

**TRATAMIENTOS SUPERFICIALES UTILIZADOS EN EL
SECTOR DEL CALZADO**

**MÉTODOS TRADICIONALES Y
TRATAMIENTO CT-100**

INDICE

I. Introducción al tratamiento CT-100	3
II. Índice de materiales y su tratamiento CT-100	5
III. Recomendaciones para el tratamiento CT-100	17
IV. Seguridad de pegado y normalización de las uniones	18
V. Terminología habitual en el sector del calzado	20
VI. Informe medioambiental y de salud laboral	21

I. INTRODUCCIÓN AL TRATAMIENTO CT-100

La finalidad de los tratamientos superficiales radica en la adecuación de las superficies de los materiales de suela para hacerlos compatibles con los adhesivos

TRATAMIENTO MEDIANTE RADIACIÓN UV-CT-100

*Tratamiento alternativo a los tratamientos tradicionales para mejorar la adhesión de **MATERIALES UTILIZADOS EN EL SECTOR DEL CALZADO** frente a adhesivos de poliuretano*

Ventajas

- Modificación física y química de la superficie de una gran variedad de materiales utilizados en el sector del calzados con resultados positivos en el 98% de los casos.
- Rápido y económico
- Los modelos complicados (cascos, lengüetas...) se pueden tratar fácilmente (tanto la radiación como la atmósfera oxidante tienen acceso hasta en las geometrías más complejas)
- No presenta problemas medioambientales

- Se realiza a presión atmosférica y sin la utilización de agentes químicos
- Permite trabajar en línea evitando almacenar pisos tratados, con el consiguiente ahorro de tiempo y costes.

Halogenación con ácido tricloroisocianúrico (TCI):

TRATAMIENTO MÁS HABITUAL UTILIZADO EN LA INDUSTRIA DEL CALZADO

LIMITACIONES:

- Toxicidad de las disoluciones halogenantes (emanaciones de vapores de cloro)
- Las disoluciones son inestables con el tiempo
- El tratamiento requiere tiempos relativamente largos (mínimo 6 horas)
- La formulación del caucho puede afectar a la efectividad del tratamiento de halogenación

II. INDICE DE MATERIALES Y TRATAMIENTOS SUPERFICIALES.

COMPARACIÓN ENTRE TRATAMIENTOS CONVENCIONALES Y EL NUEVO TRATAMIENTO CT-100

1. TR-Caucho termoplástico	6
2. Caucho vulcanizado (SBR, NBR, etc...)	10
3. Copolímeros EVA (microporoso)	14

1. CAUCHO TERMOPLÁSTICO-TR

Cauchos en bloque de estireno-butadieno-estireno. Pueden ser transformados mediante calor y se degradan debido a su solubilidad por los disolventes utilizados habitualmente para halogenar.

Tratamiento habitual: Halogenación con disoluciones de ácido tricloroisocianúrico (TCI) en ésteres y cetonas

-Desventajas:

<Toxicidad de las disoluciones halogenantes

<La disolución de TCI degrada y debilita considerablemente la superficie del TR

Tratamiento CT-100: Tratamiento directo, sin ninguna etapa previa. Excelente adhesión después del tratamiento mediante **CT-100** tanto con adhesivos en base solvente como base acuosa, con o sin isocianato.

