

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 487 179**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 14354**

(54) Procédé de montage de chaussures à la colle fusible et chaussure montée par ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). A 43 B 9/12; A 43 D 25/00; C 09 J 3/16.

(22) Date de dépôt..... 23 juillet 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 26 juillet 1980, n° 80 24554.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 29-1-1982.

(71) Déposant : Société dite : USM CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Austin Thomas Carpenter, Jogindar Johl et John Raymond Taylor.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Simonnot,  
49, rue de Provence, 75442 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne des perfectionnements au montage de chaussures avec des colles fusibles.

Le mot "chaussure", lorsqu'il est utilisé dans le présent mémoire, englobe à la fois les chaussures en général et l'article en cours de fabrication.

Il a été proposé à diverses reprises des colles à utiliser pour le montage des tiges de chaussures. Pendant l'opération de montage, une tige de chaussure est tirée pour qu'elle épouse le galbe d'une forme de montage. Les marges de la tige sont rabattues ou tirées en travers du dessous de la chaussure et sont fixées à une première placée sur la forme. Habituellement, l'opération de montage est effectuée en utilisant des machines destinées à traiter le bout, les côtés et l'arrière de la chaussure ou des parties combinées de cette dernière. Il est nécessaire de fixer ces marges à la première de manière que, lorsque les outils rabatteurs sont retirés, les marges de la tige restent dans leur position rabattue.

Les machines modernes de montage, destinées à être utilisées pour monter le bout, les côtés et l'arrière des chaussures, sont conçues de façon à fonctionner rapidement et exigent que les colles utilisées soient appliquées facilement et qu'elles durcissent suffisamment pour retenir convenablement les marges de la tige, même si les outils rabatteurs ne restent dans leur position de rabattement vers l'intérieur que pendant deux secondes environ ou même n'y restent pas du tout. Également, certaines opérations de fabrication effectuées après le montage sont exécutées à des températures élevées et, par conséquent, il est indispensable que les colles utilisées pour le montage puissent résister à des températures supérieures à 100°C de façon que la chaussure puisse rester à l'état monté. Par exemple, il peut être nécessaire que des colles de montage des côtés présentent des points de ramollissement supérieurs à 120°C, plus souvent compris entre 150° et 210°C et souvent compris dans la plage de 170° à 200°C environ. Ces conditions ainsi que d'autres imposent des limitations quant au temps au bout duquel la colle doit assurer une liaison et quant à la

souplesse et à la résistance à la chaleur nécessaires. De même, les caractéristiques d'adhérence doivent être telles que les matériaux utilisés pour la fabrication des chaussures soient convenablement collés ; les matériaux les plus couramment utilisés pour la fabrication de chaussures comprennent le cuir et des matériaux de tige à base de chlorure de polyvinyle ainsi que des matériaux pour les premières, par exemple une bande fibreuse liée au latex, par exemple "Texon" (marque déposée). D'autres matériaux proposés pour la fabrication des chaussures et qu'il est souhaitable de faire adhérer comprennent des matériaux de doublure à base de chlorure de polyvinyle et du type "épousant la peau" (skinfit). Les matériaux de doublure du type "épousant la peau" comprennent des matières synthétiques englobant une couche interne en étoffe, par exemple un tissu de polyamide et une couche de mousse, par exemple de polyuréthane, et ils sont relativement difficiles à monter en utilisant des machines dans lesquelles les outils rabatteurs ne restent pas dans leur position de rabattement, en particulier lors de la fabrication de chaussures de femmes.

Les machines modernes de montage destinées à être utilisées avec des colles fusibles sont équipées de moyens pour contenir et faire fondre les matières fusibles sous diverses formes, par exemple des matières fusibles distribuées sous forme de baguettes flexibles ou de granules. Dans le cas des colles fusibles en forme de baguette, des conditions supplémentaires sont imposées à la colle pour pouvoir la distribuer sous la forme d'une baguette flexible enroulable, qui peut être déroulée d'une bobine et introduite dans la machine de montage par un dispositif d'avance de cette dernière.

Des colles fusibles à base de polyamide sont couramment utilisées pour les opérations de montage des côtés, mais elles sont beaucoup plus coûteuses que les matières fusibles à base de polyester fréquemment utilisées pour les opérations de montage du bout.

On sait que des copolyesters de téraphthalate de butane-diol constituent des compositions de colle fusible

de montage du bout acceptables dans l'industrie. Ces matières ont tendance à durcir rapidement de l'état liquide mobile à l'état solide dur dans une plage de températures relativement étroite, sans qu'elles manifestent, dans une mesure 5 importante, un état poisseux à leur point de fusion ou à une température voisine de ce dernier. Egalement, pour que la colle manifeste une grande force d'adhérence, il est nécessaire d'utiliser des matières relativement très visqueuses qui tendent à rendre plus difficile l'extrusion de la colle 10 sur la chaussure pendant le montage. En conséquence, bien que ces matières puissent être formulées de manière qu'elles soient acceptables pour le montage du bout et de l'arrière, elles ont tendance à être moins favorables pour les opérations de montage au cours desquelles les instruments de 15 montage ne restent pas pendant une longue période pour retenir les marges de la tige contre la première, pendant que la colle durcit entre elles, et pour les opérations de montage dans lesquelles il est souhaitable de pouvoir coller divers matériaux, tout en assurant la ténacité du collage 20 et en utilisant la colle sous la forme d'une baguette stable.

