

386 157

GAS BE/7634



SECCION TECNICA
COMUNICACION I. P. C.
CLASE <u>A43</u>
SUBCLASE <u>D</u>

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO DE INMERSION PARA LA FORMACION DE CALZADO POROMERIGO", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, residente en 277 Park Avenue, NEW YORK, N.Y. (U.S.A.).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se produce una pieza de calzado poromérico mediante un proceso de inmersión de moldes de calzado. Los moldes se cubren de una camisa textil que se ha humedecido con agua y pueden equiparse para que el fluido fluya a su través desde el interior al exterior. El cemento de inmersión está formulado especialmente para un contenido líquido con viscosidad y no solvente.

10. Los zapatos y las botas en cuero realizadas por cosido o pegado entre sí de piezas de cuero curtido cortado según una pauta son viejos en la técnica. Unos zapatos en

- pieza moldeados por moldeo en recubrimiento o por moldeo por inyección a partir de resinas vinílicas y plastisoles son asimismo conocidos en la técnica. Estos artículos de calzado de una pieza de la técnica no son poroméricos; no respiran como lo efectúan los zapatos de cuero. Los artículos de una pieza tal como guantes de goma se realizan en la técnica mediante el procedimiento de moldes de inmersión en látices o soluciones polímeras. Tales guantes no son en naturaleza poroméricos.
- 5.
10. Los materiales poroméricos respiran o pasan vapor de agua y aire, pero son impermeables al paso del agua líquida. Esta propiedad es debida a la única estructura celular de los materiales poroméricos.
15. Las películas y revestimientos poroméricos se han producido mediante extendido de una solución de un polímero sintético, en general un poliuretano o una mezcla de poliuretano y una menor cantidad de otro polímero sintético tal como cloruro polivinílico, sobre un substrato y luego al inmergir el substrato revestido en un baño de un fluido que es compatible con el disolvente polímero, pero no es por sí mismo un disolvente para el polímero o polímeros empleados. La inmersión en el no solvente para el polímero coagula aparentemente el polímero o mezclas de polímeros en una configuración celular sobre el substrato y extrae el disolvente polímero. Cuando se seca, la película celular depositada sobre el substrato es poromérica en naturaleza y en general en propiedades similares al cuero. Si la película se aplica a un substrato textil poroso, el laminado es útil en la fa-
- 20.
- 25.



bricación de zapatos, tapicería, y equipaje en simil cuero.

5. Una dificultad en la fabricación de palas para zapato, por ejemplo, a partir de laminados poroméricos efectuados como se ha descrito anteriormente, es su tendencia a una mengua de la uniformidad superficial. Cuando el material se sitúa bajo tensión, como por hundido sobre una horma de fabricar zapatos, las muestras de los substratos textiles tienden a mostrarse a través de la película sometida a tensión poromérica que lo reviste. Este efecto rugoso o
10. de descortezado anaranjado es indeseable en un zapato o bota que se ha proyectado para tener una superficie plana, suave. Cuando la película es realizada con un grano o dibujo, el efecto de las pautas del substrato que se muestran a través de la superficie es a menudo disimulada y ocultada, pero el relieve suave no tiene este efecto y los estilos corrientes de zapatos requieren cueros de relieve suave y materiales poroméricos en un elevado porcentaje para la realización de zapatos.
15. Se han efectuado intentos para eliminar o reducir el efecto de descortezado anaranjado mediante cuidadosa selección de una capa interior de una tela de algodón particularmente tejida o telas especiales no tejidas de fibras dispuestas al azar. Otro intento es llevar una capa polimérica viscosa hacia abajo a través de la capa interior y en
20. la capa de substrato antes de aplicar la película superior de poliuretano, pero el problema no está solventado plenamente. Los métodos de impregnar y revestir substratos envuelven el arrastre de materiales a través de las etapas
- 25.



del procedimiento. Las tensiones sobre las telas y películas verificadas en varias veces ocasionan esfuerzos en el material acabado que dan como resultado desconchados anaranjados y propiedades pobres a la rotura en el empellado.

