

308595



PATENTE DE INVENCION

a favor de

Unión de Maquinaria para Calzado, S.A.
de nacionalidad española, domiciliada
en la calle de Villarroel, 59, Barcelona

por

"Procedimiento para obtener un componente
de calzado provisto de un área reforzada
o endurecida"

- - - - -

Memoria descriptiva

En el endurecimiento o refuerzo de los cortes para el calzado, particularmente en sus extremos correspondientes a la punta y al tacón, se ha seguido hasta ahora tres sistemas generales para darles la deseada y conveniente configuración.

5

Estos tres sistemas son como sigue:

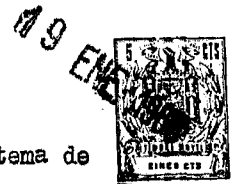
Se han insertado en los cortes, antes del montado, elementos de refuerzo premoldeados, entre ellos particularmente contrafuertes de fibra.



Se han insertado también antes del montado, elementos laminados moldeados, separados, que adquieren durante la citada operación de montado, por la acción reblandecedora del calor o por la de un disolvente, la forma deseada que mantienen al endurecerse antes de ser quitados de la horma. Y se han reforzado asimismo los cortes del calzado impregnando un componente o parte del mismo de una solución o dispersión contenida en un vehículo líquido volátil de un material de refuerzo endurecible, antes de proceder a su montado. Por medio de este último sistema, se refuerza el corte por el endurecimiento del material impregnante después de montado el calzado.

Estos sistemas conocidos de refuerzo, presentan una serie de inconvenientes. En efecto, se necesita disponer de una gran variedad de formas de refuerzos moldeados previamente para los diversos tipos y tamaños de calzado que pueden necesitarlos.

Existe también el problema de insertar y colocar debidamente el elemento de refuerzo, común tanto para el refuerzo moldeado previamente como para el que ha de reblandecerse para que pueda ser moldeado por la acción del calor o de un disolvente antes de ser incorporado a un corte de calzado. Esta última clase de refuerzo tiene también las desventajas siguientes: el riesgo de inflamarse con el uso de los activadores para el disolvente; el problema de simultanear la inserción o colocación del refuerzo reblandecido en el calzado con su moldeo, mientras se encuentra en tal estado, y el problema de conservar el corte en la horma hasta que el disolvente se evapore para que el refuerzo recobre su propiedad de retener la forma. El material impregnador debe mantenerse a un grado que asegure la efectiva asociación entre dicho material de refuerzo y la parte del corte que impregna. La penetración o saturación debe regularse en cuanto a cantidad, naturaleza del material impregnador y procedimiento de impregnación se refiere, para que se establezca



la perfecta asociación entre el corte y el material. El sistema de impregnación incluye también el problema de la evaporación del vehículo en el que se encuentra disuelto o suspendido el agente endurecedor.

5 Es, pues, un objeto de la presente invención, el obviar la dificultad de colocar y mantener en su debido lugar elementos de refuerzo independientes, así como suprimir los inconvenientes de efectuar una impregnación uniforme y evitar la penetración del material endurecedor para que no aparezca ni por la parte interna del calzado, cuando se impregna el forro, ni por el exterior cuando la impregnación se ha efectuado por la parte externa.

10 Otro objeto de la presente invención es disponer unos componentes de calzado y un calzado mismo, en los cuales puedan endurecerse permanentemente áreas previstas de ellos, hasta adquirir una configuración tridimensional previamente determinada. "Por endurecerse permanentemente" quiere darse a entender que el endurecimiento o refuerzo continuará aunque el calzado provisto del mismo esté sometido a las normales condiciones de uso.

15 Aunque se ha hecho especialmente referencia a los problemas que se plantean en el endurecimiento de los cortes del calzado, la presente invención no queda limitada a tal objeto, sino que puede aplicarse también en aquellos casos en que se desee o convenga reforzar determinadas porciones de diferentes piezas de obra.

