

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A3
	21	448.461	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		2.6.76	

P.- 63.198

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL A43B
------------------------	--

54 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN METODO DE FABRICAR SUELAS DE ZAPATO"
68 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Japón nº 59354 28 de Mayo de 1.974

71 SOLICITANTE (S) NIPPON RUBBER CO., LTD.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE No. 1, 1-chome, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo, Japón
72 INVENTOR (ES) Hideki Kobayashi y Akio Inoue
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELIZABURU MARQUEZ

1 La presente invención se refiere a una composición
para formar suelas de zapato. Más particularmente, la -
invención se refiere a una composición adecuada en espe-
cial para formar suelas de zapato mediante moldeo por in-
5 yección, que comprende 1,2-politubadieno, un caucho dié-
nico y aditivos convencionales para caucho.

Hasta ahora han sido usadas universalmente composi-
ciones para formar suelas de zapato que comprenden como
componente principal una resina termoplástica tal como
10 una resina de poli(cloruro de vinilo), un copolímero de
etileno-acetato de vinilo o semejante, debido a que pue-
de omitirse la etapa de reticulación o debido a que los
tratamientos no requieren un tiempo largo.

Recientemente, fue desarrollada una composición elag-
15 tómera termoplástica que comprende un copolímero de blo-
ques de poliestireno-polibutadieno como material que po-
see la elasticidad del caucho a temperatura ambiente in-
cluso sin estar reticulada, y esta composición ha sido
considerada como material adecuado para formar suelas de
20 zapato.

Esta composición resinosa conocida tiene buena capa-
cidad de flujo por calentamiento y ello proporciona di-
versas ventajas en el proceso de formación de suelas de
zapato. No obstante, las suelas de zapato preparadas a
25 partir de esta composición son inferiores a las consti-
tuidas por caucho en lo que respecta a diversas propie-
dades físicas, por ejemplo, resistencia a la deformación
térmica, resistencia a temperatura baja, resistencia al
deslizamiento y resistencia a la abrasión.

30 Además, han sido propuestas diversas composiciones

1 para formar suelas de zapato que comprenden como compo--
nente principal caucho natural, caucho de estireno-buta-
dieno (SBR) u otro caucho ordinario. Sin embargo, dado
que estas composiciones tienen una alta visco-elastici-
5 dad en la etapa de conformación, por ejemplo, la etapa de
moldeo por inyección o la etapa de moldeo por compresión
directa, se necesita una presión elevada para esta etapa
de conformación y por consiguiente, debe usarse un dis--
positivo de moldeo o un molde de conformación de estruc-
10 tura complicada, lo que da como resultado gastos de equi-
po aumentados. La presente invención se refiere a una --
composición para formar suelas de zapato en la que se e-
liminan o modéran estos defectos.

En general, se necesita que las suelas de zapato ten-
15 gan las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción: al menos 75 Kg/cm^2

Alargamiento: al menos 300%

Resistencia al agrietamiento por flexión: que no se
agriete o rompa cuando se flexiona 8000 ve-
20 ces mediante el ensayador de Mattia (Norma
BS 903, parte A9C)

Resistencia a la abrasión: Desgaste por abrasión in-
ferior a 0,25 cc cuando se somete a abra-
25 sión 1000 veces bajo una carga de 3 Kg me-
diante un ensayador de abrasión Akron.

Dureza: al menos 55.

La presente invención proporciona una nueva composi-
ción para formar suelas de zapato que satisface todos los
requisitos de propiedades físicas anteriores.

30 La presente invención se refiere a una composición

1 para formar suelas de zapato que comprende 100 partes en
peso (todas las "partes" son en peso en la presente Memo
ria Descriptiva) del 1,2-polibutadieno, de 5 a 90 partes
de un caucho diénico, y de 30 a 120 partes, por 100 par
5 tes de 1,2-polibutadieno y el caucho, de aditivos conven
cionales para caucho.

El 1,2-polibutadieno que se usa en la presente in--
vención se obtiene usando como catalizador V(acetilaceto
nato)-AlEt₃, Cr(acetilacetonato)-AlEt₃, Cr(C₆H₅CH)₆-AlR₃,
10 AlR₃-H₂O-CoX₂(PR₃)₂ (en la que X representa halógeno), -
Mo(acetilacetonato)-AlR₃, Co(CO)₈MoCl₅, Ti(OR)₄-AlR₃, -
M₂PdCl₄ (M es Na, K o NH₄); K₃PdCl₆ o semejante, y ahora
es adquirible comercialmente.

