

321435

P.- 30.833

P 4533 Sp



4 ENE 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPONENTES
PARA ZAPATOS"

La presente invención se refiere a un componen-
te para zapatos, particularmente a una composición para
suelas de zapatos.

5 En la manufactura de calzado de diversos tipos,
incluyendo zapatos con la parte superior de lona, zapatos
con la parte superior de cuero, chanclos, botas, y simila
res, a menudo es un problema el desarrollar un producto
que tenga todas las propiedades físicas deseadas. Una sue
la de cuero suficientemente gruesa para proteger al pié
10 es cara, y a menudo es demasiado pesada para la comodidad

321435

E4 ENF



al llevarla. Los zapatos de suela de caucho, en los que
la suela se hace con cauchos ordinarios, requieren vulcani-
zación, y tienen un cierto número de propiedades que re-
sultan desventajosas en el calzado. Por ejemplo, cuando
5 se utilizan ciertos cauchos vulcanizados como componentes
de la suela de zapatos, la suela presenta las mismas pro-
piedades de flexión en todas direcciones. Esto produce
una cierta cantidad de alabeo de los bordes de la suela,
a lo largo de sus costados. Por otra parte, si las suelas
10 de caucho vulcanizado se componen para evitar esta incon-
veniente característica de alabeo, se reduce sustancial-
mente la flexión de la suela, y, por tanto, el zapato es
demasiado rígido para que sea cómodo llevarlo.

Uno de los puntos principales del coste de la
15 preparación de calzado que contenga los tipos antes usa-
dos de componentes de caucho, es el implicado en la vulca-
nización de los componentes, ya sea antes o después del
montaje de los diversos componentes del zapato, para obte-
ner la forma del zapato. El coste de la operación de vul-
canización no sólo es objetable por sí mismo, sino que,
20 como es bien sabido, el troquelado de componentes de zapa-
tos, tales como suelas, a partir de un material de bloque
para suelas de zapatos, después de la vulcanización, pro-
duce gran cantidad de recortes que no se pueden volver a
25 elaborar, y que se han de tirar simplemente, o moler para
su uso como carga.

Actualmente, el mercado de zapatos baratos está
muy restringido a materiales plásticos, tales como compo-
nentes de policloruro de vinilo para zapatos, que no re-
30 quieren vulcanización, pero que poseen inherentemente pro

321435

E4 ENL



5 propiedades indeseables. Entre estas se incluye la falta de resistencia al deslizamiento en estado húmedo, rigidez a bajas temperaturas, falta de elasticidad adecuada, y otras propiedades físicas que sería conveniente perfeccionar.

10 La presente invención proporciona un componente para zapatos, en particular una composición para suelas de zapatos, que comprende un copolímero de bloque que tiene la fórmula general A-B-A, donde cada una de las A es un bloque polímero, seleccionado independientemente, de un hidrocaburo aromático vinil-sustituído, que tiene un peso molecular medio comprendido entre 9.000 y 30.000, y B es un bloque polímero de un hidrocaburo diénico conjugado, que tiene un peso molecular medio comprendido entre 15 40.000 y 80.000; o un derivado hidrogenado de dicho copolímero de bloque.

20 Cuando en la Memoria descriptiva y Reivindicaciones se hace referencia a pesos moleculares, se entenderá que se hace referencia a los pesos moleculares medios según viscosidad, determinados por relación entre la viscosidad intrínseca del copolímero de bloque y el peso molecular osmótico. Los pesos moleculares así determinados coinciden mucho con los pesos moleculares obtenidos por recuento de centelleo de muestras del copolímero de bloque. 25

Aunque la presente invención está especialmente dirigida a zapatos y suelas de zapatos, como componente que comprende los copolímeros de bloque en cuestión, estos últimos se pueden emplear en cualquier punto, en la 30 fabricación de zapatos, tal como en encimeras de zapatos,



suelas de zapatos, pestañas, pegamentos, cargas, contra-
fuertes, componentes laminados, tacones, suelas interio-
res, forros, y similares. Los copolímeros de bloque se
pueden componer, como se describe más adelante de forma
5 más completa, para que sean adecuados a estas utilizacio-
nes concretas, ganándose ventajas tanto en tratamiento co
mo en propiedades físicas.