20 Otro objeto más de la invención consiste en colocar en un área determinada de una pieza de obra un elemento de refuerzo elástico y flexible formado "in situ"; en calentar dicho elemento de refuerzo a una temperatura por debajo de su punto de fusión en la que se vuelve moldeable, pero sin llegar a fluir libremente, y en aplicar una presión moldeadora a dicha área, mientras se encuentra calentada, para dar al componente la requerida configuración tri-dimensional que conservará al enfriarse.

25 30 Para la ejecución práctica de este procedimiento, de una



manera eficiente y positiva, pueden ser de utilidad diversos tipos de aparatos, pero es especialmente apropiada la máquina que se describe en otra patente solicitada simultáneamente por la misma solicitante.

5 Estas y otras características de la presente invención se comprenderán mejor por la lectura de la inmediata descripción de su forma de ejecución preferida:

 Aunque la invención se describe a continuación aplicada a componentes o partes de calzado, ha de sobreentenderse que es
10 también útil para otros tipos de piezas de obra.

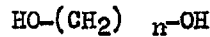
 Se obtiene la formación de una capa o revestimiento de material polimérico termoplástico en relación adherente pero no penetrante con un componente del calzado y en el grueso deseado, introduciendo determinadas propiedades en el material polimérico y
15 regulando las condiciones de aplicación. La propia resistencia del material que constituye el revestimiento, más que su penetración en el interior de una masa fibrosa, proporciona la conveniente propiedad de retención de forma, de modo que el material ha de ser rígido, fuerte, resistente y flexible, es decir, que no se quiebre cuando
20 se someta a flexión y otros esfuerzos en el calzado. La solidez de los materiales poliméricos para el caso precedente ha de ser según determina el comprobador de resistencias Olsen, del orden de 0,25 a 4,0 unidades preferiblemente de 0,5 a 1,5 unidades. Esta prueba corresponde a la flexión de una película de 0,38 cm, a 50° con un peso atado al péndulo del comprobador. Las temperaturas de reblandecimiento deben ser, de acuerdo con los sistemas convencionales de bola y anillo, del orden de 93 a 204° C.

 Las propiedades convenientes de humectación y esparcimiento se aseguran para un material polimérico determinado, mediante
30 una temperatura de aplicación en la que su viscosidad fijada por la caída de la bola a la temperatura citada, no sea menor de 35 segun-

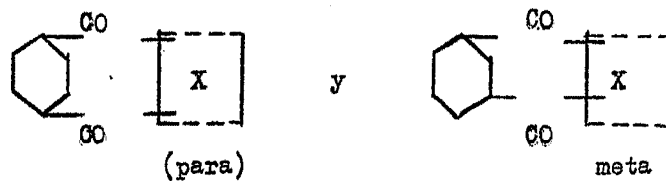


dos como la prevista para una bola de acero de 4,75 mm. que caiga por los 10,16 cm. centrales de una columna de material fundido contenida en un tubo de 25 mm. de diámetro y 150 mm. de longitud. Con esta viscosidad, los materiales poliméricos al ser aplicados humedecen la superficie del componente del calzado, pero sin penetrar en él pronunciadamente, y no se escurren, por lo que puede formarse una capa del grueso conveniente.

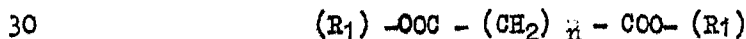
Pueden prepararse diversos materiales poliméricos sintéticos termoplásticos mediante la polimerización regulada o mezcla de productos de polimerización, para darles las condiciones físicas requeridas. Los materiales apropiados abarcan varios poliésteres y copoliésteres, poliamidas, poliesteramidas, compuestos de polivinilo tales como poliestirenos, acetato de polivinilo y otros. Los materiales poliméricos preferidos son los copoliésteres que son condensados de (I) un glicol representado por la fórmula:



