

AÑO 1958

Expediente núm. _____



240304

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTAL, de nacionalidad
VORMALS ROESSLER,
alemana domiciliado en Weissfrauenstrasse 9,

calles de Frankfurt (Main) Alemania ~~2000~~

por:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIALES
PARA CAPILLOS DE REFUERZO PARA CALZADO".

Nº 6037

Agente Sr. ELZABURU



240304

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTI años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND STILBER-SCHNEIDMASCHELT VORWALS
RONSCHEIDT, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse
9, Frankfurt (Main) Alemania, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIALES PARA
CAPILLOS DE REFUERZO PARA CALZADO".

El presente invento se refiere a materiales de refuerzo,
en particular para capillos de zapatos, en los cuales, median-
te adiciones especiales, se ha conferido a la masa de recubri-
miento a base de nitrocelulosa una propiedad incombustible o
5 ininflamable.

Es generalmente sabido que, para refuerzo de la pala de
los zapatos, se emplean materiales de refuerzo para capillos
a base de un tejido, velo o fieltro asperizado o no, recubier-
to de nitrocelulosa por el método de aplicación o de inmersión.
10 Es asimismo sabido que los materiales para capillos con nitro-

240304



5
10
celulosa como formador de películas, proporcionan los refuer-
zos mejores y más duraderos de elasticidad permanente. Desde
el punto de vista técnico de la manufactura es extraordina-
riamente sencillo manipular un material para capillos sobre esta
base. Mediante una sencilla inmersión o vaporización con un di-
solvente apropiado la sustancia reforzante se vuelve blanda y
pegadiza y, en este estado, se la puede aplicar al zapato entre
el forro y la gala y adaptar a la forma del modelo de zapato
durante el martillado en la manufactura ulterior. Después de
la evaporación del disolvente, el capillo queda en el estado de-
seado.

15
Pero junto a todas estas ventajas, las sustancias refor-
zantes a base del recubrimiento de nitrocelulosa, adolecen tam-
bién del gran inconveniente de su gran inflamabilidad.

20
25
Se ha intentado ya sustituir la nitrocelulosa por otras
sustancias formadoras de películas que sean menos combustibles
o ininflamables. En particular se han propagado las resinas de
carbamiða (Solicitud de patente alemana C 1379 IVc/8k). Con to-
das las mejoras en estas sustancias reforzantes, hasta ahora no
se ha conseguido, sin embargo, alcanzar las buenas propiedades
de las sustancias reforzantes a base del recubrimiento con ni-
trocelulosa por lo que, en la actualidad, y a pesar de su infla-
mabilidad, los llamados "materiales nitrocelulósicos para capi-
llos" representan una parte considerable del consumo.

30
Por lo mismo se intentó ya repetidas veces conferir a la
sustancia reforzante a base de nitrocelulosa la propiedad de ser
difícilmente combustible, ininflamable o incombustible mediante
una impregnación posterior de aquélla con sustancias ignífugas.
Estas son, por ejemplo, el fosfato de amónico, las siliconas,
ester titánico o las sustancias PI I y II lanzadas en 1942 al

240304



mercedo por la Chemisch-Technischen Reichsanstalt, pero seme-
jante impregnación ulterior de las sustancias reforzantes ocu-
rran ciertos inconvenientes sin garantizar, no obstante, un
éxito completo. Por ejemplo, en "Chemie-Lexikon", pág. 596,
5 RÜmpf escribo, en resumen, entre otras cosas lo siguiente:
"...el ignífugo ideal tendría que hacer a la madera y otras
materias orgánicas similares completamente incombustibles o in-
sensibles a los efectos del calor. Este ideal es inasequible
pues, incluso con el mejor ignífugo, después de un prolongado
e intenso calentamiento, llega de todos modos a producirse una
10 inflamación..." En la nitrocelulosa, el efecto protector con-
tra el fuego es, en todo, menor todavía que con la celulosa pura.
Aparte de esto, las "sustancias nitro-reforzantes" impregnadas
con sustancias ignífugas tienen un grave inconveniente, cual
15 es la deficiente capacidad adhesiva. Una materia reforzante,
en la que la nitrocelulosa representa la masa de recubrimien-
to, revela una intensa capacidad adherente después de la inser-
ción o vaporización en o con disolventes adecuados. Esta capa-
cidad es necesaria para que, después de la colocación en el
zapato, el cuero, el agente reforzante y el ferro quedan ín-
20 timamente unidos. Pero la impregnación con sustancias ignífugas
reduce sensiblemente la capacidad adhesiva.

