

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 329**

21 Número de solicitud: 201631108

51 Int. Cl.:

A43D 25/20 (2006.01)

A43D 37/00 (2006.01)

A43B 13/32 (2006.01)

C08J 7/12 (2006.01)

C09J 5/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

19.08.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.02.2018

71 Solicitantes:

CELTECNIA, S.L. (100.0%)
Cataluña, 15
03640 Monovar (Alicante) ES

72 Inventor/es:

LÓPEZ CARBONELL, Jorge;
BEAUS NAVARRO, José Luis y
LÓPEZ CARBONELL, Juan Alberto

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **DISPOSITIVO PARA TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE CAUCHO PARA SUELAS DE CALZADO Y PROCEDIMIENTO ASOCIADO A DICHO DISPOSITIVO**

57 Resumen:

Dispositivo, y procedimiento asociado a dicho dispositivo, para el tratamiento superficial de cauchos empleados en la fabricación de suelas de calzado, principalmente cauchos vulcanizados y cauchos de peróxido, destinado a eliminar de la superficie del caucho unos aditivos incorporados, para de esa forma mejorar su capacidad de unión mediante adhesivos, que comprende una cámara (1) cerrada en la que se dispone interiormente un medio de transporte (2) sobre el que se disponen unas piezas de caucho (3) para su irradiación por parte de unas lámparas UV (4), caracterizado porque incorpora un generador de ozono (5) para bombardeo con ozono de las piezas de caucho (3).

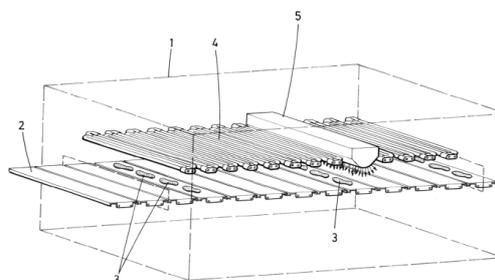


FIG.1

**DISPOSITIVO PARA TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE CAUCHO PARA SUELAS
DE CALZADO Y PROCEDIMIENTO ASOCIADO A DICHO DISPOSITIVO**

DESCRIPCIÓN

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se encuadra en el campo técnico de los dispositivos para el encolado de las distintas partes del calzado, así como en el de los procedimientos de pegado que comprenden un tratamiento previo de las superficies a unir, y se refiere en particular a un dispositivo para realizar el tratamiento superficial del caucho empleado para la elaboración de suelas de calzado para mejorar sus propiedades de unión con diferentes adhesivos, así como al procedimiento asociado a dicho dispositivo.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

En el sector del calzado, las suelas se elaboran habitualmente en materiales como cauchos y polímeros sintéticos (por ejemplo, copolímeros EVA, espumas de poliuretano). Sin embargo, la mayoría de estos materiales poseen bajas energías superficiales (menores de 30 mJ/m²), lo que hace necesaria la realización de un tratamiento superficial cuando se requiere unirlos al material de corte mediante el empleo de un adhesivo (generalmente de poliuretano o de policloropreno). Adicionalmente, diferentes componentes de la formulación de los cauchos y los polímeros pueden producir valores de energía superficial menores de 30 mJ/m², haciendo aún más complejo su proceso de unión con adhesivos.

La halogenación es el tratamiento superficial más ampliamente utilizado en el sector del calzado para la modificación química de la superficie de los materiales de caucho dada su efectividad, su bajo coste económico y su facilidad de aplicación. Existen diferentes métodos de halogenación de cauchos sintéticos vulcanizados. Todos ellos se basan en el empleo de disoluciones de un agente halogenante (un dador orgánico o inorgánico de cloro o bromo) en un disolvente orgánico, o bien de vapores de cloro o bromo.

La halogenación se realiza aplicando la disolución halogenante con una brocha sobre la

suela. Se espera durante un tiempo que oscila entre 20 y 45 minutos antes de aplicar el adhesivo en disolución. Este adhesivo también se aplica con una brocha. Después de transcurrir 30 minutos se reactiva la película seca de adhesivo y se une al material de corte.

