



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

BOSTON BLACKING COMPANY S. A. - domiciliada en

BARCELONA (San Andrés)

por:

"Perfeccionamientos en los métodos para unir entre
si piezas de calzado y otros materiales "

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

5 Esta invención se refiere a perfeccionamientos en los métodos para unir entre si piezas de material con cola de piroxilina u otros esteres de celulosa, a base del empleo de nuevas composiciones para ablandar dichas colas después de aplicadas a las piezas de material y secadas, de tal manera que pueda disponerse de tiempo considerable para reunir las piezas de material en la posición deseada y aplicar una presión por medios adecuados y que la cola se endurezca rapi-



10 damente después de aplicar la presión de modo que esta necesita
ser mantenida solamente durante corto tiempo. Esta invención se
describe en su aplicación especial a la construcción de calzado
"compo" nombre con el cual se distingue el calzado cuya suela
está fijada a las porciones montadas del corte por medio de una
15 cola en vez de serlo por cosido, clavos o estaquillas, pero se
comprenderá que esta invención en sus diversas fases no se li-
mita a la aplicación citada.

En estos últimos años ha aumentado en gran manera la fa-
bricación de calzados de esta clase en los cuales la suela es-
20 tá unida al corte por cola de piroxilina. Las porciones monta-
das del corte y los bordes de la suela se raspan o rebajan y a
dichas porciones rebajadas se aplica la cola de piroxilina y
se deja secar o endurecer. A continuación la cola de una o de
ambas partes (según la práctica mas reciente unicamente la co-
25 la aplicada a la suela) se allanda con un disolvente apropiado,
se dispone el corte y la suela en la posición deseada y se apli-
ca presión para fijar entre si el corte y la suela mientras se
seca o endurece la cola. La colocación del corte y de la suela
y la presión pueden efectuarse en una máquina de construcción
30 ya conocida por ejemplo la descrita en la patente española
115432.

Con los disolventes empleados hasta ahora para ablandar
la cola de piroxilina ha sido necesario dejar actuar la presión
sobre el corte y la suela durante unos 20 ó 30 minutos. Si la
35 presión se mantiene durante un tiempo menor existe el peligro
de que las piezas se despeguen ya inmediatamente o bien al ca-
bo de muy poco tiempo de uso del calzado. Es necesario que el
obrero pueda disponer de unos 25 á 30 segundos para aplicar el
disolvente a la suela, colocarla en su posición con relación



40 al corte y empezar la aplicación de la presión. Se han efectua-
do ensayos con disolventes de la piroxilina con un punto de ebu-
llición inferior al de los disolventes generalmente empleados
por ejemplo con mezclas de acetona y eter etílico. La dificul-
45 tad con estos disolventes consiste en que si bien aceleran el
endurecimiento de la cola de modo que no es necesario que la pre-
sión se mantenga durante tanto tiempo se evaporan tan rapidamen-
te durante la colocación de la suela en el corte, así como duran-
te la aplicación del disolvente a la suela que la cola de piro-
xilina seca y endurecida no se ablanda suficientemente y se ob-
50 tiene una unión defectuosa de cuya resistencia no es posible
fiarse. Sin embargo los ensayos han demostrado que si (como pue-
de efectuarse en las condiciones del laboratorio) el disolvente
se aplica con suficiente rapidez y las partes se unen y someten
a la presión en el intervalo de 5 ó 10 segundos puede obtener-
55 se una unión de buenas condiciones.

Un objeto de esta invención consiste en obtener una
composición para ablandar la cola de piroxilina de propiedades
tales que pueden invertirse los necesarios 25 á 30 segundos pa-
ra aplicar el disolvente, reunir las partes y someterlas a la
60 presión, a pesar de lo cual la presión puede cesar al cabo de
un tiempo mucho menor que lo que ha sido posible hasta ahora
por ejemplo después de 5 ó 6 minutos e incluso menos, según
la clase de material. Esta notable reducción en la duración del
tiempo durante el cual el calzado necesita estar sometido a pre-
65 sión disminuye correspondientemente el número de aparatos nece-
sarios para aplicar la presión de que debe disponer cada obre-
ro para fijar las suelas al calzado "compo". Como que estos a-
paratos son relativamente caros la economía en el coste del e-
quipo necesario para una fábrica del calzado de este tipo que



70 fabrique 1000 pares diarios, puede alcanzar a 1200 a 1500 do-
lares.

