



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0905223-2 B1



(22) Data do Depósito: 30/12/2009

(45) Data de Concessão: 20/08/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO ADESIVA PARA CALÇADOS COMPREENDENDO SOLVENTES NATURAIS

(51) Int.Cl.: C09J 107/02.

(73) Titular(es): UNIÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO E ASSISTÊNCIA - MANTENEDORA DA PUC RS; RAFAEL STEIN COMÉRCIO DE SUCOS LTDA/ME.

(72) Inventor(es): MARCUS SEFERIN; TIAGO ACCORSI.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ADESIVA PARA CALÇADOS, PROCESSO DE COLAGEM E COMPOSIÇÃO PRÉ-ATIVADORA DE COLAGEM DE PARTES DE CALÇADOS E PROCESSO DE PRÉ-ATIVAÇÃO DE COLAGEM DE PARTES DE CALÇADOS A presente invenção refere-se a uma composição adesiva para calçados a base de solventes naturais e a utilização em processos de colagem de calçados.

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

COMPOSIÇÃO ADESIVA PARA CALÇADOS COMPREENDENDO SOLVENTES NATURAIS

5

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a uma composição adesiva para calçados a base de solventes naturais, compreendendo terpenos. A presente invenção se situa no campo da engenharia e química, mais especificamente, no campo de adesivos.

10

Antecedentes da Invenção

Os adesivos de vulcanização são materiais largamente empregados para consolidar união entre partes que podem ser constituídas por borrachas vulcanizadas, borrachas vulcanizadas com outras não vulcanizadas, além de borrachas vulcanizadas ou não com outros materiais.

15

Tradicionalmente, esses adesivos contêm elastômeros tais como borrachas naturais, estireno-butadieno, policloropreno ou polímeros semelhantes e aditivos para promoverem vulcanização, espessantes, cargas, entre outros, que são misturados em fases sólidas e, posteriormente, dissolvidos em solventes.

20

Os solventes usualmente empregados são misturas que compreendem hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, considerados de alta toxicidade, portanto sua substituição por outros solventes, que causem menores impactos ambientais e à saúde humana tem sido grande motivo de pesquisa.

25

A substituição dos solventes aromáticos e alifáticos, por solventes naturais formados por terpenos cítricos e/ou outros terpenos naturais, tais como d-limoneno, terpinolenos, mirceno e linalol, tem sido uma alternativa para a produção de adesivos de baixa toxicidade. Além disso, estes solventes são de fonte renovável e obtidos como co-produtos de processos de extração de sucos para consumo humano.

30

No âmbito patentário, alguns documentos descrevem composição adesiva a base de solventes naturais e a utilização em métodos de adesivagem para calçados.

5 O documento US 2003/0065080 descreve resinas de revestimento, adesivos e composições de cola compreendendo copolímeros de estireno e um terpeno como solvente, e serem utilizados para fabricação de brinquedos. A presente invenção difere desse documento por não compreender copolímeros de estireno e não ser utilizada para fabricação de brinquedos, e sim de calçados.

10 O documento US 4,207,217 descreve um adesivo, de fusão a quente compreendendo uma resina de poliamida, utilizado para a fabricação de calçados. A presente invenção difere desse documento por não compreender resina de poliamida, mas, sim, solventes naturais.

15 O documento US 2007/0049704 descreve uma composição de alta eficiência adesiva para calçados compreendendo éster aromático. A presente invenção difere desse documento por não compreender éster aromático, mas, sim, solventes naturais.

20 O documento US 3,362,036 descreve um adesivo de fusão a quente compreendendo essencialmente poliuretano utilizado para a fabricação de calçados. A presente invenção difere desse documento por não compreender poliuretano, mas, sim, solventes naturais.

25 Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

A presente invenção descreve uma composição adesiva à base de solventes naturais, preferencialmente terpenos, para fabricação de calçados.

30 É, portanto, objeto da presente invenção uma composição adesiva para calçados, compreendendo:

- a) componentes adesivos selecionados dentre elastômeros, agente taquificante, sal de metal de ácidos graxos superiores, agente de vulcanização, acelerador de vulcanização, acelerador de vulcanização livre de precursores de nitrosaminas tóxicas a saúde humana antioxidantes, plastificantes, agente de controle de viscosidade antiozonantes e combinações dos mesmos;
- b) solventes naturais escolhidos dentre terpenos; e
- c) co-solventes;

onde a quantidade de co-solvente é de 5% a 45% da quantidade do solvente natural.