Durabilidad del tratamiento con y sin adhesivo: 1-3 meses

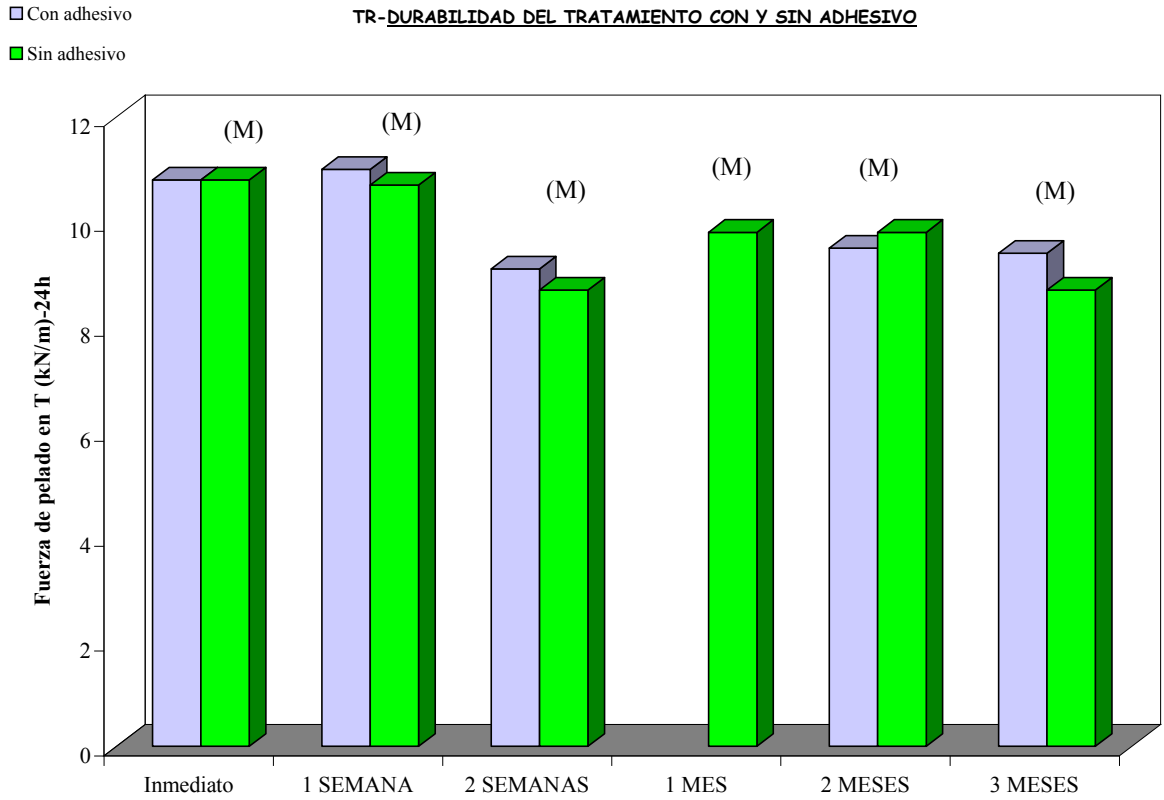
Resultados obtenidos con formulaciones comerciales testadas en laboratorio

Incidencias ocasionales:

-Presencia de siliconas en la superficie del caucho lo que haría necesario una limpieza con disolvente previamente al tratamiento CT-100. Se recomienda hablar con el proveedor del TR ya que no es necesario usar estos desmoldeantes.