La présente invention a notamment pour objet un procédé perfectionné de montage en utilisant une composition améliorée d'une colle de montage fusible.

La Demanderesse a découvert qu'il est possible 25 d'obtenir un montage satisfaisant des côtés de chaussures en utilisant des compositions de colle fusible sélectionnées comprenant certains polyesters et certains polymères d'hydrocarbures aliphatiques linéaires à haut poids moléculaire.

La Demanderesse a observé que ces compositions de 30 colle sélectionnées peuvent être mises par extrusion sous forme de baguettes ayant des viscosités convenables et qu'elles manifestent une adhérence satisfaisante à divers matériaux, notamment les matériaux de doublure du type chlorure de polyvinyle qu'il n'est pas facile de monter sur les côtés à 35 l'aide des colles fusibles connues en utilisant une machine à fonctionnement progressif pour le montage des côtés. Les compositions adhésives à utiliser dans un procédé selon l'invention manifestent une faible aptitude à donner des fils

pour de fortes viscosités et un degré intéressant de cristallinité, ainsi que des propriétés de pégosité et de cohésion sur une plage de températures se situant au point de fusion ou au voisinage de celui-ci, c'est-à-dire un durcissement moins net, ce que l'on appelle ci-après leur nature gluante.

La présente invention propose, dans l'un de ses divers aspects, dans un procédé de montage d'une chaussure dans lequel les bords de la tige sont fixés à la première par une composition de colle, l'utilisation d'une colle fusible comprenant une quantité mineure d'un polymère d'hydrocarbures linéaires aliphatiques à haut poids moléculaire et une quantité majeure d'un copolyester sensiblement linéaire comportant une chaîne moléculaire constituée de motifs correspondant à des motifs de type diol et à des motifs du type acide provenant de :

(a) un ou plusieurs diols aliphatiques ;  
(b) l'acide téraphthalique, dans une mesure non inférieure à 60 moles pour 100 moles des motifs du type acide ; et

(c) un ou plusieurs acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques, comprenant un acide dicarboxylique comportant un reste d'hydrocarbure aliphatique difonctionnel n'ayant pas moins de 5 atomes de carbone dans la chaîne de la molécule,

les motifs étant choisis de façon que la composition de colle présente un point de ramollissement (méthode de la bille et de l'anneau) se situant entre 120°C et 210°C.

Des compositions de colle convenables ont des points de fusion (bille et anneau) se situant dans une large plage de températures selon les conditions d'application prévues et les matériaux à monter. Les compositions dont le point de fusion excède 210°C ne conviennent pas pour servir dans les machines actuelles de montage. Si des compositions dont le point de fusion est aussi faible que 120°C peuvent être acceptables dans certains cas pour servir avec des machines à monter les côtés destinées à fonctionner automatiquement pour monter simultanément et progressivement les deux côtés d'une chaussure à l'aide de molettes de montage

pendant le mouvement relatif entre les molettes de montage et la chaussure dans le sens de la longueur de celle-ci (ce que l'on désigne ici comme étant des "machines de montage progressif"), par exemple en utilisant une molette servant à frotter et à presser des marges opposées de montage de côtés sur lesquels de la composition de colle a été appliquée en un seul passage le long de la chaussure, la Demanderesse préfère utiliser des compositions de colle dont le point de ramollissement (bille et anneau) se situe entre 170°C et 10 200°C. Les compositions de colle peuvent posséder une viscosité se situant dans une large plage, et la Demanderesse préfère utiliser des compositions qui, lors de leur fabrication, ont une viscosité se situant entre environ 500 et 1500 Po à 240°C, comme déterminé d'après les mesures de viscosité 15 effectuées dans un dispositif "Brookfield Thermocell" ; des compositions dont la viscosité est inférieure à 500 Po tendent à présenter un pouvoir inadéquat de retenue pour la fixation de certains matériaux assez rigides pour la fabrication des chaussures, lorsque ceux-ci sont mis en oeuvre dans 20 des machines de montage progressif, alors que des matériaux dont la viscosité est supérieure à 1500 poises tendent à être plutôt difficiles à extruder pendant le montage. Lors de l'utilisation d'une machine de montage progressif pour la mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention, la Demanderesse préfère utiliser une composition de colle dont la viscosité se situe, au moment de sa fabrication, entre 900 25 et 1100 Po à 240°C.