En general, un producto comercial de 1,2-polibuta--
15 dieno comprende al menos 70% de 1,2-polibutadieno, sien
do el resto cis-1,4-polibutadieno y/o trans-1,4-polituba
dieno. Los productos que poseen una estructura isotáctica
generalmente tienen un punto de fusión de 120 a 125°C y
los que poseen una estructura sindiotáctica tienen gene
20 ralmente un punto de fusión de aproximadamente 154°C. Am
bos tipos de polibutadienos pueden ser empleados similar
mente en la presente invención. En general, estos polibu
tadienos tienen un peso molecular promedio de 40.000 a
750.000. Tienen una excelente capacidad de flujo en la -
25 etapa inicial de calentamiento y pueden ser mezclados con
facilidad con otras materias primas. En estos polímeros,
el grado de cristalización está comprendido entre aproxi
madamente 5 y aproximadamente 50%. Además, estos polímeros
30 contienen en la molécula un gran número de grupos vinilo
ramificados que poseen una elevada reactividad y se reti-

1 culan prontamente por calentamiento en presencia de un agente de reticulación formando elastómeros.

5 Como será evidente de las características anteriores, con el 1,2-polibutadieno pueden formarse suelas de zapato mucho más fácilmente que con las composiciones de caucho convencionales para formar suelas de zapato. En otras palabras, con el 1,2-polibutadieno pueden formarse suelas de zapato muy fácilmente usando un aparato ordinario para moldear resinas sintéticas termoplásticas. Sin embargo, no es ventajoso usar 1,2-polibutadieno solo para la formación de suelas de zapato, debido a que las suelas de zapato preparadas partiendo de 1,2-polibutadieno solo son defectuosas en lo que se refiere a deformación por tracción, resistencia al agrietamiento por flexión y resistencia a la abrasión.

15 Como ejemplos de productos de 1,2-polibutadieno que se encuentran disponibles comercialmente pueden citarse el JSR R8810 y JSR R8 820 (fabricados por Japan Synthetic Rubber Co., Ltd).

20 Como caucho diénico que se usa como segundo componente en la presente invención, pueden citarse, por ejemplo, caucho natural, caucho de estirenobutadieno, caucho de polibutadieno y caucho de polisopreno. El uso de un caucho del tipo cis-dieno, que tiene la elasticidad del caucho ideal, es especialmente preferido en la presente invención.

25 El caucho natural se encuentra disponible en el comercio por lo general, en forma de un látex concentrado o caucho crudo. El caucho crudo incluye lámina ahumada acanalada, crepé pálido, crepé pardo, crepé en manto, crepé en -
30 capa plana, etc. En general, la composición de caucho cru

1 do consta de 92 a 94% de hidrocarburos de propiedades de
caucho, de 2,5 a 3,5 de extractos acetónicos, de 2,5 a
3,5% de compuestos nitrogenados (principalmente proteí--
nas), de 0,15 a 0,5% de cenizas y de 0,3 a 1,2% de agua.
5 El caucho crudo tiene por lo general, un peso molecular
de 70.000 a 2.000.000.

El caucho de estireno-butadieno es un caucho sintéti
co conocido por su versatilidad y que se fabrica en gran
cantidad. Este caucho se prepara generalmente mediante -
10 polimerización en emulsión o solución de butadieno y es-
tireno. En general, el caucho tiene un peso molecular de
10.000 a 1.650.000. Como ejemplo típico de productos dis-
ponibles en el comercio pueden citarse los JSR 1500, JSR
1502, JSR 1507 (fabricados por Japan Synthetic Rubber Co.,
15 Ltd), preparados mediante polimerización en emulsión, y
Tufdona 1000R, Tufdona 1530, Tufdona 2000R, Tufdona 2033,
Tufdona 2630 (fabricados por Asahi Chemical Industry Co.,
Ltd.); Solprene 1204, Solprene 1205, Solprene 1206 y Sol-
prene 380 (fabricados por Nippon Elastomer Co., Ltd.).

20 El caucho de polibutadieno es un caucho versátil --
que viene después del caucho natural y del caucho de esti-
reno-butadieno, y este caucho se prepara mediante polime-
rización en solución o polimerización en emulsión.

Se encuentran disponibles en el comercio diversos -
25 tipos de polibutadienos, por ejemplo, polibutadieno de -
alto contenido de cis-1,4, polibutadieno de bajo conteni-
do de cis-1,4, polibutadieno de alto contenido de trans-
1,4, y polibutadieno de bajo contenido de trans-1,4, y, en
general, poseen un peso molecular de 20.000 a 1.600.000.
30 Como productos que se encuentran disponibles en el comer

1 cio pueden citarse, por ejemplo, el JSR BR01 (fabricado
por Japanese Synthetic Rubber Ltd.), el Nipol BR 1220
 (fabricado por Japanese Geon Co., Ltd.), el Ubepol BR
 100 (fabricado por Ube Industries, Ltd.) y semejantes,
5 como polibutadieno de alto contenido de cis-1,4 y el --
 Diene NF 35R (fabricado por Asahi Kasei Kogyo Co., Ltd.)
 y el Solprene 235 (fabricado por Nippon Elastomer Co.,
 Ltd.) y semejantes, como polibutadieno de bajo contenido
 de cis-1,4.

