

432077

Int. Cl. A43D

PATENTE DE INVENCIÓN

Docket F-4981

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE CALZADO

-----

*Solicitante:* UNIROYAL, INC., entidad norteamericana, residente en 1230 Avenue of the Americas, New York, New York 10020, EE.UU. de A.

-----

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en calzado que incorpora un contrafuerte termoplástico no tejido.

Al calzado se le incorpora normalmente un miembro interior de refuerzo en la zona del talón, al que

se denomina contrafuerte, y al que se da la forma necesaria para adaptarse al tacón del usuario; el contrafuerte ayuda a mantener la forma del calzado en el talón y proporciona resistencia funcional al movimiento del calzado en el talón del que lo utilizan mientras anda.

Según la invención, se proporciona un nuevo contrafuerte sin tejido, apropiado particularmente para utilizar en calzados de tejido fabricados convencionalmente, que incluye normalmente piezas de caucho vulcanizable. El contrafuerte se hace con una mezcla termoplástica de un caucho de copolímero de monoolefina y un plástico de poliolefina. Se ha comprobado que un contrafuerte sin tejido hecho con dicha mezcla termoplástica tiene excepcionales propiedades antideslizantes en combinación con otras cualidades convenientes (rigidez, resistencia a la abrasión y facilidad para endurecerse permanentemente a las temperaturas que se utilizan para vulcanizar las partes de caucho del calzado); para alcanzar los objetivos de este contrafuerte para el calzado no se necesitan operaciones especiales de tratamiento o montaje. La invención se describirá con referencia al dibujo adjunto en el que:

La figura 1 es una vista en planta de una pieza tosca para contrafuerte, troquelada de una lámina extruida de la mezcla termoplástica.

La figura 2 es una vista lateral de un zapato de tejido que incorpora el contrafuerte;

La figura 3 es una vista transversal y en alzado siguiendo la línea 3-3 de la figura 2.

El contrafuerte de la invención, hecho con la mezcla termoplástica descrita, elimina la necesidad de un soporte

de tejido debido a la sorprendente y excepcional propiedad antideslizante del material termoplástico. El uso de un material termoplástico sin soporte de tejido elimina la pérdida de recortes y fragmentos que se encuentran en los materiales de los contrafuertes reforzados con tejido. En la actualidad, el calzado convencional de tela utiliza frecuentemente un contrafuerte obtenido recubriendo por extensión un tejido de dril con una solución de elastómero de polietileno clorosulfonado, secando y enrollando el tejido (en lugar de la capa extendida, puede recubrirse por fricción un tejido de dril con una mezcla de cloruro de polivinilo y caucho de nitrilo), y a continuación recubriendo la parte posterior del tejido de dril con un pegamento de goma natural, secando y enrollando de nuevo el tejido. Al lado pegado se calandra un compuesto de trapo, y posteriormente se cortan a troquel las piezas del contrafuerte de este material y se cosen a las capas superiores del tejido. El material de recortes y el que no alcanza las normas mínimas, no puede volverse a elaborar sino que debe estirarse. Estos contrafuertes convencionales tienden a variar de manera inconveniente de una lámina a otra en cuanto a espesor y grado de solidificación. El soporte de tejido se utiliza en esta clase de contrafuertes para proporcionar resistencia a la abrasión y para proporcionar una base para el elastómero de polietileno clorosulfonado o la mezcla de cloruro de polivinilo y caucho de nitrilo que proporciona al contrafuerte sus características de rozamiento.

Dos tipos comunes de contrafuertes disponibles de material termoplástico son el copolímero de etileno y acetato de vinilo con un soporte de tejido y el cloruro de polivi-

5 nilo semirrígido extruído con un soporte de tejido. El soporte de tejido se utiliza en estos tipos convencionales de contrafuerte porque proporciona una superficie de rozamiento para evitar que el zapato se salga por el talón y actúa como barrera para evitar el contacto de la piel contra los estabilizadores orgánicos. Dado que estos contrafuertes necesitan del tejido, se pierde la capacidad para volver a utilizar los recortes, según se puede realizar con material termoplástico.