Les diols aliphatiques à utiliser pour préparer le polyester comprennent de préférence les diols aliphatiques 30 saturés de formule HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, dans laquelle n est un nombre pair, et notamment le 1,4-butane-diol. Les constituant du type diol peuvent également comprendre une faible proportion d'un glycol à longue chaîne, par exemple un glycol dont le poids moléculaire se situe entre 1000 et 10000, à la condition que le copolyester résultant présente une certaine affinité pour le polymère d'hydrocarbure. Si on le désire, le diol aliphatique peut comporter un ou plusieurs diols présentant des substituants méthyle ou éthyle sur leur chaîne moléculaire. On peut également utiliser d'autres diols ali-

phatiques à courte chaîne, par exemple l'éthylène-glycol, le 1,6-hexane-diol et leurs mélanges, mais la Demanderesse préfère en général que la proportion de 1,4-butane-diol que l'on utilise constitue au moins 50 moles % des motifs 5 de type diol, pour obtenir des qualités souhaitables d'adhérence et de cristallinité.

Pour obtenir le point de ramollissement et la cristallinité de compositions nécessaires, la Demanderesse utilise des copolyesters comportant non seulement des quantités importantes de motifs téraphthalate, mais aussi des quantités importantes de motifs provenant d'un autre acide dicarboxylique. L'incorporation de motifs provenant d'autres acides et/ou d'autres diols dans la chaîne moléculaire influe sur diverses propriétés du polyester, ce qui comprend non seulement le 10 point de ramollissement mais aussi, par exemple, l'adhérence, la cristallinité, la viscosité et la souplesse de la composition. En raison de la structure moléculaire de l'acide téraphthalique, que l'on peut considérer comme comportant des groupes carboxyles fixés en des positions opposées sur un 15 noyau benzénique, la présence de restes d'acide téraphthalique dans la molécule du polyester tend à augmenter la cristallisabilité de celui-ci. L'incorporation de motifs provenant d'acides aromatiques, par exemple les acides ortho- et isophthaliques, influe en particulier sur le point de fusion et 20 la cristallisabilité du polyester. La Demanderesse préfère incorporer des motifs provenant de l'acide isophthalique. Il est important que les fragments aliphatiques de la molécule du copolyester manifestent de l'affinité pour le polymère 25 d'hydrocarbure linéaire à haut poids moléculaire utilisé, car cela influence à un degré marqué la nature gluante de la composition et sa viscosité. Par exemple, des acides 30 dicarboxyliques aliphatiques comportant moins de 5 atomes de carbone dans la chaîne moléculaire tendent à donner de médiocres liaisons lors du montage des côtés. Des motifs 35 aliphatiques convenables peuvent provenir d'acides dicarboxyliques aliphatiques ne comportant pas moins de 5 atomes de carbone dans leur reste d'hydrocarbure aliphatique difonction-

nel, ce qui comprend les acides appelés dimères et les acides ayant de 6 à 12 atomes de carbone dans le reste d'hydrocarbure, comme par exemple l'acide dodécanoïque, l'acide azélaïque, l'acide sébacique et leurs mélanges. Lorsqu'ils sont présents dans la molécule avec les motifs d'acide phthalique, les motifs de l'acide sébacique, de l'acide azélaïque et d'autres acides aliphatiques dibasiques ont pour effet d'écartier les noyaux benzéniques de la chaîne polymère et confèrent de la souplesse à la chaîne polymère. Cet écartement semble important à propos de la compatibilité nécessaire avec le polymère d'hydrocarbure aliphatique. La Demanderesse préfère incorporer des motifs provenant d'un acide gras dimérisé dérivant d'une huile. Un acide gras dimérisé provenant d'une huile peut être obtenu par polymérisation d'un acide polyinsaturé dérivant d'une huile végétale, par exemple l'acide linoléique provenant des huiles de soja, de graines de coton ou de graines de lin, par le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 482 761, selon lequel l'acide dérivant d'une huile est chauffé en présence d'eau en appliquant une pression suffisante pour empêcher une décomposition. L'acide gras dimérisé ainsi produit présente un poids moléculaire apparent d'environ 600, un poids d'équivalent d'environ 300 et il comporte habituellement environ 95 % de molécules comprenant 36 atomes de carbone et ayant deux groupes carboxyles, le reste comprenant un peu d'acide monomère et un peu de molécules trimères comportant 54 atomes de carbone et ayant 3 groupes carboxyles. La Demanderesse préfère utiliser un acide gras dimérisé, dérivant d'une huile, dans lequel la proportion de monomère est inférieure à 1 % et celle de trimères inférieure à 6 %. Cependant, on peut utiliser un acide gras dimérisé comprenant jusqu'à 25 % de trimère. On peut aussi utiliser un produit d'hydrogénéation d'un acide gras dimérisé dérivant d'une huile.

La Demanderesse préfère utiliser un polyester dont les motifs diol proviennent du 1,4-butane-diol et les motifs acides proviennent de l'acide téraphthalique, de l'acide isophthalique et d'un acide gras dimérisé dérivant

d'une huile. De préférence, le polyester comporte 2 à 20 moles % de motifs de l'acide gras dimérisé et de 98 à 80 moles % de motifs d'un mélange des acides téréphthalique et isophthalique, encore mieux, pas plus d'environ 5 moles 5 % des motifs d'acide gras dimérisés et pas moins d'environ 95 moles % des motifs acide téréphthalique et acide isophthalique. La Demanderesse préfère également que les motifs acide téréphthalique et acide isophthalique constituent de 60 à 90 moles % des motifs acides et 8 à 38 moles % des 10 motifs acides, respectivement, encore mieux, la Demanderesse préfère la présence de 70 à 80 moles % de motifs acide téréphthalique et de 15 à 25 moles % de motifs acide isophthalique.

