



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0905223-2 A2**

(22) Data de Depósito: 30/12/2009
(43) Data da Publicação: 23/08/2011
(RPI 2120)



(51) *Int.Cl.:*
C09J 107/02 2006.01

(54) Título: **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**

(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.

(73) Titular(es): Rafael Stein Comércio de Sucos Ltda/Me, União Brasileira de Educação e Assistência - Mantenedora da PUC RS

(72) Inventor(es): Marcus Seferin, Tiago Accorsi



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

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

5

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a uma composição adesiva para calçados a base de solventes naturais, a utilização em processo de colagem e composição de pré-ativação de calçados. A presente invenção se situa no
10 campo da engenharia e química, mais especificamente, no campo de adesivos.

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
15 borrachas vulcanizadas ou não com outros materiais.

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

Os solventes usualmente empregados são misturas de 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 formadas 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.

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

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.

15 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.

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

30 Em um aspecto, a presente invenção descreve uma composição adesiva à base de solventes naturais para fabricação de calçados.

É, portanto, um 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.

É, portanto um objeto adicional da presente invenção um processo de colagem de calçados compreendendo as etapas de:

- a) aplicação de uma composição adesiva compreendendo:

- i) 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;
- ii) solventes naturais escolhidos dentre terpenos; e
- iii) co-solventes;

onde a quantidade de co-solvente é de 5% a 45% da quantidade do solvente natural.; em pelo menos um dos substratos a serem unidos; e

- b) junção dos substratos a serem unidos;

É ainda objeto adicional da presente invenção, composição pré-ativadora compreendendo:

- a) solventes do grupo dos terpenos; e
- b) solventes do grupos dos alcoóis.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

5 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.

Pré-Ativador

10 A composição de pré-ativador para colagem de partes decalçados da presente invenção compreende componentes solventes selecionados do grupo dos terpenos, entre eles limoneno e terpinoleno e solvente do grupo dos alcoóis.

Processo de Pré-Ativação

15 A pré-ativação a que se refere o presente invento descreve processo de preparação do elastômero antes de receber o adesivo para posterior união das partes. Preferencialmente, o solvente terpênico base é o Limoneno (d- e l-). O pré-ativador reage com a borracha ativando a camada superficial fazendo com que as ligações entre a superfície da borracha, a mistura adesiva e a outra
20 superfície a ser unida (que pode ser de borracha, lona de tecido, etc.) sejam mais fortes, tornando a união entre as partes mais coesas e estáveis.

O processo de pré-ativação compreende a etapa de espalhamento do produto em pelo menos um substrato.

Composição adesiva para calçados

25 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
30 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.

5 **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, 10 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 15 tetrametiltiuram (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 20 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-solvente

Os co-solventes adequados para uso na presente invenção são qualquer 25 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.

30 **Processo de colagem de calçados**

A aplicação de composição adesiva da presente invenção compreende em aplicar o adesivo entre os substratos que deseja se unir. O uso da composição da presente invenção se dá por um processo que compreende as etapas de:

- 5 a) aplicação de uma composição adesiva compreendendo:
 - i) 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
 - 10 precursores de nitrosaminas tóxicas à saúde humana, antioxidantes, plastificantes, agente de controle de viscosidade, antiozonantes e combinações dos mesmos;
 - ii) solventes naturais escolhidos dentre terpenos; e
 - iii) co-solventes;

15 onde a quantidade de co-solvente é de 5% a 45% da quantidade do solvente natural; em pelo menos um dos substratos a serem colados; e

- b) junção dos substratos a serem colados;

Em uma realização preferencial a aplicação do adesivo é feita através do processo de espalhamento.

20 Em uma realização preferencial para o processo de colagem do tênis 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.

25

Exemplo 1. Realização Preferencial

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

30 Dentre elas, podemos exemplificar uma composição adesiva, conforme a tabela1:

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.

5 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 testado em uma máquina do tipo autoclave à ar quente, variando tempo, temperatura e pressão. A adesão realizada foi de

10 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 3 formulações dentro da faixa de

15 variação dos componentes conforme tabela acima 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

20 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.

Exemplo 2.

Várias formulações foram testadas, variando-se a composição e proporções entre os solventes citados.

Dentre elas, podemos exemplificar uma composição pré-ativadora, conforme a tabela2:

Tabela 2. Componentes das formulações e as faixas de composição do pré-ativador.

Componentes	Faixas (%)
Limoneno	55-99
Terpinoleno	5-25
Álcool absoluto	20-40

A composição foi realizada com mistura homogênea dos componentes.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

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

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 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;

10

15

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 pelo elastômero compreender borracha natural tipo RSS-1.

20

3. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo agente taquificante compreender breu na faixa de 15 - 60 Phr.

4. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo sal de metal de ácido graxo compreender estearato de Zinco (ZnSt).

25

5. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender a utilização do sal de metal de ácido graxo na faixa de 1 - 10 Phr.

6. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo agente de vulcanização compreender enxofre.

7. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender a utilização do agente de vulcanização na faixa de 0,5 - 5 Phr.
- 5 8. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo acelerador de vulcanização livre de precursores de nitrosaminas tóxicas à saúde humana compreender polissulfeto orgânico.
- 10 9. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender a utilização do acelerador de vulcanização livre de precursores de nitrosaminas tóxicas à saúde humana na faixa de 0,5 - 5 Phr.
- 15 10. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo acelerador de vulcanização compreender dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD).
- 20 11. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada por compreender a utilização do acelerador de vulcanização na faixa de 0,5 - 5 Phr.
- 25 12. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelos solventes naturais compreenderem terpenos cítricos e/ou outros terpenos naturais.
- 30 13. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelos solventes naturais compreenderem d-limoneno, terpinolenos, mirceno, linalol, l-limoneno e mistura racêmica.
14. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo co-solvente compreender compostos para regular a homogeneidade e o *open time*.
15. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo co-solvente compreender éter dimetílico.
16. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pela quantidade de co-solvente compreender o percentual de 5 à 45% da quantidade do solvente natural.

17. Processo de colagem de calçados caracterizado por compreender as etapas de:

a) aplicação de uma composição adesiva compreendendo:

- i) 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;
- ii) solventes naturais escolhidos dentre terpenos; e
- iii) co-solventes;

onde a quantidade de co-solvente é de 5% a 45% da quantidade do solvente natural; em pelo menos um dos substratos a serem unidos;

b) junção dos substratos a serem unidos;

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pela aplicação do adesivo compreender processo de espalhamento.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pela junção ser feita com pelo menos dois substratos.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por um dos substratos compreender substratos diferentes ou iguais.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por um dos substratos compreender borracha vulcanizada.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo adesivo ser utilizado para fazer a união entre as partes.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pela mistura de componentes ser feita preferencialmente com a utilização de um misturador aberto de rolos.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pela massa formada ser dispersada no solvente utilizando

preferencialmente um reator de mistura auxiliado preferencialmente por um agitador mecânico.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo elastômero compreender borracha Natural tipo RSS-1.

5 26. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo agente taquificante compreender breu na faixa de 15 - 60 Phr.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo sal de metal de ácido graxo compreender estearato de Zinco (ZnSt).

10 28. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por compreender a utilização do sal de metal de ácido graxo na faixa de 1 - 10 Phr.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo agente de vulcanização compreender enxofre.

15 30. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo agente de vulcanização compreender o uso na faixa de 0,5 - 5 Phr.

31. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo acelerador de vulcanização livre de precursores de nitrosaminas tóxicas à saúde humana compreender polissulfeto orgânico.

20 32. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por compreender a utilização do acelerador de vulcanização livre de precursores de nitrosaminas tóxicas à saúde humana na faixa de 0,5 - 5 Phr.

25 33. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo acelerador de vulcanização compreender dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD).

34. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo acelerador de vulcanização compreender o uso na faixa de 0,5 - 5 Phr.

30 35. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelos solventes naturais compreenderem terpenos cítricos e/ou outros terpenos naturais.

36. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelos solventes naturais compreenderem d-limoneno, terpinolenos, mirceno, linalol, l-limoneno e mistura racêmica.
- 5 37. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo co-solvente compreender compostos para regular a homogeneidade e o *open time*.
38. Processo, de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo co-solvente compreender éter dimetílico.
- 10 39. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pela quantidade de co-solvente compreender o percentual de 5 – 45% da quantidade do solvente natural.
40. Composição pré-ativadora para calçados, caracterizada por compreender:
- 15 a) solventes do grupo dos terpenos;
- b) solventes do grupo dos alcoóis;
41. Composição pré-ativadora para colagem de partes de calçados, de acordo com a reivindicação 41, caracterizada pelos terpenos compreenderem limoneno e terpinoleno;
- 20 42. Composição pré-ativadora para colagem de partes de calçados, de acordo com reivindicação 41, caracterizada pelo limoneno compreender sua composição na faixa de 55-99%;
43. Composição pré-ativadora para colagem de partes de calçados, de acordo com reivindicação 41, caracterizada pelo terpinoleno compreender sua composição na faixa de 5-25%;
- 25 44. Composição pré-ativadora para colagem de partes de calçados, de acordo com reivindicação 41, caracterizada pelo álcool absoluto compreender sua composição na faixa de 20-40%;
- 30 45. Processo de pré-ativação para colagem de partes de calçados, caracterizada por compreender etapa anterior à colagem do substrato;

46. Processo de pré-ativação para colagem de partes de calçados caracterizada pela aplicação da composição compreender processo de espalhamento do produto em pelo menos um substrato.

PI0905223-2

Resumo

COMPOSIÇÃO ADESIVA PARA CALÇADOS, PROCESSO DE COLAGEM E
COMPOSIÇÃO PRÉ-ATIVADORA DE COLAGEM DE PARTES DE CALÇADOS E
PROCESSO DE PRÉ-ACTIVAÇÃO 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.