

15 JUL. 1974

P-57.241

PL/GT-EI
3172 KP

428257

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.

A43B 23/16

para solicitar 1er CERTIFICADO DE ADICION en ESPAÑA

a nombre de DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana.

por: Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 413.719, solicitada el 14 de Abril
de 1973, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION
DE UN GÉNERO DE REFUERZO QUE REBLANDECE RAPIDA-
MENTE EN EL CAMPO DE FRECUENCIA ULTRAALTA"

(Clase Internacional A43b, B32b)

VGT/12.7.74

- 1 -

La solicitud de patente española Nº 413.719 concierne a un género de refuerzo, especialmente géneros para punteras o calcañares de zapato, moldeable o moldeado, reblandecible en campo de microondas en el espacio de pocos segundos, el cual material consta de al menos una capa inferior o capa insertada de material fibroso y al menos un material sintético termoplástico como agente aglutinante o de refuerzo con materiales de carga, plastificantes, colorantes, pigmentos y/o estabilizadores contra la acción de la luz, del calor y/o contra influencias mecánicas, eventualmente contenidos en él sólo o varios de ellos a la vez. El género de refuerzo posee eventualmente una capa adhesiva a base de material sintético termoplástico sobre uno o ambos lados (superficies). El género de refuerzo está caracterizado porque en el material sintético termoplástico está contenida por lo menos una sustancia activa en cantidades de al menos 3 partes en peso, referido en cada caso a 100 partes en peso del material sintético que contiene la o las sustancias activas o de los materiales sintéticos que contienen la o las sustancias activas. Las sustancias activas deben presentarse en distribución fina y homogénea en el género de refuerzo o en el material sintético termoplástico del género de refuerzo y/o de la capa adhesiva.

Objeto de la patente es además la utilización de los géneros de refuerzo arriba descritos como géneros de puntera de zapato o como pieza de ajuste, eventualmente con estructura previamente configurada en especial para el refuerzo de las partes delanteras y traseras, preferiblemente las partes traseras de zapatos.

Se ha encontrado ahora que géneros de refuerzo que no poseen ninguna capa inferior ni capa insertada de material fibroso, son reblandecibles y moldeables de igual modo en el campo de microondas. Los géneros de refuerzo en forma de láminas o placas o en forma de piezas de ajuste configuradas por corte o troqueladas, eventualmente previamente moldeadas, consisten en al menos un material sintético termoplástico con materiales de carga, plastificantes, colorantes, pigmentos y/o estabilizadores contra la acción de luz, del calor y/o contra influencias mecánicas, eventualmente contenidos en ellos, sólo o varios de ellos a la vez. El género de refuerzo posee eventualmente una capa adhesiva a base de material sintético termoplástico sobre uno o sobre ambos lados (superficies). El nuevo género de refuerzo está caracterizado porque en el material sintético termoplástico está contenida por lo menos una sustancia activa en cantidades de al menos 3 partes en

peso, referido en cada caso a 100 partes en peso del material sintético que contiene la o las sustancias activas o de cada uno de los materiales sintéticos que contiene. la o las sustancias activas. Las sustancias activas deben estar presentes en distribución homogénea y fina en el género de refuerzo o en el material sintético termoplástico del género de refuerzo y/o de la capa adhesiva.

Objeto del invento es además la utilización de los géneros de refuerzo arriba descritos como géneros de punteras de calcañares de zapato o como pieza de ajuste, eventualmente en forma previamente moldeada, para el refuerzo, especialmente de las partes delanteras y traseras de zapatos.

Como sustancia activa en el sentido del invento hay que citar en primer término negros de humo. Entre las sustancias activas se cuentan también preparados de negro de humo y compuestos de negro de humo tales como por ejemplo pigmentos grises, que son preparados de acuerdo con la memoria de patente británica 1.139.620.