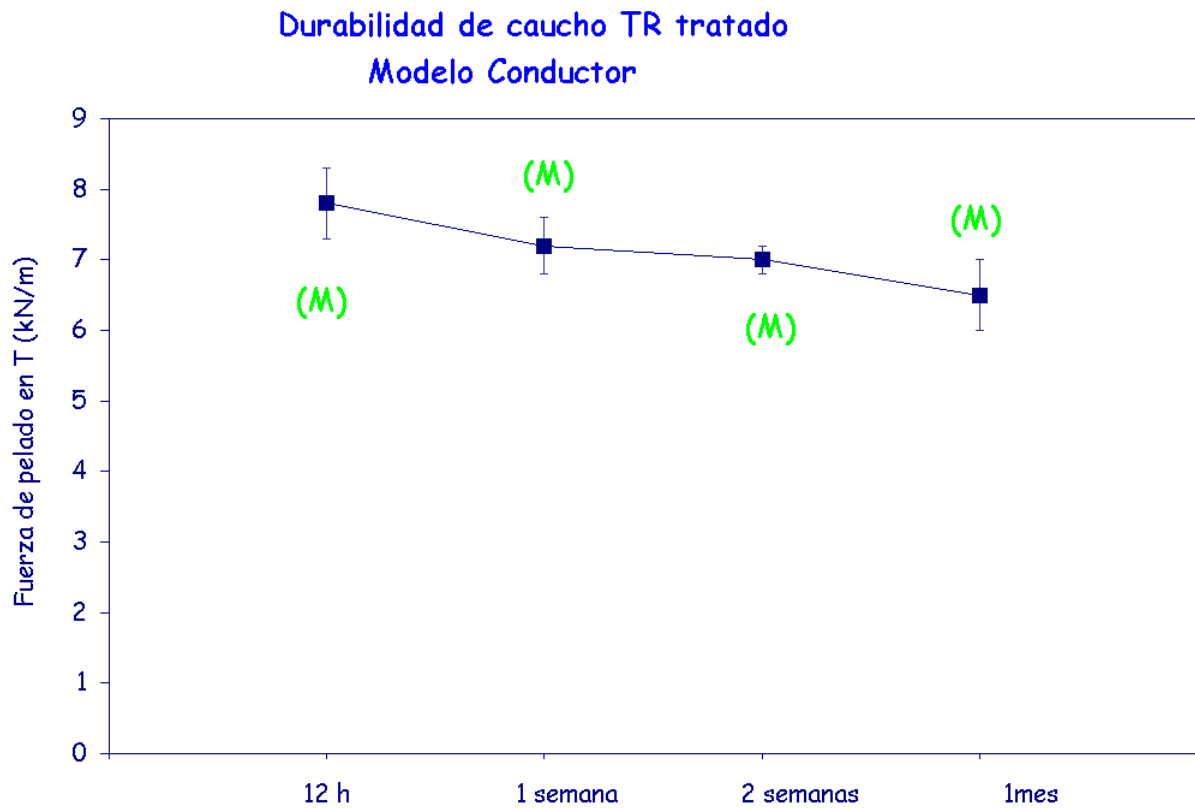
-Los colores blancos requieren especial atención en el reactivado para alcanzar mínimo 60°C.

1. CAUCHO TERMOPLÁSTICO-TR



ADHESIVO EN BASE SOLVENTE

1. CAUCHO TERMOPLÁSTICO-TR

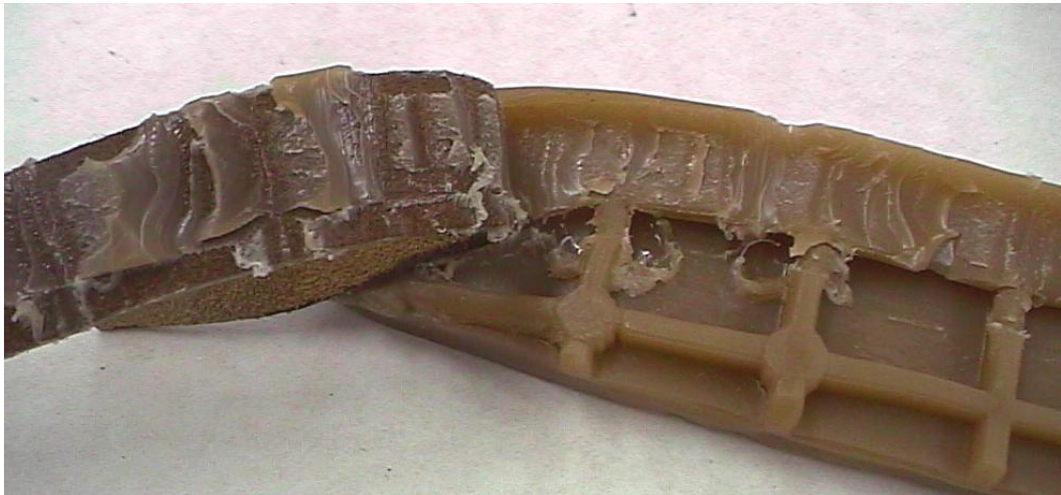


(M)=desgarro del material de suela

Figura 1

ADHESIVO EN BASE SOLVENTE

1. CAUCHO TERMOPLÁSTICO-TR



Ensayo de adhesión= 12.7 kN/m (M)

