

347165 No 030 - Newton Jr. et al.



P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

UNIÓN DE MAQUINARIA PARA CAIZADO, S. A. - de nacionalidad española - domiciliada en BARCELONA, calle Villarroel, nº 59,

por :

"Perfeccionamientos en la fabricación de materiales laminados secundarios para calzado".

-----:oOo:-----

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

La presente invención se refiere a perfeccionamientos introducidos en la fabricación de materiales



laminares para calzado, particularmente materiales secundarios en lámina para calzado, es decir, los que se emplean para la producción de palmillas, plantillas, talonetas y forros para traseras.

5 Actualmente, la mayoría de palmillas se fabrican con materiales a base de papel impregnado en cola. Aún cuando este tipo de palmillas da excelentes resultados, puede aún mejorarse su calidad en lo que concierne a la resistencia al desgaste por roce y a sus características de uso, para proporcionar una palmilla duradera, suave, flexible y permeable a la humedad.

10 Un objeto, pues, de la presente invención consiste en obtener un material laminar secundario para calzado a base de papel, que reúna las propiedades mejoradas expuestas anteriormente.

15 Este y otros objetos se logran en un material laminar secundario para calzado que comprende una hoja o lámina de papel impregnada con 15 a 100 partes en peso de sólidos de uretano basado en 100 partes de la hoja de papel. Para producir el material deseado se puede llevar a efecto un proceso múltiple compuesto por la impregnación de una hoja de papel con un prepolímero terminado en isocianato contenido en un disolvente orgánico esencialmente anhidro para proporcionar el contenido sólido deseable; por la evaporación del disolvente, y por la curación o fraguado del prepolímero, provocando o permitiendo una mayor reacción del mismo a través de los grupos terminales de isocianato.

25 Las hojas de papel utilizadas en la fabricación



del material secundario laminar para calzado de la presente invención, pueden obtenerse de una diversidad de materias primas, entre ellas la celulosa utilizada en la fabricación del papel. Por conveniencia de descripción, estas materias primas pueden ser consideradas simplemente como derivadas del algodón o de la pulpa de madera, y en su aplicación en esta memoria, el término pulpa de madera puede incluir materiales de pulpa obtenidos de la paja, el bagazo, el cáñamo, el yute, el lino, etc. De las dos clases generales, el material derivado del algodón es el preferido, puesto que sus láminas son generalmente más gruesas que las que se obtienen de la pulpa de la madera y proporcionan por lo regular una mayor comodidad para el uso en el producto final. Cuando se utilizan láminas derivadas de la pulpa de la madera se prefiere que sean las obtenidas de pulpas alfa, porque generalmente son más gruesas que las otras pulpas de madera que contienen proporcionalmente menor cantidad de celulosa alfa. Existen varias mezclas de pulpas de madera, materiales derivados del algodón o mezclas de ambos que pueden ser utilizadas en la producción de láminas de una naturaleza adecuada.

Las hojas de papel que pueden utilizarse, incluyen aquellas que tienen la capacidad de poder ser impregnadas con 15 a 100 partes, y preferentemente alrededor de 25 a 65 partes por peso, de sólidos de uretano basados en 100 partes por peso de lámina, cuando se las introduce en una forma de prepolímero de uretano "soluble". El término "soluble" se entiende que incluye



además de las soluciones, varios sistemas coloidales, tales como aquellos en que el prepolímero está presente en forma suspendida. Las hojas de papel que pueden ser utilizadas, son aquellas que tienen un número o valor de keroseno aproximadamente de 100 a 300 y preferentemente de 150 a 250. Este número puede establecerse siguiendo el procedimiento de prueba identificado como ASTM-D727 o como TAPPI-T427m. Fundamentalmente, el número o valor del keroseno determina cualitativamente la capacidad de absorción de una hoja.