10 El caucho de poliisopreno es un polímero obtenido
 mediante polimerización de isopreno, y debido a su estruc-
 tura molecular tiene un buen enlace cis-1,4, como el cau-
 cho natural. En general, este caucho tiene un peso mole-
 cular de 140.000 a 5.800.000. Como ejemplos de productos
15 de este caucho que pueden adquirirse en el comercio pue-
 den citarse, por ejemplo el JSR IR 2.200 (fabricado por
 Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), Nipol IR 2.200 (fabri-
 cado por Japanese Geon Co., Ltd.), el Kuraprene IR-1C -
 (Kuraray Co., Ltd.), el Ceriflex IR 305 (Shell Chemical
20 Co., Ltd) y semejantes.

 Estos cauchos diénicos pueden ser usados aisladamen-
 te, o pueden usarse mezclas de dos o más de estos cauchos
 diénicos.

25 La presente invención se completó basándose en el -
 descubrimiento de que cuando se incorpora un caucho dié-
 nico tal como se ha citado anteriormente, al 1,2-polibu-
 tadieno, en una cierta proporción, pueden obtenerse pro-
 ductos excelentes en diversas características, sin hacer
 ningún cambio particular en las condiciones de formación
30 de suelas de zapato adoptadas habitualmente para las re-

1 sinas termoplásticas conocidas.

La proporción de mezcla antes citada es tal que se incorporan de 5 a 90 partes del caucho diénico a 100 - partes de 1,2-polibutadieno. Si la proporción de mezcla del caucho diénico es inferior a 5 partes por 100 partes en peso de 1,2-polibutadieno (inferior a 4,8%), la resistencia a la abrasión y la resistencia al agrietamiento por flexión se degradan y no pueden obtenerse las suelas de zapato preferidas.

10 Si la cantidad del caucho diénico es mayor de 90 - partes por 100 partes de 1,2-polibutadieno (superior a 47,4%), la capacidad de flujo de la composición se reduce y la etapa de moldeo y el moldeo con un aparato convencional para moldear resinas termoplásticas ordinarias se hace difícil. Además, la capa superficial de la suela de zapato resultante formada es muy rugosa y no tiene brillo. En un caso extremo, se forman concavidades en forma de dientes de sierra u onduladas sobre la capa superficial y el producto no puede ser usado como material para suelas de zapato.

15 Los diversos cauchos diénicos anteriores tienen buenas características de flujo. Por consiguiente, la incorporación de estos cauchos no degrada en absoluto las características de flujo intrínsecas del 1,2-polibutadieno. Además, estos cauchos son eficaces para mejorar la deformación por tracción en el producto reticulado y comunicar al producto una excelente resistencia al agrietamiento por flexión y resistencia a la abrasión.

20 Los aditivos convencionales para caucho que se usan como tercer componente en la presente invención, son adi

1 tivos usados habitualmente para el moldeo de caucho, por ejemplo, un agente de reticulación, un coadyuvante de reticulación, un acelerador de reticulación, una carga y semejantes.

5 Como activadores de reticulación pueden usarse, por ejemplo, azufre, disulfuro de morfolina, peróxido de dicumilo y semejantes.

10 Como coadyuvante de reticulación pueden usarse, por ejemplo, óxidos metálicos tales como el óxido de zinc, ácidos grasos superiores tales como ácido esteárico, ácido oléico y ácido láurico, aminas tales como trietanolamina, y glicoles tales como dietilenglicol.

15 Los aceleradores de reticulación conocidos de los tipos de guanidina, aldehído-amina, aldehído-amoniaco, tiazol, sulfenamida, tiourea, tiuram, ditlocarbamato y xantato, pueden ser usados en la presente invención.

 Como carga pueden usarse carbonato cálcico, carbonato magnésico, arcilla, talco, negro de humo, carbón blanco y semejantes.

20 Mediante la incorporación de aditivos tales como los mencionados pueden ser mejoradas la resistencia al agrietamiento por flexión y la resistencia a la abrasión.

25 En la presente invención, estos aditivos se usan en cantidades de 30 a 120 partes por 100 partes de la suma del 1,2-polibutadieno y el caucho diénico antes citados.