75 Como se describirá esto se consigue disolviendo en un
disolvente de la piroxilina de bajo punto de ebullición subs-
tancias que sin perjudicar al disolvente aumentan su viscosi-
dad al encontrarse presentes en pequeñas cantidades, reducién-
dose por tanto la volatilización mientras el disolvente es apli-
cado y mientras se reúnen las piezas de material (por ejemplo
la suela y el corte) pero permitiendo sin embargo un rápido en-
durecimiento de la cola mientras se mantiene la presión. Pare-
ce que de esta manera se forma sobre la superficie del disol-
vente una delgada película que retrasa la evaporación del mismo
protegiendo al disolvente mientras ablanda la cola. Esta pelí-
cula se rompe sin embargo al aplicar la presión de manera que
el disolvente sumamente volátil se evapora rápidamente al igual
80 que lo que sucedería si no contuviera dichas sustancias.
85

Como ejemplo de composición obtenida de acuerdo con es-
ta invención podemos citar la siguiente:

300 cc. Acetona C. P.
100 cc. Eter etílico
90 42 gr. Goma alcanfor
15 gr. Bálsamo resílico
9 gr. Nitrocelulosa de viscosidad 330 segundos.

Como puede observarse está fórmula contiene aproximada-
mente 83 % de una mezcla de una parte de eter etílico y tres
partes de acetona, aproximadamente 11 % de goma alcanfor, aproxi-
madamente 4 % de balsamo resílico y algo mas de 2 % de nitroce-
lulosa de 330 segundos de viscosidad (suponiendo el peso especí-
fico de la acetona de 7,9 y el del eter etílico de 7,2) Sin
95 embargo estas proporciones pueden variar dentro de grandes lí-



130	to en peso.	48,3	44,0	41,25
	Acetato de butilo normal ^(c) por ciento en peso.	87,8

135 " (a) Acetato de etilo conforme las prescripciones de Tentative Specifications for Ethyl Acetate (85 a 88 Grado por ciento) (A. S. T. M. Designation D 302-30T) de la American Society for Testing Materials.

" (b) Toluol no corrosivo, límites de ebullición 20C. comprendiendo el punto de ebullición del tolueno, 110,7°C.

" (c) Acetato de butilo normal conforme las prescripciones de Tentative Specifications for Normal Butyl Acetate (88 - 92 Grado por ciento) (A. S. T. M. Designation D 303-30T) de la American Society for Testing Materials.

145

" Consistencia

" 11. (a) Probeta. Una probeta de vidrio de 25,4 mm \pm 0,5 mm de diámetro interno y 355,6 mm de altura y con marcas laterales separadas de 254,00 mm \pm 0,25 mm a unos 50,8 mm y a 304,8 mm. de la parte superior.

" (b) Bola de acero. Una bola de acero de 0,794 cm. \pm 0,001 cm de diámetro y con un peso de 2,035 gr. \pm 0,010 gr.

" 12. (a) Consistencia (Viscosidad) La consistencia se determina disolviendo la nitrocelulosa soluble según una formula tipo y anotando la velocidad a la cual la bola de acero descien-
155 de en la solución.

" Generalmente se usan las Formulas A, B o C para determinar la consistencia. Usese la fórmula A a menos que la muestra presente una viscosidad de 6 segundos o menor en cuyo caso se em-



160 empleará la Formula B, si la viscosidad es menor de 3 segundos
empleese la Formula C. La solución de nitrocelulosa será total
con mayor rapidez si se añaden en primer lugar el alcohol y to-
luol se deja en reposo 5 a 10 minutos y se añade luego el aceta-
to de etilo. Disuélvase por completo la muestra en la mezcla de
165 disolventes agitándola en un recipiente hermeticamente cerrado.
Llénese la probeta con la solución. Tápese la probeta y déjese
en reposo hasta que han desaparecido todas las burbujas de aire
y pongase la solución a la temperatura de $25,0^{\circ} \text{C.} \pm 0,1^{\circ} \text{C.}$ Co-
loquese la probeta en posición vertical y déjese la bola de a-
170 cero en el centro de la superficie superior de la solución de-
jándola caer a través de la misma. El número de segundos nece-
sario para que la bola pase a través de la columna de 254 mm.
de solución entre las marcas 50,8 mm y 304,8 mm de la probeta
se anota como consistencia de la muestra.”

175 El bálsamo resilico citado es una resina sintética, co-
mercial ya conocida, constituida por un ester balsámico del an-
hidrido ftalico y dietilenglicol conteniendo de preferencia un
aceite secante o semi secante por ejemplo aceite de tung, y pue-
de obtenerse por los métodos descritos en la patente de los
180 Estados Unidos Nº 1.690.515 a nombre de Herry M. Webber, substi-
tuyendo por el dietilenglicol el glicerol citado en dicha paten-
te.