5. Es aún ampliamente empleado el viejo método de fabricar zapatillas, zapatos y botas a partir de cuero mediante piezas estiradas sobre una horma de madera y el claveteado a ella, luego cosido, cementado, pegado o el clavado de ellas en conjunto. Se requiere un trabajo manual muy caro.
10. Asimismo se utilizan máquinas automáticas de ahormado, clavado, cosido y cementado, pero la cantidad de operaciones manuales por operarios especializados precisados en la industria es aún muy substancial. Además de los costes elevados de trabajo envueltos, el método de fabricación crea tensiones en los materiales poroméricos y estas tensiones contribuyen a la apariencia superficial indeseable antes descrita.
- 15.

20. Se conocen métodos de inmersión en el arte en donde se han realizado a partir de látices calzado de goma, exento internamente de esfuerzos, pero impermeable. Estos incluyen (1) simple inmersión de un molde seguido por secado y vulcanizado del depósito; (2) uso de un molde poroso tal como porcelana sin vidriar y formación de un depósito por filtración, con o sin la ayuda de succión; (3) uso de un molde impermeable o poroso revestido de una solución coagulante o deshidratante; (4) simple inmersión como en (1) seguido por aplicación de un coagulante externo al depósito; (5) uso de un molde calentado en conjunción con látex sensibilizado
- 25.



al calor; (6) combinaciones de los métodos anteriores.

5. Un método actual para fabricar botas de goma envuelve pegar piezas cortadas de forro en un molde de aluminio que es sumergido en un caucho natural o látex SBR, luego en coagular la solución salina, seguido por una segunda inmersión en látex y una segunda coagulación. La bota se cura en el horno, se aplica una suela y talón y el artículo se separa del molde. Estas botas son impermeables y calientes en el uso. Una bota hasta la rodilla pesará aproximadamente una libra y media. Las botas realizadas por el nuevo procedimiento descrito a continuación pesan aproximadamente media libra.

10. Se realizan botas vinílicas no-poroméricas mediante un procedimiento de inmersión. Moldes de madera o de porcelana se sumergen en un organosol, plastisol o látex vinílico espeso, cloruro vinílico, por ejemplo; se constituye una película de polímero que se seca y puede separarse del molde de la bota. Tales botas son blandas, estampables en relieve, pueden colorearse virtualmente a cualquier color y pauta, pero son impermeables, por consiguiente calientes y no confortables en el uso. Muchas personas no pueden utilizar una bota vinílica en ninguna forma, otros pueden utilizarlas por solamente cortos períodos de tiempo.

15. En general, los procesos de inmersión de tipo disolvente controlan la viscosidad del baño y grosor de la película depositada en el molde por medio de disolventes que mezclan selectivamente para controlar la relación de evaporación.

20. En general, los procesos de inmersión de tipo disolvente controlan la viscosidad del baño y grosor de la película depositada en el molde por medio de disolventes que mezclan selectivamente para controlar la relación de evaporación.

25. En general, los procesos de inmersión de tipo disolvente controlan la viscosidad del baño y grosor de la película depositada en el molde por medio de disolventes que mezclan selectivamente para controlar la relación de evaporación.



- Un procedimiento para preparar estructuras poroméricas laminadas se describe en la patente estadounidense nº 3 460 969. Un poliesteruretano esencialmente lineal, preparado de acuerdo con la enseñanza de la patente estadounidense 2 871 218, que no tiene grupos de hidroxilo o de isocianato esencialmente libres, se disuelve en un disolvente higroscópico en caliente tal como dimetil-formamida, espesado tixotrópicamente con sílice pirogénico finamente dividido mejorador de la viscosidad, y combinado con agua suficiente para crear una dispersión coloidal a 45° -60° C. La temperatura exacta a la que se forma primero la dispersión coloidal cuando se adiciona una cantidad dada de agua a la mezcla de poliuretano-disolvente se refiere aquí como el punto de niebla. La mezcla con punto de niebla se calienta entonces para elevar ulteriormente su temperatura unos 5° C, después de lo cual revierte al estado de una solución real del polímero en disolvente, combinado con una dispersión del sílice mejorador de la viscosidad. Este material se reviste sobre el substrato deseado a su temperatura elevada y se deja fraguar al aire por unos 5 minutos. En este período de fraguado al aire el polímero asume una configuración celular que se encuentra que es micro-porosa y permeable cuando parte del disolvente se separa y evapora. El disolvente restante se elimina luego mediante extracción de agua en baños de extracción apropiados y se seca la estructura.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Cuando una película poromérica de este tipo se extiende sobre un substrato textil no tejido, a menudo se ha encontrado que con o sin una capa intermedia tal como una