Las hojas de papel utilizadas pueden variar considerablemente de grosor, y esto se determina principalmente por el uso que se les piense dar. Por ejemplo, para usarlas para palmillas, se recomiendan hojas de 1 a 2.5 mm. de grosor, aproximadamente. Las palmillas pueden ser fabricadas totalmente del material secundario laminar para calzado producido de acuerdo con la presente invención, o pueden ser laminadas junto con otros materiales.

Los grosores de las hojas de papel usadas no varían apreciablemente durante las fases de impregnación y de reacción.

Estas fases de impregnación y de reacción pueden ser llevadas a cabo sin afectar la apariencia o cualidades de manipulación de la lámina de papel. El resultado final, es por consiguiente, la obtención de un material que efectivamente mantiene la calidad de comodidad para el usuario, basada en la suavidad del papel, y que al mismo tiempo muestra cualidades estructurales mejo-



radas, tales como resistencia al desgaste por roce, flexibilidad y solidez que perduran durante la vida del calzado. Las hojas de fieltro de papel pueden incluir diversos aditivos y cargas, así como residuos de aditivos y agentes de tratamiento incluidos o utilizados durante el proceso de fabricación de la hoja.

Las hojas de papel están generalmente secas cuando se les somete a la impregnación. Sin embargo, esto no significa que en condiciones ordinarias las hojas estén completamente secas. Al contrario, y preferiblemente, las hojas contienen algo de humedad: de 2 a 8 partes por peso basado en 100 partes por peso de la hoja de papel. Con este grado de humedad, se asegura un fraguado uniforme del prepolímero particularmente en las secciones internas de la hoja.

Los prepolímeros de uretano terminados en isocianato que pueden utilizarse en la práctica de esta invención son producidos por medio de la reacción de un isocianato polifuncional con un compuesto polihídrico, esto es, el que contiene por lo menos dos grupos hidroxilos por molécula.

Los compuestos polihídricos utilizados generalmente incluyen dioles, trioles, poliésteres, poliéteres, productos de adición de óxidos de alquileo y de arileno con dioles, trioles, etc. Los isocianatos polifuncionales incluyen los di-isocianatos y tri-isocianatos aromáticos, alifáticos y ciclo-alifáticos y combinaciones de estos tipos. El compuesto polihídrico y el poli-isocianato seleccionado para un prepolímero especí-



fico dependerán en cierto punto de las características que se desea tenga el producto final.

Los compuestos polihídricos utilizados pueden incluir dioles y trioles preferentemente con un alto peso molecular, de alrededor de 600, por ejemplo. Similarmente, puede utilizarse un peso molecular máximo de alrededor de 6.000. Los dioles y trioles que puedan ser utilizados incluyen los polioxialquilenglicoles y poliéterglicoles como por ejemplo polietilenglicoles, propilenglicoles, etc., glicoles secundarios tales como el 2,5-hexano diol, 2,6-heptano diol, etc., polimetilenglicoles tales como el tetrametilenglicol, hexametilenglicol, etc., Sin embargo, pueden incluirse en menor cantidad algunos dioles y trioles, de bajo peso molecular, con los otros compuestos polihídricos ya descritos. Estos incluyen, por ejemplo, el etilenglicol, propilenglicol, glicerol, etc.

Los poliésteres que pueden utilizarse son los ramificados y/o lineales; y los poliésteres y/o poliésteramidas útiles pueden incluir los obtenidos por medio de la condensación de un ácido orgánico polibásico, tal como adípico, sebásico, 6-aminocaproico, ftálico, isoftálico, tereftálico, oxálico, malónico, succínico, maleico, ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ciclohexano-1,4-dicarboxílico, fumárico, itacónico, etc. con polialcoholes tales como el etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, trimetilolpropano, trimetilolpropano, manitol, glicerol, sorbitol, trietanolamina, di-B-hidroxietil éter, etc. y/o amino-



alcoholes tales como etanolaminas, 3-aminopropanol, etc.