en la que n es un entero de 2-4 con (b) una combinación o mezcla de compuestos ácidos orgánicos dicarboxílicos, es decir, ácidos o composiciones derivadas de ácidos. La mezcla particular de composiciones ácidas está compuesta (II-a) por compuestos de ácidos dicarboxílicos aromáticos representados por las siguientes fórmulas:



en las que X representa oxígeno, y (OR)₂ radicales y en las que R representa en la última hidrógeno y radicales de metilo y (II-b) compuestos de ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales, representados por fórmula:



en que n es un entero de 6-12 y R₁ es un hidrógeno o un radical al-



gúlico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

El glicol (I) puede usarse solo o en una mezcla de glicoles definidos, como, por ejemplo, una mezcla de glicoles de butilo y propilo. El glicol más apropiado es un diol butano 1-4 que se emplea preferentemente solo para responder más a las características del glicol.

El compuesto de ácido dicarboxílico aromático (IIa) puede estar constituido por ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídridos de los ácidos isoftálico y tereftálico, ésteres de metilo de ambos ácidos, etc. Pero preferiblemente, se emplea una mezcla de ácido isoftálico y ácido tereftálico.

El compuesto de ácido dicarboxílico alifático lineal (IIb) puede estar formado por ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido hendecanedioico, ácido dodecanedioico, ácido brasílico, diversos ésteres de metilo, etilo, propilo y butilo de los ácidos mencionados, etc. Son preferibles las composiciones de ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales a base de ácido sebácico y ácido azelaico.

Esta selección comprende los propios ácidos y sus ésteres representados por sebacato dibutílico y similares.

Las proporciones de los distintos reactivantes que han de usarse para producir los copoliésteres termoplásticos convenientes, se someten también a definición. La cantidad de glicol (I) con respecto al compuesto de ácido orgánico dicarboxílico (II) es de alrededor de 1,1 - 10,0: 1,0 moles respectivamente, pero más en particular de unos 1,3-2,0:1,0 moles respectivamente. El ácido orgánico dicarboxílico está compuesto a su vez por un 40 a 95% en moles de una composición de ácido aromático dicarboxílico (IIa) y por el tanto por ciento restante de una composición de ácido dicarboxílico alifático (IIb). Sin embargo, lo más conveniente es un porcentaje aproximado de 70 a 90 moles de la primera composición (IIa) y el resto de la segunda (IIb).



La presencia de un compuesto de ácido dibásico alifático en los copoliésteres termoplásticos es importante para la obtención de un material de refuerzo que tenga no solo suficiente rigidez sino también flexibilidad, así como elasticidad, en una forma final solidificada. En un aspecto, este material polimérico posee ya, pues, una plastificación interna. Las viscosidades intrínsecas, que pueden también emplearse como requisitos previos para este material, son de 0,3 a 0,75 y preferiblemente de 0,4 a 0,5. Los copoliésteres apropiados han de tener puntos o temperaturas de reblandecimiento, determinadas por el sistema de bola y anillo, del orden de los 93 a los 204° C. y preferiblemente de los 121 a 176° C.

Puede ser necesario introducir posteriores cambios en estos promedios, según sea de piel, tejido, etc., el componente de calzado que ha de revestirse.

Los siguientes ejemplos se facilitan simplemente para la mejor comprensión del invento, pero ha de sobreentenderse que este no queda limitado en modo alguno a los materiales que se citan ni a los procedimientos que se siguen en los mencionados ejemplos:

Ejemplo I

Se obtuvo un terpoliéster por la condensación en condiciones convencionales de butano diol 1,4 con componentes de ácido sebácico, isoftálico y tereftálico en una proporción molar de 1,9: 1,8: 1,4. Este terpoliéster presentó una viscosidad intrínseca de 0,4, una rigidez tipo Olsen de unas 2 unidades, y un punto de reblandecimiento por el sistema de bola y anillo de 165 a 168° C.