5

Sin embargo, la halogenación presenta algunas limitaciones debidas a su potencial toxicidad, su baja estabilidad o los elevados tiempos de tratamiento requeridos, entre otras. Además, el empleo de una concentración elevada de agente halogenante da lugar a una pérdida de adhesión como consecuencia de la degradación de la capa superficial más externa del caucho y por la deposición de restos de agente halogenante sobre la superficie.

10

Por otro lado, algunas familias de cauchos contienen determinados compuestos aditivos, bien por necesidades de fabricación, generalmente vulcanización, o bien para dotarlos de una protección a la radiación ultravioleta para así evitar su envejecimiento por exposición al sol. Los principales aditivos empleados para estos fines son estearatos de zinc y ceras protectoras microcristalinas. Dichos compuestos migran a la superficie para mejorar la durabilidad de los cauchos, y deben ser eliminados de la superficies a tratar con radiación ultravioleta, lo que generalmente se hace de forma manual y fundamentalmente utilizando disolventes clorados, lo cual supone un alto grado de heterogeneidad en la eliminación de estas sustancias, así como un incremento de la toxicidad del proceso debido al empleo de dichos disolventes.

15

20

Otro inconveniente de la eliminación manual radica en que depende en gran medida del estado de los dispositivos y elementos de limpieza, que generalmente acaban conteniendo gran cantidad de ceras, estearatos y demás elementos provenientes de anteriores ciclos de limpieza. en los disolventes de limpieza, trapos y brochas, disminuyendo la eficiencia de la limpieza de las sustancias a eliminar. Asimismo, la disposición tridimensional de las superficies interiores, huecos, superficies verticales y huellas definidas en el caucho impiden que sean accesibles para la limpieza manual. Dichas micro superficies, son fundamentales en las producciones de suelas mediante colada o inyección de poliuretano directo al corte, ya que permiten que toda la suela de caucho sea recubierta por el poliuretano y quede solidariamente unida a este.

25

30

Finalmente, la limpieza con disolventes clorados, preferentemente Mek (Metil Etil Cetona) o Acetona, produce una diferencia de potencial que acelera la migración a la superficie de ceras y estearatos, posiblemente debido a que el cambio de estado de estos solventes produce un gradiente de temperatura importante que acelera la migración a la superficie. En la industria, se recomienda la aplicación de adhesivo en una etapa inmediatamente posterior al tratamiento UV/O₃, principalmente para mejorar su adherencia inicial, la cual depende en gran medida de la cantidad de ceras y estearatos presentes en el momento de la aplicación del adhesivo.

Se conocen en el estado de la técnica procedimientos para el tratamiento de cauchos destinados a conformar suelas de zapatos mediante radiación ultravioleta combinada con la acción de un flujo de ozono generado por la propia radiación sobre un caudal de aire forzado, que mejoran los resultados obtenidos mediante la halogenación anteriormente descrita.

El estudio del resultado final de dichos tratamientos revela que las capas superficiales de sustancias protectoras incorporadas al caucho disminuyen su grosor en función tanto del calor superficial alcanzado como de la cantidad de radicales libres de oxígeno generados durante la radiación UV.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

El objeto de la invención consiste en un dispositivo para el tratamiento superficial de cauchos empleados en la fabricación de suelas de calzado, principalmente cauchos vulcanizados y cauchos de peróxido, destinado a eliminar de la superficie del caucho unos aditivos incorporados para de esa forma mejorar su capacidad de unión mediante adhesivos, así como en el procedimiento asociado a dicho dispositivo.

El procedimiento se fundamenta en la incorporación de una etapa de radiación con ozono (O₃) a la emisión de radiación ultravioleta habitualmente empleada en el tratamiento de superficies de cauchos, y los aditivos a eliminar son principalmente estearatos de zinc y ceras protectoras microcristalinas, los cuales migran a la superficie del caucho y dificultan su unión con adhesivos para realizar suelas de calzado.