2. CAUCHOS VULCANIZADOS (SBR, NBR, etc...)

Se denominan gomas a los materiales de estireno-butadieno-estireno vulcanizados con azufre. La problemática de estos materiales, se basa en la multitud de ingredientes empleados en la vulcanización del caucho, los cuales son de naturaleza altamente antiadherentes, y pueden migrar a la superficie produciendo graves problemas de adhesión. Facilita la adhesión un alto contenido en caucho sintético (caucho SBR)

Tratamiento habitual: Cardado o lijado de la superficie y posterior halogenación con disoluciones de ácido tricloroisocianúrico (TCI) en ésteres y cetonas

-Desventajas:

<Toxicidad de las disoluciones halogenantes

<El lijado de cascos, puntas finas, lengüetas..... es muy complicado y costoso.

<En gomas con alto contenido en aceites y cera superficial una buena halogenación debería realizarse manualmente mediante un cepillo.

Tratamiento CT-100: Buena adhesión después del tratamiento mediante CT-100 tanto con adhesivos de poliuretano en base solvente como base acuosa

–Antes de la realización del tratamiento mediante CT-100 es necesario un lijado mecánico que elimine las ceras y estearatos de zinc que migran a la superficie con el paso del tiempo.

IMPORTANTE: Ciertas formulaciones de goma, no requieren limpieza previa ya que su formulación ha sido adecuada al sistema CT-100 para eliminar esta etapa previa tan tediosa. La colaboración con las empresas fabricantes de caucho podría conducir en un breve espacio de tiempo a la eliminación completa del proceso de limpieza.

–Es de carácter obligado la utilización de isocianatos (Desmodur, en especial RFE) en la formulación del adhesivo utilizado, para asegurar una buena unión adhesiva. Dependiendo de la formulación de goma considerada, presentarán peor adherencia inicial, sin embargo con el tratamiento adecuado se obtiene una excelente adhesión final.

Durabilidad del tratamiento: 2-3 semanas (en general para todo tipo de gomas). Ciertas formulaciones 2-3 meses, especialmente aquellas que presentan alto contenido de caucho SBR, y baja proporción de cera en su formulación.

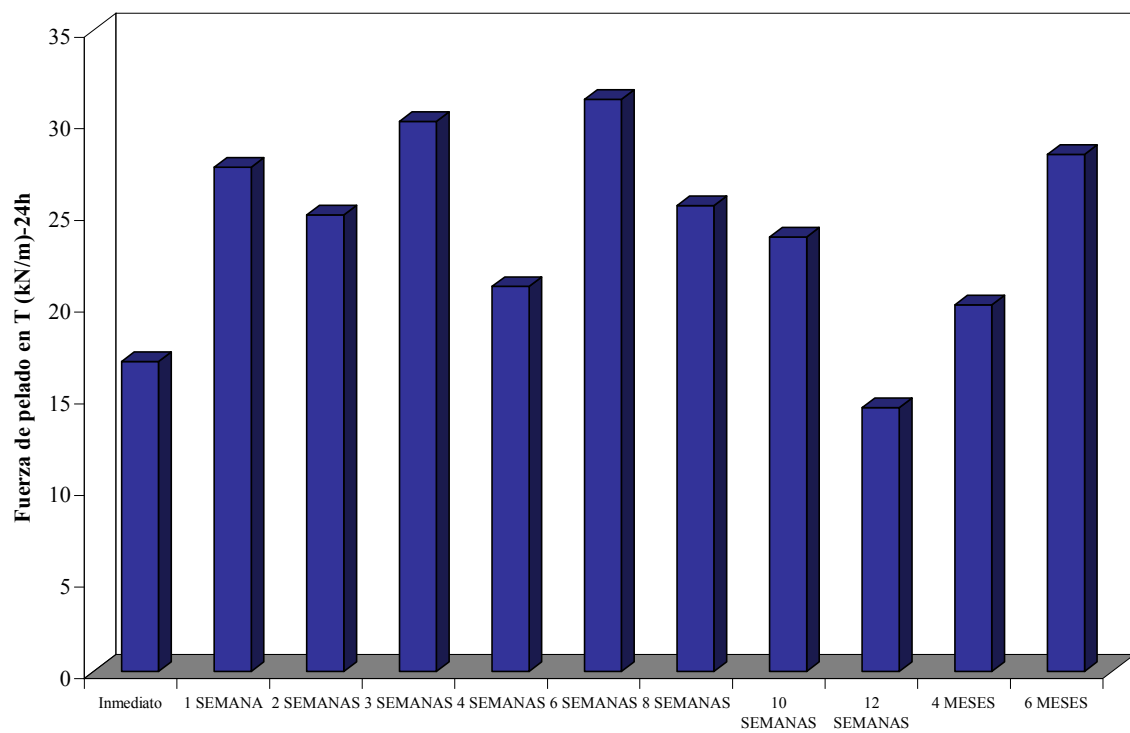
Los resultados se han obtenido con formulaciones comerciales testadas en laboratorio