10 Dado que el contrafuerte termoplástico de la invención tiene unas cualidades antideslizantes excelentes, existen varias ventajas evidentes en el nuevo contrafuerte. Al no necesitarse ningún soporte de tejido, la invención permite que se pueda elaborar de nuevo todos los recortes, con  
15 los importantes ahorros de coste resultante. La resistencia a la abrasión del material termoplástico es notablemente superior a la del tejido. Por consiguiente, el nuevo contrafuerte no se desgasta por el uso. Por otra parte, el material no se encoge cuando se somete a lavado, al contrario de los contrafuertes de cualquier tejido que pierden su  
20 forma debido al encogimiento del tejido.

En el nuevo material de contrafuerte no existen limitaciones en cuanto al color.

25 El nuevo contrafuerte tiene una duración a la flexión superior a los contrafuertes convencionales; mientras que la duración a la presión de un contrafuerte convencional está standarizada en 10.000 flexiones, el nuevo contrafuerte termoplástico resiste 100.000 flexiones sin fallo (determinado en muestras de 25,4 x 101,6 mm a una flexión de 180°).

30 El nuevo contrafuerte puede ahormarse en el mismo equi

po actualmente utilizado; como se ha dicho anteriormente, el contrafuerte es particularmente apropiado para utilizar en calzado fabricado convencionalmente con tela.

5 Como se ha dicho antes, el contrafuerte de la invención se basa en una mezcla de (a) un caucho de copolímero de monoolefina y (b) un plástico de poliolefina. El caucho de copolímero de monoolefina (a) empleado en la mezcla, es un copolímero elastomérico, amorfo, irregular, de dos o más monoolefinas, con o sin un relleno copolimerizable. Generalmente se utilizan dos monoolefinas, pero también pueden utilizarse tres o más. Ordinariamente, una de las olefinas es etileno mientras que la otra es preferentemente propileno. No obstante, pueden utilizarse también otras

10  $\alpha$ -monoolefinas tales como las de la fórmula  $CH_2=CHR$  en la que R es un radical alquilo que tiene por ejemplo de 1 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 5-metilhexeno-1, 4-etilhexeno-1, etc). Si bien el caucho de copolímero de monoolefinas puede ser un material saturado como el caucho de copolímero binario de etileno-propileno ("EPM") se prefiere ordinariamente incluir en el copolímero al menos una pequeña cantidad de al menos un polieno polimerizable para conferir insaturación al copolímero (como en el EPDM). Aunque para estos

20 fines pueden utilizarse dienos conjugados tales como el butadieno o el isopreno (patente británica n° 983.437; patente belga n° 736.717, Sumitomo Chemical Co. 29 de enero de 1970) en la práctica, lo habitual es aplicar un dieno no conjugado, incluyendo las diolefinas no conjugadas de cadena abierta tales como el 1,4-hexadieno (patente de los Estados Unidos n° 2.933.480 de Gresham et al., 19 de abril de

25

30

1960) o un dieno cíclico, especialmente un dieno cíclico de anillo de puente, como en el dicitropentadieno (patente de los Estados Unidos nº 3.211.709, de Adamek et al., del 12 de octubre de 1965), o un alquiliden norborneno como el metilennorborneno o el etilidennorborneno (patente de los Estados Unidos nº 3.151.173 de Nice, 29 de septiembre de 1964), así como el ciclooctadieno, metiltetrahidroindeno, etc. (véase también la patente de los Estados Unidos nº 3.093.620, y la nº 3.093.621; y la 3.538.192 col. 6, línea 49 a col. 7, línea 51). Los polienos empleados no se limitan a los que tienen sólo dos enlaces dobles, sino que incluyen los que tienen tres o más enlaces dobles. Generalmente el copolímero contiene hasta un 20% de polieno, siendo el resto de un 50% a un 80% de etileno, y de un 50% a un 20% de otra alfa-olefina (en peso).