Los copolímeros de bloque a utilizar en la for-
mación de zapatos y componentes para zapatos pueden ser
10 copolímeros de bloque no hidrogenados, o sometidos a hi-
drogenación, preferiblemente de manera que así se reduzca
al menos aproximadamente el 50% de los dobles enlaces ori-
ginales del copolímero de bloque. Aunque no constituye un
aspecto esencial de la invención, se puede describir breve-
15 mente la formación de los copolímeros de bloque, para en-
tendimiento más completo de la invención. Entre los hidro-
carburos aromáticos vinil-sustituídos, denominados abrevia-
damente en lo sucesivo "arenos vinílicos", que se pueden
emplear para preparar los copolímeros de bloque, se inclu-
20 yen especialmente el estireno, alfa-metilestireno, vinil-
tolueno, así como sus homólogos y análogos, y mezclas de
ellos. Los hidrocarburos diénicos conjugados útiles para
los presentes fines son aquellos que contienen preferible-
mente de 4 a 8 átomos de carbono por molécula, y preferi-
25 blemente de 4 a 6 átomos de carbono por molécula, especial-
mente el butadieno e isopreno, y sus mezclas. Los copolíme-
ros de bloque se pueden formar por un cierto número de
procedimientos distintos, tales como los siguientes:

Un areno vinílico, tal como estireno, se puede
30 polimerizar en un medio hidrocarbonado sustancialmente

321435

- 4 EN



inerte, en presencia de un compuesto monofuncional alcohó-
lico de metal alcalino, tal como un alcohol-litio, para
formar un bloque polímero inicial, A, terminado en un ra-
dical litio. Sin más tratamiento, se introduce un dieno
5 conjugado, tal como butadieno o isopreno, y se efectúa la
copolimerización en bloque, produciendo el copolímero in-
termedio de bloque A-B, terminado en el radical metálico
tal como litio. Finalmente, se introduce un areno vinílico
tal como estireno, y se continúa la polimerización, forman-
10 do el deseado polímero A-B-A. Otro procedimiento se puede
denominar procedimiento de acoplamiento, en el que la pri-
mera operación es tal como se ha descrito antes, formando
el bloque polímero inicial, A, terminado en litio, segui-
do por introducción del dieno conjugado, para formar un
15 bloque polímero del mismo, que tenga un peso molecular
igual a solo la mitad del deseado para el producto final.
En este momento se añade un agente de acoplamiento, para
formar el deseado polímero A-B-A de tres bloques, que en
este caso contiene un enlace de acoplamiento en el centro
20 del bloque B. Otro procedimiento para preparar los copolí-
meros de bloque en cuestión comprende la formación ini-
cial del bloque central de dieno conjugado, usando un ca-
talizador difuncional tal como dilitio-naftaleno, y simi-
lares, para formar el bloque polímero central, terminado
25 en ambos extremos por un radical metálico tal como litio.
Después se puede inyectar en el sistema el areno vinílico
monómero, y formar simultáneamente ambos bloques termina-
les.

Uno de los aspectos esenciales de la presente
30 invención comprende el descubrimiento de que, para la for-



mación de zapatos y sus componentes, solo se puede emplear con facilidad una clase muy restringida de los copolímeros de bloque en cuestión (incluyendo sus equivalentes hidrogenados). Si se forman bloques polímeros que tengan pesos moleculares medios menores que los especificados, las propiedades físicas de los copolímeros de bloque resultantes son relativamente malas, y les falta resistencia a la tracción. Por otra parte, si los bloques polímeros tienen pesos moleculares mayores que los especificados, la aptitud para tratamiento de los copolímeros de bloque resultantes se hace rápidamente difícil, o incluso imposible, sin indebidas modificaciones con aceites extensores y similares, que, a su vez, tienden a degradar las propiedades físicas deseadas para el producto final, si se usan en cantidades excesivas.