- lámmina de algodón tejido situada entre el substrato y la película de poliuretano, el laminado, cuando se utiliza para formar palas de zapatos, muestra las características de rugosidad o pelado anaranjado cuando se sitúa bajo tensión y se hunde sobre una horma de fabricar zapatos. El pelado anaranjado es un efecto superficial en donde la pauta de las fibras de substrato traspasa y aparece como efecto indeseable sobre la superficie del polímero de poliuretano. Asimismo es imposible utilizar este material para fabricar botas de una pieza como se efectúa en el arte de materiales no poroméricos manipulados. Pueden fabricarse botas, pero deben coserse ya que las piezas han sido cortadas según patrones requeridos. Deben preverse cierres de cremallera, cordones, botones o hilo de coser para cerrar estas costuras. Sería ventajoso poder formar botas y zapatos poroméricos mediante un proceso de inmersión. En tal material no se crean fuerzas de tensión.
- 5.
- 10.
- 15.

- 20.
- 25.
- Cuando se inmergen moldes de bota en el material anteriormente descrito para la preparación de laminados poroméricos en un intento para producir una bota poromérica por inmersión, se ha encontrado que el cemento de solución de poliuretano-dispersión de sílice no se adhiere al molde. Si el molde se cubre primero con un "calcetín" tejido, el polímero se adherirá al calcetín sobre el molde, pero no uniformemente. Las elevadas viscosidades, 30.000-40.000 cps, y el requerimiento de trabajar a 50-65° C, como se ha indicado para el arto previo, pueden tenerse en cuenta para esto. Asimismo, la solución de polímero empleada en un proce-



dimiento de inmersión precisa una vida útil más larga que una solución que se efectúa y se extiende rápidamente a altas velocidades sobre un substrato. Cuando las elevadas temperaturas operantes del arte previo se utilizan en la realización de una operación de inmersión, el cemento de inmersión tiende a perder agua y disolvente y a hacerse más viscoso, y por consiguiente imposible de adherir a un molde inmerso en él.

5.

10.

Se ha descubierto un método de formar zapatillas, zapatos, y botas mediante un procedimiento de inmersión que ofrece economía en la manufactura, exención de tensiones de procesado y pelado anaranjado resultante incluso en casos de estampados en relieve suaves. Asimismo, desde el primer momento pueden efectuarse a partir de materiales poroméricos, botas altas hasta la rodilla, de una pieza, sin costura. No se precisan cremalleras, botones u otros sujetadores como se requieren en los métodos actuales para cerrar costuras donde se encuentran piezas cortadas a patrón. El calzado realizado por este procedimiento está exento de tensiones internas.

15.

20.

Se han descubierto medios para modificar la mezcla de poliuretano, agua, sílice, dimetilformamida del arte previo, y las etapas del procedimiento a las que se somete, con objeto de formar botas poroméricas con éxito mediante un procedimiento de inmersión. Asimismo pueden formarse por este nuevo procedimiento zapatos altos y bajos. El procedimiento es apto para las etapas de pigmentar, colorear o teñir. estampar en relieve, y acabar como se practica en las

25.



técnicas del cuero y del plástico. Las suelas y talones se adicionan a las botas por medios adhesivos conocidos.

5. Un procedimiento del arte previo para formar una capa poromérica mediante extensión de cemento de poliuretano sobre un substrato textil se expone en la patente estadounidense 3 460 969. Se forma una composición de revestimiento que comprende (1) un polímero de uretano lineal, (2) un disolvente para el citado polímero seleccionado del grupo que consta de sulfóxido dimetílico, dimetilformamida y dimetilacetamida, (3) un líquido inerte que es un no-solvente para el polímero, pero que es miscible con el disolvente, estando el líquido inerte presente en una cantidad suficiente para crear una dispersión de punto de niebla a la temperatura de mezcla del polímero, disolvente y líquido inerte, y (4) un agente espesante tixotrópico que se dispersa en el sistema pero que no es disuelto en él. La mezcla se emplea al calentarla a una temperatura suficientemente elevada para ocasionar que revierta a una solución efectiva, generalmente en la gama de 37° C a 90° C, y revestirla sobre el substrato textil a la citada temperatura elevada. Después de un tiempo de fraguado al aire de medio a 5 minutos, la estructura se inmerge en un baño de agua para extracción del disolvente y luego se seca.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El procedimiento emplea de 15% a 25% en peso de soluciones de poliuretano lineal en dimetilformamida más una cantidad de líquido inerte (1) igual a de 5% a 70% en peso del citado poliuretano y (2) de 2% a 15% en peso del poliuretano de un agente espesante tixotrópico. Los componen-



