

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO 462.222.	(12) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 1 septiembre 1977	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

Caso— HD 1422 - Rossitto et al. folio 11225

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO prov. 719.992	(32) FECHA 2 de septiembre de 1.976	(33) PAIS ESTADOS UNIDOS
---	--	-----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL A43D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "Método para aplicar un revestimiento de material endurecedor a una pieza de obra flexible".

(71) SOLICITANTE (S) UNION DE MAQUINARIA PARA CALZADO, S.A.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Villarroel, 59 - BARCELONA.
--

(72) INVENTOR (ES) Conrad Rossitto y Robert Pierce Pollett.
--

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. Joaquin Bolibar Pera

POOR
QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a un método para aplicar un revestimiento de un material endurecedor o de refuerzo a una pieza de obra flexible, por ejemplo, un revestimiento de material de endurecimiento a un componente del corte del calzado para formar una punta fuerte, cuyo método comprende las etapas de aplicar un revestimiento de un material endurecedor fundido a una superficie de transferencia, prensar el revestimiento sobre la superficie de transferencia contra la pieza de obra de manera que el revestimiento se adhiere a la pieza de obra, controlar la temperatura de la superficie de transferencia para favorecer la solidificación del revestimiento adyacente a la superficie de transferencia, y separar el revestimiento de la superficie de transferencia.

Este método se describe en la patente en trámite nº 444.279 de la solicitante, juntamente con un aparato de empleo adecuado para realizar el método.

En el endurecimiento de partes del calzado mediante el método indicado, la superficie de transferencia se refrigera para situar su temperatura por debajo de la temperatura ambiente, por ejemplo, a 5°C y de esta manera reforzar el revestimiento de material de endurecimiento adyacente al mismo y permitir que la superficie de transferencia sea separada limpiamente

5 del revestimiento que se adhiere a la parte del calza-
do. Si bien este método ha resultado efectivo, el re-
vestimiento de material endurecedor aplicado a la par-
te del calzado no ha tenido la resistencia suficiente
para endurecer o reforzar adecuadamente ciertos tipos
de calzado, especialmente calzados de caballero. Se ha
propuesto proporcionar una mayor dureza mediante la
utilización de materiales de endurecimiento más duros.
Sin embargo, se ha podido apreciar que los revestimien-
10 tos de materiales más duros no se separan limpiamente
de la superficie de transferencia, volviéndose los ma-
teriales más duros adyacentes a la superficie de trans-
ferencia refrigerada pegajosos y similares a la goma,
por lo que el revestimiento se adhiere a la superficie
15 de transferencia por debajo de las condiciones operati-
vas concernientes a las operaciones comerciales en
una fábrica de calzado.

Un objeto de la invención es proporcionar un
método mejorado para aplicar un revestimiento de mate-
20 rial endurecedor a una pieza de obra flexible.

En consecuencia, la invención, en uno de sus
aspectos, proporciona el material endurecedor constituí-
do por una resina polimérica lineal sintética de cris-
talización rápida substancialmente libre de cadenas
25 laterales y que la temperatura de la superficie de
transferencia se controla con relación a su capacidad
de absorción de calor y a la temperatura y conductivi-
dad térmica del revestimiento de material endurecedor

para llevar de esta manera rápidamente el revestimiento adyacente a la superficie de transferencia a una temperatura para su cristalización rápida y que el revestimiento se separe de la superficie de transferencia cuando se ha formado resina cristalizada adyacente a la superficie en un grado suficiente para asegurar la integridad del revestimiento durante la separación.

De acuerdo con otro de los aspectos de la invención, el material endurecedor consiste en una resina cristalizable y la temperatura de la superficie de transferencia se controla de manera que la resina del revestimiento adyacente a dicha superficie cristaliza suficientemente para asegurar la integridad del revestimiento durante la separación dentro de los 4 segundos de la aplicación del revestimiento a la superficie de transferencia.

La cristalización de una resina es la organización de las moléculas lineales de la cadena larga de la resina en la que las moléculas se reúnen en una relación que proporciona una mayor resistencia y dureza que las que se obtiene cuando las moléculas están en una orientación desordenada como en estado amorfo o vítreo. En las resinas de polímeros sintéticos, la organización se consigue generalmente mediante la asociación de segmentos de repetición del polímero en un estado ordenado en el que se pueden asociar los segmentos con una relación paralela entre un segmento y los segmentos adyacentes del polímero, que proporciona una

resistencia mayor en la dirección de los segmentos. De esta manera la formación de un revestimiento de un material endurecedor de resina cristalizada proporciona una resistencia mayor que una capa de un material similar no cristalizado. Esta mejora en la resistencia facilita el endurecimiento de los artículos, por ejemplo, las punteras de los calzados de caballero que hasta la fecha han sido difíciles de endurecer satisfactoriamente con el método conocido que implica la aplicación de material endurecedor fundido.

El desarrollo de la cristalinidad es especialmente importante en las resinas de poliéster o en las resinas de poliesteramida que tienen un contenido de ester elevado debido a su capacidad de unión del hidrógeno relativamente baja en comparación con las resinas de poliamida. Los grupos amida de las resinas de poliamida proporcionan un hidrógeno y un oxígeno de manera que, incluso en un estado vítreo resultante del rápido enfriamiento de dichas resinas, las fuerzas de unión del hidrógeno de la resina de poliamida proporcionan una considerable resistencia. Por otro lado, los poliésteres y las poliesteramidas tienen solamente una capacidad de unión del hidrógeno limitada de manera que el desarrollo de la resistencia y la dureza depende en gran medida de la reunión de las cadenas moleculares en una relación ordenada.

