

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

**METODOS TRADICIONALES Y
TRATAMIENTO AS-3000**

INDICE

I. Introducción al tratamiento AS-3000	3
II. Índice de materiales y su tratamiento AS-3000	5
III. Recomendaciones para el tratamiento AS-3000	26
IV. Seguridad de pegado y normalización de las uniones	27
V. Terminología habitual en el sector del calzado	29
VI. Informe medioambiental y de salud laboral	30

I. INTRODUCCIÓN AL TRATAMIENTO AS-3000

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-AS-3000

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 AS-3000

1. TR-Caucho termoplástico	6
2. SBR-Caucho vulcanizado	10
3. Copolímeros EVA (microporoso, inyectado (Phylon)	14
4. EPDM	17
5. Mezclas SBR-corcho (BIOs)	20
6. SBR-Poliisopreno (Gomas-LATEX)	22

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 AS-3000: Tratamiento directo, sin ninguna etapa previa. Excelente adhesión después del tratamiento mediante **AS-3000** tanto con adhesivos en base solvente como base acuosa, con o sin isocianato.

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

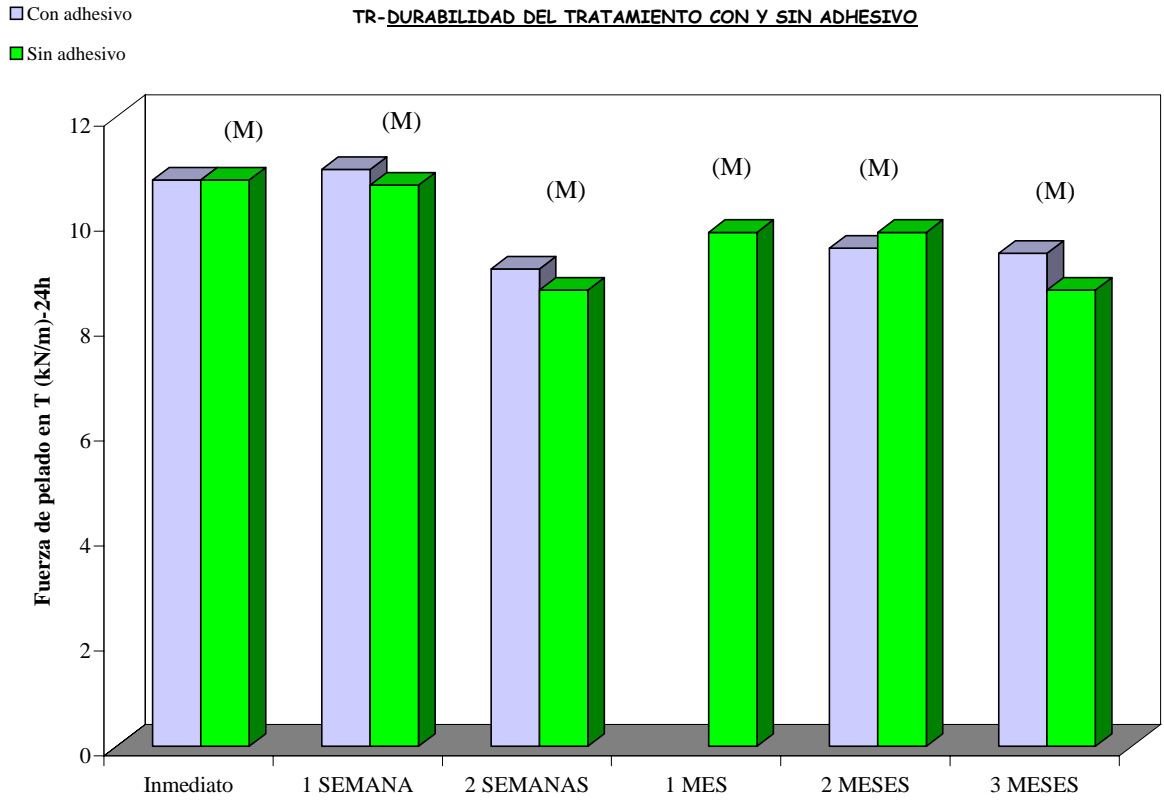
Resultados obtenidos con formulaciones comerciales testadas en laboratorio

Incidencias ocasionales:

–Presencia de siliconas en la superficie del caucho lo que haría necesario una limpieza con disolvente previamente al tratamiento AS-3000. 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.