- tes se mezclan como se describe en el ejemplo IV de la patente estadounidense 3 460 969. El poliesteruretano se disuelve primero en aproximadamente el 80% de las partes totales de dimetilformamida. El agente espesante de sílice pirogénico se dispersa en el agua y el equilibrio de la dimetilformamida en un homogenizador de Eppenbach y se adiciona a la solución de poliester uretano a 60° C. Se adicionan cloruro octadecil-trimetil-amónico y glicerol con agitación a 60° C. El cemento tiene un punto de niebla de 50° C y una viscosidad de Brookfield de aproximadamente 40.000 cps.
- 5.
- 10.
- En el método de esta invención, para formar un cemento para un procedimiento de inmersión en lugar de para un procedimiento de extensión, los mismos ingredientes en esencialmente las mismas cantidades se mezclan cuidadosamente en un orden diferente y esto produce un cemento con punto de niebla distintivamente diferente y viscosidad más baja.
- 15.
- Una gran parte, aproximadamente del 75% al 85%, preferentemente el 80%, del agente espesante se mezcla con aproximadamente de 10% a 20%, de preferencia 15% del disolvente y aproximadamente 2% del agua. Esta dispersión de agente dispersante se mezcla luego con aproximadamente 70% al 80%, preferentemente 75%, del disolvente total y solamente luego se disuelve el poliuretano en esta baño mediante agitación. La temperatura se eleva a unos 60° C cuando se disuelve el polímero y se deja volver a temperatura ambiente, en cuyo momento se promezclan y adicionan el último 10% del disolvente, el resto, aproximadamente el 10%, del agente espesante y el 98% final del agua.
- 20.
- 25.



Quando se mezcla a fondo, este cemento tiene sorprendentemente un punto de niebla por debajo de la temperatura ambiente y una viscosidad de aproximadamente 10.000 cps. a 23°C. Puede adicionarse al baño colorantes, plastificantes y otros pigmentos.

5.

El método nuevamente desarrollado controla el grosor de la película depositada sobre un molde cubierto de textil al controlar la viscosidad del cemento de inmersión, permite el uso de solamente un disolvente, y con ello simplifica la recuperación del disolvente. La viscosidad del

10.

cemento de inmersión se controla mediante la adición de una porción principal del agente espesante a una porción principal de disolventes antes de que en ellos se disuelve el polímero. La porción principal de la cantidad determinada de

15.

agua se adiciona después que se completa la solución de polímero. La cantidad de adición de agua al cemento es crítica ya que (1) regula parcialmente la viscosidad de la inmersión, y (2) acelera aparentemente la extracción del disolvente de

20.

la película depositada para dar una estructura poromérica satisfactoria. Una cantidad mínima de agua, determinada como 20 partes por 100 partes de poliuretano, se requiere con objeto de dar un cemento con una viscosidad suficientemente elevada para formar con éxito calzado mediante inmersión.

25.

Una cantidad insuficiente de agua ocasiona (1) un cemento de baja viscosidad que es muy fácilmente absorbido por la cubrición de tejido sobre el molde y resulta una película delgada con porosidad tosca, y (2) contrae la película particularmente en las regiones de la suela. Cantidades mucho



mayores de agua (por encima de 50 partes por 100 partes de polímero), por otra parte, dan asimismo cemento de viscosidad baja y condiciones similares a las descritas para muy poca agua.

5. Particularmente para la inmersión de botas es ventajoso adoptar moldes plegables que son conocidos en la técnica. Al completar el procedimiento, el molde se desarma en el interior de la bota y las secciones se separan fácilmente.