El terpoliéster fue calentado entre 204 y 218° C., a cuya temperatura adquirió una viscosidad, determinada por la caída de la bola de acero, de unos 27 segundos. Se pasó luego el poliéster a un rodillo aplicador que se ajustó para que depositara una capa de 0,005 cm. de grueso sobre las porciones de la trasera y de la punta correspondientes a las partes de un corte de piel para calzado de



señora. Después de aplicado, se endureció rápidamente el material de modo que pudieron apilarse dichas partes del corte junto con otras en un espacio de uno a tres segundos. El material termoplástico aplicado no penetró prácticamente en el material del corte sino que se adhirió superficialmente de modo que pudo arrancarse de la piel del corte sin dificultad alguna.

Las piezas apiladas se unieron entonces a otras piezas del corte como forros de algodón, en las zonas del tacón y de la punta. La trasera del corte fue sometida a vapor durante unos 30 segundos para aumentar su temperatura de 76 a 87° C.; se colocó el corte en una horma y se montó la talonera. A continuación, la porción de la punta del corte fue igualmente sometida a la acción del vapor, y se montó la punta. Después de completar el montado, se procedió al pegado de suelas, al fijado de tacones y a otras operaciones sucesivas y se deshormó el calzado. Las porciones de la punta y de la trasera presentaron una rigidez elástica satisfactoria. Además, la uniforme consolidación o unión entre el corte y el forro, así como la apariencia o aspecto general del calzado fueron excelentes. Se probó el calzado que conservó su apariencia y la flexible rigidez y consolidación de sus piezas.

Ejemplo II

Se obtuvo un terpoliéster por la condensación y polimerización de etilenglicol con los siguientes componentes de residuos ácidos:

	Porcentaje de moles	
25	Acido tereftálico	59
	Acido isoftálico	24
	Acido sebáico	17
	Punto de reblandecimiento, sistema de bola y anillo, 152 a 154° C.	

Este material tuvo una viscosidad intrínseca de cerca de 0,4 y se empleó en la fabricación de calzado, siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo anterior, para formar un calzado refor-



zado de excelente aspecto, y que retuvo perfectamente su forma.

Ejemplo III

Se condensó 1,4 butano diol con cada una de las mezclas ácidas que figuran a continuación, de las que las proporciones relativas de los componentes de los residuos ácidos se expresan en porcentaje de moles.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Tereftálico	51	59	47	51	60
Isoftálico	41	24	44	41	
10 Azelaico		17	8		
Sebáico	8			8	40
Punto de reblandecimiento:	136°C	147°C	135°C	135°C	148°C
	141°C	151°C	140°C	138°C	150°C

Los poliésteres presentaron unas viscosidades intrínsecas de 0,4 a 0,5 y unos valores de rigidez tipo Olsen del orden de 1,5 a 2,5 unidades.

Estos materiales se emplearon también en la fabricación de calzado siguiendo el procedimiento del ejemplo I. El calzado conservó su buena apariencia después de haber sido probado y las porciones reforzadas mantuvieron la forma del zapato, la misma rigidez elástica e igual consolidación entre sus piezas.

Ejemplo IV

Se suministró al rodillo aplicador una resina de poliámi- da obtenida de la condensación de un aceite ácido y graso de soja dimerizado con diamino etileno y que tenía un punto de reblandeci- miento, según la prueba de la bola y anillo, de 100 a 116° C. A una temperatura de 148° C aplicó el rodillo una capa como de unos 0,25 mm. de grueso sobre la porción de la punta de un componente del corte de un calzado. El corte fue luego completado, sometido a vapor y monta- do; se le colocó la suela y el tacón, como en el ejemplo I, y se empleó un período aproximado de 25 segundos para activar por vapor



la poliamida. El calzado acabado ofreció una apariencia excelente, que retuvo después de las pruebas que se hicieron con el mismo.

Este material endurecedor de refuerzo puede aplicarse a mano o mecánicamente. En otra patente de la misma solicitante se describe una máquina particularmente adaptada para aplicarlo.