Por tanto, según un aspecto esencial de la invención, los bloques polímeros de arenos vinílicos deben tener pesos moleculares medios comprendidos entre aproximadamente 9.000 y aproximadamente 30.000, y preferiblemente entre aproximadamente 14.000 y aproximadamente 25.000; al mismo tiempo, los bloques polímeros de dieno conjugado deben tener pesos moleculares medios comprendidos entre aproximadamente 40.000 y aproximadamente 80.000, y preferiblemente entre aproximadamente 65.000 y aproximadamente 75.000, estando la relación en peso entre bloques polímeros de areno vinílico y bloques polímeros de dieno conjugado comprendida entre aproximadamente 25:75 y aproximadamente 40:60.

Dentro de estos límites, los intervalos de pesos moleculares dependen del tipo de composiciones. Así,

321435

E4



para mayor conveniencia, los materiales sin carga comprenden bloques de poliareno vinílico de peso molecular comprendido entre 9.000 y 15.000, y bloques de polidieno de peso molecular comprendido entre 40.000 y 50.000. Por
5 otra parte, los materiales cargados tienen bloques de poliareno vinílico de peso molecular comprendido entre 12.000 y 30.000, y bloques de dieno de peso molecular comprendido entre 50.000 y 80.000.

Otra razón esencial para limitar la clase de co
10 polímeros de bloque a aquellos que tienen los constituyentes monómeros y pesos moleculares antes descritos, estriba en la propiedad sin par, de la clase definida, de tener las propiedades útiles de un caucho vulcanizado, sin ser vulcanizados.

15 Aunque el concepto genérico de la presente in
vención comprende la utilización de la clase, muy restrin
gida, de copolímeros de bloque antes definidos, para formar zapatos y componentes de zapatos, los copolímeros de bloque se pueden modificar con ingredientes para composi
20 ción, para comunicar al producto acabado ciertas propieda
des físicas deseadas. Esto dependerá no sólo del artículo de calzado por sí mismo, sino también del método de manu
factura. La siguiente discusión, aunque restringida a las alternativas implicadas en diversas clases de suelas para
25 zapatos y su manufactura, es aplicable, con modificacio
nes evidentes para las personas versadas en la manu
factura de zapatos, a la preparación de otros componentes de zapatos. Se puede preparar un bloque del compuesto para suelas; por un procedimiento de molienda o extrusión, pa
30 ra formar una hoja del espesor de suela deseado. Después

321435

4

ENE



se troquelan de la hoja las formas para suelas, y luego se unen a la encimera del zapato. El uso de los copolímeros de bloque de la presente invención ofrece las ventajas de tratamiento más fácil, mejor uso, eliminación de la operación de vulcanización, y una peculiaridad inherente a los copolímeros de bloque concretos, relativa a la flexibilidad en una dirección deseada, combinada con rigidez en la dirección perpendicular. Más especialmente, se ha hallado que el bloque para suelas tiene una flexibilidad, perpendicularmente a (o en dirección normal a) la dirección de extrusión, mayor que en la dirección de la extrusión. Este útil aspecto se puede revalorizar cortando del bloque las formas para suela perpendicularmente a (o en dirección normal a) la dirección de extrusión, de manera que se obtenga una suela que tiene mayor flexibilidad alrededor del eje menor de la suela, combinada con rigidez alrededor del eje mayor de la suela, evitando así el indeseable alabeo alrededor de los ejes, que se experimenta con otros tipos de suelas de caucho.

Para este tipo de suelas de zapatos se prefiere emplear 100 partes en peso del copolímero de bloque en cuestión; 35 a 125 p% (partes por 100 de caucho) de un poliestireno; de 5 a 60 p% de un aceite extensor de caucho; y de 0 a 275 p% de una carga finamente dividida. Los copolímeros de bloque especialmente adecuados para el material de bloque para suelas tienen bloques terminales de peso molecular comprendido entre 14.000 y 25.000, y bloques elastómeros centrales de peso molecular comprendido entre 65.000 y 75.000. La tabla siguiente muestra que es posible variar los componentes individuales, dentro de

321435 -4 EN



límites razonables, pero obteniéndose material de bloque para suelas adecuado para un cierto número de tipos de zapatos. Los compuestos incluyen componentes expresados como partes en peso, siendo el copolímero de bloque un poliestireno-polibutadieno-poliestireno que tiene pesos moleculares de bloque iguales a 14.000-72.000-14.000.