Comme le comprendra l'homme de l'art, les motifs 15 acides du polyester peuvent provenir non seulement directement des acides eux-mêmes, mais aussi de leurs esters inférieurs (par exemple les esters méthylique ou éthylique), lorsqu'il s'avère nécessaire ou commode d'opérer ainsi.

La présence de restes aliphatiques dans le copolyester, notamment ceux provenant d'un acide dimère, permet 20 d'inclure dans la composition de colle des quantités suffisantes du polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire à haut poids moléculaire. Ces polymères tendent à être incompatibles avec les polyesters plus habituellement utilisés dans 25 des colles fusibles, à durcissement rapide, comportant des polyesters pour le montage des bouts, alors qu'avec les copolyesters sélectionnés incorporés aux compositions de colle à utiliser dans la présente invention, on peut inclure jusqu'à 20 % en poids du polymère, ou même davantage, sans 30 rencontrer, lors de leur utilisation avec des machines à montage progressif, des problèmes dus à une extrudabilité plus médiocre et à un manque de pouvoir de retenue que l'on peut associer à de l'incompatibilité. Des polymères d'hydrocarbures aliphatiques linéaires convenables à haut poids moléculaire comprennent 35 les polyoléfines, notamment les homopolymères de l'éthylène ; on préfère des polyéthylènes à basse densité, notamment ceux dont l'indice de fusion se situe entre environ 5 et environ 200, ce qui revient à leur attribuer un poids moléculaire compris entre environ 30 000 et environ 90 000,

ainsi que leurs mélanges. Par indice de fusion, on entend le poids, en grammes, de la matière extrudée, à travers une filière normalisée, en 10 minutes à 190°C ; cette expression est définie dans la norme britannique BS2782, méthode 105C.

5 On préfère surtout des polymères dont l'indice de fusion se situe entre 5 et 30.

Des polyéthylènes préférés sont fournis dans le Royaume-Uni sous la marque commerciale "Alkathene" par la Division des Matières Plastiques de ICI. Les qualités 17  
10 (indice de fusion 7), 19 (indice de fusion 20) et 23 (indice de fusion 200) se sont toutes avérées satisfaisantes et l'on préfère la qualité à plus haut poids moléculaire, "Alkathene 17". On peut commodément utiliser ces matières sous forme  
15 d'un mélange-maître coloré pendant la fabrication de la composition de colle.

La présence d'un polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire à haut poids moléculaire dans une composition de colle convenant pour servir dans un procédé selon l'invention conduit à des colles manifestant une nature cohésive collante dans une plage de températures de plusieurs degrés au point de ramollissement des colles ou au voisinage de ce point. Cette nature cohésive et collante est avantageuse dans les opérations de montage de côtés dans lesquelles la marge de collage est maintenue fermement sur la première, pen-  
20 dans un court moment seulement, par les outils de montage de la machine à monter. L'utilisation de telles compositions de colle permet de maintenir les matériaux en position montée, bien que, immédiatement après une application progressive  
25 de la composition de colle fusible sur les marges de montage, celles-ci soient tout simplement tirées en position et pressées momentanément contre la première par les molettes de montage pendant le mouvement relatif entre les molettes de montage et la chaussure dans le sens longitudinal de celle-ci. En plus de son influence sur les propriétés physi-  
30 ques, c'est-à-dire la "nature gluante" de la composition de colle à son point de fusion ou au voisinage de celui-ci, le polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire à haut poids moléculaire influe également sur les caractéristiques d'adhé-  
35

rence de la composition de colle et semble amplifier l'aptitude au collage, dans le procédé de montage, de divers matériaux pour la fabrication de chaussures, ce qui comprend, par exemple, des doublures en chlorure de polyvinyle. De 5 même, ces compositions de colle peuvent être extrudées en forme de baguettes sans difficulté excessive pour donner constamment des baguettes de section uniforme. Si des quantités importantes du polymère peuvent être incorporées à la composition de colle, on peut obtenir un mélange optimal de 10 propriétés en utilisant de 2 à 10 % en poids du polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire à haut poids moléculaire par rapport au poids de la colle ; des proportions supérieures à environ 20 % en poids tendent à donner une extrusion plus médiocre lors de l'utilisation aux températures requises.

15 Les compositions de colle de l'invention peuvent être formulées de manière à comporter des additifs normalement utilisés dans des colles fusibles pour montage, par exemple des colorants, des charges, des résines et des stabilisants.