Este objeto da invenção será imediatamente valorizado pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e será descrito em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Descrição Detalhada da Invenção

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Composição adesiva para calçados

A composição adesiva para calçados da presente invenção compreende:

- a) componentes adesivos selecionados dentre elastômeros, agente taquificante, sal de metal de ácidos graxos superiores, agente de vulcanização, acelerador de vulcanização, acelerador de vulcanização livre de precursores de nitrosaminas tóxicas à saúde humana, antioxidantes, plastificantes, agente de controle de viscosidade, antiozonantes e combinações dos mesmos;
- b) solventes naturais escolhidos dentre terpenos; e
- c) co-solventes;

onde a quantidade de co-solvente é de 5% a 45% da quantidade do solvente natural.

Componentes adesivos

Os componentes adesivos da presente invenção compreendem quaisquer componentes que proporcionem caráter adesivo a composição, sendo selecionados do grupo contendo: elastômeros, agente taquificante, agente de alisamento, agente de vulcanização, acelerador de vulcanização, antioxidantes, plastificantes, agente de controle de viscosidade e antiozonantes. Em uma realização preferencial utilizou-se borracha Natural tipo RSS-1 na faixa de 100 Phr, breu na faixa de 15 - 60 Phr, estearato de Zinco (ZnSt) na faixa de 1 - 10 Phr como sal de metal de ácidos graxos superiores, enxofre na faixa de 0,5 - 5 Phr como agente de vulcanização, dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) na faixa de 0,5 - 5 Phr como acelerador de vulcanização, polissulfetos orgânicos na faixa de 0,5 - 5 Phr como acelerador de vulcanização livre de nitrosaminas.

Solventes Naturais

Os solventes naturais da presente invenção compreendem preferencialmente solventes que são majoritariamente formados por terpenos cítricos e/ou outros terpenos naturais, mais especificamente d-limoneno, terpinolenos, mirceno e linalol l-limoneno e sua mistura racêmica.

Co-solventes

Os co-solventes adequados para uso na presente invenção são qualquer solvente apolar compatível com solventes terpênicos. Esses solventes compreendem, mais especificamente, compostos como éter dimetílico e tem a funcionalidade de regular a homogeneidade e o *open time*. Os co-solventes são preferencialmente utilizados em um percentual aproximado de 5 a 45% em relação ao solvente natural.

Colagem de calçados

A colagem da composição adesiva da presente invenção compreende em aplicar o adesivo entre os substratos que deseja se unir.

A aplicação do adesivo é feita através do processo de espalhamento, no tênis, onde a junção é feita utilizando-se dois substratos: borracha pré-curada e

lona de tecido, sendo que se pode utilizar também a borracha já curada totalmente, utilizando o adesivo para fazer a união entre as partes, mantendo a borracha unida à lona de tecido ao mesmo tempo em que o adesivo vulcaniza-se.

5 Open Time

O conceito de que se trata o *open time* na presente invenção está relacionado com o tempo necessário entre a aplicação do adesivo no substrato e a união desse no substrato. O *open time* pode variar, especialmente entre 5 e 25 min.

10

Exemplo de Realização Preferencial

Várias formulações foram testadas, variando-se a composição e proporções entre borracha naturais, sintéticas e aditivos, assim como a
15 composição e proporções entre solventes.

Dentre elas, podemos exemplificar uma composição adesiva, conforme a Tabela1:

20 Tabela 1. Componentes das formulações e as faixas de composição do adesivo.

Componentes	Faixa
Borracha	100 <i>Phr</i>
Breu	15 - 60 <i>Phr</i>
ZnSt	1 - 10 <i>Phr</i>
Enxofre	0,5 - 5 <i>Phr</i>
Acelerador 1	0,5 - 5 <i>Phr</i>
Acelerador 2	0,5 – 5 <i>Phr</i>
Antioxidantes	n.d.
Plastificantes	n.d.
Antiozonantes	n.d.