Los estearatos, presentes en cauchos vulcanizados, migran en su reacción (ácido estárico y óxido de zinc) hacia la superficie para evitar que las piezas, también referidas como proformas, realizadas a partir de dichas piezas de caucho se unan entre sí durante su almacenamiento antes del proceso de vulcanización.

5

Por otra parte, las ceras protectoras microcristalinas, también referidas como ceras antiozono, se incorporan a la formulación para que migren hacia la superficie de manera continuada durante la vida útil de la suela de caucho para proteger de la luz solar. Estos compuestos migran principalmente debido a su bajo peso molecular cuando hay una energía potencial no equilibrada entre la superficie y la interfase del caucho, de tal manera que cuando este equilibrio desaparece, las ceras dispuestas en la interfase migran hacia la superficie equilibrando de nuevo su energía potencial.

10

La eliminación superficial de los aditivos mediante este tratamiento no afecta a la conservación de las suelas obtenidas a partir de las piezas de caucho tratadas, ya que diferentes pruebas realizadas han establecido unos valores de espesores de ceras similares a los previos al tratamiento transcurridas 24 horas.

15

Para ello, se introducen mediante un sistema continuo, como por ejemplo una cinta transportadora, una pluralidad de piezas de caucho sin tratar en un dispositivo que comprende una cámara cerrada, en cuyo interior se sitúan una pluralidad de lámparas emisoras de luz ultravioleta, destinadas a irradiar superiormente, durante un periodo de tiempo variable, la pluralidad de piezas de caucho. Se incorpora un generador de ozono a la pluralidad de lámparas emisoras, para bombardear de forma masiva la superficie de los cauchos.

20

25

En una primera realización preferente, el generador de ozono se incorpora al interior de la cámara en una posición intermedia a la pluralidad de lámparas emisoras de UV, de forma que el interior de la cámara se divide en una primera zona de radiación ultravioleta seguida de una zona en la que se produce el bombardeo de ozono, para finalizar con una segunda y última zona de radiación ultravioleta. Según esta realización, la zona de radiación se divide en una primera, que representa aproximadamente 2/3 partes del total, y una segunda, correspondiente al 1/3 restante.

30

Los tiempos de radiación dependen de diversos factores como son la composición química o la geometría de las piezas de caucho. Algunas de estas piezas tienen unas paredes verticales, denominadas cascos, que son irradiadas con una menor eficiencia, por lo que no se puede especificar un tiempo de irradiación concreto, sino unos periodos que varían en función de dichos factores. Un periodo habitual para obtener un tratamiento eficaz es aquel que oscila entre los 60 y 300 segundos de tiempo de irradiación.

Una segunda realización preferente dispone al emisor de ozono en una etapa previa a la radiación de las piezas de caucho, mientras que en una tercera realización el tratamiento con ozono de las piezas de caucho se realiza posteriormente a la radiación con ultravioleta.

Una vez tratadas las piezas de caucho, son extraídas de la cámara. El adhesivo, generalmente de policloropreno o cualquier otro de los habitualmente empleados en la fabricación de zapatos, se puede aplicar a la pieza usando cualquier procedimiento inmediatamente después de realizarse el tratamiento o bien transcurrido un tiempo desde dicha realización del tratamiento. Una vez aplicado el adhesivo se realiza la unión a cualquier material de suela utilizado en la fabricación de zapatos (tal como tela, piel, símil-piel, o cualquier otro) mediante cualquier procedimiento ya conocido.

El dispositivo de invención, y el método a él asociado, permite obtener una limpieza homogénea de todas las superficies de caucho sometidas al tratamiento, con una eliminación de los disolventes clorados volátiles. Se consigue además una reducción de las migraciones de ceras y estearatos a la superficie tratada, con la consecuente mejora de las adhesiones iniciales, y un aumento en la superficie de especies oxigenadas, carbonilos y carboxílicos que aumenta la reactividad de los isocianatos utilizados en adhesivos y pinturas para suelas de calzado, mejorando la adhesión a las superficies tratadas con la acción combinada de UV y O₃.