La resina de poliolefina (b) con la que se mezcla el caucho de copolímero de monoolefina (a) para efectuar la mezcla es un material plástico resinoso de elevado peso molecular y sólido que se obtiene polimerizando olefinas tales como el etileno, el propileno, el buteno-1, el penteno-1, el 4-metil-penteno, etc., de la manera convencional. Así, pueden utilizarse poliolefinas tales como el polietileno (bien de baja densidad - por ejemplo 0,910 - 0,925 g/cc-, densidad media -0,926-0,940 g/cc- o elevada densidad - por ejemplo, 0,941-0,965 g/cc-), ya se preparen con procesos de alta o baja presión, incluyendo el polietileno lineal. El polipropileno es un plástico de poliolefina preferido, que tiene formas isotácticas y sindiotácticas. Frecuentemente, la densidad del polipropileno es de 0,800 a 0,980 g/cc. Pueden mencionarse particularmente el polipropileno

ampliamente isotáctico que tiene una densidad de 0,900 a 0,910 g/cc. También pueden utilizarse copolímeros en bloque cristalinos de etileno y propileno (que son plásticos que se distinguen de los elastómeros amorfos e irregulares de etileno-propileno). Entre las resinas de poliolefina se incluyen los polietilenos y polipropilenos superiores modificados con alfa-olefina (véase "Polyolefins", N.V. Boening, Elsevier Publishing Co., N.Y. 1966).

La proporción entre el caucho de copolímero de monoolefinas (a) y el plástico de poliolefina (b) empleados en las mezclas para el contrafuerte, puede variar de 10/90 a 90/10, preferentemente de 30/70 a 80/20, y más preferentemente de 50/50 a 80/20 en peso. Las proporciones más elevadas de caucho con relación a las resinas son particularmente apropiadas cuando se incluyen en la composición cargas inertes (por ejemplo, carbonato cálcico tratado en superficie).

Si se desea, la mezcla de caucho de copolímero de monoolefina y de plástico de poliolefina puede ser del tipo conocido como un elastómero termoplástico. Una mezcla elastomérica termoplástica de este tipo, puede obtenerse curando o degradando parcialmente el caucho de copolímero de monoolefina calentándolo a la temperatura de solidificación con una pequeña cantidad de agente degradante, antes de mezclar el caucho con el plástico de poliolefina. Esto podría describirse como una mezcla reutilizable de material termoplástico de (a) un copolímero cauchotoso de monoolefina, degradándose parcialmente dicho copolímero antes de mezclar se con un contenido de gel de un mínimo del 30% pero menos del 90% en peso, medido por inmersión en ciclohexano duran-

te 48 horas a 23°C, y (b) una poliolefina resinosa. Esta  
caucho termoplástico puede proporcionarse igualmente soli-  
dificando o degradando parcialmente una mezcla de (a) y (b)  
mientras se trabaja dinámicamente la mezcla, como por ejem-  
5 plo en una mezcladora Banbury, en unión con una pequeña can-  
tidad de agente solidificante o degradante a la temperatu-  
ra de solidificación.

Podría describirse este procedimiento como que inclu-  
ye la mezcla del caucho del copolímero de monoolefina, el  
10 plástico de poliolefina y un solidificante del mismo, y ama-  
sar y triturar estos materiales a la temperatura de solidi-  
ficación para producir una solidificación parcial insuficien-  
te para hacer que la mezcla no sea tratable, teniendo la  
mezcla resultante parcialmente solidificada un contenido de  
15 gel del 60% al 93% en peso medido en ciclohexano a 23°C,  
siendo dicha mezcla tratable repetidas veces, y teniendo las  
características de un elastómero termoplástico, con lo que  
pueden obtenerse con la misma artículos con una forma deter-  
minada con buenas cualidades físicas sin necesidad de vul-  
20 canización. Por otra parte, la mezcla elastomérica termo-  
plástica puede obtenerse igualmente sin ninguna solidifica-  
ción previa parcial del caucho del copolímero de monoolefi-  
na, y sin degradar dinámica y parcialmente la mezcla, em-  
pleando en la mezcla un caucho de polímero de monoolefina  
25 con una elevada viscosidad de cizallamiento 0. Esta mezcla  
puede caracterizarse como una mezcla de (a) un copolímero  
cauchotoso de monoolefina con una viscosidad de cizallamien-  
to 0 de al menos  $1 \times 10^9$  poises, determinada por los datos  
de termodeformación al cizallamiento a 57°C y (b) un plás-  
30 tico resinoso de poli-alfa-monoolefina de elevado peso mole-