Los poliéteres pueden aplicarse también como materiales polihídricos iniciadores. Estos son particularmente útiles por su flexibilidad y sus características elásticas. Poliéteres utilizables pueden ser los derivados de óxidos o glicoles de alquileno o de éteres heterocíclicos, tales como el dioxolano, o los glicoles de polialquilen-éter-tioéter y los polialquilen-arilén-éteres, etc. Más aún, una gran variedad de productos de adición son útiles, tales como aquellos que resultan de la condensación de óxidos de arileno y alquileno y varios trioles y polioles, por ejemplo, trimetilol propano, pentaeritritol, sorbitol, manitol, azúcar, etc. y mezclas de tales productos de adición con menores cantidades de polioles de cadena corta. Las mezclas de tales productos de adición y poliéteres también pueden ser utilizadas satisfactoriamente.

Los isocianatos polifuncionales que pueden utilizarse en la reacción con los compuestos polihídricos para producir el prepolímero de uretano terminado en isocianato incluyen diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos y mezclas de estos y poliisocianatos bloqueados o inactivos tales como bis-fenil carbamatos de diisocianatos de toluileno, p,p'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, etc. Son preferidos los diisocianatos, y aunque pueden ser utilizados los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, los poliisocianatos preferidos para los fines de esta invención son



los diisocianatos de arileno, Poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de etilideno, 1,2-diisocianato de propileno, 1,2-diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocianato de toluideno, 2,6-diisocianato de toluideno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-bifenileno, mezclas de diisocianatos de isómeros 2,4-y 2,6- de toluideno, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de 1,6-naftaleno, y poliisocianatos en forma bloqueada como se describe más arriba.

En un método preferido para producir el prepolímero, el isocianato polifuncional se hace reaccionar con el compuesto polihídrico para producir un prepolímero de uretano terminado en isocianato que posee alrededor de 4,0 % a 10 % de isocianato reactivo. Desde este punto de vista de reacción, la relación NCO/OH puede abarcar más o menos de 1,5:1 a 3,5:1. En este procedimiento escogido, el prepolímero de uretano será preferentemente el producido por la reacción de un diisocianato de arileno, tal como el diisocianato de tolueno, con un oxipropilendiol con un peso molecular de entre 700 y 2.000.

Como se indica previamente, el prepolímero de uretano terminado en isocianato es fraguado, es decir, se completa la reacción "in situ" después de la impregnación de la hoja de papel, por un agente de curación o de enlaces cruzados o de extensión de cadena. Se prefiere para este objeto utilizar agua o mejor vapor de



agua. Se obtiene así, hasta cierto grado, una reacción productora de gases. El prepolímero seleccionado, en el cual se incluye una reacción en el lugar mismo de reacción habría de tener una viscosidad suficientemente baja para que solo absorbiera una mínima proporción de tales gases.

Los disolventes o vehículos para el prepolímero de uretano terminado en isocianato incluyen cualquiera de aquellos que son capaces de disolver o suspender el prepolímero de uretano sin que reaccione con los grupos de isocianato reactivos, y que son compatibles con los plastificantes seleccionados, si los hay. Disolventes adecuados comprenden hidrocarburos alifáticos tales como el éter de petróleo, alcoholes minerales, etc.; hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, xileno, etc.; hidrocarburos cíclicos tales como el ciclohexano, tetrahidrofurano, etc.; cetonas alifáticas tales como acetona, metiletil cetona, metilisobutil cetona, etc.; ésteres alifáticos tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo, etc.; hidrocarburos clorados tales como el tricloroetileno, percloroetileno, dicloruro de etileno, etc. y mezclas de éstos. Los disolventes preferidos incluyen metiletil cetona, tolueno, y otros. Las soluciones que contienen de su peso total alrededor de un 20 a un 95 % y aún mejor de un 30 a un 60 % en peso de sólidos de prepolímero de uretano, son indicadas para proporcionar una buena impregnación, utilizando naturalmente aparatos y sistemas convenientes.