Incidencias ocasionales: es necesario cuidar todas las etapas de la unión adhesiva, reactivado (70-80°C), prensado, adhesivo, desmodur...

2. CAUCHOS VULCANIZADOS (SBR, NBR, etc...)

SBR-

DURABILIDAD DEL TRATAMIENTO



2. CAUCHO VULCANIZADO (SBR-GOMAS)

MODELO GOLE-



Ensayo de adhesión= 13.1 kN/m (M)

3. Copolímeros EVA (microporoso)

Copolímeros EVA. Son el resultado de la copolimerización de polietileno con acetato de vinilo. A mayor contenido en acetato de vinilo, el material presentará mejor compatibilidad frente a adhesivos de poliuretano. Existen diferentes procesados del EVA: microporosos, inyectados, moldeados....

Tratamiento habitual:

–EVA microporoso: lijado y utilización de imprimaciones de policloropreno.

–Desventajas:

<Incompatibilidad con adhesivos de poliuretano (colas plásticas)

<Utilización de adhesivos de policloropreno (colas de contacto), los cuales presentan baja resistencia a la temperatura y contienen alto contenido en tolueno con el consiguiente problema de toxicidad.

<El lijado superficial siempre resulta un proceso tedioso y costoso en tiempo y dinero.

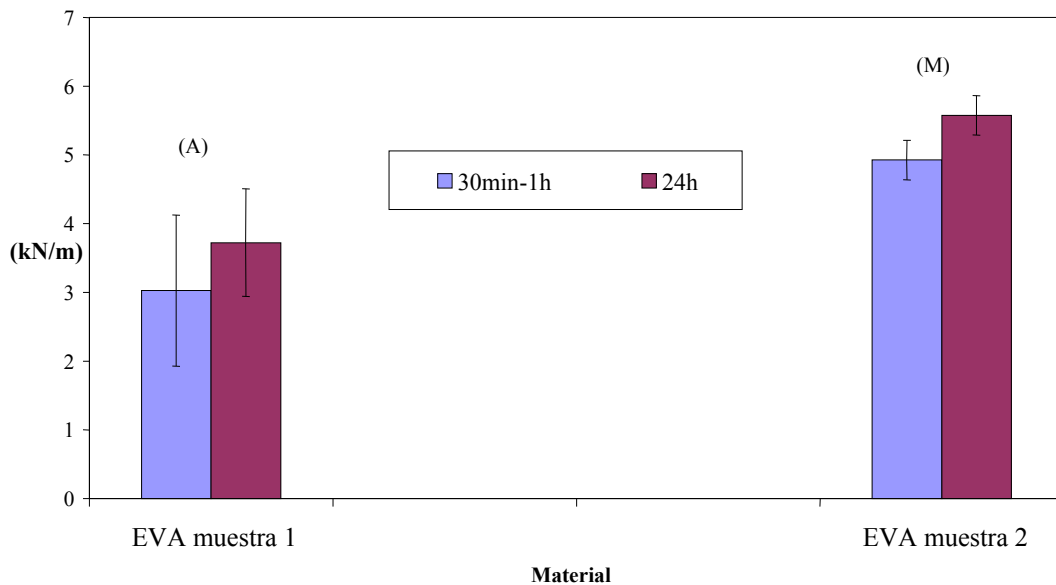
Tratamiento CT-100 en EVA microporoso: Buena adhesión después del tratamiento mediante **CT-100** tanto con adhesivos de poliuretano en base solvente como base acuosa.