En la memoria de la patente alemana 649.237 se describe
un procedimiento por el cual el material para capillos de za-
25 pato se elabora aplicando sobre un soporte nitroceluloso finí-
sima molida o, también otros esteres o esteres de celulosa jun-
tamente con una dispersión acuosa de resina sintética. La ni-
trocelulosa se utiliza aquí como cuerpo relleno el cual, sin
embargo, al sumergirlo en disolventes apropiados, se reblandece,
30 se pega y, cuando se evapora el disolvente, conserva su forma



240304

MAR 1954

definitiva. Este procedimiento tiene la ventaja de que el
cuerpo portador puede ser recubierto sin el empleo de disol-
ventes. Durante la transformación ulterior, el capillo rígido
ya acobrado no debe cargarse ya electrostáticamente por la pre-
5 sencia de una pequeña cantidad de catalizador hierófilo, y por con-
siguiente debe desaparecer la posibilidad de una inflamación
del disolvente por efectos electrostáticos durante el rebland-
ecimiento y el pegado.

No hay duda que este procedimiento constituye un sensi-
10 ble avance en comparación con el nivel de la técnica de aquel
entonces. Sin embargo adolece una serie de inconvenientes no
demasiado sorprendentes. Así, la elaboración de la nitrocelu-
losa pura, finamente distribuida, por precipitación, no es so-
lamente una operación más de trabajo, sino también un procedi-
15 niento difícil que, con frecuencia, suministra productos defectuo-
sos. Después, según el procedimiento mencionado en la memoria
de patente alemana 649.237, con el empleo simultáneo de disper-
siones de resina sintética no es ya posible flocular, con agua
o vapor por ejemplo, la nitrocelulosa después de la aplicación
20 sobre el cuerpo portador y conferirle así una estructura poro-
sa o esponjosa.

Debido a su forma racional de transformación por parte de
los consumidores, las sustancias de la clase citadas en últi-
mo lugar han desplazado del mercado casi por completo a aque-
25 llas otras sustancias con una película sólida, tal como, según
la citada memoria de patente, debe formarse por razones de la
naturaleza del procedimiento. La diferencia esencial de trans-
formación entre un capillo de inmersión esponjoso y otro capi-
llo en el que la masa sea una película sólida y compacta, es
30 el tiempo de inmersión. El caso del esponjoso puede reblande-



3 MAR 1944

240304

5 cerse en cosa de 1 - 2 segundos y, ~~el~~ no esponjoso, sólo des-
pués de unos 120 - 200 segundos. Otro de los inconvenientes de
la sustancia reforzante para capillos según la patente alema-
na 849.237, es, finalmente, la capacidad de combustión del ma-
terial en sí. Puede admitirse sin ningún reparo que mediante
10 la elaboración del material reforzante para capillos en un medio
acuoso se reduce el riesgo de incendio durante la impregnación,
y que apenas es posible una inflamación del disolvente por car-
gas electrostáticas. Sin embargo, tanto el disolvente como la
mencionada sustancia reforzante para capillos en sí revisten
todavía un carácter inflamable, y es sabido mediante un corto-
circuito, un descuido al manipular con fuego u otra cosa pare-
cida, los reforzantes combustibles para capillos pueden dar lu-
gar a inflamaciones peligrosas.

15 Hay que hacer observar también que los métodos de fabri-
cación más empleados actualmente de una sustancia reforzante pa-
ra capillos rígidos de caya esponjosa precipitan - como ya se
dijo - la nitrocelulosa directamente sobre el tejido. Así, no
solo se ahorra - como también se dijo oportunamente - una opera-
20 ción de trabajo, sino que también se reduce el riesgo de una in-
flamación durante la fabricación del mismo modo que, por ejem-
plo, con el procedimiento de la patente alemana 849.237. Pres-
cindiendo de la carga estática, en ambos procedimientos sigue
existiendo el peligro de inflamación de las sustancias reforzan-
tes acabadas.
25

En los ensayos realizados para aumentar la capacidad ad-
herente se halló, sorprendentemente, que con la adición de po-
limerizados mixtos compuestos principalmente de cloruro de poli-
vinilo, los cuales son solubles en los mismo disolventes que
30 la nitrocelulosa, disminuye considerablemente la inflamabilidad



240364

de un cuerpo reforzante elaborado a base de ellos y de un soporte, y que al cuerpo reforzante se le puede conferir una propiedad ininflamable o incombustible. La acción ignífuga de la adición a la nitrocelulosa del polimerizado compuesto principalmente de cloruro de polivinilo, puede acentuarse más todavía con la adición de correspondiente cuerpos de carga, tales como trióxido de antimonio y plastificantes, de preferencia los que contienen cloro. El empleo de estas adiciones para disminuir la inflamabilidad es conocido universalmente. Su adición no es aquí forzosamente necesaria, pero no es corriente desistirse de la misma por razones económicas y de calidad.