Al llevar a la práctica un método de acuerdo con la invención es importante que la superficie libre

del revestimiento de material endurecedor (que es la superficie del revestimiento más alejada de la superficie de transferencia) permanezca fundida hasta que ha establecido contacto adhesivo humectante con la superficie de la pieza de obra flexible, por ejemplo, un corte de calzado, y que el revestimiento de material endurecedor desarrolle suficientes resistencia y consistencia físicas en su superficie de contacto con la superficie de transferencia para permitir la fácil y completa separación del revestimiento de la superficie de transferencia dentro de un período de tiempo suficientemente corto, preferiblemente de 4 segundos o menos, como exige la economía de fabricación.

Aunqua se esperaba que la exigencia antagónica de adhesión a la pieza de obra y liberación dentro de un tiempo corto de una superficie de transferencia se podía satisfacer con los métodos conocidos anteriormente mediante la selección de resinas, tales como las resinas de poliéster y las resinas de poliésteramida, que son más fuertes y duras que los materiales endurecedores de poliamida utilizados comunmente, por capacidad de enfriamiento mayor de la superficie de transferencia, por ejemplo, mediante el empleo de temperaturas más bajas y menor conductividad térmica del material de transferencia, se pudo apreciar que el mayor enfriamiento fue simplemente causa de que dichas resinas alcanzasen un estado como la goma en el que no se separarían satisfactoriamente de la superficie de

transferencia. Ahora se ha descubierto que una capacidad de compensación térmica controlada, por ejemplo mediante el empleo de una temperatura de superficie de transferencia más elevada que la comúnmente utilizada hasta ahora con materiales endurecedores de poli-
5 liamida, es efectiva para desarrollar la resistencia y la consistencia en las resinas de cristalización rápida utilizadas para llevar a cabo el método de acuerdo con la invención, para permitir la fácil y completa
10 separación del revestimiento del material endurecedor de la superficie de transferencia, proporcionando asimismo la mayor temperatura un mantenimiento mejorado del estado fundido de la superficie expuesta del revestimiento hasta el momento en que la misma se prensa
15 contra la superficie de una pieza de obra.

Las resinas cristalizables que han resultado ser más adecuadas para ser empleadas para llevar a la práctica el método de acuerdo con la invención, son resinas de polimeros lineales estables substancialmente
20 libres de cadenas laterales que son preferiblemente orientables al ser trabajadas. Las resinas tienen adecuadamente un peso molecular tal que, cuando se funden, son fácilmente moldeables pero no libremente fluidas y tienen una viscosidad en estado fundido a una temperatura apropiada para ser aplicadas a una pieza de
25 obra que es lo suficientemente baja para humedecer la pieza de obra y adherirse a ella, pero lo suficientemente alta de manera que el material fundido no penetra

de manera importante en la fina estructura de la pieza de obra que se ha de endurecer.

Las resinas oportunas para ser empleadas para llevar a la práctica el método de acuerdo con la invención son los poliésteres, copoliésteres, poliésteramidas y copoliésteramidas y los copolímeros de etileno resinosos, por ejemplo, acetato de etilenvinilo acrilato de etilenetilo, ácido etilenacrílico y copolímeros de etilenpropileno y mezclas de dichas resinas. Las resinas preferidas son las que tienen componentes de ester derivados de la reacción de uno o más glicoles de las series $\text{HO} (\text{CH}_2)_n \text{OH}$ donde n es un entero de 4 a 10 con un componente de ácido dicarboxílico que puede ser una mezcla de una mayor parte de un ácido dicarboxílico aromático, por ejemplo, ácido tereftálico y un ácido dicarboxílico alifático substancialmente saturado que tiene de 4 a 36 átomos de carbono.

Las resinas cuyo empleo es apropiado para endurecer partes del calzado en la puesta en práctica del método de acuerdo con la invención tienen preferiblemente las temperaturas de fusión del cristal de aproximadamente 110°C a 190°C , temperaturas de cristalización de aproximadamente 80°C a aproximadamente 165°C (estas temperaturas se determinan mediante el empleo de un calorímetro de exploración diferencial que muestra puntos singulares en las curvas endotérmicas y exotérmicas), y una viscosidad de fusión de 20.000 a 100.000 mediante el reómetro Instron con un régimen de cizallamiento de 50, o menor de 35 segundos, deter-

minado en 215°C con una bola de acero de 0,952 cm. que cae a través de una columna de 101,60mm de material fundido en un tubo de 25 mm de diámetro y de 150 mm de longitud. En la realización de un método de acuerdo con la invención el material endurecedor se pone a una temperatura que está por encima de su punto de fusión en la que tiene una viscosidad apropiada para ser aplicado por medio de un dispositivo aplicador adecuado y se extiende sobre la superficie de transferencia como un revestimiento fundido que en la puesta en práctica de un método de acuerdo con la invención, en el que la pieza de obra es una parte de calzado, es convenientemente de un espesor de entre 0,25 mm y 1,27 mm aproximadamente, y preferiblemente desde aproximadamente 0,76 mm a aproximadamente 1,01 mm de espesor.