30 Con objeto de mejorar adicionalmente la capacidad de flujo de la composición de la presente invención en la etapa de moldeo, puede incorporarse a la composición de la presente invención un ablandador tal como un aceite de tratamiento vegetal vulcanizado, de colofonia, pa

1 rafínico, nafténico o aromático, y todavía más, puede in
corporarse a la composición de la presente invención un
pigmento para coloración o un colorante, un absorbente de
rayos ultravioletas tal como el salicitato de fenilo y un
5 antioxidante, para evitar el deterioro por oxígeno, ozono
y semejantes, tales como fenil- α -naftilamina y fenol es
tirenado.

En la presente invención, se prepara una composición
para formar suélas de zapato que tiene la propiedad de re
10 ticulación, mezclando y amasando el 1,2-polibutadieno, el
caucho diénico y los aditivos convencionales para caucho
antes citados, usando un aparato conocido tal como un mez
clador Banbury, un molino mezclador, una amasadora o se
mejante, con cuidado de que la temperatura no se eleve a
15 un nivel demasiado alto.

La composición se somete a la formación de láminas
y, si se desea, se divide finamente para obtener un pro
ducto que tiene una forma preferida desde el punto de vis
ta comercial, por ejemplo, forma de gránulo o cinta.

20 La composición de la presente invención se coloca en
un molde en una cantidad previamente definida, mediante
inyección o compresión, y se ocasiona la reacción de re
ticulación en el molde mantenido a temperatura alta, con
lo que se obtiene una suela de zapato deseada.

25 La composición para formar suelas de zapato de la -
presente invención tiene las propiedades características
siguientes:

(1) La composición muestra una excelente capacidad
de flujo en la etapa inicial de calentamiento. Por consi
30 guiente, la composición puede moldearse fácilmente median

1 te aparatos de moldeo convencionales para resinas termo-
plásticas, en especial máquinas de moldeo por inyección.

5 (2) Dado que la composición contiene cantidades gran-
des de grupos vinilo ramificados que poseen una alta reac-
tividad, la composición puede ser tratada con mucha pronti-
tud.

(3) La composición sobresale de las materias primas
de este tipo conocidas en lo que respecta a diversas pro-
piedades, y por tanto, pueden ser omitidas varias etapas.

10 (4) La composición de la presente invención propor-
ciona suelas de zapato que superan en gran manera las sue-
las de zapato preparadas a partir de materiales conocidos
en lo que respecta a resistencia al deslizamiento, resis-
tencia al calor, resistencia a temperatura baja y adheren-
15 cia a las puestas de zapato.

La presente invención será descrita ahora con referen-
cia a los Ejemplos siguientes que no limitan el alcance de
la invención.

Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos de referencia 1 y 2

20 Caucho natural (con un peso molecular promedio de a-
proximadamente 100.000) que había sido plastificado sufi-
cientemente por masticación, se mezcló con 1,2-polibuta-
diene (JSR RB-820 fabricado por Japanese Synthetic Rubber
Ltd., con un peso molecular promedio de aproximadamente
25 107.000, una viscosidad intrínseca $[\eta]_{30^{\circ}\text{C}}^{\text{tolueno}} = 1,43$ y
un grado de cristalización de 25%) en las proporciones que
se indican en la Tabla 1. Después se añadieron a la mezcla
anterior las cantidades indicadas de azufre, óxido de zinc,
ácido esteárico, un activador, carbón blanco, un aceite -
30 nafténico y fenol estirenado (estabilizador para prevenir

1 el envejecimiento; antioxidante). La composición se mez-
cló mediante un mezclador Banbury y se cortó en cintas
finas para obtener una composición para formar suelas de
zapato. Se colocó una pala de zapato en un molde de za-
5 patos en estado ahormado, en una horma de zapatos, y la
composición se inyectó en una cavidad del molde para for-
mar suelas de zapato, a una temperatura de inyección de
100°C y una presión de inyección de 150 Kg/cm². Se lle-
vó a cabo un curado durante 1 minuto en este estado a -
10 una temperatura de 180°C. Las propiedades físicas de la
suela de zapato resultante y la viscosidad de la compo-
sición inicial en la etapa de formación de la suela de
zapato se indican en la Tabla 1. El procedimiento ante-
rior fue repetido del mismo modo excepto que no se in-
15 corporó caucho natural o que la proporción de mezclado
del 1,2-polibutadieno y el caucho natural estaba fuera
del intervalo especificado en la presente invención (E-
jemplos de referencia 1 y 2). Asimismo se indican en la
Tabla 1 los resultados de estos Ejemplos de referencia.