También en estos géneros de refuerzo sin soporte que contienen el negro de humo repartido homogéneamente en cantidad suficiente, se pudo observar que en el campo de frecuencias ultraaltas (UHF) se calientan

a la temperatura de trabajo en sólo unos segundos, sin que los materiales a reforzar sean dañados por calentamiento. Temperatura de trabajo es en este sentido aquella temperatura a la que el género de refuerzo está tan blando que puede ser modelado o previamente moldeado con facilidad, En la fabricación de zapatos hay que designar al material de rigidización como "blando para pinzado". Negro de humo en cantidad suficiente significa a este respecto en una cantidad que hace que en pocos segundos, a saber aproximadamente 2 hasta aproximadamente 15 segundos, preferiblemente 5 a 10 segundos, se logre el necesario grado de blandura o la fácil modelabilidad del género de refuerzo en el campo de frecuencias ultraaltas (campo de UHF); en este caso la cantidad necesaria del negro de humo para lograr un reblandecimiento óptimo, referido aquí a la cantidad de material sintético del género de refuerzo propiamente dicho y/o a la del pegamento, depende también del tipo o de la calidad del negro de humo. Para la elección de las sustancias activas tales como negros de humo o grafitos y de los materiales sintéticos termoplásticos, así como de sus proporciones cuantitativas mutuas, se hace referencia a lo dicho en la patente principal. Sólo lo se ha de exponer brevemente que las cantidades de las sustancias activas deben ser suficientes para lograr

5

10

15

20

25

un calentamiento dieléctrico rápido y lo más uniforme que sea posible. El límite inferior se encuentra por lo tanto, por razones prácticas, en aproximadamente 5 partes en peso por 100 partes en peso del material sintético termoplástico. Cantidades por encima de aproximadamente 50 partes en peso no mejoran ya en general el efecto pretendido en el grado en el que aumentan las desventajas que resultan de un empleo de mayores cantidades, tales como por ejemplo la disminución del efecto de refuerzo, de la flexibilidad y del efecto de unión del género de refuerzo. Dependiendo del tipo (o selección) de la sustancia activa, el límite superior puede ser desplazado en caso deseado a valores aún más elevados. Preferiblemente, las cantidades se encuentran entre aproximadamente 10 y 40 partes en peso por cada 100 partes en peso de material sintético.

La utilización de láminas, placas o piezas moldeadas sin soporte como género de punteras o calcañares, es en sí conocida. Este tipo de género de punteras o calcañares ofrece no solamente ventajas en lo que se refiere a la utilización de materias primas baratas, sino que además de ello hace posible también la fabricación de dichos géneros de refuerzo según muchos métodos.

Los géneros de refuerzo, primero en forma plana, de lámina o de hoja, son producidos de manera habitual por extrusión, soplado, calandraado, moldeo por colada, inyección o prensado. También es posible efectuar la conformación de la banda de material sintético mediante un procedimiento conocido de colada o de aplicación con brocha por precipitación o coagulación a partir de las soluciones o dispersiones de material sintético.

10 Materiales sintéticos termoplásticos apropiados son, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros de estireno, de estireno-butadieno o de estireno-acrilonitrilo, especialmente los que tienen un elevado contenido de estireno, copolímeros de estireno-acrilato o terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, además policlorobutadienos, poli(ésteres vinílicos) tales como poli(acetatos vinílicos), poliacrilatos o polimetacrilatos y además poli(cloruros de vinilo) (incluidos los policloruros de vinilo posteriormente clorados), poli (cloruros de vinilideno), cauchos de nitrilo, copolímeros o terpolímeros de etileno-acetato de vinilo y resinas ionómeras, tanto por sí solos como también en mezclas entre sí; en ciertos casos son apropiadas también poliolefinas tales como por ejemplo polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno-propileno.

Eventualmente se pueden añadir a los materiales sintéticos termoplásticos resinas naturales, resinas fenólicas, resinas de maleato, resinas de colofonia modificadas o resinas conocidas similares, en cantidades usuales. En este caso, se pueden utilizar conjuntamente en cantidades usuales, caso de que se desee, las sustancias auxiliares ya citadas y eventualmente otras usuales. Eventualmente se pueden utilizar conjuntamente también agentes conocidos para la producción de espuma.

Materiales sintéticos bien apropiados son especialmente copolímeros de estireno y butadieno, poli(cloruro de vinilo), preferiblemente de calidad resistente al impacto, terpolímeros de estirenoacrilonitrilo-butadieno, copolímeros o terpolímeros de etileno-acetato de vinilo y resinas ionómeras.