La velocidad de cristalización de las resinas empleadas para realizar el método de acuerdo con la invención debe ser tal que, cuando se apliquen como un revestimiento fundido sobre la superficie de transferencia, las resinas adyacentes a la superficie de transferencia sean lo suficientemente consistentes y fuertes durante la cristalización, para su separación de la superficie de transferencia dentro del límite de tiempo aceptable para la operación en cuestión, preferentemente dentro de 4 segundos para las operaciones de fabricación de calzado. En la puesta en práctica de un método de acuerdo con la invención, las temperaturas empleadas para la superficie de transferencia es-

tán por debajo de la temperatura de cristalización del material endurecedor. Sin embargo, si bien el descenso de la temperatura substancialmente por debajo de la temperatura de cristalización incrementa las fuerzas de cristalización, también determina un incremento de la viscosidad del material endurecedor fundido, que resiste el movimiento de las moléculas para alinearse para desarrollar la estructura del cristal y cuando la temperatura es suficientemente baja, las moléculas no se pueden mover para alinearse y se detiene la cristalización.

La determinación de la mejor capacidad de admisión térmica de la superficie de transferencia para proporcionar una rápida cristalización es, en parte, una cuestión de equilibrio de dichos factores, si bien se pueden considerar otros factores. Los materiales endurecedores son relativamente poco conductores térmicos de manera que la temperatura del material endurecedor en su superficie de contacto con la superficie de transferencia será diferente de la temperatura de la masa del revestimiento del material endurecedor, la masa puede estar a una temperatura próxima a la temperatura con la que fue extendida sobre la superficie de transferencia. La temperatura del revestimiento de material endurecedor en la superficie de contacto con la superficie de transferencia es el resultado de la transferencia térmica entre el material endurecedor en la superficie de contacto con la masa de material

endurecedor del revestimiento por una parte y con la superficie de transferencia por otra, y está en un nivel entre la temperatura del material de endurecimiento aplicado y la temperatura inicial de la superficie de transferencia. Si bien la parte principal del elemento que constituye la superficie de transferencia puede ser metal (que tiene una conductividad térmica elevada) la capacidad del elemento de la superficie de transferencia para la admisión de calor del revestimiento de material endurecedor se reduce preferiblemente mediante la disposición de una superficie de separación para constituir la superficie de transferencia del elemento de la superficie de transferencia. La superficie de separación puede ser un revestimiento, película o lámina de material de separación resinoso, de preferencia, un material de separación que reduce considerablemente la absorción de calor del revestimiento de material fundido, por ejemplo, politetrafluoretileno o silicona. La temperatura y la capacidad de absorción térmica del elemento de superficie de transferencia se corresponde con la temperatura a la que se aplica el material endurecedor fundido y con la temperatura de cristalización de dicho material para asegurar que la temperatura del revestimiento del material endurecedor en su superficie de contacto con la superficie de transferencia del elemento de transferencia está en un nivel adecuado para dar una velocidad de cristalización óptima para desarrollar una resistencia y una consistencia

de la resina en la superficie de contacto que hagan posible la separación en el más breve tiempo del revestimiento del material endurecedor de la superficie de transferencia. Es importante que la temperatura de la superficie de transferencia sea suficientemente elevada para evitar la sobrefusión de la resina. Se ha descubierto que un elemento de la superficie de transferencia metálico que tiene una superficie de transferencia, constituida por una capa de superficie de separación de politetrafluoretileno y que es mantenido a una temperatura de aproximadamente 32°C, a 50°C es adecuado para efectuar una cristalización rápida de los materiales endurecedores de resina preferidos (que tienen temperaturas de cristalización de aproximadamente 80°C a 165°C) en la superficie de contacto con el revestimiento fundido de material endurecedor aplicado a una temperatura de aproximadamente 175°C a 220°C, siendo el grado de cristalización dentro de cuatro segundos suficiente para hacer posible el separar fácilmente de la superficie de transferencia el revestimiento de material endurecedor adherido a una pieza de obra. Los materiales endurecedores que tienen una temperatura de cristalización inferior se pueden utilizar con una superficie de transferencia que tiene una temperatura inferior, por ejemplo, una resina que tenga una temperatura de cristalización de aproximadamente 73°C se separará satisfactoriamente de la superficie de transferencia mantenida a 27°C.

Parece que la separabilidad del revestimiento de material endurecedor de la superficie de transferencia resulta principalmente de la cristalización del revestimiento del material endurecedor adyacente a la superficie de transferencia y especialmente en la superficie de contacto del revestimiento con la superficie de transferencia. Así, inmediatamente después de la separación, el revestimiento de material endurecedor es muy blando y deformable, hasta el punto de que, una ligera presión efectuada con el dedo sobre la superficie que se ha separado de la superficie de transferencia, produce depresiones con la forma del dedo que indican que la superficie cristalizada es muy delgada y que la resina dispuesta debajo de tal superficie se mantiene como un líquido viscoso. Esto es particularmente ventajoso cuando el revestimiento de material endurecedor aplicado es muy delgado, permaneciendo líquido el material endurecedor que no está directamente en contacto con la superficie de transferencia para la aplicación adhesiva humectante con la superficie de la pieza de obra flexible a la que se tiene que aplicar el revestimiento. Las partes del borde del revestimiento se pueden adelgazar mediante una presión localizada de las mismas para que el material todavía fluido fluya desde las partes del borde para determinar una deseada reducción del espesor de la resina directamente en contacto con la superficie de transferencia,

Para ilustrar la invención a título de ejemplo

se describirán a continuación siete métodos para endurecer o reforzar una pieza de obra flexible, es decir, la parte correspondiente a la punta de un corte de calzado, cuyos métodos se exponen como ejemplos 1 a 7,. Se considerará que tales métodos han sido elegidos para la descripción de la invención tan solo a título de ejemplo.