20

25

30

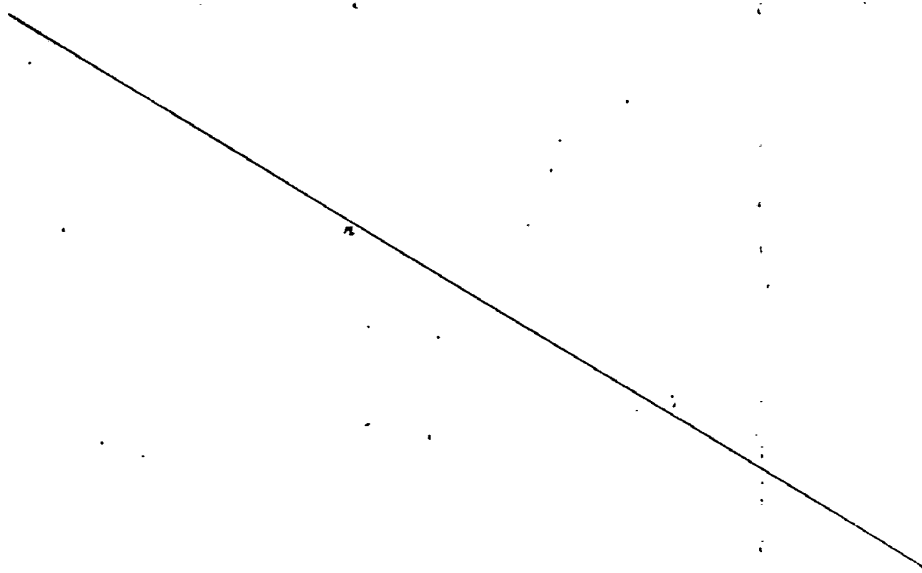


Tabla 1

Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2
-----------	-----------	-----------	-----------	-------------------------	-------------------------

Composición (partes en peso):

1,2-polibutadieno (JSR RB-820)	90	70	55	95	100	50
Caucho natural masticado *	10	30	45	5	-	50
Azufre	2	2	2	2	2	2
Oxido de zinc	5	5	5	5	5	5
Acido esteárico	1	1	1	1	1	1
Accelerador TT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Accelerador OM	1	1	1	1	1	1
Accelerador M	1	1	1	1	1	1
Carbón blanco	40	40	40	40	40	40
Aceite nafténico	30	30	30	30	30	30
Antioxidante SP	1	1	1	1	1	1

Propiedades físicas:

Viscosidad Mooney ML 1 + 4 (100°C)	9	13	20	8	12	27
Dureza	66	65	62	67	68	61
Resistencia a la tracción (mg/cm ²)	112	114	108	115	118	110
Alargamiento	430	450	500	430	420	530

Tabla 1 (continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2
Deformación por tracción (kg/cm ²)	50	43	32	55	60	29
Módulo de 300% (kg/cm ²)	59	52	51	59	60	53
Resistencia a la abrasión (cc)	0,24	0,20	0,21	0,25	0,28	0,22
Resistencia al agrietamiento por flexión (veces)	11000	13000	14000	8200	5000	1500

Notas

Acelerador TT: Disulfuro de tetrametiltiuram
 Acelerador DM: Disulfuro de dibenzotiazol
 Acelerador M : 2-mercaptobenzotiazol
 Carbón blanco: Sílice
 Antioxidante SP: Fenol estirenado
 Dureza : Dureza elástica según JIS K-6301
 Resistencia a la tracción: JIS K-6301
 Alargamiento : JIS K-6301

Deformación por tracción: JIS K-6301
 Resistencia a la abrasión: Pérdida por abrasión cuando se somete a abrasión 1000 veces bajo 3 kg mediante un ensayador de presión de tipo Akron.

Resistencia al agrietamiento por flexión: Frecuencia (veces) de flexiones mediante el ensayador de flexión De Mattia en que se formaron grietas por primera vez.

1 Ejemplos 5 a 10 y Ejemplos de referencia 3 y 4

5 Se mezclaron un caucho de polibutadieno de bajo con-
tenido de cis (Diene NF 35R fabricado por Asahi Kasei y
que tenía una viscosidad Mooney ML1+4 (100 °C) de aproxi-
madamente 35), un caucho de estireno-butadieno, SBR JSR
1502 con un peso molecular promedio de aproximadamente
400.000 y SBR Tufdene 2000R que tenía una viscosidad in-
trínseca ML1+4 (100°C) de aproximadamente 45, y un cau-
cho de poliisopreno, JSR IR 2.200 con un peso molecular
10 promedio de aproximadamente 1.000.000, con 1,2-polibuta-
dieno (JSR R8810 fabricado por Japanese Synthetic Rubber
Ltd. y que tenía un peso molecular promedio de 123.000,
una viscosidad intrínseca $[\eta]_{30^{\circ}\text{C}}^{\text{Tolueno}} = 1,82$ y un grado
de cristalización de 15%) en una proporción de mezclado
15 indicada en la Tabla 2. De la misma manera, como se des-
cribe en los Ejemplos 1 a 4, se añadieron a la mezcla --
cantidades adecuadas de azufre, flor de zinc, ácido es-
teárico, un activador, carbón blanco, aceite nafténico y
fenol estirenado. La composición se mezcló mediante un -
mezclador Banbury y se cortó en cintas finas. La composi-
ción se inyectó a una temperatura de inyección de 100°C
20 y una presión de inyección de 110 kg/cm², en la cavidad
de un molde para formar suelas de zapato que tenía fija-
da una pala de zapato y dispuesta en la parte del molde
de la pala. Después se calentó el molde a 180°C y la com-
posición se curó durante 1 minuto. Las propiedades físi-
cas de la suela de zapato que resulta y la viscosidad de
la composición en la etapa de formación se muestran en -
la tabla 2.