10. Los moldes de inmersión empleados son de preferencia metálicos y preferentemente de aluminio para mejor permanencia en el baño y en las condiciones del procedimiento.

15. Una característica opcional de los moldes utilizados en esta invención es que cuando se ha formado suficientemente el depósito, puede aplicarse agua de extracción y circular desde el interior del molde, a través de las paredes del molde y a través del forro y la película depositada desde el interior al exterior, extrayendo y eliminando el disolvente que fluye y alcanzando extracción excelente del disolvente.

20. El procedimiento es extremadamente versátil y puede verificarse como una operación continua desde la inmersión del molde a la separación de un zapato o bota completamente acabado. El molde se cubre primero de una cubrición de tela tejida conformada para fijarla en el citado molde que, cuando se humedece con agua, previene al cemento de adherirse al molde y asimismo sirve como un forro para el artículo de calzado. Esta cubrición textil es esencialmente un calcetín para el molde de calzado. El calcetín se realiza de pre-

25.



- ferencia con un textil humedecible con agua y absorbente al agua tal como un algodón tejido. Pueden mezclarse al algodón varias fibras resistentes al agua, tal como rayón, nylon y polipropileno para formar la tela tejida. La proporción de
5. fibra sintética a fibra de algodón es preferentemente de 40 partes o menos por 100 partes de cifra total. Tales proporciones garantizan que la cubrición del molde o calcetín puede humedecerse con agua antes de la inmersión de forma que recoja hasta aproximadamente el 100% del peso de fibra total
10. de agua. Esta agua sirve aparentemente como una barrera para mantener el cemento poromérico de traspasador del grosor del calcetín de tela tejida, generalmente de 1 a 2 miles y para adherirse al molde y asimismo ayuda en la extracción de del disolvente de las primeras capas de polímero depositadas,
15. coagulando con ello el polímero e iniciando la formación de una estructura celular microporosa. El molde cubierto por el calcetín se reviste en un recipiente de inmersión, se somete a extracción de disolvente, se tiñe, se aplica suela y talón, se estampa en relieve, y finalmente se acaba por revestido en una operación continua. El calcetín tejido puede
20. servir como el forro de la bota o zapato, o, si se desca, puede aplicarse un forro interior de esponja o elastómero espumoso o un ligado textil más blando que el calcetín textil, al interior del artículo después que este se separa del
25. molde. Puede aplicarse flocado el textil al exterior de la bota o zapato después de la extracción y antes de que se seque el artículo. Esto da una apariencia similar a la piel de suecia.



La invención envuelve preparar un cemento de inmersión de un poliesteruretano esencialmente lineal del tipo descrito en la patente estadounidense 2 871 218. El polímero se disuelve en un disolvente higroscópico, típicamente dimetilformamida, aunque son asimismo útiles la dimetilacetamida, sulfoxidodimetílico, tetrametil urea y tetrahidrofurano. El agua y los mejoradores de viscosidad se adicionan para controlar la viscosidad del baño. Los sílices pirogénicos, polímeros carboxivinílicos, la celulosa carboximetil sódica y las sales de poliacrilato son mejoradores de viscosidad útiles. Los sílices pirogénicos tienen una medida de partícula de aproximadamente 0,15 micras, un área superficial de 200 m²/g y una densidad aparente de unas 2,2 libras por pie cúbico. Cuando se utilizan sílices pirogénicos, su efecto espesante se mejora por la adición de pequeñas cantidades de un líquido polar y aditivos catiónicos o no-iónicos. Aditivos típicos son el glicerol y el cloruro octadecil-trimetil amónico. Como en la enseñanza del arte previo, se utilizan en la relación de 2,0 partes de glicerol y 2,5 partes de cloruro de amonio substituido por 12,5 partes de sílice pirogénico. A base de 100 partes de poliuretano, se emplean de 25 a 50 partes en peso de agua con de 6 a 15 partes de agente espesante. Estas extensiones críticas de mejorador de viscosidad y agua son más estrechas que las extensiones de estos materiales empleadas en el arte previo para preparar cementos de extensión.