TABLA 1

Materiales de bloque para suelas

	<u>Compuesto</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10	Copolímero de bloque	100	100	100
	Poliestireno (grado para cristal)	70	55-70	50
	Arcilla blanda (carga)	30	100	250
15	Poli(alfa-metilestireno) de bajo peso molecular	-	15	15-25
	Aceite nafténico	20	20	20

En las formulaciones anteriores se observará que se emplean dos tipos de poliestireno. El poliestireno de grado para cristal se usa por su función como agente reforzante muy compatible con el copolímero de bloque. Por otra parte, el poli(alfa-metilestireno) de bajo peso molecular se emplea como ayuda para el tratamiento, durante el tratamiento de la suela para zapatos en su forma de bloque.

Otras grandes clases de calzado se denominan calzado moldeado por inyección y calzado hecho a mano. En ellas se incluye no solo calzado, tal como botas y similares, que comprenden artículos moldeados hechos enteramente de un solo material, sino también componentes para zapatos, que son moldeados directamente, sobre otros compo-



5 nentes para zapatos, o a los que se dá forma para ser uni
dos después al resto del zapato. Es de particular interés
la preparación de botas y zapatos con la parte superior
de lona, en los que la parte superior de lona es unida di
rectamente a la suela de copolímero de bloque por el pro-
cedimiento de moldeo. Para este fin se emplea un tipo al-
go diferente de compuesto, para permitir su fácil aptitud
para moldeo a temperaturas que efectúen una unión fuerte
entre la parte moldeada del zapato y cualquier componente
10 que no sea de caucho, tal como una encimera de lona. Por
tanto, entre las composiciones deseadas para material pa-
ra moldeo por inyección se incluyen aquellas que compren-
den 100 partes en peso del copolímero de bloque, de 50 a
85 p% de un poliestireno, de 60 a 90 p% de un aceite ex
15 tensor para caucho, y de 0 a 150 p% de una carga finamen-
te dividida. Los polímeros de bloque más eficaces para
calzado moldeado por inyección tienen bloques finales A
de pesos moleculares comprendidos entre 10.000 y 20.000,
y bloques centrales B de pesos moleculares comprendidos
20 entre 45.000 y 65.000.

Debido al método por el que se forman los compo-
nentes para el zapato, por ejemplo por moldeo en este ti-
po de aplicación, se necesita una formulación algo distin-
ta, tanto en el copolímero de bloque como en el componen-
te que lo modifica. Por ejemplo, se emplea una porción re
25 lativamente mayor de un aceite extensor para caucho, pero
al mismo tiempo se usa un copolímero de bloque que tiene
mayor proporción de bloque de polímero de areno vinílico.
La formulación siguiente es típica de aquellas que se pue
30 den emplear para fines de moldeo por inyección:

321435

4 EN

TABLA 2

	<u>Material para moldeo por inyección</u>
	Copolímero de bloque 100
5	Poliestireno (grado para cristal) 60
	Arcilla blanda 80
	TiO ₂ 10
	Aceite nafténico 75
	Poliestireno de bajo peso molecular 15

10

El copolímero de bloque empleado en la anterior formulación fue poliestireno-polibutadieno-poliestireno, que tenía pesos moleculares de bloque iguales a 14.000 - 53.000-14.000.

15

Las composiciones de la invención tienen la extraordinaria ventaja de poderse tratar fácilmente, y de no necesitar vulcanización. Así, se pueden volver a usar recortes, al tiempo que tampoco se encuentra el problema de vulcanización prematura, inherente al moldeo por inyección de cauchos usuales. En comparación con las formulaciones para moldeo por inyección de policloruro de vinilo, la formulación antes indicada tiene las ventajas sustanciales de flexibilidad a baja temperatura, alto coeficiente de fricción, y elasticidad y tacto de auténtico caucho.

