



19 JUL. 1973

F.C.-26-6-75

Int. Cl.<sup>a</sup>: C08B//A43B

- 1 -

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

registro de Patente de Introducción, por veinte años en España, a favor de DON RAMON y DON NORBERTO NAVARRO BOTELLA, de nacionalidad española, residente en ELDA (ALICANTE), General Jordana nº 7,

por:

" MEJORAS EN LA FABRICACION DE CALZADOS "

- - - - -

417037



Este invento se refiere a la adhesión de materiales elastómeros, en especial a la adhesión de materiales elastómeros utilizados en el suelaje de zapatos.

Es un hecho conocido que la receptividad de los materiales elastómeros para suelas (por ejemplo caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho nitrílico, caucho termoplástico y mezclas y mixturas de éstos) hacia adhesivos por ejemplo del tipo de poliecloropreno y poliuretano es a menudo insatisfactoria. Los modernos métodos de fabricación de calzado utilizan frecuentemente suelas pegadas en vez de las tradicionales suelas de cuero cosidas y por tanto el problema de garantizar una buena adhesión de la suela a la empella es de considerable importancia.

Hemos observado que la receptividad de las unidades de suela de caucho termoplástico (TPR) con respecto a adhesivos, en especial adhesivos de policloropreno o poliuretano, es mejorada considerablemente mediante un tratamiento superficial preliminar de halogenación. Los tratamientos preferibles de halogenación son la bromación y la cloración. La bromación puede realizarse, por ejemplo, mediante la aplicación en la unidad de suela de una solución de bromo en tetracloruro de carbono. La cloración puede realizarse mediante la utilización de una solución acuosa de hipoclorito sodico y ácido clorhídrico y mediante la exposición a vapores de cloro. Algunos métodos de bromación incluyen la presencia de concentraciones irritantes de vapores de bromo; sin embargo, si se elige el método de aplicación de soluciones acuosas de bromo, la concentración de vapores de bromo puede reducirse mediante la disolución de sales, tales como el cloruro de amonio y bromuro de potasio en la solución de bromo.

El caucho termoplástico es un copolímero de bloque de estireno/butadieno, corrientemente conocido en el comercio como caucho TTR.

Se ha observado que sin ningún tratamiento mecánico, los adhe

417037



35 sivos de policloropreno y poliuretano a base de disolventes podían proporcionar aglutinaciones o más fuertes que el propio caucho termoplástico, cuando el caucho se había sometido a un tratamiento superficial preliminar de halogenación, tal como se describe más arriba.

40 De esta forma el presente invento proporciona en un sentido general, un proceso de fabricación de calzado que comprende la exposición de una unidad de suela de caucho termoplástico y un tratamiento superficial de halogenación, aplicando un adhesivo de poliuretano o policloropreno a base de disolventes a la superficie tratada, fijando a continuación la empella de zapato y/o otro componente de calzado a la superficie revestida de adhesivo de la unidad de suela.

45 Aunque el proceso sea esencialmente de aplicación general se observará que el caucho termoplástico no responderá de la misma forma a todos los tipos de tratamiento de ahlogenación para proporcionar una mejor receptividad para todos los adhesivos. Sin embargo, por lo general el caucho termoplástico responde tanto a la bromación como a la cloración para proporcionar una mejor adhesión tanto con adhesivos de pocloropreno como adhesivos de poliuretano.

55 Este tratamiento previo de halogenación puede utilizarse asimismo de una forma positiva en la fabricación unidades de suela preaglutinadas. Específicamente, la unidad de suela es halogenada y subsiguientemente revestida con el adhesivo a base de disolventes. Al evaporar los disolventes y al secarse la capa de adhesivo, se obtiene una unidad de suela pre-aglutinada que puede almacenarse y utilizarse en un momento posterior deseado, dando de esta forma una mayor flexibilidad a la producción de calzados.

60 En este aspecto, el presente invento proporciona una unidad de suela de caucho termoplástico que lleva una película secada de adhesivo de poliuretano o policloropreno a base de disolventes en

417037

50  
19 JUL 1973

una superficie halogenada de la unidad de suela.

Los siguientes ejemplos proporcionan los resultados de ensayo ilustrando la ventaja del presente invento en aplicaciones con una variedad de adhesivos y material adherente de empella.