Según este procedimiento pueden utilizarse todos los métodos usuales y corrientes de fabricación de un cuerpo reforzante para cigillos con una de las masas elaboradas según el invento, bien sea extendiéndolas sobre un soporte con una espátula y secándolas en un dispositivo apropiado, o impregnando y precipitando las masas con vapor caliente, agua o ambas cosas a la vez. Durante la fabricación se tiene la ventaja de poder secar más intensivamente y, por consiguiente, de acelerar sensiblemente el ritmo de la fabricación. Un cuerpo reforzante para cigillos elaborado según el invento tiene la ventaja de que es difícilmente, de que es ininflamable o de ser incombustible, según sea la cantidad agregada del polimerizado compuesto principalmente de cloruro de polivinilo. Los cuerpos reforzantes acabados no se diferencian en su aspecto y elaboración de los "sustancias nitro-reforzantes para cigillos" conocidas hasta ahora, así como tampoco en cuanto a la elasticidad y estabilidad de los cuerpos reforzantes para cigillos manufacturados.

Si durante la manufactura se emplean, además, disolventes

220324



apropiados difícilmente inflamables o incombustibles, o mez-
clas de los mismos, entonces, conservando todas las buenas pro-
piedades de los cuerpos reforzantes de nitrocelulosa, es facti-
ble lograr un alto grado de seguridad contra inflamaciones du-
5 rante la fabricación y la transformación de los cuerpos refor-
zantes sugeridos por el invento.

EJEMPLO 1

16 partes de nitrocelulosa (al 55% de humedad etanólica)
10 6 partes de polimerizado mixto - de 40 partes de alcohol
de polivinilo y
30 partes de cloruro de polivinilo.
3 partes de trióxido de antimonio
7 partes de caolín
15 1 parte de difenilo clorado
2 partes de dioctilftalato
43 partes de acetato de metilo tecn.
20 20 partes de ester acético
100

Estos cuerpos se disuelven o dispersan en una mezcladora;
20 con esta masa se impregnan tejidos asperizados y, por medio de vapor
de agua, se precipita entonces la masa sobre el tejido. Se
obtiene así un cuerpo reforzante difícilmente combustible que
se reblandece rápidamente por inmersión en disolventes y, en es-
te estado, se le puede aplicar a un zapato como capillo. El di-
25 solvente puede ser regenerado en una instalación de recupera-
ción.

EJEMPLO 2

30 partes de nitrocelulosa de bajo punto de viscosidad
al 55% de humedad etanólica).



240304

10 partes de una solución en éster acético al 75% de un
polimerizado nitrato según ejemplo 1

2 partes de trióxido de antimonio

10 partes de talco

5 2 partes de difenilo clorado

2 partes de dioctilftalato

4 partes de acetato de butilo

20 partes de acetato de metilo tecn.

20 partes de éster acético

10 100

Se disuelve la masa como en el ejemplo 1, con ella se im-
pregna un tejido y, con vapor de agua, se la precipita a su
vez. La sustancia para sagillos, elaborados de esta manera es
inflexible, pero menos que si se emplea nitrocelulosa sola. Los
disolventes se pueden recuperar.

15

EJEMPLO 3

20 partes de nitrocelulosa (al 5% de humedad estándar)

25 partes de un polimerizado nitrato compuesto de 35 par-
tes de acetato de polivinilo y 65 partes de cloruro de
20 polivinilo.

12 partes de trióxido de antimonio.

5 partes de difenilo clorado

2 partes de dioctilftalato

24 partes de cloruro de metileno

25 5 partes de éster acético

2 partes de acetato de butilo

2 partes de acetato de etilo

100

30 Con el concurso de una espátula se extiende la masa sobre
ambos lados de un tejido y se seca en un bastidor. La sustancia



240304

para capillos rígidos elaborada de esta manera y los disolventes son prácticamente ininflables.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, el 9 de Marzo de 1.957, bajo el núm. D. 25.124 VII/71 a, se acogen a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- I N V E N C I O N -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTI CINCO años, son los siguientes:

15 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales para capillos de refuerzo para calzado a base de una masa de recubrimiento aplicada sobre un tejido, velo, fieltro o soporte de otra clase, caracterizadas porque la masa de recubrimiento contiene, como aglutinante esencial, una mezcla de nitrocelulosa con un polímero de nitró de cloruro de vinilo con otra combinación de vinilo, de preferencia alcohol o acetato vinílicos.

20 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por una parte del polímero de nitró, el aglutinante contiene de 1 a 3 partes de nitrocelulosa.

3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque la masa de recubrimiento contiene plastificantes incombustibles, de preferencia conteniendo cloro.

25 4.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque la masa de recubrimiento contiene cuerpos de carga que disminuyen la capacidad de conducción.

240304



5.- Hojas introducidas en la fabricación de reserinas para espillos de roborzo para calzado.

Y como se lo describe en la historia que antecede y para los fines que se han especificado.

5 La presente historia consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 MAR. 1958

F. A.