20

25

Además de los anteriores tipos generales de composiciones para suelas, otra clase considerada es la de suelas calandradas, en las que se forma una hoja de los compuestos de copolímeros de bloque, a través de una calandra de formación de relieves, y luego se recortan las suelas de la hoja sin vulcanizar. La suela se pega a la

30



encimera, se aplica una tira de unión (pestaña), y se acaba el zapato montado, sin necesidad de la vulcanización normalmente necesaria para ellos; las ventajas conseguidas son, en general, las descritas para el material en bloque, y particularmente para las suelas moldeadas por inyección.

Aunque las composiciones especialmente abarcadas son las antes descritas, también se abarca la formación de componentes para zapatos de espuma de caucho, tales como suelas interiores, estratificados para suelas exteriores, estratificados a combinar con otros materiales para suela, tales como cuero, policloruro de vinilo, y similares. Las composiciones se pueden variar respecto a la relación de bloques termoplásticos (de poliareno vinílico), para proporcionar un grado controlado de flexibilidad en el producto final.

Los componentes suplementarios contenidos en los diversos compuestos antes mencionados comprenden particularmente poliestirenos de dos tipos generales. Aquellos de mayor peso molecular, por ejemplo de peso molecular mayor de 75.000, se prevén para su uso como agentes reforzantes, mientras que los poliestirenos de peso molecular relativamente bajo son útiles, no solo para comunicar rigidez, sino también como auxiliares para el tratamiento, sin sacrificar propiedades de tracción. Se pueden usar en unión con agentes extendedores y resinas, tales como extendedores entre los que se incluyen las resinas de cumarona-indeno, resinas de hidrocarburos del petróleo, colofonia, fenol-formaldehido, y ésteres de glicerina. Entre los aceites de tratamiento se incluyen no solo éste-

321435



res, tales como ftalato de dioctilo y similares, sino también especialmente los aceites hidrocarbonados que no tienen más de aproximadamente 30% de contenido de hidrocarburos aromáticos, denominados aceites hidrocarbonados nafténicos o alifáticos; sin embargo, para materiales negros se pueden emplear los aceites aromáticos residuales.

Las cargas utilizadas en las composiciones especialmente consideradas, son bien conocidas en el ramo, e incluyen la arcilla, dióxido de titanio, negros de humo, carbonato cálcico, y otros pigmentos, así como cargas fibrosas tales como fibras celulósicas, serrín, corcho molido, etc.

En la fig. 1 del dibujo, el número 10 representa el zapato cuya parte superior está formada por una pieza delantera 11 de punta y pala, una pieza de cuerpo o parte de empeine 12, y la sección o cuatro de tacón, 13. Todo esto es virtualmente lo usual, y las partes forman la encimera. La guarnición o unión 17 (pestaña) opcional, dá un acabado a los bordes; los arillos 15 son el acabado de los ojetes para el cordón 16. Las piezas individuales varían al variar el estilo. En este tipo de zapatos, el conjunto de encimeras se une a la suela por y mediante una unión de caucho llamada pestaña, que pasa completamente alrededor del zapato, al nivel de la suela, extendiéndose sobre las encimeras en una corta distancia. Está firmemente adherida tanto a las encimeras como a la suela, y puede comprender una unión de plástico, o más preferiblemente una tira de copolímero de bloque que comprende un compuesto copolímero de la presente invención.

En un tipo de conjunto de suela para zapatos li



geros, tal como se ilustra en la fig. 2, la suela consiste en una tela o forro interior de copolímero de bloque, 20, algo exagerado en el dibujo, bajo el cual se encuentra una capa fina 21 de composición de caucho esponjoso de copolímero de bloque, seguida por una capa delgada de hoja de copolímero de bloque, 22 y 23, que se forma para proporcionar una sección de espesor algo mayor en el tacón 24. La suela exterior 25 es una composición de copolímero de bloque de la presente invención, para proporcionar una superficie de desgaste que puede ser plana, ondulada o con un dibujo de la forma que se desee.