El cemento de inmersión se prepara a base de 20% a 30% de sólidos totales de polímero, preferentemente aproxi-



- madamente 20%, esto es, 100 partes de polímero se utilizan con 400 partes de disolvente. Los cementos de inmersión preparados con los materiales citados en las extnsiones dadas se halla que tienen viscosidades de Brookfield (husillo numero 5, 2,5 rpm.) de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 15.000 cps a 23° C. Cuando el molde sumergido se retira del cemento es girado lentamente sobre sí mismo en una forma conocida en el arte de modo que el cemento que oscurece forma el área de suela suave y lisamente. La forma inmersa se mantiene en el aire para un tiempo de fraguado al aire de medio a 5 minutos dependiendo de la cantidad de agua empleada inicialmente. Si el tiempo de fraguado al aire es muy corto, la película tiende a contraerse y no será permeable. Después del periodo de fraguado al aire, el molde revestido se inmerge en un baño de agua de 50° a 60 F durante de 10 a 30 minutos para fraguar la estructura de película formada durante el fraguado al aire y se inicia la extracción del disolvente. Luego el molde se inmerge en un baño de agua de 120° a 140° F durante de 30 a 60 minutos para realizar la extracción final. El grosor de la película y la cantidad de agua utilizada en el cemento inicial determinan ampliamente la porosidad y la permeabilidad al vapor húmodo (MVT) de la película final. Se utiliza agua más fría en el primer baño para fraguar completamente la estructura de la película. El segundo baño más caliente se utiliza para mayor eficiencia en la extracción de disolvente.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

El artículo de calzado sin costura producido puede estamparse en relieve o al retenerlo en el molde y situarlo



5. en un molde de estampado en relieve o al extraerlo del molde, e insertarlo en una cámara inflable que presiona el artículo contra un rodillo, placa u otra superficie estampadora en relieve. Pueden aplicarse los acabados de pigmentado y los rociados tal como se emplean en las técnicas de acabado de cuero y de los termoplásticos.

10. Se prepara un polímero de poliesteruretano lineal al seguir la enseñanza de la patente estadounidense 2 871 218. Se mezclan primero en un autoclave calentado con agitación durante 15 minutos a 10 mm de presión y de 100° a 105° C, 1000 g (1,0 moles) de un adipato poli (totrametilónico) terminado en hidroxilo, peso molecular 1000, índice hidroxílico 112, índice de acidez 2,5, y 180 g (2,0 moles) de butandiol-1,4. Luego se adicionan 750 g (3,0 moles) de p,p'-diisocianato de difenilmetano y se agita durante 2 minutos. La mezcla se vierte en bandejas de metal lubricadas y se mantiene en un horno durante 3 horas a 140° C.

15. Ejemplo I

20. Se prepara una composición poromérica formadora de película que es la misma que la mostrada en el ejemplo IV de la patente estadounidense 3 460 969. Poliuretano realizado como anteriormente se mezcla en la fórmula:

- 25.
- 1- Ingrediente
 - 2- Partes en peso
 - 3- Poliesteruretano
 - 4- Dimetilformamida
 - 5- Sílice pirogénica
 - 6- Glicerol



7- Cloruro octadecil-trimetil amónico

8- Agua.

5. Primero se disuelve el poliesteruretano en 337,5 partes de dimetilformamida. El silico se dispersa en agua y el equilibrio de la dimetilformamida en un homogeneizador de Eppenbach y se adiciona a la solución de poliuretano a 60° C. El cloruro octadecil-trimetil amónico y el glicerol se agitan a 60° C. El punto de niebla de esta mezcla es de 50° C. A 65° C la mezcla es una solución real del polímero y en ella se dispersan el sílice.

10. Un molde de aluminio para botas se cubre con un calcetín de algodón tejido. El calcetín se humedece con 100% de su propio peso de agua. El molde se inmerge en el cemento a 65° C y se extrae de forma que retenga un revestimiento de cemento. El molde se gira para formar suavemente el revestimiento en la porción de suela, experimentado con ello un tiempo de fraguado al aire de 2 minutos durante los que se separan el polímero y disolvente y el polímero asume una estructura con muchas celdas finas. Después del período de fraguado al aire, el molde revestido se inmerge durante 15 minutos en un baño de agua a 55° F y durante 45 minutos en un baño de agua a 130° F; luego se seca durante 1 hora en una estufa de secado a 155° F.