El género de refuerzo puede estar recubierto y provisto por uno o por ambos lados con una denominada capa adhesiva a base de material sintético termoplástico, es decir activable por calor, por ejemplo a base de policlorobutadieno, poli(acetato de vinilo), poli(ésteres de ácido acrílico), copolímeros de etileno-acetato de vinilo o caucho de nitrilo. También se pueden añadir al material sintético termoplástico de la capa adhesiva en caso deseado y de modo aparejado frecuentemente con ventajas, además otras resinas, por ejemplo resinas na-

5 turales, resinas fenólicas, resinas de maleato, resinas de colofonia modificadas o resinas conocidas similares, a saber en cantidades usuales. Esta capa adhesiva sirve para unir por encolado el género de refuerzo con el substrato que ha de ser reforzado. Las sustancias activas de acuerdo con el invento pueden ser incorporadas en esta capa adhesiva por sí solas o pueden ser incorporadas en él al mismo tiempo. Además es posible, utilizando aglutinantes apropiados, incorporar
10 las sustancias activas como capas intermedias entre la capa adhesiva y el género de refuerzo propiamente dicho.

15 También es posible aplicar sobre el género de refuerzo terminado, de modo inmediato o posteriormente en una etapa de trabajo separada mediante pegamento, otros materiales tales como, por ejemplo, tejidos de telar, velos, tejidos de punto, fibras cortas, o similares.

20 Los materiales de carga, que pueden ser añadidos en cantidades usuales a los materiales sintéticos termoplásticos, son los materiales de origen natural o artificial sólidos en forma de polvo, que son conocidos en la técnica especializada correspondiente. De
25 igual modo los colorantes, pigmentos, plastificantes y estabilizadores consisten en grupos de sustancias cono-

cidas en la especialidad, que también pueden ser incor-
poradas en cantidades usuales y de modo conocido en los
materiales sintéticos termoplásticos. Asimismo, también
los géneros de refuerzo libres de materiales fibrosos
5 de acuerdo con el invento proporcionan las mismas esen-
ciales ventajas que los géneros de refuerzo según la
patente principal. Los géneros de refuerzo que contie-
nen las sustancias activas son reblandecidos intensa-
mente en el campo de UHF, sin que sean dañados por el
10 calor los materiales a reforzar tales como por ejemplo
el material de pala, cuero o poli(cloruro de vinilo)
blando.

Ejemplo 1.

géneros de refuerzo 1 a 3.

15 En un mezclador laminador de rodillos se incor-
poran a temperaturas de los rodillos de 130 a 140°C 15%
en peso (género de refuerzo 2) o 30% en peso (género
de refuerzo 3) de un negro de humo de horno (Corax L
de la firma Degussa) incorporado hasta homogeneidad en
20 un copolímero de etileno y acetato de vinilo. El copo-
límero tiene un índice de fusión de 3,4 hasta 4,6 g/10
minutos (DIN 53.735 E), un margen de fusión de 91 a
96°C (en microscopio de polarización) y una densidad
de 0,934 a 0,936 g/cm³. Después de distribución homogé-
25 nea del negro de humo se retira la película o capa .

semiterminada del laminador y luego se comprimen en una prensa a 150°C y con una presión de 75 kp/cm² sendas láminas con un espesor de 0,8 a 0,85 mm para el género de refuerzo 2 y de 0,95 a 1,0 mm para el género de refuerzo 3.

El género de refuerzo 1, a título comparativo, es preparado con los mismos materiales y el mismo método que arriba se indican, pero sin utilizar negro de humo. El espesor de la lámina es de 0,80 a 0,85 mm.

Ejemplo 2.

En un mezclador laminador de rodillos se incorpora hasta homogeneidad a una temperatura de los rodillos de aproximadamente 110°C 15% en peso de un negro de humo de horno (Corax 300 de la firma Degussa) en una mezcla de dos poliamidas, I y II preparadas a partir de ácidos grasos y poliaminas, en la proporción de 26 de (I) hasta 74 de (II). La poliamida I tiene un punto de reblandecimiento de 105 a 115°C (de acuerdo con la norma DIN 1995 3.04/U 4) y una viscosidad de 21 a 27 poises a 160°C (viscosímetro rotatorio de Brookfield).