Pueden emplearse también otras resinas sintéticas blan-
das que son disolventes sólidos de la nitrocelulosa y son so-
185 lubles en los disolventes de la piroxilina por ejemplo la resi-
na blanda santolita en lugar del bálsamo resilico, pero actual-
mente el bálsamo resilico presenta la ventaja de ser de mucho
menor precio que las demás resinas apropiadas.

Para obtener la composición pueden emplearse otros lí-



190 quidos que son disolventes de la piroxilina o nitrocelulosa. Es
sin embargo esencial que el disolvente sea relativamente volá-
til a la temperatura ambiente es decir debe presentar un punto
de ebullición preferiblemente entre 40 y 50° C. Así en lugar de
la acetona (punto de ebullición aproximadamente 56° C.) y del
195 eter etílico (punto de ebullición aproximadamente 35° C) antes
citados puede emplearse una mezcla de 60 % de alcohol etílico
(punto de ebullición aproximadamente 78° C. y 40 % de eter eti-
lico. El eter etílico puede substituirse por el eter isopropi-
lico (punto de ebullición aproximadamente 77° C.) Por lo menos
200 una parte de la acetona puede substituirse por acetato de etilo
(punto de ebullición aproximadamente 77° C.) pero si se exclu-
ye totalmente la acetona la mezcla resultante es demasiado "pul-
posa". Se ha observado también que en lugar del eter etílico
pueden emplearse también varios hidrocarburos y en mayores pro-
205 porciones que el eter etílico al ser mezclados con acetona.
Así por ejemplo una mezcla de 50 % de pentanos mezclados con
un punto de ebullición entre 30 y 40° C con 50 % de acetona da
buenos resultados como a parte líquida de la mezcla. Además si
se desea cuando se emplean eter etílico o eter isopropílico jun-
210 to con acetona para formar la parte líquida de la composición
parte del eter etílico o del eter isopropílico pueden substi-
tuirse por un hidrocarburo ligero como los pentanos citados. Si
se desea un disolvente mas volátil que los citados, puede obte-
nerse empleando, por ejemplo, una parte de acetona por dos par-
215 tes de eter etílico. Este no deja tanto tiempo disponible para
aplicar el disolvente y manipular el material antes de aplicar
la presión pero la cola se endurece aun mas rápidamente al ser
aplicada la presión.

Por todo lo dicho se comprenderá que no es esencial la



220 naturaleza de la parte líquida del disolvente. Lo unico esen-
cial consiste en que este debe reblandecer facilmente la cola
endurecida y debe ser suficientemente volátil para que se eva-
pore rapidamente al ser aplicada la presión.

Una función de la elevada viscosidad de la nitrocelu-
225 losa consiste en reducir la tensión de vapor del disolvente
evitando la evaporación del mismo mientras se reunen las partes
de material revestidas de cola de piroxilina endurecida previa-
mente. Aparentemente la porción líquida del disolvente se eva-
pora de la superficie de la capa de disolvente aplicada a la
230 pieza de material, formando una película que retrasa la evapora-
ción ulterior protegiendo al líquido restante mientras reblandece
a la piroxilina sobre la cual se ha aplicado.

El alcanfor y el bálsamo resilico contribuyen ambos a
retrasar la evaporación de la porción líquida del disolvente
235 durante la reunión de las piezas de material. Aun cuando no se
considera esencial el empleo de una o de ambas de estas subs-
tancias es sin embargo conveniente el empleo de las mismas o
de otras equivalentes ya que aumentan considerablemente la efi-
cacia de la celulosa de elevada viscosidad y al igual que esta
240 última no ejercen efecto alguno perjudicial. El alcanfor y el
bálsamo resilico, como disolventes sólidos de la nitrocelulosa
tienden a estabilizar la solución evitando la precipitación
de la nitrocelulosa durante la aplicación del disolvente en
un dia húmedo. Se considera al bálsamo resilico eficaz para man-
245 tener una distribución uniforme del disolvente evitándose la
formación de espacios huecos y actuando de "almohadilla". La
supresión del alcanfor reduce el efecto retardador durante la
aplicación del disolvente y la reunión de las partes aun quan-
do si la reunión se verifica rapidamente puede obtenerse una



250 buena unión.