- N O T A -

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para obtener un componente de calzado u otra pieza de obra provisto de un área reforzada o endurecida con una capa adherente de material termoplástico, caracterizado porque la capa se forma aplicando material polimérico termoplástico fundido, viscoso, sobre la zona de la pieza de obra que ha de ser reforzada; porque se deja enfriar para que sea ligeramente adherente y tenga rigidez elástica y porque se somete a una temperatura por debajo del punto de fusión del material polimérico para que pueda moldearse sin derretirse, con objeto de que la porción de la pieza de obra revestida con dicha capa se moldee a la configuración tri-dimensional deseada, mientras se halla en estado moldeable, tras de lo cual, se enfría para que retenga dicha configuración en forma rígida y elástica.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la capa de material termoplástico polimérico tiene, en una relación de aplicación y no de penetración sobre la pieza de obra, un grosor aproximado de 0,254 mm. a 2,54 mm. y una rigidez tipo Olsen de 0,5 a 4,0 unidades, y porque la temperatura de reblandecimiento del material polimérico termoplástico es de 93 a 204º C.

3.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por el hecho de que la capa de material polimérico termoplástico depositada sobre el componente de calzado tiene una rigidez tipo Olsen de 0'9 a 4'0 unidades.

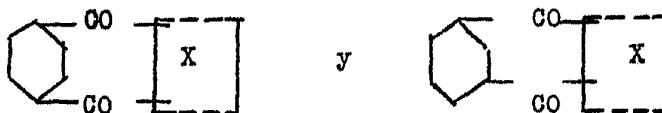
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 3ª, caracterizado porque el material polimérico es el producto de la reacción de un glicol representado por la fórmula $(HO-(CH_2)_n-OH)$ en que n es un entero de 2-4 con una combinación de compuestos de áci-



dos orgánicos dicarboxílicos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que la combinación de compuestos de ácidos orgánicos está formada por un compuesto de ácido orgánico dicarboxílico representado por la fórmula:

5



10

en que X representa oxígeno y (OR₂) radicales, en los que (R) es escogido de la clase compuesta por hidrógeno y radical de metilo.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 4ª y 5ª, caracterizado por el hecho de que los compuestos de ácidos dicarboxílicos comprenden un compuesto de ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene la fórmula (R1) - COC - (CH₂)_n - COO - (R1), en que R1 se selecciona de la clase consistente en hidrógeno y radicales alquílicos que contienen 1-4 átomos de carbono y en que (n) es un entero de 6-12, siendo la cantidad de glicol con relación al compuesto de ácido dicarboxílico orgánico del promedio de 1,1-10,0: 1,0 moles aproximadamente y teniendo el compuesto de ácido dicarboxílico orgánico de un 40 a 95% de moles aproximadamente de compuesto de ácido dicarboxílico aromático y el resto de un compuesto de ácido dicarboxílico alifático lineal.

15

20

7. Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el glicol es un 1,4 butano diol y el compuesto de ácido dicarboxílico aromático una mezcla de ácidos tereftálico e isoftálico.

25

8. Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que el glicol es 1,4 butano diol y el compuesto de ácido dicarboxílico alifático lineal un miembro del grupo correspondiente al ácido sebácico, sebacato dibutilo y ácido azelaico.

30

9. Procedimiento según las reivindicaciones 4ª a 8ª, ca-

3 08595



racterizado porque la cantidad de glicol con relación a los compuestos de ácidos orgánicos dicarboxílicos es del orden de 1,3-2,0: 1,0 moles respectivamente y porque el compuesto de ácido orgánico dicarboxílico tiene de un 70 a un 90 por ciento aproximadamente de moles de ácido dicarboxílico aromático y el resto es un compuesto de ácido dicarboxílico alifático lineal.

10. Procedimiento para obtener un componente de calzado provisto de un área reforzada o endurecida.

Esta memoria consta de 12 hojas mecanografiadas a una sola cara.

BARCELONA, 19 ENE. 1965

P. A.