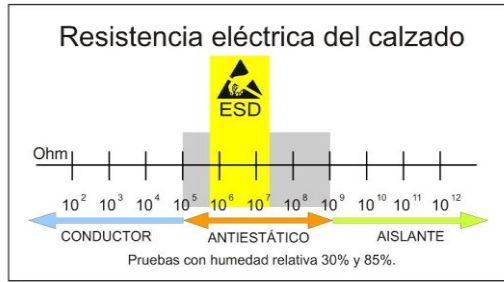


Figura 15 - Clasificación de calzado de seguridad según la escala de resistencia eléctrica que presenta.

Se ha llevado a cabo una búsqueda de aditivos funcionales que impartan carácter antiestático/conductor a los filamentos que van a emplearse en el proyecto AMFAB II. A continuación se muestran algunas hojas técnicas de las muestras seleccionadas.

HITEMA 60760 AT

HITEMA 60760 AT es un masterbatch antiestático que contiene una mezcla de aditivos de efecto rápido y larga duración estabilizados en una base de polietileno.

Aplicaciones

- Masterbatch de larga duración especialmente indicado para film de LDPE y LLDPE, que mejora notablemente la procesabilidad en máquinas automáticas de alta velocidad, debido a la combinación de agentes antiestáticos de baja y alta migración.
- Efecto mínimo sobre las propiedades ópticas.

Dosis

- Entre el 2,0 y el 4,0%, dependiendo del efecto deseado. No obstante se recomienda al cliente ajustar la dosis del producto dependiendo de su experiencia y proceso. No dude en contactar con nuestro Departamento Técnico en caso de duda.

Características

- Facilita la disipación de las cargas electrostáticas en combinación con la humedad atmosférica, formando una película conductiva sobre la superficie plástica.
- La combinación de aditivos que contiene ha sido especialmente desarrollada para no empeorar las propiedades ópticas del film.
- HITEMA 60760 AT presenta excelentes propiedades antiestáticas (resistividad superficial y *Aaif* decay time).
- Empleo en bajas dosis, prácticamente no afecta a la impresión ni a la sellabilidad del film.

Embalaje

- El producto se suministra contenido en sacos de polietileno de 25 Kg. Palets de 1.250 Kg de peso neto.

Almacenaje

- Almacenar en lugar seco, libre de humedad. Durante su almacenamiento mantener alejado de altas temperaturas. Bajo las condiciones apropiadas el producto puede almacenarse durante 9 meses.

avanSTATIC

Product Introduction

Avanzare has developed low cost highly efficient nanoparticles to obtain from anti-static, ESD to conductive materials. The combination of our nanomaterials produces interaction between the particles to obtain percolation effect. We have solutions for different rates of conductivity :

- ~100 MOhm
- ~1 MOhm
- ~200 KOhm
- ~10 KOhm

Avanzare anti-static, ESD and conductive materials based on nanotechnology can be used in various types of materials. Nowadays we have already adapted them to several types and we can adapt them to new ones:

- Polyurethanes
- Thermoplastics: PP, ABS, TPU, EVA...
- PVC
- Rubber
- Composites
- Fabrics
- ...

We have also formulations in solid or in liquid form, such as dispersions in water or polyol





## PLASTICYL™ TPU1001 Technical Data Sheet

### General Information

#### Description

PLASTICYL™ is a family of Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWNT) thermoplastic concentrates for applications requiring superior electrical conductivity and electrostatic discharge (ESD) properties. PLASTICYL™ TPU1001 is a conductive masterbatch based on thermoplastic polyurethane. Because of its high flow, PLASTICYL™ TPU1001 is ideal for both injection molding and extrusion processes.

#### Key Applications

- Tubes and pipes extrusion
- Conveyor belts
- Extruded films

#### Benefits

- Excellent electrical conductivity at low loading
- Retention of key mechanical properties
- Ease of processing
- Better abrasion properties
- High cleanliness

### Technical Data

#### Main Characteristics

CARBON NANOTUBES LOADING (%w/w)	REAL DENSITY (g/L) ISO 1183	MFI (g/10 MIN) NON-STANDARD TEST: 190°C; 8.7 kg; 4 mm
10 ± 1,0	-	4.75

## 5. ANÁLISIS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS, ANTIFÚNGICAS Y DE CITOTOXICIDAD

Se ha realizado un estudio de diferentes tipos de ensayos microbiológicos para determinar cuáles son los más adecuados para los tipos de muestras (EVA, PU, SBS, SEBS) funcionalizados y en su estado natural.