15. El revestimiento poromérico tiene una MVT satisfactoria, pero no está igualmente adherido al calcetín tejido; es irregular en grosor, tiene propiedades de flexión pobres y es muy rígido.

20. Cuando se realizan intentos para repetir el proce-

25.



dimiento, una hora después de la primera inmersión, la viscosidad del cemento se encuentra que se ha incrementado onérgicamente debido a la pérdida evaporativa de disolvente y agua y ahora es muy denso para adherirse lo suficientemente bien al molde cubierto por el calcetín húmedo para formar una bota completa.

5.

Ejemplo II

Se prepara un cemento de inmersión de la fórmula siguiente:

10.

1- Material

2- Partes en peso

3- Poliesteruretano (preparado de la forma anterior)

4- Dimetilformamida

5- Sílice pirogénico

15.

6- Glicerol

7- Cloruro octadecil-trimetil amónico

8- Agua.

20.

El procedimiento de mezcla para los ingredientes difiere del utilizado en el ejemplo I en que el polímero no se disuelve en el disolvente hasta que se dispersa primero el mejorador de viscosidad en el disolvente. Inicialmente se mezclan entre sí 10 partes de sílice, 55 partes de dimetilformamida, y 1 parte de agua. Este baño se combina con 300 partes de dimetilformamida y 4 partes de agua y en esta mezcla se agita y disuelve las 100 partes de poliuretano. Cuando el polímero está disuelto, se adicionan el glicerol y el cloruro octadecil-trimetil amónico, seguido por una mezcla de 2,5 partes de sílice, 45 partes de dimetilformamida y 45

25.



partes de agua. El proceso de mezcla total se realiza a temperatura ambiente, 23° C, y la composición, mientras contenga 8,8% de agua, lo mismo que la mezcla del ejemplo I, es clara. El punto de niebla se encuentra inesperadamente por debajo de 23° C a pesar de la gran cantidad de agua utilizada.

5.

La viscosidad de Brookfield (husillo número 5, 2,5 rpm) es de 9.000 cps a 23° C. La viscosidad se mantiene durante 4 días con el cemento en un recipiente abierto a 73° F.

10.

Un molde de aluminio para zapatos, perforado, hueco, plegable se cubre con un calcetín de algodón tejido y se sumerge en agua de forma que el calcetín retenga agua en la excepción de que está humedecido con aproximadamente el 100% de su propio peso. El molde cubierto por el calcetín

15.

húmedo es pasado dentro del cemento de inmersión y luego se extrae a la velocidad de una pulgada en 8 segundos. El molde se gira lentamente en la práctica convencional del arte de forma que la mezcla en exceso se escurra y forme el área de suela lisa y suavemente. El molde se mantiene en el aire durante 30 segundos, después de dejar el recipiente de in-

20.

mersión. El molde revestido se sitúa en un baño de agua durante 15 minutos a 55° F para iniciar la extracción del disolvente. Luego el molde es llevado a un baño de agua de 130° F durante 45 minutos para extraer el disolvente ulter-

25.

rior. Mientras el molde está en un baño de agua, circula agua a la misma temperatura que el baño en el interior del molde, a través de las perforaciones en él, a través del calcetín de cubrición y a través de la película de polímero deposita-



do para el baño conveniente para asegurar la extracción ulterior del disolvente. Tras la extracción por agua del disolvente el molde es llevado a una estufa de secado durante una hora a 155° F. En este momento circula aire caliente desde el interior del molde al exterior de la bota.

5.

La bota secada, aún sobre el molde es rociada con una pulverización de látex de acrilato polietílico pigmentado, se seca y luego se estampa en relieve al situarlo en un molde de estampado en relieve con una cámara de aire de tipo estanco. El aire es forzado dentro del molde y presiona la bota hacia la superficie interior calentada (275° F) del molde estampador a relieve. La ex superficie estampada a relieve es rociada con un acabado de nitro celulosa para dar lustre. Una porción de suela y de talón se fijan a la bota con adhesivos convencionales.

10.

15.

La bota, una medida 7, es utilizada por una mujer que utiliza una bota de medida 7. Se observa que es extremadamente confortable después de 7 horas de uso continuo. Luego la bota se somete a varios ensayos con los resultados siguientes:

20.