5            ular. No obstante, no es necesario el uso de una composición de caucho de copolímero de monoolefina parcialmente pre-solidificado, o de la mezcla degradada dinámica y parcialmente o del uso de un caucho de copolímero de monoolefina de elevada viscosidad de cizallamiento 0. Como en, los elastómeros termoplásticos descritos. La invención puede  
10            ponerse en práctica, simplemente, como se describe en el siguiente ejemplo, con una mezcla basada en un caucho de copolímero de monoolefina ordinaria, que no tiene una elevada viscosidad de cizallamiento 0, y sin pre-solidificación parcial del caucho o solidificación parcial dinámica de la mezcla.

15            Con referencia al dibujo, y parcialmente a la figura 1, una pieza en bruto para contrafuerte 10 de forma apropiada, según el número y el modelo del calzado que puede fabricarse, puede cortarse a troquel a partir de una lámina de material termoplástico de espesor apropiado, preferentemente de una lámina extruída, aunque también puede calandrarse la mezcla termoplástica. Al menos una superficie  
20            de la lámina se gofra con una textura fina para proporcionar un aspecto conveniente de tejido al material. La superficie texturada se convierte en la superficie visible del contrafuerte en contacto con el talón del portador. No obstante es preferible engofrar ambas superficies de la lámina. El gofrado de ambos lados tiene dos ventajas: 1. Elimina la posibilidad de que se cosa el contrafuerte por el  
25            lado equivocado. 2. Ayuda a mantener la pieza del contrafuerte contra el tejido contra el cosido. Para una producción más eficiente, un cierto número de láminas de material  
30            para formar los contrafuertes se pliegan para el corte si-

multáneo a troquel de un cierto número de piezas; la ventaja que se obtiene con el presente material es la necesidad del papel de revestimiento que separe las capas plegadas del material para cojtrafuerte. En la práctica convencional se necesita este papel de revestimiento para impedir que las capas plegadas se peguen entre sí debido a la presión generada durante el troquelado.

La pieza para contrafuerte puede coserse a la parte posterior (porción del talón) de la pala del calzado, con ayuda de equipo normal para cosido de tejido, utilizándose las cintas habituales de fijación que cubren los bordes expuestos de los contrafuertes del calzado de tela. Si están gofrados ambos lados del contrafuerte, puede cogerse por cualquiera de ambos lados; durante el montaje final del calzado se coloca pegamento en la parte superior de la pala (utilizándose para ello una tira de 6,35 mm de pegamento de goma natural aplicada al borde superior interior de la pala; esto sirve para mantener la pala unida a la suela cuando se ahorma la pala) y se une con la suela y se ahorma. La pala puede gofrarse por último con un ahormador normal Camborian o de asiento. El contrafuerte de la invención es suficientemente flexible como para que el acto de ahormado sea bastante para darle la forma requerida. Por consiguiente, no se necesita ninguna operación previa de conformado en el contrafuerte; tampoco se necesita precalentamiento.

Una vez terminado el montaje del calzado, estos últimos se someten a condiciones de vulcanización para solidificar las partes de caucho, por ejemplo en un autoclave. El calor necesario para solidificar el calzado es suficien-

te para ablandar las tensiones que sufra el contrafuerte durante el ahormado, dando así al contrafuerte un fraguado permanente en la forma deseada. Cuando termina el ciclo de solidificación, el calzado se retira del autoclave, se saca de la horma, se inspecciona y se embala. Con referencia a las figuras 2 y 3 del dibujo, puede verse la reacción entre un contrafuerte termoplástico típico 11 de la invención, la pala de lona 12, la suela interior o plantilla 13 y la suela exterior de caucho vulcanizado 14 en el calzado acabado. La posterior exposición al calor en que se incurre durante el lavado o secado a máquina es suficiente para que el contrafuerte pierda su forma.

