



19 JUL. 1973

417038

F.C.- 26-6-75

Int. Cl.:	C08C	A43B
-----------	------	------

CADUCADO

- 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 NAVARRRO BOTELLA, de nacionalidad española, residentes en ELDA (ALICANTE), General Jordana nº 7,

por:

" MEJORAS EN LA FABRICACION DE ZAPATOS "

- - - - -



141/038

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

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

Se describe y reivindica un proceso de fabricación de zapatos que comprende la exposición de una unidad de suela de material elastómero 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 del zapato y/u otro componente de zapato a la superficie revestida de adhesivo de la unidad de suela.

La Patente de extiende al proceso de técnicas de fundición en caliente en los cuales el adhesivo es transformado en líquido mediante un tratamiento térmico en vez de la adición de disolventes.

El presente invento puede utilizarse tanto para adhesivos a base de disolventes como para adhesivos de fundición en caliente.

El tratamiento preferido de halogenación consiste en la inmersión del material a tratar en una solución de hipoclorito acidificada. Estas soluciones tienen el inconveniente de que el cloro formado constituye un riesgo en las fábricas de zapatos y el presente invento proporciona una técnica igualmente eficaz pero más conveniente y controlable que puede utilizarse con toda seguridad en las factorías de zapatos.

141/038

19 JUL 1973

En el presente invento se utiliza, como agente de halogenación, un donante orgánico de halógeno, preferentemente un donante de cloro y el material preferido es el tricloro-S-Triazinatriona (TCI) - sin embargo, otros materiales adecuados son el ácido dicloroisocianúrico (DCI), hidantoina de dibromodimetilo (BBH) e hidantoina de diclorodimetilo (DCH).

De acuerdo con un aspecto del invento, se proporciona un método de preparar una unidad de suela para la adhesión a la empella de zapato y/u otro componente de zapato que comprende la exposición de la unidad de suela a la halogenación mediante el tratamiento de la superficie a adherir con un donante orgánico de halógeno.

El invento incluye una unidad de suela preparada por el método arriba especificado, por ejemplo una unidad preaglutinada que lleva en la superficie una película seca de un adhesivo de poliuretano o neopreno a base de disolventes.

El invento incluye asimismo, un proceso de fabricación de zapatos que comprende la preparación de una unidad de suela mediante el método arriba descrito y la fijación de la unidad de suela preparada a la empella de zapato y/u otro componente, mediante un adhesivo de poliuretano o neopreno a base de disolventes o un adhesivo de poliuretano o poliéster de fundición en caliente.

Una unidad pre-aglutinada puede ser activada térmicamente antes de la fijación.

El material a tratar puede prepararse simplemente mediante la aplicación de una solución de TCI o un agente equivalente en un disolvente. Alternativamente, la unidad de suela puede sumergirse en la solución. En ambas operaciones, en la halogenación y el subsiguiente revestimiento con el adhesivo, se trabaja preferentemente en condiciones de temperatura ambiente. Un disolvente adecuado es el actado de etilo. Otro disolvente aceptable es el tolueno, aunque

141/038

19 JUL 1973

entre los alcoholes pueden encontrarse otros disolventes adecuados que ellos mismos no son rápidamente halogenados por el donante.

65 Por rápidamente se entiende que por un espacio de dos semanas o menos no debe producirse una reacción apreciable. Si se aplica el adhesivo en su forma seca y la unión se efectúa en cualquier forma - conveniente.

70 El adhesivo usado puede ser el que normalmente se usa con el material a tratar. Por ejemplo se puede utilizar adhesivos de poliuretano o neopreno a base de disolventes, por ejemplo con caucho natural no vulcanizado y adhesivos de poliuretano a base de disolventes, así como adhesivos de poliuretano y poliéster de fundición en caliente pueden utilizarse, por ejemplo con SBR o caucho natural - vulcanizado o mezclas de dichos materiales.

75 Los componentes mencionados son seguros de manejar en solución y no liberan cloro en las cantidades que a veces se encuentran en soluciones de hipoclorito inorgánico, si estas se encuentran en recipientes abiertos en forma relativamente concentrada. Se pueden obtener buenos y reproducibles resultados mediante el simple tratamiento de aplicación superficial.