20 Un procédé selon l'invention est avantageux pour le montage des deux côtés d'une chaussure dans une machine destinée à monter progressivement les côtés à l'aide de molettes de montage pendant le mouvement relatif des molettes et de la chaussure le long de celle-ci, par exemple une machine automatique à monter les côtés, vendue dans le Royaume-Uni 25 par The British United Shoe Machinery Company Limited (machine BUAL N° 2). Dans un procédé selon l'invention, le bout de la chaussure peut être monté à l'aide d'une composition de colle fusible à base, par exemple, d'un copolyester de l'acide téréphthalique, de l'acide isophthalique, d'un acide aliphatique et d'un diol consistant en du 1,4-butane-diol ou comportant ce dernier. Ce montage du bout peut être réalisé avant le montage des côtés, comme indiqué ci-dessus. De 30 préférence, on achève le montage de la chaussure en montant l'emboîtement à l'aide d'une autre colle adhésive ou avec des semences.

35 Pour que l'invention puisse devenir plus claire, on va maintenant décrire dix-sept compositions de colle fusi-

ble et leur utilisation pour le montage des côtés. Parmi ces compositions, on choisit les compositions de colle numéros 2 à 7, 10, 11, 12, 14 à 17 pour une description destinée à illustrer l'invention. Il va de soi que ces exemples de colle ont été choisis pour la description, en vue de faciliter la compréhension de l'invention et nullement pour la limiter.

On prépare des polyesters (A à F) par la réaction réglée des ingrédients en vue de produire des copolyesters comportant des motifs acides et des motifs du type diol selon les proportions molaires indiquées au tableau I, et présentant les valeurs de viscosité et de point de ramollissement indiquées au tableau I. Les valeurs de la viscosité indiquées dans les tableaux sont déterminées à l'aide de mesures de viscosité effectuées dans un dispositif "Brookfield Thermocell".

On produit les polyesters A, E et F par une réaction réglée d'une charge de matières en opérant comme suit. On mélange 236 g d'un acide linoléique dimérisé, visqueux et liquide, d'un poids moléculaire apparent de 575 environ et qui comprend environ 95 % de dimère, 4 % de trimère et 1 % de monomère ("Empol 1014", obtenu chez Unilever Emery) avec 1070 g d'acide téréphthalique et 270 g d'acide isophthalique. On fait réagir ce mélange avec 0,94 l de 1,4-butane-diol en présence de 4,5 g d'oxyde de dibutyl-étain. On chasse par ébullition l'eau et le diol et, dans les derniers stades de la réaction, on opère sous vide. On continue à chauffer et la température est portée à 240°C environ, pour effectuer la poursuite de la polymérisation du polyester dans le récipient jusqu'à ce que le polyester présente la viscosité requise.

Après la production des polyesters, on prépare à titre d'exemples diverses compositions de colle en utilisant les quantités pondérales de matière indiquées au tableau II. Les valeurs de la viscosité et du point de ramollissement des compositions sont également indiquées sur ce tableau II. On extrude les colles résultantes pour les obtenir sous forme d'une baguette de 4 mm de diamètre, en vue de les utiliser comme des colles fusibles.

Dans ces compositions, le polymère aliphatique utilisé dans chaque cas est un polymère d'hydrocarbure alipha-

tique linéaire à poids moléculaire élevé ayant un indice de fusion compris entre 5 et 200. Le polymère d'hydrocarbure de la "composition de polymère aliphatique N° 1" est "Alkathene 17", polyéthylène à basse densité ayant un indice de fusion de 7 et une masse volumique de  $0,917 \text{ g/cm}^3$ . La matière est ajoutée au polyester sous forme de "Masterbatch 0120 White 005" comprenant 70 % en poids de "Alkathene 17" et 30 % en poids de bioxyde de titane (anatase). Ainsi, les quantités de "Alkathene 17" que l'on utilise dans les colles numéros 2, 3, 13, 14 et 17 représentent 70 % des valeurs indiquées au tableau II, à savoir 5,8 ; 9,6 ; 3,5 ; 3,5 et 2,8, respectivement.

La "composition de polymère aliphatique N° 2" est "Alkathene 17" proprement dit ;

la "composition de polymère aliphatique N° 3" est "WVG23", polyéthylène à basse densité ayant un indice de fusion de 200 et une masse volumique de  $0,914 \text{ g/cm}^3$  ;

la "composition de polymère aliphatique N° 4" est "Masterbatch 0729 green 6420" comprenant 62,5 % en poids de "Alkathene 19", 15 % de bioxyde de titane, 10 % de carbonate de calcium et des pigments organiques verts et jaunes. Ainsi, "Alkathene 19" constitue le polymère d'hydrocarbure de cette composition (indice de fusion : 20 ; masse volumique :  $0,916 \text{ g/cm}^3$ ) et il est présent à raison de 2,48 % du poids de la composition N° 15.

La "composition de polymère aliphatique N° 5" est "Masterbatch 0120 Brown 509" comprenant 78 % en poids de "Alkathene 17" et un mélange d'oxyde de fer (20 %), de bioxyde de titane (rutile) et de noir de carbone. La proportion du polymère d'hydrocarbure que l'on utilise est donc de 3,12 % du poids de la composition N° 16.