El siguiente ejemplo servirá para ilustrar con mayor detalle la práctica de la invención.

#### Ejemplo

El caucho de copolímero de monoolefina (a) empleado es un EPDM, es decir, un terpolímero con un 47,5% de etileno, un 47,5% de propileno y un 5% de dicitlopentadieno, en peso, con una viscosidad Mooney de 65 (ML-4 a 121°C), un contenido de gel del 3% (en ciclohexano, 48 horas a 23°C). El plástico de poliolefina (b) empleado es un polipropileno isotáctico, ampliamente cristalino, con un índice de fluidez de fusión de 4,0 (ASTM D123-58T, 230°C), un peso específico de 0,903 y un 93% de gel. 60 partes en peso del caucho (a) y 40 partes del plástico (b) se trituran en una mezcladora Banbury a 182°C durante unos 5 minutos. Se añade una parte de estabilizador (dilaurlitiodipropionato) y se mezcla. La masa se mezcla a continuación con 0,5 partes de óxido de hierro como pigmento y otras 5 partes de propileno. La mezcla

termoplástica resultante se extruye en una lámina de 1,27  
± 0,0762 mm de espesor. Ambas superficies de la lámina se  
compran con una fina textura para proporcionar un aspecto  
adecuado de tejido al material. Las láminas del material  
para contrafuerte se pliegan y se cortan a troquel los con-  
trafuertes. El contrafuerte se cose a la parte posterior  
(talón) de la pala de un calzado de lona. La pala se pega  
entonces y se une con la plantilla y se ahorma. Una vez  
terminado el montaje del zapato, este último (todavía en  
la horma) se coloca en un autoclave de vapor a presión y  
se vulcaniza en las condiciones siguientes:

Temperatura	130°C
Tiempo	60 minutos
Presión	1,82 kg de aire
	0,28 kg de amoníaco
Presión total	2,1 kg/cm <sup>2</sup>

Una ventaja fundamental de la invención se centra en  
las buenas propiedades antideslizantes alcanzadas con un  
material termoplástico homogéneo del contrafuerte. Esto es  
más bien inesperado ya que los materiales de lámina simila-  
res al plástico normalmente son inaceptables porque son des-  
lizables y por consiguiente necesitan una superficie de trac-  
ción de tejido. El actual material para contrafuerte tiene  
un buen agarre de la superficie (propiedades antideslizan-  
tes, poder de retención del talón o tracción del talón) de  
manera que el talón del pie queda mantenido firmemente en  
el calzado sin el uso de un revestimiento de tejido. El coe-  
ficiente de rozamiento deslizante de este material de con-  
trafuerte, en relación con el acero inoxidable es de 0,37

con una proporción de caucho/resina de 25/75, de 0,45 con una proporción de 40/60, de 0,49 con una proporción de 50/50, de 0,71 con una proporción de 60/40, de 1,07 con una proporción de 70/30 y de 2,03 con una proporción de 80/20.

5           Otras ventajas de este contrafuerte homogéneo son también evidentes. Se hace posible la conveniente conservación del material con la reutilización de todos los recortes del troquelado (después de cortar los contrafuertes) que pueden volverse a la mezcla para su re-extrusión. Los recortes y sobrantes del material convencional para contrafuertes deben utilizarse para otros usos o bien tirarse. También se eliminan los pasos de la operación tales como la laminación o revestimiento en calandra del tejido a la lámina de plástico, reduciendo de esa forma la complejidad y el coste de las operaciones de fabricación. Por otra parte, puede eliminarse el importante inventario de tejidos de soporte de diversos colores, ya que la composición termoplástica actualmente empleada se pigmenta virtualmente en cualquier color que se desee. El aspecto de tejido no se pierde ya que el material de la lámina, por ser termoplástico, se puede engofrar fácilmente.