80 El invento se ilustra a continuación con referencia a los ejemplos. Todos los porcentajes se entienden como peso/volumen.

Ejemplo 1.-

85 En las superficies de caucho del material de suelaje indicado en la tabla 1, se aplica una solución de TCI al 2 % en acetato de etilo. Después de 30 minutos, las superficies de caucho son revestidas con un adhesivo de poliuretano. Un material de empella de PVC fue tratado con disolvente y revestido con un adhesivo de poliuretano.

90 El caucho recubierto de adhesivo fue dejado en reposo por espacio de dos horas y el material de empella de PVC revestido por -

417038



95 adhesivo fue dejado en reposo por espacio de una hora. Después de estos periodos, el adhesivo en el caucho fue reactivado térmicamente a una temperatura entre 80° C y 90 ° C. A continuación se puso en contacto el PVC y el caucho, aplicándoles una presión de 8^U Atm. durante 15 segundos.

Se ha comprobado la adhesión mediante la separación de los materiales a una velocidad de 6" por minuto y los resultados se reflejan en la tabla 1.

100 Para fines de comparación, también se preparan uniones en las cuales la superficie de caucho no fue tratada con el tricloro-S-Triazinatriona.

105 El tiempo entre el tratamiento con el tricloro-S-Triazinatriona y la aplicación del adhesivo no es limitado a los 30 minutos como se describe en el ejemplo 1, sino puede extenderse considerablemente.

Ejemplo 2.-

110 La superficie usada y desengrasada de caucho A, se trató mediante la aplicación de una solución al 2 % de Tricloro-S-Triazinatriona en acetato de etilo. Estas superficies tratadas se dejaron en reposo durante preriodos de diferente duración hasta un mes antes de revestirlas con el adhesivo de poliuretano y fijándolas al material de empella de PVC tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados de la prueba de separación se indican en la tabla -2-.

Ejemplo 3.-

115 La superficie originalmente moldeada de caucho F (un caucho - vulcanizado de isopreno (caucho natural) - una mezcla de caucho de estireno-butadieno conteniendo negro de carbón y un agente de carga de silicato), se trató con una solución al 2 % de Tricloro-S-Triazinatriona en acetato de etilo.

120 En un caso, la superficie tratada de caucho fue revestida con

41/038



un adhesivo de poliester fundido-fundición en caliente e inmediata-
mente un material de empella de PVC tratado con disolvente que se
había procalentado a 80º C. Fue puesto en contacto con el caucho -
revestido de adhesivo y la unión fue consolidada bajo presión.

125 En un segundo caso la superficie tratada de caucho fue reves-
tida con un polimero de poliuretano fundido. Inmediatamente, un ma-
terial de empella de PVC tratado con disolventes, que se había pre-
calentado a 80º C, fue puesto en contacto con el caucho revestido
de adhesivo y la unión fue consolidada bajo presión.

130 4 Para fines de comparación, también se prepararon uniones en
las cuales la superficie de caucho no fue tratada con el Tricloro-
S-Triazinatriona.

 La adhesión se comprobó mediante la separación del material a -
una velocidad de 6 hinchas por minuto y los resultados se reflejan -
en la tabla 3. Ejemplo 4 el siguiente ejemplo ilustra el uso de una
135 variedad de temperaturas de activación térmica.

 La superficie originalmente moldeada de unidades de suela (ta-
bla 4) fue tratada con un 1 % y 2 % de FI CLOR (TCI) en acetato de
etilo. A continuación se revistió con una solución al 20 % de MEK
140 de DESMOCOLL, un adhesivo de poliuretano. Después de un tiempo de -
dos horas, el caucho revestido de adhesivo fue reactivado termica-
mente a diferentes temperaturas y seguidamente fijado al material
de empella PVC. La capa de adhesivo en la empella de PVC no fue ac-
tivada excepto en el caso en el cual el caucho no fue activado. En
145 este caso, la superficie de PVC revestida de adhesivo fue activado a
50º C.

 Los números de la columna de "fallo de aglutinación" indican -
el porcentaje del area de fallo que falló por la razón indicada.

 Se obtuvieron uniones excelentes y la resistencia de la agluti-
150 nación o el tipo de fallo no se vieron influenciados por las condicio

417038

19 JUN 1973

nes de reactivación térmica. Esto indica que el calor no es necesario para provocar la reacción entre el caucho y el Fi.