Ventajas: Eliminación de la aplicación de imprimaciones de policloropreno

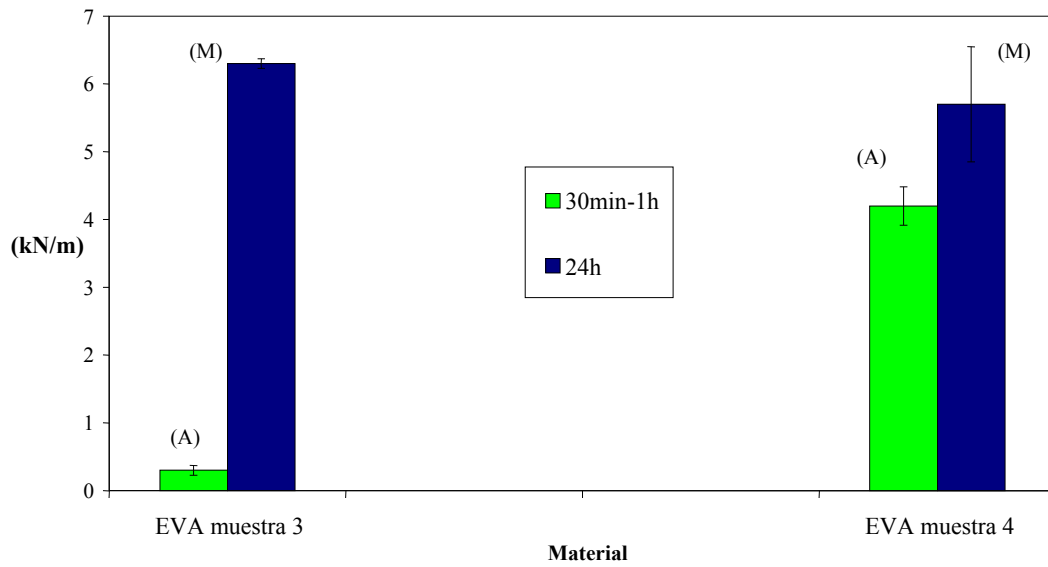
Los resultados se han obtenido con formulaciones comerciales testadas en laboratorio

Durabilidad del tratamiento sin adhesivo: 1-2 semanas

EVA-microp/Adhesivo PU solvente+5% Demodur RFE/serraje
(Temperatura de reactivación=60°C; Presión=5kg/cm²)



(A)=separación del adhesivo del EVA; (M)=desgarro del EVA

**EVA-microp. Adhesivo PU acuoso+5% Demodur DN/serraje
(Temperatura de reactivación=70°C; Presión=5kg/cm²)**

(A)=separación del adhesivo del EVA; (M)=desgarro del EVA

III. Recomendaciones para el tratamiento CT-100

- Para el total aprovechamiento del tratamiento mediante CT-100, válido para una amplia variedad de materiales y formulaciones utilizadas en la industria del calzado se recomienda:

- Siempre que sea posible, se analizará previamente la superficie de los materiales a ser tratados, con el objeto de descartar la presencia de desmoldeantes o agentes antiadherentes presentes en la superficie y al mismo tiempo poder recomendar las condiciones de tratamiento más idóneas en cada caso.