A mistura destes componentes é feita utilizando um misturador aberto de rolos, sendo esta massa formada dispersada no solvente utilizando um reator de mistura auxiliado por um agitador mecânico. Após a dispersão, o adesivo está pronto para o uso. O adesivo foi testado em uma máquina do tipo autoclave a ar quente, variando tempo, temperatura e pressão. A adesão realizada foi de corpos de prova do tipo borracha-borracha em um tempo de 90 min., 140° C de temperatura e 5 bar de pressão. Os corpos de prova após a adesão foram enviados ao laboratório de ensaios do SENAI calçados, para realizar um teste de força. Para este ensaio, foram feitas três formulações dentro da faixa de variação dos componentes, conforme Tabela 1, mais um corpo de prova com o adesivo de uso convencional denominado CONTROLE.

Foi desenvolvido no Laboratório de Química Industrial, um equipamento do tipo autoclave, em escala de laboratório para testes de bancada. O equipamento é dotado de um pistão hidráulico regulável, de acordo com a entrada de ar, para compressão da amostra. O aquecimento é feito através de resistências elétricas que estão disponibilizadas pelo interior da câmara. Um termopar registra a temperatura que é controlada através de um controlador digital, não deixando ultrapassar a temperatura programada. A pressurização da câmara é feita por ar comprimido e controlada manualmente por manômetro. A pressão máxima da câmara é de aproximadamente 10 atmosferas e a temperatura em torno de 200°C. A carcaça é feita em aço inoxidável e seu peso é de aproximadamente 50 Kg.

Reivindicações**COMPOSIÇÃO ADESIVA PARA CALÇADOS COMPREENDENDO SOLVENTES
NATURAIS**

- 5 1. Composição adesiva para calçados **caracterizada** por compreender:
- a) componentes adesivos selecionados dentre elastômero, agente taquificante, sal de metal de ácidos graxos superiores, agente de vulcanização, acelerador de vulcanização, acelerador de vulcanização livre de precursores de
- 10 nitrosaminas tóxicas à saúde humana, antioxidantes, plastificantes, agente de controle de viscosidade, antiozonantes, ou combinações dos mesmos; Especificamente, a composição se refere a:

Componentes	Faixa
Borracha	100 <i>Phr</i>
Breu	15 - 60 <i>Phr</i>
ZnSt	1 - 10 <i>Phr</i>
Enxofre	0,5 - 5 <i>Phr</i>
Acelerador 1	0,5 - 5 <i>Phr</i>
Acelerador 2	0,5 – 5 <i>Phr</i>
Antioxidantes	n.d.
Plastificantes	n.d.
Antiozonantes	n.d.

- 15 b) solventes naturais escolhidos dentre terpenos; e
- c) co-solventes escolhidos dentre hidrocarbonetos de baixo peso molecular, com ponto de ebulição até 130°C à 760mmHg; onde a quantidade de co-solvente é de 5% a 45% da quantidade do solvente natural.
2. Composição adesiva de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada**
- 20 por compreender ao menos uma das seguintes especificações:

- elastômero compreendendo borracha natural;
 - agente taquificante na faixa de 15 - 60 Phr;
 - sal de metal de ácido graxo compreendendo estearato de Zinco (ZnSt);
 - agente de vulcanização compreendendo enxofre;
 - 5 - solventes naturais compreendendo terpenos cítricos ou outros terpenos naturais; e
 - co-solvente compreendendo compostos reguladores da homogeneidade e o *open time*.
- 10 3. Composição adesiva de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** por compreender sal de metal de ácido graxo na faixa de 1-10 Phr.
 4. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 3 **caracterizada** por compreender agente de vulcanização na faixa de 0,5-5 Phr.
 - 15 5. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4 **caracterizada** pelo fato de que o acelerador de vulcanização compreende polissulfeto orgânico, dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), ou combinações dos mesmos.
 - 20 6. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5 **caracterizada** pelo fato de que os solventes naturais compreendem d-limoneno, terpinolenos, mirceno, linalol, l-limoneno, ou misturas racêmicas.
 - 25 7. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6 **caracterizada** pelo fato de que a quantidade de co-solvente é de 5 a 45% em massa da quantidade do solvente natural e co-solvente compreender éter dimetílico.