#### Exemple 1 : Procédé de montage

On monte une chaussure d'homme sur une forme pour chaussure basse, comme suit. On assemble sur une forme, avec une première en "Texon", une tige comprenant un revêtement externe blanc en cuir à tannage végétal, et des renforts avant et arrière. On présente l'assemblage aux outils de traitement d'une machine "BUSMC N° 4A" à mettre sur forme et

à monter les bouts, notamment pour monter les parties avant de la tige. Dans cette opération, on applique une composition de colle fusible, correspondant sensiblement à la formulation C de polyester, sur la première à la température de 240°C  
5 en une configuration en fer à cheval avant de rabattre la marge de montage vers l'intérieur. Après le montage du bout, on présente la chaussure à une machine "BUAL N° 2" pour le montage simultané des deux côtés de la tige. De la composition de colle N° 16 est envoyée, par une source de cette colle,  
10 sous forme d'une baguette enroulée en bobine. (baguette de 4 mm de diamètre) à un dispositif de fusion de la machine et elle est ensuite appliquée sur la chaussure, à environ 220°C, par des ajutages disposés de chaque côté de la chaussure. Pendant cette opération, il se produit entre les molettes de montage de la machine et la chaussure un mouvement relatif dans le sens de la longueur de la chaussure, et les ajutages sont guidés le long de la chaussure vers l'arrière de celle-ci pour déposer progressivement un bourrelet de colle fusible le long de chaque côté de la chaussure, entre  
15 la marge de montage de la tige et la première, en avant des molettes. Au fur et à mesure de l'application des bourrelets de colle, les molettes traitent la marge de montage de la tige de façon à frotter progressivement la marge de montage sur la première et à la presser contre celle-ci pour déformer les bourrelets de colle entre la marge et la première et appliquer une pression de liaison à la marge de montage.  
20 Cette opération de montage des côtés est achevée en quelques secondes et, donc, la période au cours de laquelle la pression de liaison est appliquée à la marge de montage en un point particulier quelconque est minimale. Après le montage des côtés, on présente la chaussure à une machine "BUSMC N° 5" de montage des emboîtements pour semencer les dernières parties de l'emboîtement de la chaussure. On trouve à l'examen que la chaussure montée est de montage très serré, avec  
25 une ligne de carre de forme très nette et un collage ferme tout au long de la marge de montage sur la première.

Exemple 2 : Comparaison de l'aptitude au collage de compositions choisies de colle

On utilise dans une machine "BUAL N° 2" les compositions de colle N° 15, N° 16 et N° 17 pour monter les côtés de tiges de chaussures simulées sur des premières, en utilisant des échantillons de divers matériaux pour fabrication de chaussures et des premières en "Texon". A titre comparatif, on utilise aussi, de la même façon, pour monter les côtés de chaussures simulées une colle fusible à base de polyamide pour le montage, vendue dans le Royaume-Uni sous la désignation "HM 522" par the British United Shoe Machinery Co. Ltd. On évalue les collages ainsi produits.

Pour fabriquer les chaussures simulées, on utilise des premières en "Texon" et des morceaux de matériaux de tige de configuration et de dimension permettant de simuler chaque côté entier d'une chaussure de la partie avant à l'emboîtement. Le montage des côtés des tiges de chaussures simule le type pour chaussures basses, correspondant à des chaussures d'hommes et le type pour chaussures cambrées correspondant à des chaussures à talons hauts pour femmes. Les parties de la tige sont fixées à l'arrière et à l'ouverture du décolleté, et les parties avant et arrière extrêmes sont semencées à la première sur la forme. Cet assemblage est ensuite présenté à la machine comme s'il s'agissait d'une tige et d'une première de chaussure assemblées sur une forme. On fait fonctionner la machine pour qu'elle applique progressivement à 220°C environ la colle fusible choisie entre la première et la marge de montage de la tige, et qu'elle rabatte les parties marginales de la tige sur la première et les frotte en les pressant vers la tige pour réaliser le montage comme décrit ci-dessus.

On estime que la qualité des parties montées est mauvaise, médiocre, passable, bonne ou excellente selon leur aspect et leur résistance à une déformation manuelle et selon la défaillance des collages le long de la partie montée. Des échantillons cotés comme mauvais ou médiocres sont considérés comme inacceptables pour la fabrication des chaussures, alors que ceux cotés comme passables sont considérés comme acceptables pour la fabrication des chaussures et ceux cotés comme bons ou excellents sont considérés comme

encore plus acceptables. Les résultats obtenus sont présentés au tableau III. Il ressort du tableau III qu'au cours des essais effectués avec des tiges en cuir, les résultats obtenus dans le cas de l'utilisation de la composition de colle 5 N° 16 sont comparables à ceux obtenus dans le cas de l'utilisation de la colle "HM 522", alors que les résultats obtenus au cours d'essais sur d'autres matériaux de fabrication de chaussures sont nettement meilleurs que ceux obtenus avec "HM 522". Cela apparaît surtout dans le cas des tiges comportant 10 des doublures en chlorure de polyvinyle, mais cela ressort également dans le cas des collages avec du "Porvair" noir (marque déposée), une tige en chlorure de polyvinyle bleu et un renfort de tige en étoffe, et avec du cuir blanc à tannage végétal. Les résultats indiquent également que les 15 compositions de colle N° 15 et 17 se comportent de façon semblable à la composition de colle N° 16.