10

15

20

          Con el uso del actual material elastomérico termoplástico, el portador de un calzado obtiene ventajas definidas sobre los contrafuertes convencionales. El nuevo contrafuerte tiene una elevada resistencia a la abrasión y supera en cuanto al desgaste a los contrafuertes con revestimiento de tejido de la calidad que se utiliza normalmente en el calzado en grandes series ya que el tejido queda muy abradido durante el desgaste. Las pruebas del desgaste han demostrado que el nuevo contrafuerte conserva mejor su forma

25

30

5 durante el uso que los contrafuertes convencionales con soporte de tejido. El nuevo contrafuerte tiene una elevada duración a la flexión; los datos muestran al menos 10 veces más de duración a la flexión que una calidad normal de material para contrafuerte.

10 El nuevo contrafuerte es también anti-encogible porque no contiene tejido. Esto elimina las arrugas comunes en los contrafuertes convencionales después del lavado o cuando se humedece el calzado durante el uso normal (si se anda por charcos, etc). Por lo que se refiere al calzado marino, es conveniente, que todo el calzado se seque rápidamente. El contrafuerte, hasta ahora, era una de las partes del calzado que era virtualmente imposible hacer impermeable al agua debido al tejido que recubría al contrafuerte. 15 Dado que el nuevo contrafuerte es de una lámina polimérica homogénea, no puede absorber el agua y por tanto se adapta idealmente a los tipos de calzado para uso marítimo y para los deportes náuticos.

20 N O T A

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en EE.UU. de A. con el número 417.320 de 19 de noviembre de 1973, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 30

siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE CALZADO ; caracterizándose por lo siguiente:

5           1.- Perfeccionamientos en la fabricación de calzado, del tipo que tiene un contrafuerte situado en la parte del talón de la pala, caracterizados porque como contrafuerte se dispone un contrafuerte sin tejido, termoplástico y homogéneo, hecho con una mezcla de (a) un caucho de copolímero de monoolefina y (b) un plástico de poliolefina, en una  
10 relación ponderal de 10/20 a 90/10, proporcionando dicho contrafuerte rigidez al talón y unión friccional con el talón del portador para ayudar a mantener el zapato en su lugar en el pie.

15           2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la estructura homogénea termoplástica sin tejido comprende una mezcla de (a) de un polímero cauchu-  
20 toso de etileno y otra alfa-olefina, en una relación ponderal de 50/50 a 80/20, conteniendo el citado copolímero hasta un 20% de un dieno copolimerizable no conjugado y (b) un plástico de poliolefina resinosa, siendo la relación entre (a)/(b) de 30/70 a 30/20, con lo que el contrafuerte proporciona unión friccional con el talón del portador para man-  
tener el zapato en contacto con el pie.

25           3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el contrafuerte termoplástico homogéneo sin tejido es una mezcla de (a) un terpolímero cauchu-  
toso insaturado de etileno, propileno y un dieno copolime-  
30 rizable no conjugado, siendo la relación entre el etileno y el propileno de 50/50 a 80/20 en peso, y siendo el conte-

nido de dieno no superior al 20% en peso, y (b) un plástico de polipropileno, siendo la relación (a)/(b) de 50/50 a 30/20 en peso:

5 4.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizados porque el citado dieno de (a) es dicitlopentadieno.

10 5.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la superficie expuesta del contrafuerte en la parte interior del zapato que está en contacto con el talón del portador se engofra con una textura de superficie similar a la de un tejido.

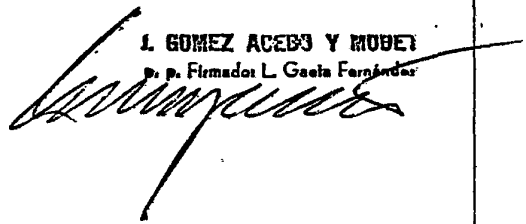
15 6.- Perfeccionamientos en la fabricación de calzado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2.º ENE. 1975

UNIROYAL, INC.