En los dibujos adjuntos:

La figura 1, es una vista en perspectiva, de la que se han separado algunas partes, que ilustra un dispositivo aplicador que se utiliza para la puesta en práctica de los métodos ilustrativos.

La figura 2, es una vista frontal esquemática del dispositivo aplicador que deposita material endurecedor fundido sobre una superficie de transferencia de un elemento de transferencia en una etapa para la realización de los métodos ilustrativos.

Y la figura 3, es una vista del aparato para prensar un revestimiento del material endurecedor contra un corte del calzado sujeto, en una etapa ulterior de la puesta en práctica de los métodos ilustrativos.

En la realización de los métodos ilustrativos, se forma sobre una pieza de obra un revestimiento elástico resistente de material endurecedor o de refuerzo. La pieza de obra es un corte de calzado y el revestimiento provee una punta dura o tope. En la ejecución de los métodos ilustrativos, al corte de calzado se aplica un revestimiento de material endurecedor termo-

plástico que consiste en una resina lineal cristaliza-
ble y orientable al ser trabajada, libre de cadenas la-
terales, en condiciones controladas y empleando proce-
dimientos efectivos para asegurar el contacto adhesivo
5 humectante del material endurecedor con el corte de
calzado y el rápido desarrollo de consistencia y resis-
tencia mediante la cristalización del revestimiento
del material endurecedor.

En la realización de los métodos ilustrativos
10 (ver figuras 1 y 2) se emplea una máquina que compren-
de una placa que constituye un elemento constitutivo
de la superficie de transferencia -10- que tiene una
superficie de transferencia con un contorno o configu-
ración que en parte corresponde a la forma deseada del
15 endurecedor en este caso un endurecedor para la parte
de la punta de un corte de calzado. La forma de la su-
perficie de transferencia comprende una porción delan-
tera -12- redondeada en correspondencia con la forma
redondeada de la parte de la punta de un corte de cal-
20 zado. El elemento de transferencia -10- es movable re-
lativamente con respecto a un dispositivo aplicador
-14- con el que se extiende un revestimiento -16- de
material endurecedor sobre la superficie de transferen-
cia del elemento de transferencia -10-. En el elemento
25 de transferencia -10- (figura 2) están dispuestas unas
canales -18- para la circulación de un fluido de con-
trol de la temperatura suministrado a través de unos
tubos flexibles -18a- y -18b-. El elemento de transfe-

5 rencia -10- está montado para permitir su movimiento, como se indica con líneas de trazos, por medio de un dispositivo de pistón y cilindro -19-, desde una posición inicial a una posición de recepción de carga debajo del dispositivo aplicador -14-. Este dispositivo aplicador -14- comprende un elemento aplicador, es decir, un rodillo aplicador -20- (ver figura 2) y puede ser como el que se describe en la Patente n° 308.650. Durante el retorno del elemento -10- a su posición

10 inicial, provocado por medio del dispositivo -19-, el revestimiento -16- de material endurecedor es aplicado a la superficie de transferencia del elemento de transferencia -10- según un espesor controlado por un borde -22- del dispositivo aplicador -14-. El revestimiento

15 -16- depositado cubre las zonas de la superficie de transferencia desde la posición delantera -12- (considerada con relación a la última posición del material endurecedor en la parte de la punta de un calzado) hasta una posición que proporcionará endurecedor de la

20 longitud deseada, que deja una porción posterior -24- de la superficie de transferencia del elemento de transferencia -10- libre de material endurecedor. Si se desea el revestimiento -16- de material endurecedor por medio del borde -22-, se puede hacer inclinado hacia su borde posterior -26- para constituir un borde biselado.

Prosiguiendo con la realización de los métodos ilustrativos, una punta -28- de un corte de calzado que se ha de endurecer o reforzar se dispone (ver

5 figuras 1 y 3) con su superficie exterior contra una
almohadilla comprensible -32- unida a la superficie
de una placa -34- donde la punta -28- se sujeta por
mediación de un elemento de sujeción en U -36- que
deja al descubierto la superficie interior a la que
se ha de aplicar el revestimiento endurecedor -16-.
El elemento de sujeción -36- es movido hacia y desde
una posición de sujeción por unas espigas -37- que son
accionadas por medios de accionamiento adecuados (no
10 ilustrados).

 Con el elemento de transferencia -10- (por-
tador de material endurecedor fundido) en su posición
adelantada y la punta -28- del corte sujeta en alinea-
ción vertical como se representa en la figura 1, el
15 elemento de transferencia -10- es forzado hacia arriba
por un pistón (no ilustrado) para disponer el material
endurecedor en contacto adhesivo humectante con la
superficie interior de la punta -28- del corte que ha
dejado al descubierto el elemento sujetador en U -36-
20 que es retenido contra el movimiento hacia arriba por
medios adecuados (no ilustrados) de manera que el re-
vestimiento -16- de material endurecedor es comprimido
entre la superficie de transferencia del elemento de
transferencia -10- y la punta -28- a la cual apoya
25 elásticamente la almohadilla -32-. El elemento de
transferencia -10- es mantenido con esta relación du-
rante un tiempo ("tiempo de reposo") para el material
endurecedor en la superficie de transferencia para

cristalizar y alcanzar una consistencia que permitirá que el elemento de transferencia -10- se separe fácilmente del revestimiento -16- de material endurecedor. La acción de prensado ha resultado ser efectiva para producir un flujo lateral limitado de porciones fundidas del revestimiento -16- y se puede utilizar para constituir porciones de borde inclinadas y delgadas por el flujo desde el borde del revestimiento -16- de material endurecedor entre la superficie de la punta -28- del corte y la zona -24- de la superficie de transferencia posteriormente a la zona sobre la que se depositó el revestimiento -16- de material endurecedor. Además, la acción de prensado actúa sobre el material endurecedor para acelerar la cristalización.