- Para la realización de las uniones adhesivas se recomienda la incorporación de isocianato (Desmodur) al adhesivo, aun en el caso de materiales para los que no es estrictamente necesario.

- Para una total efectividad y garantía absoluta de las uniones adhesivas realizadas, se recomienda realizar el proceso de pegado siempre que sea posible durante la jornada laboral, sobre todo cuando intervienen materiales de goma de bajas durezas y alto contenido en aceites y plastificantes, los cuales migran a la superficie de una forma difícil de predecir.

- Se debe ser muy cuidadoso con todas las etapas de la formación de la unión adhesiva:

1. Reactivado: se recomienda la utilización de reactivadores flash y temperaturas en superficie cercanas a 80°C y si es superior mejor.

2. Prensado: el contacto íntimo entre los materiales a ser unidos así como la presión utilizada, son cruciales para obtener una adecuada unión adhesiva.

IV. Seguridad de pegado y normalización de las uniones

El sistema de tratamiento CT-100 aporta una gran seguridad de pegado, convirtiéndose en un control de calidad de las uniones adhesivas realizadas siguiendo las recomendaciones anteriormente indicadas.

En el laboratorio Celtecnica S.L se realizarán tantos ensayos como sean necesario para fidelizar la calidad del pegado en la línea de producción y conseguir la plena satisfacción por parte del cliente, realizando despegues rápidos y envejecimientos en cámara climática por cada modelo considerado.

En el laboratorio del Celtecnica S.L se determina el tratamiento mediante el dispositivo CT-100 más efectivo para cada material. Los pisos recibidos desde el cliente son tratados y se realizan uniones adhesivas evaluando posteriormente la fuerza de adhesión obtenida, siendo tan importante el valor de adhesión final, es decir cuando se ha completado el curado de adhesivo (24-72h), como el valor de adhesión inicial (1-2min), para garantizar la unión a la salida de la prensa y al sacar de horma el zapato, momentos en que la unión adhesiva es sometida a importantes esfuerzos de pelado. Adicionalmente se realizan ensayos de envejecimiento en cámara climática (humedad y temperatura) para evaluar si tanto el tratamiento como el adhesivo pueden aguantar condiciones medioambientales adversas.

En todos los casos, el tratamiento superficial recomendado a los clientes usuarios de la tecnología CT-100 contempla sus necesidades de pegado como puede ser la durabilidad del tratamiento (tiempo entre el tratamiento superficial y la realización de las uniones adhesivas en la vía de fabricación del zapato), el adhesivo a emplear (considerando la posibilidad de seguir utilizando el adhesivo de su proveedor habitual), las características de la línea de producción como puede ser la temperatura de reactivación y tipos de reactivadores, la presión a emplear y tipos de prensas, la característica de los materiales de corte, si este va lijado, imprimido, la resistencia al calor (ya sea por su deformación, cambio de color...),etc.

Después de un tiempo trabajando con el sistema CT-100 todos nuestros clientes son conscientes de la importancia de cuidar todas las etapas del proceso de pegado (tratamiento, aplicación y tipo de adhesivo, reactivado, prensado...) y como la optimización de todas estas etapas conduce a una gran seguridad de adhesión, sin pegados aparentes, disponiendo en pocos minutos desde el pegado del zapato (sacado de horma), de la certeza absoluta de que la unión es correcta y puede ser envasado y almacenado.

La utilización del dispositivo CT-100 es sencilla y junto con la estrecha colaboración del personal de Celtecnia S.L, garantiza un óptimo proceso de pegado, permitiendo en poco tiempo a los usuarios realizar sus propios ensayos previos con los nuevos modelos, obteniendo siempre uniones adhesivas perfectas.