L. GOMEZ ACEBS Y ROBET  
D.º.º. Firmador L. Gacto Fernández



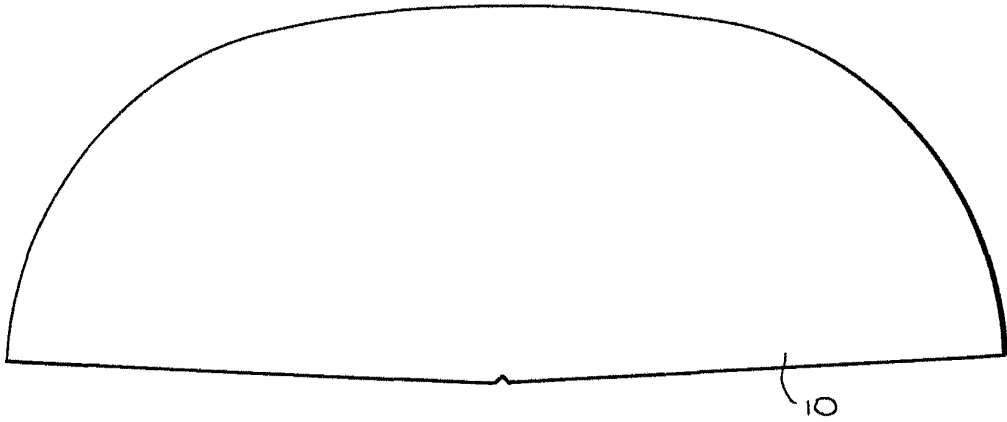
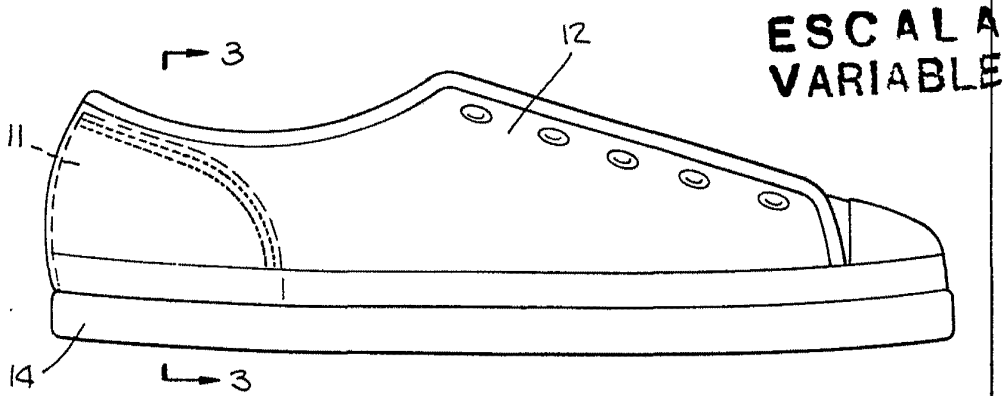


Fig. 1.



ESCALA  
VARIABLE

Fig. 2.

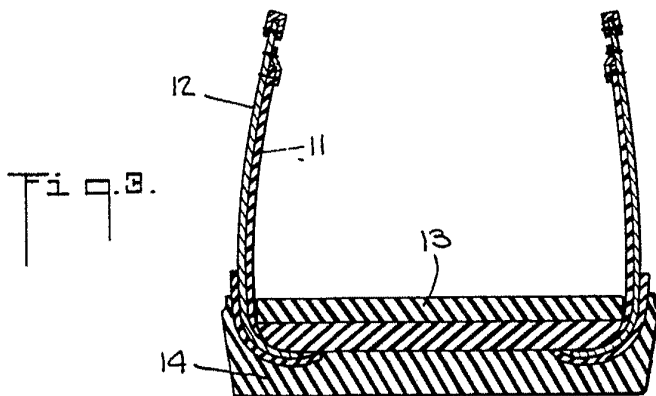


Fig. 3.

12 FEB 1970

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MOSES  
D. G. Firmador L. Gesta Foráneas