Exemple 3 : Variation du polyester et du polymère

On utilise les compositions de colle 1 à 14 pour monter les côtés de tiges de chaussures simulées, en 20 opérant de la façon décrite à l'exemple 2 et en utilisant des formes pour chaussures basses. On trouve que la composition N° 1 n'est pas capable de coller un matériau de doublure "épousant la peau" à des premières en "Texon", alors que les compositions N°s 2, 3, 4, 5 et 6 sont capables de coller ce 25 matériau, bien qu'on note une absence de force d'adhérence dans la doublure épousant la peau. On trouve que la composition N° 7 constitue une bonne colle pour le montage des côtés, alors que la composition N° 8 donne une baguette fragile et est considérée comme manquant d'un pouvoir adéquat de retenue 30 pour le montage des côtés. La composition de colle N° 9 n'est pas capable de retenir du cuir lourd ou des tiges en matériau épousant la peau. Cependant, on obtient sur ces matériaux des collages de résistance passable avec les compositions de colle N° 10 et N° 12 et, à un moindre degré, avec la composition 35 de colle N° 11. La composition de colle N° 11 est difficile à traiter dans la machine et l'on réduit à une valeur comprise entre 200°C et 215°C la température d'application de la colle pour réaliser un équilibre entre la vitesse

d'écoulement de la colle (qui est faible à 200°C) et le pouvoir de retenue (qui diminue au-dessus de 215°C). On trouve que la composition de colle N° 13 donne une adhérence inadéquate au matériau de la première et un médiocre pouvoir de retenue. On utilise la composition N° 14 à une température d'application de colle de 205° à 210°C, et l'on trouve qu'elle donne un montage acceptable du cuir, du "Porvair", du chlorure de polyvinyle, du matériau pour épouser la peau, du polyuréthane et du cuir lourd sur des premières en "Texon".

Il ressort des exemples ci-dessus que les compositions de colle N°s 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 14, 15, 16 et 17 permettent le montage adéquat des côtés de divers matériaux pour tiges dans une machine destinée à monter progressivement les deux côtés d'une chaussure simultanément à l'aide de molettes de montage au cours du mouvement relatif entre les molettes et la chaussure, dans le sens de la longueur de celle-ci. Toutes ces compositions comprennent une proportion mineure d'un polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire à haut poids moléculaire et une proportion majeure d'un copolyester sensiblement linéaire dont la chaîne moléculaire est constituée de motifs correspondant à des motifs du type diol et à des motifs du type acide provenant de :

(a) un ou plusieurs diols aliphatiques ;  
(b) de l'acide téraphthalique, dans une mesure non inférieure à 60 moles pour 100 moles des motifs acides ; et  
(c) un ou plusieurs acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques, comprenant un acide dicarboxylique ayant un reste d'hydrocarbure aliphatique difonctionnel ne comportant pas moins de 5 atomes de carbone dans la chaîne moléculaire, les motifs étant choisis de façon que la composition de colle présente un point de ramollissement (méthode de la bille et de l'anneau) se situant entre 120° et 210°C.

Il ressort des exemples que l'on obtient un meilleur comportement sur toute une gamme de matériaux, dans les conditions d'essai, lorsqu'on utilise les copolyesters comportant des motifs dérivés d'un acide dimère dans des compositions de colle présentant à 240°C une viscosité d'environ 900 à 1100 poises. Si certaines compositions comportant du

copolyester présentant des motifs dérivés de l'acide sébacique (acide dicarboxylique ayant une chaîne d'hydrocarbure aliphatique comportant 8 atomes de carbone) sont satisfaisantes, leur comportement ne semble pas être aussi adéquat que celui 5 des compositions comportant de l'acide dimère pour constituer les motifs d'acide dicarboxylique aliphatique.

Au contraire, on trouve que les compositions de colle N°s 1, 8, 9 et 13 sont inadéquates pour le montage des côtés dans ces essais. On note que les compositions de 10 colle N°s 1 et 9 ne contiennent pas de polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire à haut poids moléculaire, alors que les compositions de colle N°s 8 et 13 comportent les copolyesters D et C, respectivement. Il ressort du tableau I que le copolyester D ne contient pas de motifs provenant d'un acide 15 aliphatique. Le copolyester C contient des motifs provenant de l'acide adipique (acide dicarboxylique ayant une chaîne d'hydrocarbure aliphatique comportant quatre atomes de carbone) et de polypropylène-glycol, ni l'un ni l'autre de ces motifs ne devant être considérés comme étant nettement 20 compatibles avec le polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire.