En el proceso práctico de fabricación de calzado una activación térmica normal suficiente para garantizar la coeslencia de dos películas adhesivas es todo lo que se necesita.

Ejemplo 5.-

Las unidades de suela indicadas en la tabla 5 se trataron con soluciones al 1 y al 2 % de Fi CLOR (DCI) en acetato de etilo.

El Fi CLOR FUE DISULETO EN EL ACETATO DE ETILO en ambas concentraciones, al 1 y al 2 % para proporcionar una solución ligeramente turbia.

Estas soluciones se utilizaron para aplicar en las superficies dorsales de las unidades de suela. Los cauchos tratados se fijaron a continuación al material de empella de PVC con un adhesivo de poliuretano P.U. 820.

Los resultados obtenidos y reflejados en la tabla 5 son todos aceptables. Los resultados previos han demostrado que en el caso de caucho de resinas y caucho microcelular se obtiene una mejor adhesión después de la aplicación de Fi CLOR. Asimismo, esta solución al 2 % es menos estable que la solución de Fi CLOR normalizado.

Se han realizado varios experimentos en los cuales el TCI fue sustituido por hidantoina de dibromodimetilo (DBHI hidantoina de - diclorodimetilo (DCH). Se utilizaron concentraciones de 0,5 % a 2 % sobre una variedad de unidades de suela. Se obtuvieron resultados satisfactorios en muchos casos, pero se observó una dificultad en obtener resultados reproducibles. Los reactivos utilizados fueron reactivos de propiedad, respectivamente. Se obtuvieron resultados dignos de mencionar con soluciones al 2 % de acetato de etilo en relación con el tratamiento de unidades de suela de unidades de resinas standart(usadas desengrasadas).

1417038



185 La solución utilizada para el tratamiento de suelas puede incorporar ingredientes en adición al donante orgánico de halógeno. - Por ejemplo resulta especialmente ventajoso incluir en la solución de tratamiento un marcador fluorescente de manera que las suelas -
190 tratadas puedan comprobarse en la fábrica bajo iluminación ultravioleta. Un agente fluorescente adecuado es el TINOPAL SFG que puede añadirse en cantidades entre 0,01 a 0,05 % w/v, siendo preferible una concentración de 0,1 %. Este material actúa también como un agente ligeramente estabilizador, aumentando la vida de almacenamiento de la solución de tratamiento. También pueden utilizarse estabilizadores no fluorescentes para el mismo propósito.

195 También resulta ventajoso incluir en la solución un ácido orgánico tal como ácido paratoluensulfónico que actúa para dispersar jabones de zinc utilizados en la fabricación de caucho que tienden a interferir en la adhesión del caucho. Se pueden utilizar cantidades de 0,05 % al 1,00 % w/v, siendo preferible una cantidad de 0,2 %. - El ácido debería ser lo suficientemente fuerte para desintegrar estearato de zinc, o en otras palabras debe ser un ácido más fuerte que el ácido de estearato.

200 Para otros detalles de las técnicas de adhesivos a base de disolventes y las técnicas de adhesivos de fundición en caliente, en relación con la industria del calzado y procesos de fabricación de zapatos, se llama la atención sobre las especificaciones completas de las aplicaciones co-pendientes arriba mencionadas.

205 Tabla 1.-

- 1.- Sin tratamiento.
- 2.- Tratado con ácido de Tricloro-S-Triazinatriona.
- 3.- Tipo de caucho.
- 4.- Naturaleza de la superficie.
- 210 5.- Resistencia de la unión Kg f cm^{-1}

141.038



- 6.- Tipo de fallo.
- 7.- Resistencia de la unión kg f cm^{-1} .
- 8.- Tipo de fallo.
- 9.- Vitasole, con aditamento de silicato - mixtura de resina de al
215 to grado de estireno.
- 10.- Vitasole, caucho natural vulcanizado.
- 11.- Vitasole, SBR vulcanizado.
- 12.- Caucho SBR vulcanizado microcelular.
- 13.- Crepe de caucho natural no vulcanizado.
- 220 14.- Superficie usada desengrasada.
- 15.- Superficie moldeada.
- 16.- Superficie moldeada.
- 17.- Superficie usada desengrasada.
- 18.- Superficie original.