30 Los procedimientos anteriores se repitieron del mis-

1 mo modo excepto que se usó otro caucho diénico, indica-
do en la Tabla 2, en lugar del caucho de butadieno de -
bajo contenido de cis, no se usó caucho diénico, o la
proporción de mezclado del caucho de butadieno de bajo
5 contenido de cis y el 1,2-polibutadieno estaba fuera del
intervalo especificado en la presente invención. Los re-
sultados se indican en la Tabla 2.

10 En la Tabla 2, el acelerador TT, DM y M, carbón -
blanco, antioxidante SP y los métodos de ensayo respec-
tivos son los mismos descritos en las "Notas" de la Ta-
bla 1.

15

20

25

30

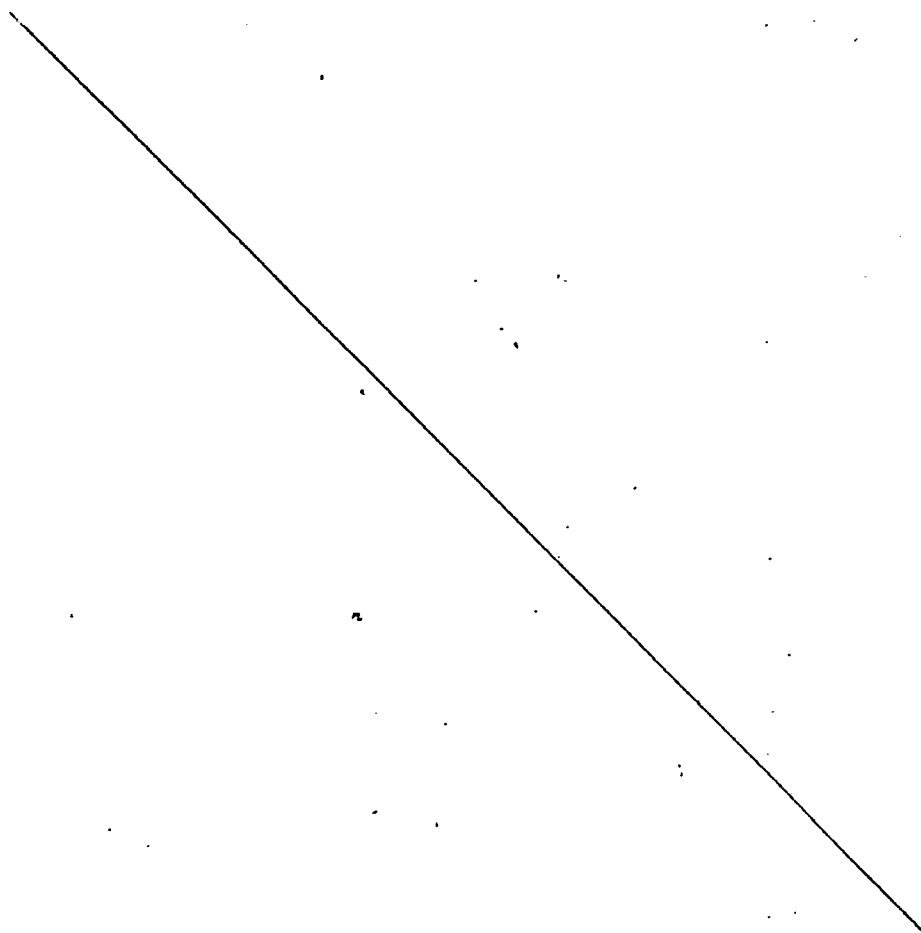


Tabla 2

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4
Composición (partes en peso)								
1,2-polibutadieno (JSR RB-810)	90	70	55	70	70	70	100	50
Polibutadieno de bajo contenido de cis (Diene NR35R)	10	30	45					50
SBR (JSR 1502 formado por copolimerización en emulsión)			30	30				
SBR (Tufdene 2000R formado por copolimerización en solución)					30			
IR (JSR IR 2200)						30		
Azufre	2	2	2	2	2	2	2	2
Oxido de zinc	5	5	5	5	5	5	5	5
Acido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1
Acelerador TT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acelerador DM	1	1	1	1	1	1	1	1
Acelerador M	1	1	1	1	1	1	1	1
Carbón blanco	40	40	40	40	40	40	40	40
Aceite nafténico	30	30	30	30	30	30	30	30