65 Ejemplo 1.-

A un material en hojas de 3/16" de grosor, de TPR moldeado por inyección, se aplicó una solución al 15 % W/V de bromo en tetracloruro de carbón. A continuación se efectuó la aglutinación en las superficies tratadas de TPR (media hora después de la bromación) utilizando tres adhesivos comerciales típicos de disolventes basados en los siguientes polímeros:

	Polímero	Adhesivo
	(A) Policloropreno	
	(B) Poliuretano	
75	(C) Poliuretano con contenido de isocianato libre.	

Los otros materiales de adhesión fueron cuero, con el adhesivo (A) y cloruro de polivinilo plastificado con los adhesivos (B) y (C). Se facturaron uniones con los mismos adhesivos en muestras de TPR no tratadas, comprobándose a continuación las aglutinaciones. Los resultados se reflejan en la tabla -1-.

80 Ejemplo 2.-

Se expusieron muestras de un TPR moldeado por inyección a vapores de bromo por espacio de 15 minutos, efectuándose las uniones como en el ejemplo -1-. Las muestras tratadas ostentaron una excelente resistencia, que se registra en la tabla -2-.

85 Ejemplo 3.-

Se sumergieron muestras de láminas de TPR moldeado por inyección en una solución de bromo al 2,5 % W/V en una solución acuosa saturada de cloruro de amonio por espacio de 15 minutos. La composición se hizo como en los ejemplos 1 y 2, produciéndose las siguientes resistencias:

90

417037



Adhesivo A-72 LDS/IN. RT.

ADHESIVO C-80 LDS/IN. RT.

Ejemplo 4.-

95 Unas muestras de TPR se sometieron por espacio de dos horas a vapor de cloro antes de aglutinar con los adhesivos A y C. En las comprobaciones se obtuvieron los siguientes resultados:

Adhesivo A-24 LDS/IN. RT parcial.

Adhesivo C-78 LDS/IN. RT.

Ejemplo 5.-

100 Se preparó una solución de hipocorito de sodio acidificada con la siguiente composición:

10 ml. de NaOCL.

AQ (2,5 % de cloro disponible w/v).

7 ml. H<sub>2</sub>O.

105 En esta solución se dejaron flotar durante 5 minutos unas muestras de láminas de TPR dejándolas secar seguidamente por espacio de tres horas. La coagulación se preparó con los adhesivos A y C, pasándose luego a la correspondiente verificación que tuvo los siguientes resultados:

110& Adhesivo A-171 ds/in. RT parcial

Adhesivo C-50 lds/in. Rt.

113 El presente invento incluye asimismo los zapatos con suela obtenidos de caucho termoplástico tratado en su superficie.

417037



Tabla 1.-

	Adhesivo	Resistencia de la unión en lbs/in.	
		no tratado	bromado
	A	7 AR	30 principalmente RT
118	B	4 AR	20 principalmente RT
	C	4 AR	64 RT

AR = Fallo de la adhesión al caucho.

RT = Rotura del caucho.

Tabla.-

	Adhesivo	Adherentes	Resistencia de la unión en lbs/in.
123	A	Cuero	27 parcialmente RT
	B	Cloruro de polivinilo	32 parcialmente RT
	C	Cloruro de polivinilo	44 RT

128 Hecha la descripción precedente, es preciso añadir que los detalles de realización de la idea expuesta, pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos que anteceden y se reivindica en la siguiente:

N O T A

En resumen: La Patente de Introducción que se solicita, recae sobre las reivindicaciones siguientes:

135 13.- Mejoras en la fabricación de calzados, que comprenden la



417037

19 JUL 1973

140 exposición de una unidad de suela de caucho termoplástico a un tratamiento superficial de halogenación, aplicando un adhesivo de poliuretano o policloropreno a base de disolventes a la superficie tratada, fijando seguidamente la empella de zapato y/o otros componentes de zapato a la superficie revestida de adhesivo de la unidad de suela.

145 2a.- Mejoras en la fabricación de calzados, de acuerdo con la reivindicación anterior, en la cual la halogenación de la superficie se realiza mediante bromo molecular, cloro molecular o por iones de hipocloruro.

3a.- Mejoras en la fabricación de calzados, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la empella de zapato y/u otro componente de zapato es de cuero de cloruro de polivinilo plastificado.

150 4a.- Mejoras en la fabricación de calzados, según las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque comprenden una unidad de suela de caucho termoplástico que lleva una película seca de adhesivo de poliuretano o policloropreno a base de disolventes en una superficie halogenada de la unidad de suela.

155 5a.- MEJORAS EN LA FABRICACION DE CALZADOS.

Todo ello, tal y como se describe en la presente memoria, que consta de siete páginas escritas a máquina.

Madrid, 19 de Julio de 1.973

JOSE LAHIDALGA,