Después de que el material endurecedor del revestimiento -16- ha cristalizado suficientemente en la zona adyacente a la superficie de transferencia del elemento de transferencia -10-, el revestimiento -16- (adherido al corte de calzado) se separa de la superficie de transferencia. Después de la separación del elemento de transferencia -10-, el revestimiento -16- de material endurecedor dispuesto en la parte del corte de calzado tiene una superficie exterior lisa y un borde posterior suavemente inclinado que se extiende de manera que sobrepasa la zona correspondiente a la zona de material endurecedor que forma el revestimiento -16- dispuesto en el elemento de transferencia. Como se ilustra en la figura 3, dicho borde posterior suave-

mente inclinado es producido ejerciendo presión localizada en la porción del borde posterior del revestimiento -16- para hacer que la resina todavía fluída de la masa del revestimiento fluya desde el borde posterior para dar una reducción del espesor deseada del material endurecedor en contacto directo con la superficie de transferencia, Incluso donde el revestimiento de material endurecedor aplicado es muy delgado como en la zona indicada con -26- en la figura 2, el material endurecedor que no se halla en contacto directo con la superficie de transferencia permanece líquido para establecer contacto adhesivo humectante con la superficie del corte de calzado y para su adelgazamiento por la presión localizada como se ha indicado anteriormente.

Después de haber sido aplicado el revestimiento de material endurecedor al corte de calzado, este corte puede ser sometido a ulteriores operaciones en la fabricación de calzado inmediatamente después de que el material endurecedor ha llegado a un estado satisfactorio, o bien el corte de calzado puede ser dejado a un lado y luego se puede someter a ulteriores operaciones en la fabricación de calzado. Cuando se ha dejado enfriar completamente el revestimiento, antes de efectuar un ahormado u otra operación de conformación del corte, la parte del corte de calzado que lleva el revestimiento de material endurecedor de preferencia se ablanda mediante calor, por ejemplo, por vaporizado,

lo cual además tiene la ventaja de hacer que tomen más fácilmente la forma de la horma muchos materiales para el corte, por ejemplo, el cuero. Mientras está ablandado, el corte se forma sobre la horma y puede apreciarse que el revestimiento de material endurecedor se adapta uniformemente a la horma. Después de extraída de la horma, la parte de la punta del calzado presenta una dureza satisfactoria.

La descripción precedente explica la manera de llevar a la práctica los métodos ilustrativos en términos generales, incluyendo el aparato empleado para ello. A continuación se dan varios ejemplos en los que se describen con detalle los materiales que se utilizan para la realización de dichos métodos ilustrativos y los resultados obtenidos.

EJEMPLO 1

En la puesta en práctica del primer método ilustrativo para aplicar un revestimiento de material endurecedor a una pieza de obra flexible, el material endurecedor empleado fué un copoliéster formado por condensación en condiciones convencionales de 1,4 de butano diol con una mezcla de ácido dicarboxílico que comprende 60 moles por ciento de ácido tereftálico y 40 moles por ciento de ácido azelaico. Este copoliéster tenía una temperatura de fusión del cristal de 163° C., una temperatura de cristalización incipiente de 117°C y una temperatura de cristalización completa de 106°C cuyas temperaturas fueron determinadas como pun-

tos singulares en las curvas endotérmicas o exotérmicas registradas por un calorímetro de exploración diferencial. Dicho material endurecedor copoliéster tuvo una viscosidad de fusión según la caída de la bola (bola de acero de 0,952 cm. a 215°C) de 60 segundos.

En la realización del primer método ilustrativo, dicho copoliéster fue suministrado al dispositivo aplicador -14-. El elemento de transferencia -10- tenía un revestimiento delgado de politetrafluoretileno que constituía la superficie de transferencia. Una cámara de fusión del dispositivo aplicador -14- se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 180°C y el elemento de transferencia -10- tenía una temperatura aproximada de 36°C. Mediante el accionamiento del dispositivo aplicador se depositó sobre la parte delantera de la superficie de transferencia del elemento de transferencia -10- un revestimiento del material endurecedor fundido que tenía un espesor de 1,01 mm.

En la realización del primer método ilustrativo, un corte de calzado de cuero se dispuso con su parte de la punta contra la almohadilla -32- y se mantuvo en posición mediante el elemento de sujeción -36-. Luego se accionó la almohadilla amortiguadora de manera que con la misma se prensó la punta -28- del corte contra el revestimiento -16- de material endurecedor dispuesto sobre la superficie de transferencia. Después de 3 segundos de la formación del revestimiento -16- de material endurecedor de copoliéster fundido sobre

la superficie de transferencia, se accionó el dispositivo aplicador -14- para separar de la superficie de transferencia del elemento de transferencia el revestimiento -16-, el cual estaba húmedo y se adhirió a la superficie descubierta del corte de calzado.