La poliamida II tiene un punto de reblandecimiento de 117 a 121°C (de acuerdo con AFNOR 66008 T o DIN 1995) y una viscosidad de 60 poises a 191°C (viscosímetro rotatorio de Brookfield). Después de haber

repartido homogéneamente el negro de humo la película o capa semiterminada es retirada del laminador y luego es comprimida en una prensa a 100°C y a una presión de 75 kp/cm² para formar una lámina de 0,75 a 0,80 mm de espesor (género de refuerzo 5). El género de refuerzo comparativo 4 es producido con los mismos materiales y con el mismo método que arriba se indican, pero sin la utilización de negro de humo. El espesor de la lámina es de 1,3 a 1,4 mm.

Los géneros de refuerzo de acuerdo con los Ejemplos fueron dispuestos en un horno de microondas con una potencia de microondas de 1,3 kW y una frecuencia de 2.450 MHz. Después de los tiempos de permanencia en el horno que se indican, los materiales originalmente rígidos son blandos y óptimamente modelables. Inmediatamente después de la retirada desde el horno de UHF se midió la temperatura superficial de los géneros de refuerzo, cuya temperatura de partida, siempre igual, se estableció en la temperatura ambiente. En la siguiente Tabla se indican tiempos de permanencia y temperaturas superficiales.

Ejemplo Nº	Género de refuerzo Nº	Cantidad de negro de humo en % en peso	Tiempo de permanen- cia en se- gundos	Temperatu- ra super- ficial en °C.
	1 (Comparativo)	-	15	Ningún calen- tamiento
1	2)	15	3	60
	2) de acuerdo	15	6	80
	3) con el invento.	30	3	130-140
	4) (Comparativo)	-	15	Ningún calen- tamiento
2	5) de acuerdo	15	6	60
	5)) con el invento	15	10	70

5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 16 de Julio de 1973, bajo el número P 23 36 067.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 413.719, solicitada el 14 de Abril de 1973, por: "Procedimiento para la fabricación de un género de refuerzo que reblandece rápidamente en el campo de frecuencia ultraalta", en forma de banda continua o de piezas elementales (piezas de ajuste) hechas de la misma, en particular para el refuerzo de partes de zapatos, mediante conformación usual de una

25

banda continua, flexible y relativamente delgada en comparación con la anchura y la longitud, de al menos un material sintético termoplástico, después de lo cual la banda de material sintético es recubierta, en el lado superior y/o inferior, con una capa adhesiva a base de al menos un material sintético termoplástico, después de lo cual la banda de material de refuerzo es recortada eventualmente en piezas de ajuste, caracterizadas porque al o a los materiales sintéticos termoplásticos se añade al menos una sustancia activa para el calentamiento en el campo de frecuencia ultraalta, en cantidades de al menos 3 partes en peso por 100 partes en peso del material sintético que contiene la sustancia activa, y se distribuye uniformemente en dicho material sintético.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque se utiliza negro de humo en calidad de sustancia activa.

3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque en calidad de sustancia activa se utilizan una o varias clases de negro de humo con una superficie específica relativamente alta, medida con nitrógeno según el método BET conocido, preferiblemente negro de humo altamente estructurado.

4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a

3ª, caracterizadas porque los materiales sintéticos termoplásticos se utilizan en forma de dispersiones, soluciones o en estado fundido, eventualmente junto con materiales de carga, plastificantes, colorantes, pigmentos y/o estabilizadores frente a influencias de la luz, del calor o mecánicas.

5
10
5ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque la conformación de la banda de material sintético se efectúa mediante un procedimiento conocido de colada o de aplicación con brocha por precipitación o coagulación a partir de las soluciones o dispersiones de material sintético.

15
6ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque la banda de material sintético se fabrica por modelado en caliente usual del material sintético termoplástico, tal como extrusión, soplado, calandrado, inyección o prensado.

20
7ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizadas porque al material sintético termoplástico previsto para la formación de la banda de género de refuerzo se añaden una o varias sustancias de por sí conocidas para la formación de capas celulares o porosas.

25
8ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizadas porque sobre la banda de género de

refuerzo se aplica o se aplican de modo firmemente adherente un tejido de telar, un velo, un tejido de punto o fibras cortas.

5 9ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 413.719, solicitada el 14 de Abril de 1973, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN GENERO DE REFUERZO QUE REBLANDECE RAPIDAMENTE EN EL CAMPO DE FRECUENCIA ULTRAALTA".

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.

15 JUL 1974

Oscar de Elzaburu
Por Poder