Uno de los puntos del coste en la manufactura de zapatos se refiere a la velocidad a la que se puede formar un componente dado para zapatos. Por ejemplo, se ha hallado que el material en bloque para suelas, que comprende los copolímeros de bloque en cuestión, se puede extruir a una velocidad aproximadamente 5% mayor que la de un material en bloque comparable para suelas de policloruro de vinilo. En ensayos de comparación que implicaban el moldeo por inyección de una suela sobre una encimera de bota de baloncesto, una suela de policloruro de vinilo requirió un "tiempo índice total" de 19 seg, mientras que una suela de copolímero de bloque requirió 18 seg.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 6 de Enero de 1.965, bajo el número 423.724, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



321435

N O T A

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

- 5 1.- Mejoras introducidas en la preparación de componentes para zapatos, en particular composiciones para suelas de zapatos, caracterizadas porque los mismos comprenden un copolímero de bloque que tiene la fórmula general A-B-A, donde cada una de las A es un bloque polímero, independientemente seleccionado, de un hidrocarburo aromático vinil-sustituído, que tiene un peso molecular medio comprendido entre 9.000 y 30.000, y B es un bloque polímero de hidrocarburo diénico conjugado, que tiene un peso molecular medio comprendido entre 40.000 y 80.000; o
- 10
- 15 un derivado hidrogenado de dicho copolímero de bloque.
- 2.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque la insaturación original del copolímero de bloque A-B-A ha sido reducida en al menos el 50%, por hidrogenación.
- 20
- 3.- Mejoras según el punto 1 ó 2, caracterizadas porque, en el copolímero de bloque A-B-A, cada uno de los bloques polímeros A tiene un peso molecular medio comprendido entre 14.000 y 25.000, y el bloque polímero B tiene un peso molecular medio comprendido entre 65.00 y 75.000.
- 25
- 4.- Mejoras según el punto 3, caracterizadas

321435²¹



porque, en el copolímero de bloque A-B-A, los bloques polímeros A constituyen de 25 a 40% en peso del copolímero de bloque.

5 5.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque dichas composiciones, tomando como base 100 partes en peso de copolímero de bloque A-B-A, comprenden de 35 a 125 partes en peso de poliestireno, de 5 a 60 partes en peso de un aceite extendedor para caucho, y no más de 275 partes en peso de una
10 carga.

6.- Mejoras según el punto 1 ó 2, caracterizadas porque, tomando como base 100 partes en peso de copolímero de bloque A-B-A, en el que los bloques polímeros A tienen un peso molecular medio comprendido entre 10.000
15 y 20.000, y el bloque polímero B tiene un peso molecular medio comprendido entre 45.000 y 65.000, dichas composiciones comprenden de 50 a 85 partes en peso de poliestireno, de 60 a 90 partes en peso de un aceite extensor para caucho, y no más de 150 partes en peso de una carga.

20 7.- Mejoras introducidas en la preparación de componentes para zapatos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

321435



Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 JUL 1966
P. A.

Athena de Elzaburu
Euzkadi



321435

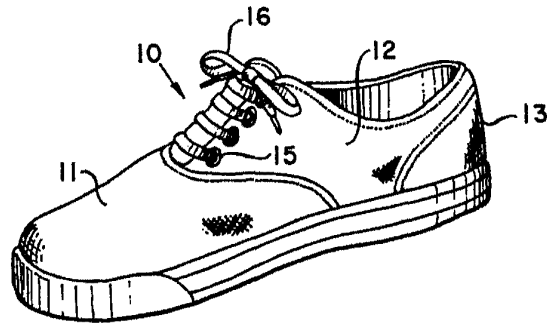


FIG. 1

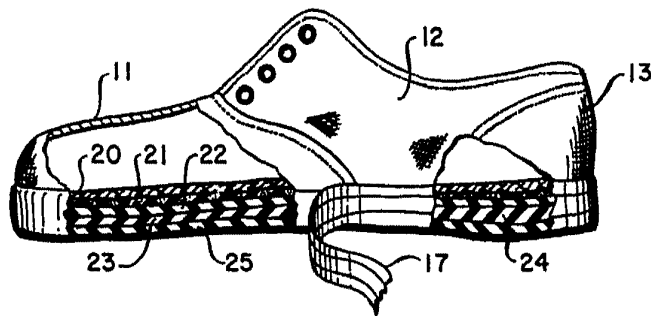


FIG. 2

Alberio de Martino
Per Espet