Cuando se utiliza un plastificante, es preferi-



ble que no sea volátil a la temperatura ambiente y pre-
ferentemente que no lo sea tampoco a partir de esta tem-
peratura y hasta 180 °C. El plastificante esencialmente
no debiera ser reactivo con el prepolímero o disolvente,
5 aunque sí compatible con el disolvente. Una diversidad
de plastificantes son adecuados, incluyendo los ésteres
de los ácidos ftálico,, adípico, sebácico, acelaico y es-
teárico, con compuestos dihidroxi y monohidroxi alifáti-
cos tales como el ftalato de dibutilo, ftalato de diocti-
10 lo, di-2-etilhexil adipato, di-2-etilhexil acelato; ade-
más el fosfato de tributilo, fosfato de tricresilo, etc.
son asimismo adecuados; tambien varios aceites aromáti-
cos de petróleo pueden ser adecuados para este objeto.

El proceso utilizado para la práctica de la pre-
15 sente invención, puede ser descrito con referencia al di-
bujo adjunto en que :

La única figura es una vista esquemática en alza-
do y parcialmente en sección, de un mecanismo impregnador
de papel.

20 En relación con el dibujo, una hoja de papel -10-,
por ejemplo, una hoja de pulpa de borra de algodón, es
impulsada hacia un líquido impregnador -18- compuesto
por una solución de prepolímero de uretano terminado en
isocianato en disolvente orgánico. La hoja -10- es su-
25 mergida totalmente dentro del líquido -18- por debajo
de unos rodillos -20- y -22- y sigue luego por un par
de rodillos escurridores y limpiadores -24- y -26- que
la acaban de impregnar eficazmente.

La hoja impregnada -10- llega después a un eva-



porador de disolvente -30- provisto de una bomba de descarga -32-. El evaporador -30- sirve para extraer esencialmente toda la porción del disolvente del líquido impregnador.

5 Del evaporador -30-, la hoja de borra de algodón pasa a un horno de curación -40-, donde se efectúa la curación o fraguado por medio de una reacción complementaria de los grupos terminales de isocianato contenidos en el prepolímero de uretano. Para facilitar esta operación, la atmósfera del horno ha de ser húmeda y caliente. Un calentador o calentadores, que no se representan, crean el conveniente calor a una temperatura que oscila generalmente entre los 60 y 150 °C., según sea el tipo de prepolímero que se use para impregnar la hoja de papel -10-. Análogamente, un humedecedor o humedecedores, tampoco representados, proporcionan humedad acuosa que reacciona con los grupos terminales de isocianato reactivos en el prepolímero de uretano para producir enlaces cruzados o una extensión de cadena y para curar el prepolímero al poliuretano deseado. Para obtener mejores resultados, se puede desarrollar un contenido de humedad de alrededor de 20 a 95 en la atmósfera creada dentro del horno -40-. Como en el caso anterior, el grado de humedad dependerá del prepolímero particularmente utilizado, de la cantidad de curación deseada y del contenido de humedad de la hoja de papel -10-. Unas bombas -42- y -44- pasan al interior del horno la atmósfera húmeda y caliente originada.

El siguiente ejemplo está destinado a ilustrar.



con mayor claridad la presente invención :

EJEMPLO 1

=====

A. Preparación del impregnante (Solución de prepolímero de uretano).

5

Una vasija de reacción de vidrio provista de un agitador, una cámara calentadora, un embudo de carga y un condensador de reflujo, se carga con 100 partes por peso de polipropilenglicol (de peso molecular alrededor de 1.000). Se empieza a agitar la carga y se vierten en la vasija, durante un minuto aproximadamente, 35,0 partes por peso de diisocianato de toluileno (80 % del isómero 2,4- y 20 % del isómero 2,6- de la mezcla de isómeros). La proporción NCO/OH de los reactivos cargados es de 2:1. Se cierra entonces la vasija, se conecta el condensador de reflujo y se calienta lentamente los reactivos a una temperatura de 105 °C., durante un periodo de 40 minutos. Después de esto, se mantiene una temperatura de 105 ± 5°C, durante 40 minutos más.