1- Ensayo

2- Resultado

3- Transmisión de vapor húmedo

4- 275 g/m²/24 horas (aceptable -200+)

25.

5- Ensayo de flexión Bally

6- 300.000 + (50.000 flexiones para agrietado aceptable)

7- Pérdida a la abrasión Taber (2.000 revoluciones, ASTM número 4.311, rueda de abrasión número 822)

8- 1,0 g (1,2 g aceptable).



Ejemplo III (muy poca agua)

Se realiza una mezcla de inmersión de la misma fórmula que la utilizada en el ejemplo II, excepto que el agua se acorta a 20,0 partes. Se emplean el mismo molde, tipo de cubrición de tcla para el molde, retención de agua sobre la cubrición e inmersión, extracción, secado, estampado en relieve y rociado y se consiguen estos resultados:

- 5. 1- Ensayo
- 2- Resultados
- 10. 3- Flexión Bally
- 4- 300.00 + (flexión para el agrietado).

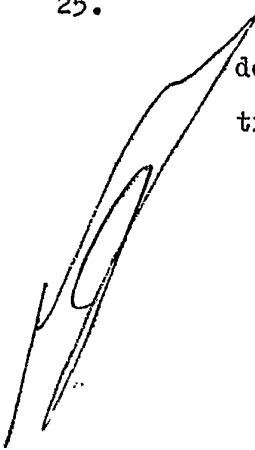
La resistencia a la flexión es satisfactoria, pero el MVT es mucho más bajo para una bota confortable. Además, la bota es muy rogosa en el área de la puntera y los forros de tejido se muestran a través de la película indicando contracción de la película de poliuretano. La bota es mucho más rígida que el producto del ejemplo I.

= . =

20. N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 879.580 del 24 de noviembre de 1.969.

- 25. 1.- Un procedimiento de inmersión para la formación de calzado poromérico, que comprende sumergir un molde revestido de tejido humedecido con agua en un cemento de inmersión
- 2.- Un procedimiento de inmersión para la formación

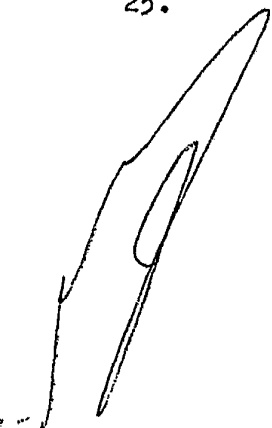




- de un artículo de calzado poromérico, que comprende cubrir un molde de inmersión con una cubrición textil conformada para fijarse al citado molde, humedecer la citada cubrición textil, sumergir la citada forma cubierta en un cemento de inmersión de formación poromérica, extraer la citada horma del citado cemento de inmersión con un revestimiento sobre ella, mantener la citada horma revestida en el aire durante un período de 0,5 a 5 minutos, sumergir la citada horma revestida en un baño de agua a 50-60° F, durante 10-30 minutos, luego en un baño de agua a 120-140° F, durante 30-60 minutos, y secar.
5. 10.

3.- El procedimiento de inmersión de la reivindicación 2, en el que el citado cemento de inmersión comprende:

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
15.	Poliésteruretano	100
	Dimetilformamida	233 - 400
	Sílice pirogénica	6 - 15
	Glicerol	2.0
	Cloruro octadecil-trimetil amónico	2.5
20.	Agua	25 - 50

- y el citado cemento de inmersión se prepara al (1) mezclar 75%-85% del sílice pirogénico con 10%-20% de la dimetilformamida y 2% del agua para formar una dispersión que se adiciona a (2) 70%-80% de la dimetilformamida, seguido por (3) las 100 partes del poliésteruretano, y (4) por último el equilibrio de la sílice pirogénica, dimetilformamida y agua y el citado cemento se caracteriza por un punto de turbulencia por debajo de la temperatura de mezcla de los ingredientes y una
- 25.
- 



viscosidad Brookfield de 9.000-15.000 cps a 23º C.

4.- Un procedimiento de inmersión para la formación de calzado poromérico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de deintitres hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Barcelona para Madrid a, 23 de noviembre de 1.970.

p. a.

JAIMÉ ISERN

J. P. A.
[Handwritten signature]

IMPRESOR: JOSE BARRAL

mt.
[Handwritten scribble]