Tabla 2 (continuación)

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4	Hoja núm. 1a
<u>Propiedades físicas:</u>									
Viscosidad Mooney, ML 1 + 4 (110°C)	14	19	25	19	20	14	9	30	
Dureza	62	60	59	58	59	58	62	58	
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	83	90	88	110	105	117	78	86	
Alargamiento (%)	450	470	460	520	500	540	420	960	
Deformación por tracción (%)	36	33	28	38	33	35	40	26	
Módulo de 300% (kg/cm ²)	39	33	31	40	38	40	35	30	
Resistencia a la abrasión (cc)	0,22	0,17	0,15	0,21	0,21	0,20	0,28	0,14	
Resistencia al agrietamiento por flexión (veces)	10000	13000	12000	14000	15000	16000	5000	12000	

1 Ejemplo 11

Una suela de zapato preparada a partir de la composición de la presente invención (la composición obtenida en el Ejemplo 2 anterior), una suela de zapato preparada a partir de una composición de resina de poli(cloruro de vinilo) (composición comparativa A mostrada a continuación) y una suela de zapato preparada partiendo de un caucho termoplástico (composición comparativa B mostrada a continuación), fueron comparadas y ensayadas con respecto a la resistencia al deslizamiento, resistencia al calor, resistencia a temperatura fría y adherencia a una pala de zapato. Los resultados se indican en la Tabla 3.

De los resultados que se indican en la Tabla 3, se comprenderá fácilmente que la composición para formar suelas de zapato de la presente invención tienen propiedades excelentes.

Composición comparativa A(resina de poli(cloruro de vinilo)):

20	Resina de PCV directa (grado de polimerización promedio de 1300)	100 partes en peso
	Ftalato de dioctilo	90 partes en peso
	Estabilizador (dimalato de dibutilestaño)	1 a 4 partes en peso
25	Pigmento (TiO_2)	2 partes en peso

30

1 Composición comparativa B
(copolímero de bloques de estireno-
butadieno)

5	Copolímero de bloques de es- tireno-butadieno (Carifles TR 4122, índice de flujo en fusión 22g/10 min.)	100 partes en peso
	Poliestireno	30 partes en peso
	Aceite nafténico	30 partes en peso
10	Carga (carbonato cálcico)	20 partes en peso

Tabla 3

	<u>Composición de la pre- sente inven- ción</u>	<u>Composición comparativa A (PCV)</u>	<u>Composición comparativa B (caucho termoplástico)</u>	
15	Resistencia al deslizamiento ¹⁾	34º	20º	32º
	Resistencia al calor ²⁾	150ºC	90ºC	70ºC
20	Resistencia a temperatura fría ³⁾	0	X	0
	Adherencia a una pala de zapato de algodón ⁴⁾	3,2 kg/cm	2,5 kg/cm	2,5 kg/cm