30 DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de

dicha descripción, un dibujo en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra una vista en perspectiva del dispositivo para tratamiento superficial de cauchos según una primera realización preferente, en la que el generador de ozono se sitúa en una posición intermedia a las lámparas ultravioletas.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

Seguidamente se proporciona, con ayuda de la figura anteriormente referida, una explicación detallada de un ejemplo de realización preferente del objeto de la presente invención.

El dispositivo para tratamiento superficial de caucho para suelas de calzado que se describe está conformado por una cámara (1) cerrada, de forma esencialmente prismática, en cuyo extremo inferior se dispone un medio de transporte (2), que en este caso es una cinta transportadora móvil, que recorre el interior de la cámara (1) entre un acceso y una salida.

Sobre el medio de transporte (2) se disponen una pluralidad de piezas de caucho (3) a tratar, mientras que en un extremo superior de la cámara (1) se disponen una pluralidad de lámparas UV (4), así como un elemento generador de ozono (5), enfrentados al medio de transporte (2) para emitir respectivamente una radiación ultravioleta y un bombardeo de ozono sobre las piezas de caucho (3) dispuestas en la superficie de dicho medio de transporte (2).

Como se observa en la figura 1, la presente realización preferente incorpora el elemento generador de ozono (5) dispuesto en una posición intermedia en la pluralidad de lámparas UV (4), aproximadamente a los 2/3 de su longitud total.

En la realización preferente aquí descrita, las lámparas UV (4) son de cristal de cuarzo sintético, con una irradiancia de $650 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, y se sitúan superiormente al medio de transporte (2), a una distancia de un metro. Por otro lado, el generador de ozono (5) empleado tiene una producción aproximada de O_3 de 40 gramos/hora.

El procedimiento de tratamiento superficial de caucho para suelas de calzado que hace uso del dispositivo así descrito comprende las siguientes etapas sucesivas:

5 - disposición de la pluralidad de piezas de caucho (3) sobre el medio de transporte (2) en la entrada de la cámara (1),

- introducción de las piezas de caucho (3) en el interior de la cámara (1) por avance del medio de transporte (2),

10 - primera irradiación de las piezas de caucho (3) por parte de las lámparas UV (4), a una longitud de onda entre 130 y 185 nm durante un intervalo de tiempo de entre 60 y 300 segundos,

15 - bombardeo de las piezas de caucho (3) con ozono procedente del generador de ozono (5),

- segunda irradiación de las piezas de caucho (3) por parte de las lámparas UV (4), y

20 - extracción de la cámara (1) de las piezas de caucho (3) tratadas, para la posterior aplicación de adhesivo y fijación al resto de materiales de la suela.

25 En una segunda realización del procedimiento, el bombardeo de las piezas de caucho (3) con ozono procedente del generador de ozono (5) se realiza en una etapa previa a la irradiación por parte de las lámparas UV (4).

30 En una tercera realización del procedimiento, el bombardeo de las piezas de caucho (3) con ozono procedente del generador de ozono (5) se realiza en una etapa posterior a la irradiación por parte de las lámparas UV (4).

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para el tratamiento superficial de cauchos empleados en la fabricación de suelas de calzado, principalmente cauchos vulcanizados y cauchos de peróxido, destinado a eliminar de la superficie del caucho unos aditivos incorporados, para de esa forma mejorar su capacidad de unión mediante adhesivos, que comprende una cámara (1) cerrada en la que se dispone interiormente un medio de transporte (2) sobre el que se disponen unas piezas de caucho (3) para su irradiación por parte de unas lámparas UV (4), caracterizado porque incorpora un generador de ozono (5) para bombardeo con ozono de las piezas de caucho (3).