V. Terminología habitual en el sector del calzado

- **Cola de Contacto**: adhesivos de base policloropreno, los cuales debido a la alta presencia de resinas conservan su pegajosidad durante bastante tiempo, no siendo necesario el reactivado lo que los hace ideales para procesos de aparado donde no se requieren altas resistencias finales.
- **Cola plástica**: adhesivos de poliuretano, los cuales para ser fácilmente aplicados se presentan disueltos normalmente en cetonas (mek o acetona). Para la realización de las uniones adhesivas es necesaria la evaporación del disolvente, con lo que el adhesivo pierde su pegajosidad la cual recupera tras el reactivado mediante la aplicación de calor ya sea mediante resistencias (hornos convencionales) o mediante infrarrojos (reactivador flash).
- **Desmodur**: nombre comercial utilizado por Bayer, para referirse a isocianatos, los cuales son compuestos altamente reactivos con adhesivos de poliuretano y policloropreno, aumentando su velocidad de curado, aportándoles muy buena resistencia a la humedad y temperatura.
- **Goma**: nombre utilizado habitualmente para los cauchos vulcanizados de estireno-butadieno.
- **Primer**: normalmente en la industria del calzado reciben el nombre de primers las disoluciones de adhesivo de poliuretano o policloropreno, con un menor contenido en sólidos que los adhesivos que se utilizan para realizar el pegado final, el cual requiere mayores resistencias de adhesión. De forma más técnica o en otros sectores como el de la fabricación de adhesivos, un primer es un promotor de la adhesión, es decir, aquel compuesto que aplicado sobre una superficie incrementa su compatibilidad frente a cualquier tipo de adhesivo. Son promotores de la adhesión o primers, los silanos, titanatos, ácidos carboxílicos....

VI. Informe medioambiental y de salud laboral.

Los procesos más comúnmente utilizados para facilitar la adhesión de las suelas utilizan compuestos químicos de riesgo tanto para la salud humana como para el entorno natural.

Además, de la toxicidad de los compuestos halogenados, hay que considerar la inherente a los compuestos orgánicos volátiles (COV), contenidos en todos los disolventes orgánicos.

Los COV se evaporan fácilmente. La práctica totalidad de los COV son tóxicos por inhalación y por contacto, transportándose a través de la sangre y dañando el sistema nervioso y el hígado, principalmente. De hecho existe un síndrome relacionado con el sector, referido al uso de COV, la “parálisis del calzado”.

Dado el riesgo y la preocupación de las autoridades al respecto, ya ha surgido una entidad dentro del seno de las empresas del calzado que va a iniciar un estudio en varias empresas realizando muestreos, para controlar el uso de disolventes.

El proceso de aplicación de sustancias químicas que mejoran o facilitan la adhesión ha de realizarse según la normativa vigente, en las condiciones adecuadas de seguridad laboral, entre las que destacan la instalación de cámaras o campanas con sus correspondientes extracciones, el uso de mascarillas de seguridad u otros EPI.

Además, de los riesgos para la salud del trabajador y del medioambiente, existe otro problema derivado del uso de los compuestos químicos para mejorar la adhesión. Se trata de los residuos que genera esta práctica, incluidos los envases que los contienen.

Según las leyes de medio ambiente, estos residuos se consideran peligrosos, por lo que han de ser almacenados y etiquetados de forma correcta y es necesario contratar a un gestor autorizado de residuos para la retirada de los mismos.

El uso de tecnologías limpias, como la que presentamos, reduce en este caso el uso de COV, en el proceso de fabricación y elimina el uso del reactivo necesario para mejorar la adhesión a los pisos.

Como es sabido una directiva europea ha limitado las emisiones de COV en los procesos productivos, estas restricciones son de obligado cumplimiento desde 2007. Si unimos el empleo de la tecnología Celtecnia para preparación de pisos a la adhesión, a la utilización de adhesivo en base agua, se elimina completamente el uso de disolventes orgánicos en el proceso de la adhesión.

Por tanto, la implantación de esta tecnología innovadora dentro de un proceso productivo, ayuda al empresario a cumplir la normativa vigente en cuestiones de salud laboral y medioambiente.