Después de retirar del dispositivo aplicador el corte de calzado en la realización del primer método ilustrativo, el corte fue sometido a una vaporización de la punta, se dispuso sobre su horma y se conformó. Pudo apreciarse que la zona endurecida del calzado resultante tenía resistencia y rigidez elástica satisfactorias, cuyas calidades de resistencia y rigidez elástica fueron superiores a la de los materiales endurecedores aplicados fundidos anteriormente empleados.

EJEMPLO 2

En la puesta en práctica del segundo método ilustrativo, en el dispositivo aplicador -14- se dispusieron sujetas piezas de material del corte de calzado de resina vinílica provisto en el dorso de espuma y fueron provistas de un revestimiento del material endurecedor de copoliéster descrito en el Ejemplo 1 de un espesor de 1,01 mm. Después de un reposo de una semana, se cortaron muestras de prueba (25,40mm x 88,90mm) a lo ancho del material.

Dichas muestras fueron sometidas a una prueba de dureza que consistió en colocar los extremos de tales muestras de prueba en ranuras inclinadas en su-

jetadores separados, mantener las muestras con una configuración arqueada con la zona superior del arco de 15,87 mm por encima del nivel de los extremos del arco. Luego se ajustó una probeta con la que se estableció contacto con la parte superior de la muestra y dicho cabezal fue movido hacia abajo contra la sección arqueada a una velocidad de 25,40mm por minuto. Se determinó la rigidez del material endurecido en Kg por cm. dividiendo para ello la fuerza en libras alcanzada al efectuar una presión hacia abajo sobre la muestra por el espesor medio de la misma.

Las muestras endurecidas con el material endurecedor de copoliéster dieron un valor medio de 2,5 Kg. por cm.

Los cortes del material de corte de resina vinílica para calzado provisto en el dorso de espuma a los que se aplicó el material endurecedor fueron satisfactorios, tanto por sus resistencia, como por su dureza, cuando se hizo calzado con ellos.

EJEMPLO 3

En la puesta en práctica del tercer método ilustrativo, un material endurecedor que comprende un terpoliester se formó por condensación de 1,4 de butano diol con una mezcla de ácido dicarboxílico que comprende 60 moles por ciento de ácido tereftálico, 10 moles por ciento de ácido isoftálico y 30 moles por ciento de ácido azelaico. Este terpoliester presentaba un punto de fusión del cristal de 161°C, una tem-

peratura de cristalización incipiente de 116°C y una temperatura de cristalización completa de 104°C. La viscosidad según la caída de la bola, de la resina medida como se ha indicado en el Ejemplo 1, resultó ser de 124 segundos.

5

En la realización del tercer método ilustrativo se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo (pero empleando el terpoliéster citado como material endurecedor) y pudo apreciarse que el corte de calzado poseía excelentes resistencia y dureza elástica, siendo la dureza algo mayor que la obtenida con el empleo del copoliéster descrito en el Ejemplo 1.

10

EJEMPLO 4

En la ejecución del cuarto método ilustrativo, se obtuvo otro material endurecedor de terpoliéster por condensación de 1,4 de butano diol con una mezcla de ácido dicarboxílico que comprende 54 moles por ciento de ácido tereftálico, 18 moles por ciento de ácido isoftálico y 30 moles por ciento de ácido azelaico. La temperatura de fusión del cristal de este otro terpoliéster fue de 150°C. y la temperatura de cristalización completa fue de 85°C. La viscosidad en estado fundido según la caída de la bola (determinada como se ha explicado anteriormente) fue de 78 segundos.

15

20

25

En la puesta en práctica del cuarto método ilustrativo, este otro terpoliéster se suministró al dispositivo aplicador -14- y se aplicó a un corte de calzado como se ha descrito en el Ejemplo 1. El corte

de calzado portador del revestimiento de dicho otro terpoliéster fue sometido a una vaporización de la punta, luego se dispuso en una horma y se conformó. La parte de la punta del calzado resultante poseía
5 excelentes rigidez y resistencia.

EJEMPLO 5

En la puesta en práctica del quinto método ilustrativo, se obtuvo una copoliésteramida por condensación de 11 partes de ácido linoleico dimerizado
10 ("ácido dímero"), 33,5 partes de ácido azelaico, 23 partes de ϵ -caprolactona y 32,5 partes de hexametilendiamina. Esta copoliésteramida tenía una temperatura de fusión del cristal de 156°C y una temperatura de cristalización completa de 132°C.

15 En la realización del quinto método ilustrativo, la copoliésteramida descrita en el último párrafo fue fundida y aplicada a la punta -28- de un corte de calzado de cuero mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Después de retirar del dispositivo
20 aplicador -14- el corte de calzado portador del revestimiento -16- de material endurecedor, el corte fue sometido a una vaporización de la punta, se dispuso sobre una horma y se conformó. Pudo apreciarse que la punta endurecida resultante del calzado tenía excelentes
25 resistencia y dureza elástica.

EJEMPLO 6

Se preparó otra copoliésteramida por condensación y polimerización de 30 partes en peso de ácido

linoleico dimerizado ("ácido dímero") 30 partes en peso de ácido azelaico, 13 partes en peso de hidroxietiléter de hidroquinona y 25 partes en peso de una solución de un 70% de hexametilendiamina. La copoliesteramida resultante tenía un punto de fusión del cristal de 179°C y una temperatura de cristalización de 138°C.