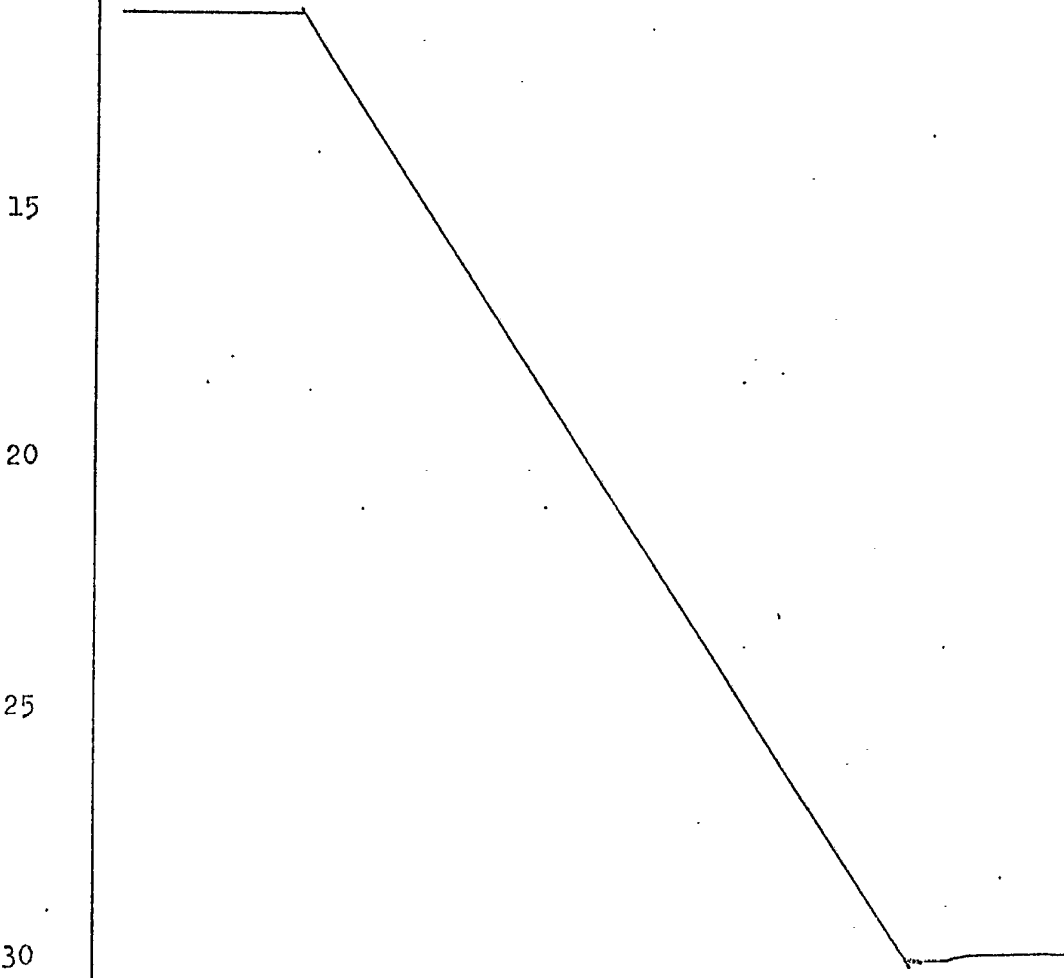
Nota:

- 25 1) Se colocó de pie un usuario inmóvil sobre una placa del
piso recubierta con aceite y después se inclinó gradualmen-
te la placa en este estado. Cuando tuvo lugar deslizamien-
to se midió el ángulo de inclinación de la placa.
- 30 2) Se prensó sobre la muestra una plancha caliente y cuan-
do la muestra se deterioró se midió la temperatura de la

plancha caliente.

3) Se observó el grado de fragilidad sometiendo la muestra se sometió al ensayo de fragilidad por impacto a baja temperatura a -20°C, según JIS.K-6301-14; el símbolo "O" indica que la muestra no cambió y el símbolo "X" que la muestra resultó dañada.

4) La adherencia a la pala de zapato (compuesta de algodón) con la cara inferior tratada con una resina que tenía una compatibilidad con el PCV según el método de ensayo de desprendimiento de JIS K-6301-7.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de fabricar suelas de zapato, que comprende las operaciones de cargar una composición que comprende 100 partes en peso de 1,2-polibutadieno, 5 a 90 partes en peso de un caucho diénico y 30 a 120 partes en peso de aditivos usuales para el caucho por 100 partes
15 en peso de la suma del 1,2-polibutadieno y el caucho diénico, en un molde formador de suelas de zapatos mantenido a una temperatura elevada, y someter dicha composición a una reacción de reticulación en el molde.

20 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el caucho diénico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho de polibutadieno y caucho de poliisopreno.

25 3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que la operación de cargar dicha composición en el molde formador de suelas de zapatos es efectuada por unos medios de moldeo por inyección.

30 4ª.- Un método de fabricar suelas de zapato, que comprende las operaciones de colocar una pala de zapato en un molde formador de suelas de zapatos en el estado

5
10
-montado sobre una horma de zapato, cargar una composición que comprende 100 partes en peso de 1,2-polibutadieno, 5 a 90 partes en peso de un caucho diénido, y 30 a 120 partes en peso de los aditivos habituales para el caucho por 100 partes en peso de la suma del 1,2-polibutadieno y el caucho diénico, en un molde formador de suelas de zapatos mantenido a una temperatura elevada, y someter dicha composición a una reacción de reticulación en el molde, con lo que se obtiene la suela de zapato que se moldea de forma enteriza con dicha pala.

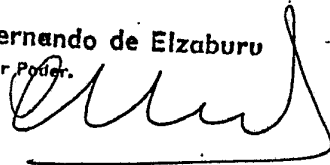
15
5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que la operación de cargar dicha composición en el molde formador de suelas de zapatos es efectuada por unos medios de moldeo por inyección.

6ª.- Un método de fabricar suelas de zapatos. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

20
Madrid 1. AGO. 1977

P. A. - Fernando de Elizaburu
Por Poder.



25

30

30077

MPB.-