10

15

20

El prepolímero de uretano terminado en isocianato producido por la reacción es enfriado y se agrega metiletilcetona para proporcionar un 50 % por peso de solución sólida con una viscosidad de alrededor de 35 centipoises. La solución se transvasa entonces a un recipiente herméticamente cerrado, lista para su uso.

25

B. - Impregnación.

Un catalizador de octoato de estaño en una cantidad de hasta 0,03 partes basadas en el peso del prepolímero de uretano se agrega a la solución de prepolímero de



uretano preparada de acuerdo con el párrafo A descrito anteriormente. Luego la solución se diluye hasta un 30 % por peso de solución sólida y se emplea para el baño de impregnación en una máquina impregnadora provista de rodillos escurridores.

La alimentación de la hoja de papel y el ajuste de los rodillos escurridores puede variarse para proporcionar la adecuada impregnación de la solución de prepólímero contenida en el recipiente. La hoja de papel impregnada de la solución de prepólímero pasa entonces a un evaporador de disolvente dentro del cual es extraída la metiletil cetona. La atmósfera circulante en el evaporador tiene una temperatura de alrededor de 65 °C. Después de extraído el disolvente, las hojas de fieltro de papel impregnadas son conducidas a un horno de curación, en cuyo interior hay una atmósfera con un 50 % de humedad relativa y una temperatura de 65 °C. La curación se lleva a cabo durante 10 minutos.

Las hojas de papel así impregnadas son de dos tipos que pueden designarse PFS-1 y PFS-2, respectivamente. El primero es una hoja de borra de algodón con un grosor de 1,5 mm., que contiene 4,0 % de humedad y un número de keroseno de 189. El segundo, es una hoja obtenida de pulpa de madera, con un grosor de 1,5 mm., 40 gr./cm.² de peso, que contiene 4,0 % de humedad y un número de keroseno de 273.

C. - Formas de distribución.

Muestras de materiales laminares secundarios para calzado producidos de acuerdo con los párrafos A y B aca-



bados de describir se sometieron a diversos procedimientos de prueba dando los siguientes resultados :

5

T A B L A 1

PFS-1

	<u>Uretano</u> <u>agregado</u>	<u>Pérdida</u> <u>por roce</u>	<u>Resistencia a</u> <u>la tracción</u>	<u>Resistencia</u> <u>al desgarró</u>
	<u>%</u>	<u>g.</u>	<u>Kg/cm²</u>	<u>Kg.</u>
	0	W.T/1	11,34	1,677
	30	1,52	141,35	11,567
15	52	0,99	128,60	12,837
	68	0,79	162,55	15,513

PFS-2

	0	W.T/2	32,20	3,674
20	26	2,10	169,00	8,845
	51	1,53	140,30	10,433
	80	0,72	173,20	11,658

25

1. Gastado después de 100 ciclos.
2. Gastado después de 100 ciclos.



T A B L A 2

PFS-1

5	Uretano	Rigidez	Absorción	Transmisión
	a agregado		H ₂ O	vapor H ₂ O
	%	cm./kg.	g.	g.
	0	0,01	15,2	4,0
10	30	0,25	5,3	2,8
	52	0,03	3,2	2,6
	68	0,029	2,8	2,1

PFS-2

15	0	0,025	11,7	4,0
	26	0,023	2,5	2,3
	51	0,02	2,4	1,9
	80	0,027	2,2	1,6

20 Las diferentes pruebas y los resultados expuestos en las tablas anteriores, se obtuvieron de la siguiente manera :

Pérdida de roce - Reducción por desgaste/H-22 ruedas/1000 ciclos.

25 Resistencia a la tracción - Instrón/5,08 cm./minuto. Separación. (Medido en máquina transversal y en la dirección del material).

Resistencia al desgarró - Desgarro creciente/5,08 cm./min. (Medido en máquina transversal y en la dirección



del material).