225

Tabla 2.-

- AR = Fallo de la adhesión a caucho.
- SR = Fallo en la superficie del caucho.
- R = Fallo del caucho.

Tabla 3.-

- 230 1.- Superficie de caucho no tratado.
- 2.- Superficie de caucho tratado con Tricolro-S-Triazinatriona, al
2 % en acetato de etilo.
- 3.- Tipo de adhesivo en fundición en caliente.
- 4.- Poliester de fundición en caliente.
- 235 5.- Poliuretano de fundición en caliente.
- 6.- Resistencia de la unión Kg fem^1 .
- 7.- Tipo de fallo
- 8.- Resistencia de la unión Kg. m^{-1} .
- 9.- Tipo de fallo.
- 240 AR = Fallo de la adhesión del caucho.

417038



AP = Fallo de adhesión a la empella plástica.

R = Fallo de caucho.

Tabla 4.-

- 1.- Temperatura de reactivación.
- 245 2.- Tratamiento.
- 3.- Resistencia de la unión Kg. f m ¹.
- 4.- Fallos de la unión.
- 5.- Sin activación de la suela activar la empella a 500 C.
- 6.- Aplicación de solución al 2 %.
- 250 7.- Rotura del caucho.

Tabla 5.-

- 1.- Unidad de suela.
- 2.- Tratamiento.
- 3.- Resistencia de la unión.
- 255 4.- Fallos de la unión.
- 5.- Welland Gristle.
- 6.- Microcelular.
- 7.- Crepé blanco.
- 8.- Crepe bown.
- 260 9.- Unidad de H.S.C.
- 10.- Aplicación de la solución al 2 %.
- 11.- Ruptura de la unión.

R = Fallo del caucho.

AR = Fallo de la adhesión al caucho.

265 SR = Superficie del caucho.

Ap = Fallo de la Adhesión de la empella de PUC.

NC = Fallo de no-coalescencia.

270 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 des-

417038



prende de los párrafos que anteceden y se reivindica en la siguiente:

N O T A

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

1a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas por que se realiza un proceso de preparación de una unidad de suela para la adhesión a la empella de zapato y/u otros componentes de zapato, que comprende la exposición de la unidad de suela a la halogenación por el tratamiento de la superficie a adherir con un donante orgánico de halógeno.

2a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas por que la unidad de suela es supergida en una solución del donante orgánico de ahlógeno.

3a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas por que la superficie de la unidad de suela a adherir es tratada con una solución del donante orgánico de halógeno.

4a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas por que el tratamiento de halogenación se realiza a temperatura ambiente.

5a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas por que el donante orgánico de halógeno contiene Tricloro-S-Triazinatrio na y también ácido dicloroisocianurico, hidantoina de dibromodimetilo y de diclorodimetilo.

6a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas por que se utiliza como disolvente para el donante orgánico de halógeno un ester, alcohol o hidrocarburo aromático, no susceptible a una halogenación rápida por el donante en solución.

7a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas por que el disolvente es acetato de etilo o tolieno.



417038



8a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas porque -
la solución contiene entre 0,5 a 3 % de donante orgánico de halóge
no por peso.

305 9a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas por
que la solución contiene un 2 % por peso de donante orgánico de ha
lógeno.

10a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas -
porque la solución contiene un agente fluorescente.

310 11a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas -
porque la solución contiene un estabilizador para mejorar la vida
de almacenamiento de la solución.

12a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas -
porque la solución contiene un ácido orgánico de mayor potencia -
que el ácido de estearato, siendo dicho ácido pe-poliensulfónico.

315 13a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas -
porque lleva en la superficie tratada una película seca de un adhe
sivo de poliuretano o neopreno a base de disolventes o un adhesivo
de poliuretano o poliéster de fundición en caliente.

320 14a.- Mejoras en la fabricación de zapatos, caracterizadas -
porque la superficie tratada de la unidad de suela es reactiva an
tes de la fijación.

15a.- MEJORAS EN LA FABRICACION DE ZAPATOS.

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

Madrid, 19 de Julio de 1.973

JOSE LAHIDALGA,