2. Procedimiento para el tratamiento superficial de cauchos que hace uso del dispositivo descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque comprende la siguiente secuencia de actuación:

- disposición de la pluralidad de piezas de caucho (3) sobre el medio de transporte (2) en la entrada de la cámara (1),
- introducción de las piezas de caucho (3) en el interior de la cámara (1) por avance del medio de transporte (2),
- primera irradiación de las piezas de caucho (3) por parte de las lámparas UV (4),
- bombardeo de las piezas de caucho (3) con ozono procedente del generador de ozono (5),
- segunda irradiación de las piezas de caucho (3) por parte de las lámparas UV (4), y
- extracción de la cámara (1) de las piezas de caucho (3) tratadas, para la posterior aplicación de adhesivo y fijación al resto de materiales de la suela.

3. Procedimiento para el tratamiento superficial de cauchos de acuerdo con la reivindicación 2 caracterizado porque la irradiación de las piezas de caucho (3) por parte de las lámparas UV (4) se produce a una longitud de onda entre 130 y 185 nm durante un intervalo de tiempo de entre 60 y 300 segundos.

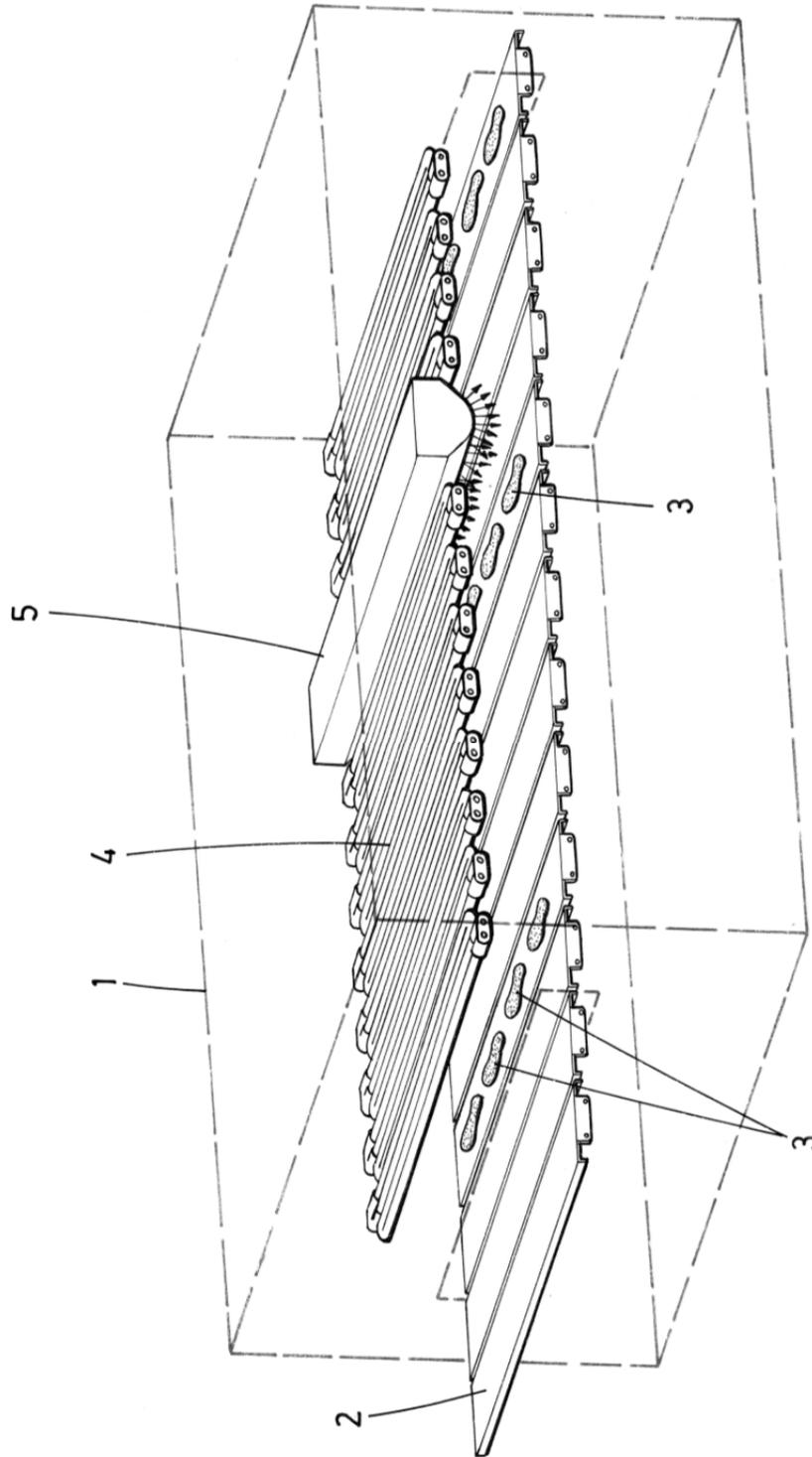


FIG.1



- ②① N.º solicitud: 201631108
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.08.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2014093655 A1 (MAKOVER JAKOV et al.) 03/04/2014, Párrafo 19 y figura 1.	1-3
X	CN 104146441 A (ZHONGSHAN YOUWEI PRINTING MACHINE CO LTD) 19/11/2014, Resumen y figura 1.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.09.2017

Examinador
A. Martín Moronta

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

A43D25/20 (2006.01)

A43D37/00 (2006.01)

A43B13/32 (2006.01)

C08J7/12 (2006.01)

C09J5/02 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A43D, A43B, C08J, C09J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.09.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-3	SI
	Reivindicaciones 1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2014093655 A1 (MAKOVER JAKOV et al.)	03.04.2014
D02	CN 104146441 A (ZHONGSHAN YOUWEI PRINTING MACHINE CO LTD)	19.11.2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El presente informe se basa en la solicitud de patente ES201631108 que consta de 3 reivindicaciones.

El objeto de la invención es un dispositivo para el tratamiento superficial de cauchos empleados en la fabricación de suelas de calzado.