TABLEAU I  
Formulations de polyester - moles %

	A	B	C	D	E	F
5	Motifs acides provenant de		>			
	Acide téraphthalique	76	67,5	76,2	85,8	76
	Acide isophthalique	19	22,6	17,0	14,2	19
	Acide dimère	5	-	-	-	5
10	Acide sébacique	-	9,9	-	-	-
	Acide adipique	-	-	6,8	-	-
	Motifs de diol dérivant de					
	Butane-diol	100	100	98,8	100	100
15	Polypropylène-glycol (poids moléculaire 2000)	-	-	1,2	-	-
	Viscosité à 240°C (Po)	980	320	250	300	600
20	Point de ramollisse- ment (°C) (bille et anneau)	190	174	190	205	190

TABLEAU II

Ingrédients	Compositions de colle																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Polyester A	100	91,63	86,3	95,3	90,1	95,2	90,1										
Polyester B								100	90	75	90						
Polyester C												95,0					
Polyester D							90,1										
Polyester E													95				
Polyester F														95	96	96	
Composition de polymère aliphatique																	
N°1	8,37	13,7															
N°2		4,7	9,9					9,9	9,9			10					
N°3																	
N°4								4,8				10	25				
N°5																	
Viscosité à 240°C (Po)	980	1085	1170	1060	1260	985	980	300	320	350	725	380	250	600	1000	1025	1075
Point de ram- mollissement (°C ; bille et anneau)	191	191	191	191	191	191	191	205	174	176	178	173	190	190	191	191	191

TABLEAU III

		Colle			
	Type de montage	"HM522"	Nº 15	Nº 16	Nº 17
"Porvair" noir		passable	excellente	excellente	
Cuir liége plein chrome, 2,5 mm	plat*	passable	passable	passable	
Cuir dérayé plein chrome, 2,5 mm	plat*	passable	passable	passable	
Tige avec doublure en chlorure de polyvinyle noir	plat*	mauvais	bon	bon	bon
Tige avec doublure en chlorure de polyvinyle grainé brun	plat*	mauvais		bon	
Tige en chlorure de polyvinyle bleu avec renfort en étoffe	haut**	passable	bon	bon	bon
Cuir blanc à tannage végétal	plat*	bon		excellent	

\*plat : modèle de chaussure basse pour homme  
\*\*haut : modèle de chaussure cambrée à talon haut pour femme.

REVENDICATIONS

1. Procédé de montage d'une chaussure, selon lequel on fixe les marges d'une tige de chaussure à une première à l'aide d'une composition de colle, procédé caractérisé en ce que l'on utilise une colle fusible comprenant une proportion mineure d'un polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire à haut poids moléculaire et une proportion majeure d'un copolyester sensiblement linéaire ayant une chaîne moléculaire constituée de motifs correspondant à des motifs de type diol et à des motifs de type acide provenant de :
  - (a) un ou plusieurs diols aliphatiques ;
  - (b) l'acide téraphthalique dans une mesure non inférieure à 60 moles pour 100 moles des motifs de type acide ; et
  - (c) un ou plusieurs acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques comprenant un acide dicarboxylique ayant un reste d'hydrocarbure aliphatique difonctionnel ne comportant pas moins de 5 atomes de carbone dans la chaîne moléculaire,
- 20 les motifs étant choisis de façon que la composition de colle présente un point de ramollissement (méthode de la bille et de l'anneau) compris entre 120°C et 210°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fixe les marges d'une tige de chaussure sur le côté de la chaussure, entre sa partie avant et sa partie arrière, à la première en utilisant une composition de colle telle que spécifiée à la revendication 1.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les côtés sont montés simultanément sur les côtés opposés de la chaussure dans une machine destinée à monter progressivement les côtés de la chaussure à l'aide de molettes de montage pendant le mouvement relatif entre les molettes et la chaussure dans le sens de la longueur de celle-ci.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de colle présente un point de ramollissement (méthode de la bille et de l'anneau) compris entre 170°C et 200°C, et une viscosité à 240°C d'environ 900 à environ 1100 poises.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendica-

tions précédentes, caractérisé en ce que le polyester comporte des motifs consistant essentiellement en des motifs de type diol dérivant du 1,4-butane-diol et des motifs de type acide dérivant d'un acide gras dimérisé, provenant d'une huile, à raison 5 de 2 à 20 moles pour 100 moles de motifs de type acide présents dans le copolyester, et des motifs de type acide provenant de l'acide téréphthalique et de l'acide isophthalique à raison de 80 à 98 moles pour 100 moles des motifs de type acide du copolyester.

10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les motifs dérivant des acides téréphthalique et isophthalique ne constituent ensemble pas moins d'environ 95 moles pour 100 moles des motifs de type acide, et les motifs dérivant d'un acide gras dimérisé provenant d'une huile ne 15 constituent pas plus d'environ 5 moles pour 100 moles des motifs de type acide.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les motifs provenant de l'acide téréphthalique constituent de 70 à 80 moles pour 100 moles des motifs de 20 type acide, et les motifs dérivant de l'acide isophthalique constituent de 15 à 25 moles pour 100 moles des motifs de type acide.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire à haut poids moléculaire est ou comprend une polyoléfine dont l'indice de fusion se situe entre 5 et 200.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la polyoléfine est du polyéthylène à basse densité.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère d'hydrocarbure aliphatique linéaire est présent à raison de 2 à 10 % du poids de la composition de colle.

11. Chaussure caractérisée en ce que ses côtés sont 35 montés par application d'un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.