Debido a que la funcionalización de estos materiales implica en la incorporación de los compuestos antimicrobianos en sus hilos y que estos materiales se quedan firmemente adheridos, se ha determinado que, entre los diferentes ensayos antimicrobianos existentes, los que más se adaptan a estas características son los ensayos antimicrobianos ISO16187 para bacterias, ISO.NP:20150 para hongos y el ensayo ISO10993-5:2009 para evaluar el efecto citotóxico de estos materiales.

### ENSAYOS ANTIMICROBIANOS

Los ensayos antimicrobianos específicos para calzados y componentes del calzado son extremadamente escasos y solamente en 2011 se ha creado un Comité Normalizador ISO para desarrollar ensayos para este sector. Hasta entonces las normas empleadas en materiales del sector calzado eran derivadas de ensayos normalizados para textiles y principalmente para plásticos.

Actualmente existe una norma aprobada para determinar la eficiencia antibacteriana de materiales específicos para calzados y componentes: ISO 16187:2013. Esta norma permite evaluar prácticamente todos los materiales presentes en calzados, excepto los metales. Está formada por 3 metodologías distintas que engloban tanto materiales absorbentes como no

absorbentes, y está indicada principalmente para materiales antimicrobianos que no difunden en el medio.

De la misma forma, el proyecto de norma ISO.NP.20150 es un borrador de norma que se está desarrollando para evaluar el efecto fungicida en materiales específicos para calzados y componentes del calzado. También es una norma pensada para materiales antifúngicos incorporados que no difunden en el medio y que permite tener una estimativa porcentual del efecto fúngico de un dado compuesto frente a diferentes cepas de hongos. El método presenta similitudes con el ISO16187 y está pensado para materiales absorbentes y no absorbentes y que dependiendo de esta propiedad se realiza un método estático o dinámico.



Figura 16 - Preparación de las muestras según norma ISO16187:2013.

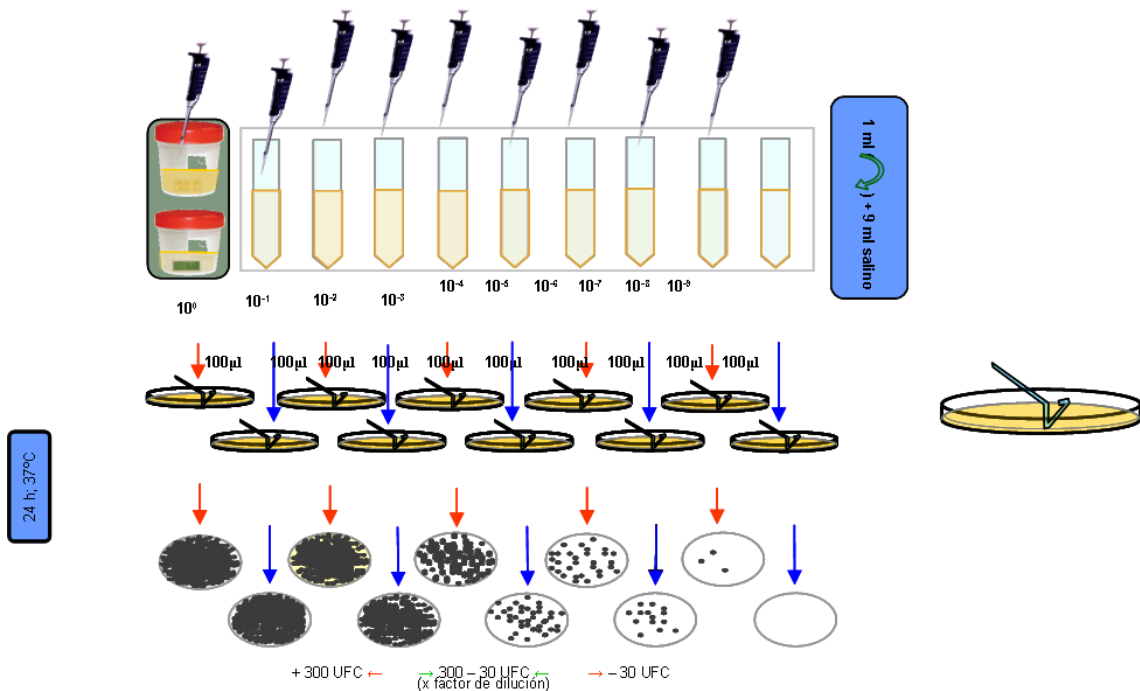


Figura 17 - Siembra y conteo de las bacterias después de estar en contacto con los materiales antimicrobianos según norma ISO16187:2013.