En la puesta en práctica del sexto método ilustrativo, ésta otra copoliesteramida fue aplicada a la punta de un corte de calzado mediante la realización del procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Pudo apreciarse que la superficie de transferencia del elemento de transferencia -10- se separó fácilmente del revestimiento -16- de la copoliesteramida en menos de 4 segundos después de la aplicación del revestimiento a la superficie de transferencia y que el material endurecedor de poliesteramida se humedeció y adhirió fuertemente a las superficies descubiertas de la punta del corte de calzado.

Después de retirar el corte de calzado del dispositivo aplicador -14-, la punta del corte de calzado portadora del revestimiento del material de copoliesteramida se sometió a un vaporizado, se dispuso sobre una horma y se conformó. Pudo apreciarse que la punta de calzado hecha mediante el sexto método ilustrativo presentó satisfactorias resistencia y dureza elásticas.

EJEMPLO 7

En la realización del séptimo método ilus-

trativo, se utilizó un copolímero de etileno y acetato de vinilo disponible en el mercado que se formó de una mezcla que comprende un 25% de acetato de vinilo y un 75% de etileno y que se introdujo en el dispositivo aplicador -14- cuya cámara de fusión fue mantenida a una temperatura de 198,88^o C siendo mantenida la temperatura de la superficie del elemento de transferencia a 27^o C aproximadamente. El material endurecedor de copolímero de acetato de etilenvinilo tenía un punto de fusión del cristal de 86^o C, una temperatura de transición del cristal de menos de 20^o C y una temperatura de cristalización de aproximadamente 55^o C.

En la ejecución del séptimo método ilustrativo, dicho copolímero fue aplicado a la punta -28- de un corte de calzado mediante el procedimiento del Ejemplo 1. El elemento de transferencia -10- se separó limpiamente del revestimiento depositado -16- del material endurecedor de copolímero en un tiempo de 3 segundos después de la formación del revestimiento sobre la superficie de transferencia y se pudo apreciar que el material endurecedor tenía humedad y se adhirió fuertemente a la superficie descubierta de la punta del corte de calzado. Con el corte de calzado se fabricó un calzado mediante procedimientos corrientes y pudo apreciarse que la punta del calzado presentaba satisfactorias resistencia y dureza.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente

Patente de Invención:

1.- Método para aplicar un revestimiento de material endurecedor a una pieza de obra flexible, que comprende las etapas de aplicar un revestimiento de material endurecedor fundido a una superficie de transferencia, prensar el revestimiento dispuesto sobre la superficie de transferencia contra la pieza de obra de modo que el revestimiento se adhiere a la pieza de obra, controlar la temperatura de la superficie de transferencia para favorecer la solidificación del revestimiento adyacente a la superficie de transferencia, y separar el revestimiento de la superficie de transferencia, caracterizado por constituir el material endurecedor a base de una resina cristalizabile y por controlar la temperatura de la superficie de transferencia de manera que la resina del revestimiento adyacente a la superficie de transferencia cristaliza lo suficiente para asegurar la integridad del revestimiento durante la separación en un tiempo de 4 segundos después de la aplicación del revestimiento y la superficie de transferencia.

2.- Método, de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por constituir el material endurecedor a base de una resina polimérica lineal sintética de cristalización rápida substancialmente libre de cadenas laterales y por controlar la temperatura de la superficie de transferen-

5 cia con relación a su capacidad endotérmica y a la
temperatura y conductividad térmica del revestimien-
to de material endurecedor, con lo cual el revesti-
miento adyacente a la superficie de transferencia
se pone rápidamente a una temperatura en que se
produce su cristalización rápida y porque el reves-
timiento se separa de la superficie de transferencia
cuando se ha formado resina cristalizada adyacente
a la superficie de transferencia en cantidad suficien-
10 te para asegurar la integridad del revestimiento du-
rante la separación del revestimiento de la superfi-
cie de transferencia.

15 3.- Método, se acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque
la resina es una resina orientable al trabajarla por-
que la etapa de prensado provoca el flujo de la re-
sina para favorecer a la orientación de las molécu-
las de la resina y acelerar la cristalización.

20 4.- Método, de acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones precedentes, caracterizado
porque la capacidad de admisión del calor de la su-
perficie de transferencia es reducida por un reves-
timiento de un material de separación.

25 5.- Método, de acuerdo con la reivindica-
ción 3, caracterizado porque la operación de prensa-
do comienza cuando substancialmente sólo ha cris-
talizado la resina adyacente a la superficie de trans-
ferencia y porque el prensado provoca el flujo de la

resina fundida para formar, después del prensado, una porción de borde del revestimiento más delgada que las porciones centrales del revestimiento de resina.

5

6.- Método, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la pieza de obra es la parte correspondiente a la punta de un corte de calzado y porque el revestimiento de resina tiene un espesor de desde aproximadamente 0,25 mm. a aproximadamente 1,27 mm. y la superficie de transferencia tiene un contorno cuya forma corresponde, por lo menos en parte a la del contorno de la zona que se ha de reforzar de dicha parte de la punta.

10

15

7.- Método, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la resina tiene una temperatura de cristalización de desde aproximadamente 80° C a aproximadamente 165° C.

20

8.- Método, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la resina es una resina de poliéster, una poliésteramida o una mezcla de ambas.

25

9.- Método, de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el componente ácido para formar el poliéster de la resina de poliésteramida es una mezcla de ácido dicarboxílico alifático y aromático.