El documento D01, divulga (párrafo 19 y figura 1) un dispositivo para el tratamiento superficial de cauchos empleados en la fabricación de suelas de calzado, destinado a eliminar de la superficie del caucho unos aditivos incorporados, para de esta forma mejorar su capacidad de unión mediante adhesivos, que comprende una cámara (3) cerrada en la que se dispone interiormente un medio de transporte (2) sobre el que se disponen unas piezas de caucho (1) para su irradiación por parte de unas lámparas UV (31), e incorpora un generador de ozono (32) para bombardeo con ozono de las piezas de caucho (1). La invención se encuentra comprendida de manera idéntica en el Estado de la Técnica anterior y por tanto no es nueva para la reivindicación 1 (Art. 6.1 LP 11/1986).

No menciona distintas etapas de radiación ni la frecuencia de la longitud de onda de las etapas utilizadas, pero la inclusión de las mismas y los rangos de trabajo son procedimientos comunes del Estado de la técnica, incluso el propio solicitante en la descripción menciona otras realizaciones con variaciones en las etapas utilizadas.

Luego las reivindicaciones 2 y 3 carecen de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).

El documento D02 divulga (resumen y figura 1) un dispositivo para el tratamiento superficial de cauchos empleados en la fabricación de suelas de calzado, destinado a eliminar de la superficie del caucho unos aditivos incorporados, para de esta forma mejorar su capacidad de unión mediante adhesivos, que comprende una cámara (4) en la que se dispone interiormente un medio de transporte (2) sobre el que se disponen unas piezas de caucho para su irradiación por parte de unas lámparas UV (8), e incorpora una entrada de ozono (6) para bombardeo con ozono de las piezas de caucho. La longitud de onda de la lámpara UV (8) empleada es 185 nm.

No menciona la situación del generador de ozono, dicha característica no provee a la solicitud de actividad inventiva respecto de este documento.

Es más, el Estado de la Técnica, mencionado por el solicitante en el que la generación de ozono es producida por la radiación UV, elimina el requisito de actividad inventiva por la inclusión de un generador para bombardear las piezas.

Por consiguiente, las reivindicaciones 1 a 3 carecen de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).