## ENSAYOS CITOTOXICIDAD

El empleo tanto de aditivos como de polímeros que van a formar parte de componentes de calzado, artículos que se utilizan en contacto con la piel del usuario durante periodos largos de tiempo, o que contactan con la misma repetidamente, requiere no sólo la demostración de las propiedades añadidas de los mismos (antimicrobianas u otras), sino también la comprobación de que su empleo no va a producir, a priori, efectos negativos en la salud de la piel de los usuarios.

Si bien los aditivos funcionales que han sido seleccionados para su aplicación a los diferentes polímeros cumplen, entre otros criterios, con la ausencia de toxicidad, es necesario comprobar este aspecto una vez han sido incorporados a las matrices poliméricas, pues es posible que el procedimiento de aplicación o posibles interacciones con las matrices pudieran modificar sus propiedades.

En este sentido, con el objetivo de poder establecer la ausencia de toxicidad en células de piel humana de los diferentes materiales funcionalizados, se empleará una norma de ensayo establecida (ISO 10993-5:2009, "Biological evaluation of medical devices. Part 5: Tests for in vitro toxicity). Esta norma está diseñada para determinar la respuesta biológica de cultivos de células de mamífero mediante la valoración de diferentes parámetros biológicos, como la velocidad de crecimiento celular o los daños en los cultivos celulares. La norma permite evaluar un amplio rango de artículos y materiales. Cuando se trata de materiales sólidos, el daño se puede evaluar, bien exponiendo las células directamente a fragmentos de dichos materiales, aplicados en una proporción definida respecto a la superficie de cultivo celular, o bien de forma indirecta, a través de la obtención de extractos del material. Los extractos se obtienen poniendo en contacto las muestras con soluciones que pueden ser de diferente naturaleza (tampones, medios de cultivo, agua, etc.) y durante periodos de tiempo y temperaturas variables, en función de lo estricto que se quiera ser a la hora de comprobar la citotoxicidad. Las muestras, bien se trate de muestras sólidas o de extractos, son puestas en contacto con los cultivos celulares durante un periodo de tiempo establecido, generalmente 24h. Transcurrido este tiempo, el efecto de la exposición es valorada, bien cualitativamente o bien cuantitativamente, estableciéndose si existe una toxicidad del material y en qué grado.

Dado que la principal vía de exposición a los materiales funcionalizados a obtener en el proyecto es la dérmica, se ha determinado que los ensayos de citotoxicidad se realizarán empleando queratinocitos humanos, que son las células que constituyen la epidermis, y por tanto serán las más directamente expuestas a los mismos.

El procedimiento general a seguir para los materiales funcionalizados sería el siguiente:

- Un primer paso, que consiste en cortar las muestras, en caso necesario, para adaptar su tamaño y/o superficie a la del área de cultivo celular a emplear.
- Seguidamente se procede a la esterilización de las muestras. El proceso de esterilización varía en función de la tipología de muestra (si es termosensible, sensible a luz UV etc.), de modo que debe ser adaptado a cada tipo de muestra en particular.
- Una vez esterilizadas las muestras, se ponen en contacto con los cultivos celulares. Como sea mencionado más arriba, bien de forma directa (muestras depositadas

- directamente sobre la capa celular) o bien indirecta (diferentes diluciones de los extractos obtenidos).
- Transcurridas 24h de exposición en un incubador de cultivos celulares (37°C, 95%HR, 5% CO<sub>2</sub>), los cultivos celulares son evaluados. Dependiendo del método concreto de evaluación, se estudian diferentes parámetros:
    - Daño celular mediante evaluación morfológica.
    - Medida del daño celular
    - Medida del crecimiento celular
    - Medida de aspectos concretos del metabolismo celular.
  - Tras llevar a cabo la evaluación de los cultivos celulares expuestos mediante alguno de estos aspectos, se asigna un grado de citotoxicidad de 0 a 4 en el caso de los métodos cualitativos, o un porcentaje de citotoxicidad respecto a un material control en el caso de los métodos cuantitativos. Para los métodos cualitativos, un grado mayor de 2 determina que la muestra es citotóxica. Para los métodos cuantitativos, generalmente un porcentaje de citotoxicidad mayor de 30% define la muestra como citotóxica.