Un factor en el endurecimiento rápido de la cola, en la práctica de esta invención, consiste en el hecho de que la aplicación de la presión reduce la viscosidad del disolvente y de la cola ablandada aumentándose así la tensión de vapor y facilitándose la dispersión y evaporación del disolvente y el endurecimiento de la cola. El aumento en la viscosidad del disolvente debido a las substancias disueltas es eficaz también para evitar una dispersión excesiva del disolvente en el cuero de la suela al estar sometida a la presión evitándose que el disolvente llegue a la parte externa de la suela lo que puede suceder en otras condiciones. El aumento en la viscosidad impide también el retraso en la evaporación del disolvente a consecuencia de una excesiva dispersión con la consiguiente retención del disolvente por la suela a manera de esponja.

Los ensayos verificados indican que la nitrocelulosa de alta viscosidad puede ser substituida por el acetato de celulosa en las composiciones antes descritas para ablandar las colas de nitrocelulosa. Esto es especialmente conveniente e incluso tal vez necesario si el ablandador debe usarse para colas de acetato de celulosa. Como que el método y el ablandador descritos en esta patente son aplicables al trabajo en el cual se emplee cola de acetato de celulosa para unir las piezas de un calzado u otros artículos en la nota adjunta, se emplea la palabra "piroxilina" en un amplio sentido para indicar tanto la nitrocelulosa como el acetato de celulosa.

En la práctica de este método para la fabricación de calzado, la cola de piroxilina se aplica en la forma usual sobre la porción rebajada del corte y la de la porción marginal de la suela, se deja secar en la forma acostumbrada. A continuación



280 la cola aplicada a una o ambas partes se humedece en la forma
descrita con una de las composiciones antes citadas, a mano o
por medios a propósito, por ejemplo por medio de una máquina
del tipo citado. Se ha observado que cuando se emplea el nuevo
ablandador es necesario mantener la presión sobre el corte y la
285 suela durante un tiempo no mayor de cuatro o seis minutos (o
mucho menos si se utiliza el calor) según la naturaleza y con-
diciones de las partes de calzado y la forma de la parte infe-
rior de la horma en lugar de los 20 a 50 minutos que han sido
necesarios en los métodos hasta ahora empleados, a pesar de que
290 el obrero dispone de tiempo suficiente por ejemplo 30 segundos,
si se desea, para aplicar el ablandador, reunir y colocar la
suela con relación al corte y aplicar la presión. Esta reduc-
ción en el tiempo durante el cual el calzado debe estar some-
tido a presión permite el trabajo continuo del obrero con no
295 mas de diez a veinte aparatos para aplicar la presión, mien-
tras que, con los disolventes hasta ahora empleados, era nece-
sario que cada obrero dispusiera de sesenta u ochenta y aun
mas aparatos de esta clase.

N O T A

300 Se reivindica como objeto de esta patente:

1) En los métodos para unir las suelas al calzado con
cola de piroxilina, en los cuales la cola después de haber si-
do aplicada a la parte inferior del calzado y a la suela o a
una de estas partes se deja secar, ablandándose luego la cola
por medio de un disolvente de la piroxilina antes de someter
305 dichas partes del calzado a presión, el perfeccionamiento ca-
racterizado por que un material (preferiblemente un ester de
celulosa por ejemplo nitrocelulosa de elevada viscosidad) se
disuelve en un disolvente de bajo punto de ebullición para re-



310 tardar la evaporación del disolvente durante su aplicación a las partes del calzado o mientras se reúnen las partes del calzado.

315 2) Método según la reivindicación 1 caracterizado por que el material adicionado al disolvente volátil forma una película en la superficie del disolvente aplicado a las partes del calzado con lo cual se retrasa la evaporación y se retiene al disolvente mientras se aplica la suela al calzado y esta película se destruye al aplicarse la presión necesaria para unir la suela.

320 3) Método según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por que además de la adición del éster de celulosa se añade también como activador un disolvente sólido del éster de celulosa como alcanfor o bálsamo resílico o ambos a la vez.

325 4) En el método objeto de las anteriores reivindicaciones el empleo de un activador de la cola compuesto por un disolvente muy volátil y por una o más sustancias que evitan la evaporación del disolvente durante la aplicación de este sobre la cola seca de las partes del calzado y durante la reunión de dichas partes conteniendo, por ejemplo, dicho activador, un éster de celulosa tal como nitrocelulosa de viscosidad muy elevada, con o sin bálsamo resílico, alcanfor u otros disolventes sólidos para la nitrocelulosa.

330 5) Perfeccionamientos en los métodos para unir entre sí piezas de calzado y otros materiales.

Barcelona 12 de Enero 1932.

P. A.