10.- Método, según la reivindicación 9,
caracterizado porque los componentes ácidos son
una mezcla de 60 a 80 moles por ciento de ácido
tereftálico 0 a 15 moles por ciento de ácido isof-
5 tállico y 40 a 5 moles por ciento de un ácido dicar-
boxílico alifático substancialmente saturado que
tiene de 4 a 36 átomos de carbono.

11.- Método, de acuerdo con una cualquie-
ra de las reivindicaciones precedentes para refor-
10 zar la punta de un corte de calzado, caracterizado
porque la resina cuando se aplica a la superficie
de transferencia está unida a una temperatura de
175° C a 215° C estando la superficie de transfe-
rencia a una temperatura de 30° C a 50° C, y la
15 superficie de transferencia se separa del revesti-
miento de resina dentro de 4 segundos después de
la aplicación del revestimiento a la superficie de
transferencia.

12.- Método, para aplicar un revestimiento
20 de material endurecedor a una pieza de obra flexi-
ble.

Esta memoria consta de treinta y dos pá-
ginas escritas por una sola cara.

BARCELONA,

P. A.

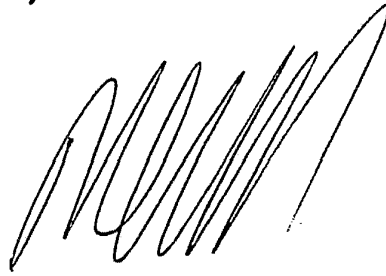
A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping, stylized loops and lines, positioned to the right of the typed text.

Fig. 1

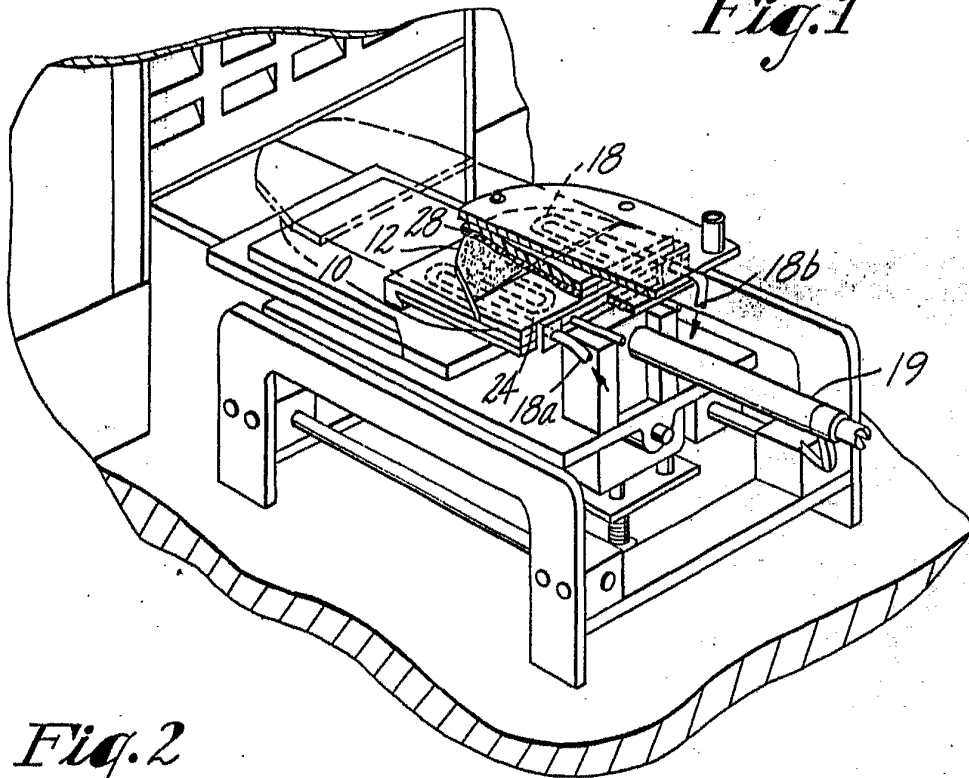


Fig. 2

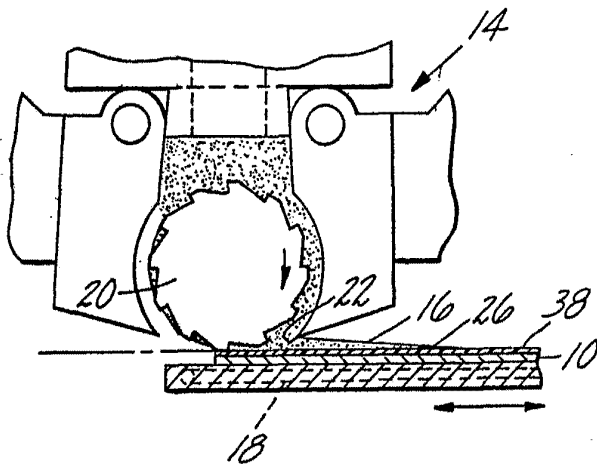
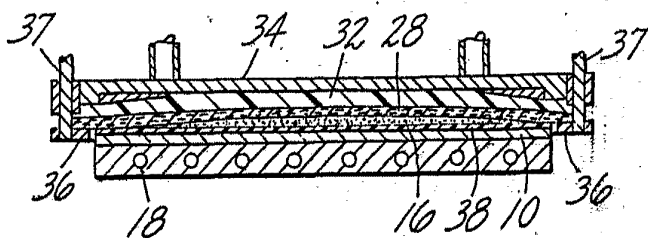


Fig. 3



FOR AUTOMATION