Rigidez - Comprador de rigidez "Tinius Olsen"/
2,54 cm. de tirantez/10° de curvatura. (Medido en máquina
transversal y en la dirección del material)

5 Absorción H₂O - g/100 cm²/15 min. de inmersión.
 Transmisión de vapor H₂O - g/30 cm²/24 horas.

Los resultados de las pruebas expuestos en las res-
pectivas tablas demuestran que los materiales laminares se-
cundarios para calzado objeto de la presente invención, dan
10 excelentes resultados en las áreas en que han de ser utili-
zados como palmillas y otras partes secundarias del calzado.

Actualmente, el calzado provisto de partes secunda-
rias fabricadas del material cubierto por esta invención
muestran mejores características de comodidad y de uso. Ade-
15 más, las palmillas y otras partes fabricadas de este tipo
de material pueden ser pegadas y laminadas a otras partes
del calzado y por consiguiente su utilización no interfiere
en la fabricación del calzado tal como se lleva a cabo
hoy en día.

20 Puede apreciarse, por lo tanto, que los diferentes
objetos de la invención se logran eficazmente y, puesto que
se pueden realizar determinados cambios en la forma de lle-
var a cabo el proceso y en los materiales laminares secun-
darios para calzado descritos, sin alejarse del alcance de
25 la invención, ha de sobreentenderse que toda la descripción
anterior hecha en relación con el dibujo adjunto, es ilus-
trativa y no queda así limitada en modo alguno.



N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente :

5 1. - Perfeccionamientos en la fabricación de materiales laminares secundarios para calzado, caracterizados por el hecho de que una hoja de este material que posee un número de keroseno de 100 a 300, se impregna de un poliuretano curado en una proporción que va desde 15 a 100 partes por peso basado en 100 partes por peso de la hoja.

10 2. - Perfeccionamientos en la fabricación de materiales laminares secundarios para calzado, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque el número de keroseno de la hoja puede ser de 150 a 250.

15 3. - Perfeccionamientos en la fabricación de materiales laminares secundarios para calzado, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados por el hecho de que el poliuretano oscila entre 25 y 65 partes por peso basado en 100 partes por peso de una hoja de material.

20 4. - Perfeccionamientos en la fabricación de materiales laminares secundarios para calzado, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados por el hecho de que la hoja de material está constituida por una hoja de borra de algodón.

5. - Perfeccionamientos en la fabricación de materiales laminares secundarios para calzado.

25 Esta memoria consta de diecisiete páginas, escritas por una sola cara.

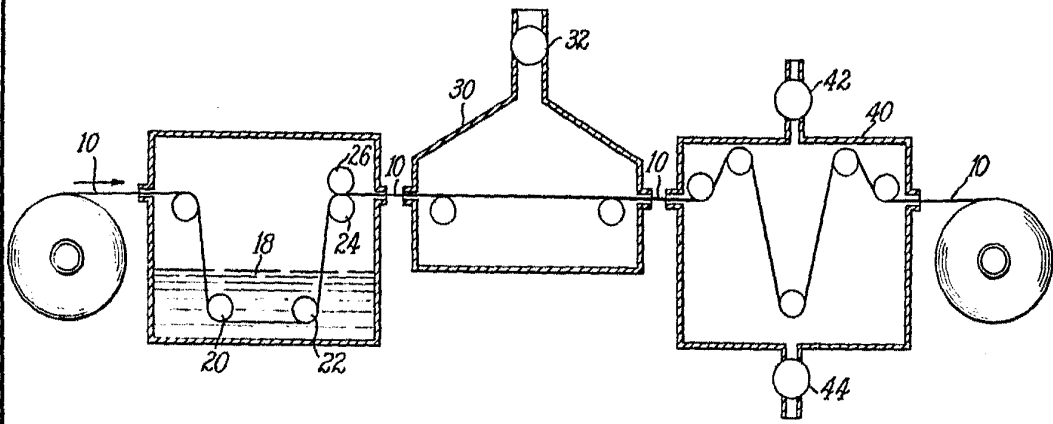
BARCELONA, 3 NOV. 1967

347,165

UNION DE MAQUINARIA PARA CALZADO, S.A

HOLA UNICA

X6030 NEWTON



P.A.
[Handwritten signature]