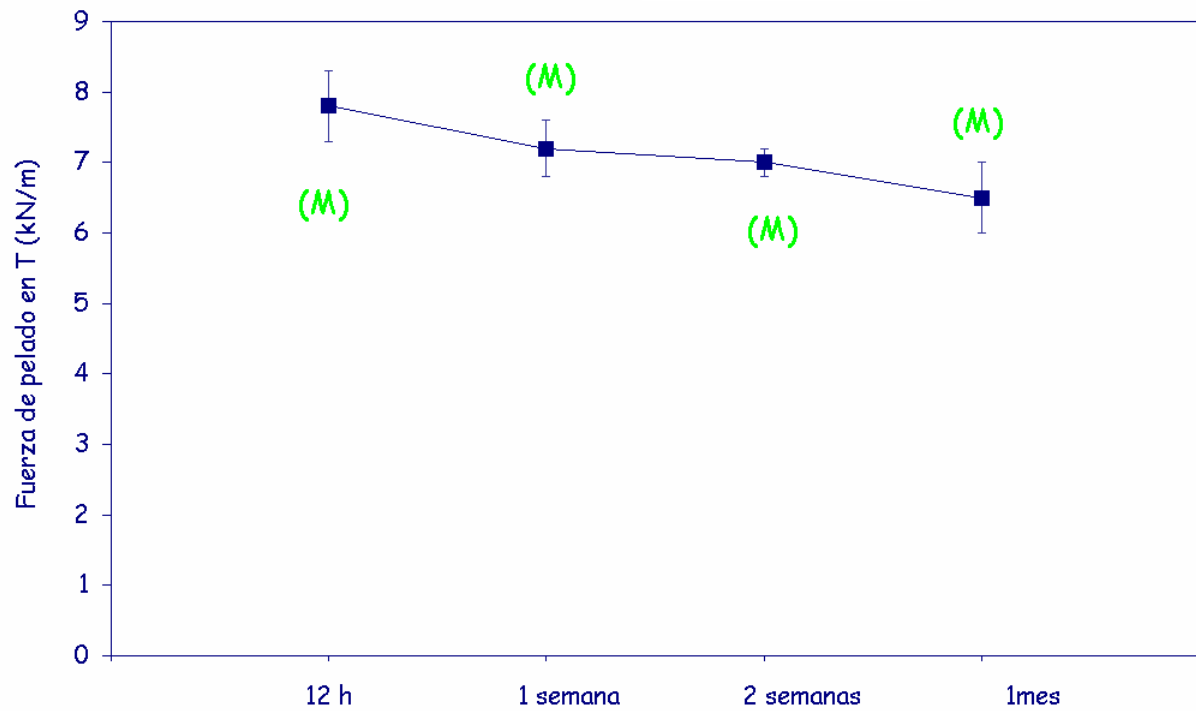
1. CAUCHO TERMOPLÁSTICO-TR



ADHESIVO EN BASE SOLVENTE

1. CAUCHO TERMOPLÁSTICO-TR

Durabilidad de caucho TR tratado con AS-3000
Modelo Conductor



(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. CAUCHO VULCANIZADO (SBR-GOMAS)

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 AS-3000: Buena adhesión después del tratamiento mediante AS-3000 tanto con adhesivos de poliuretano en base solvente como base acuosa

–Antes de la realización del tratamiento mediante AS-3000 es necesaria la limpieza de la superficie mediante algún producto adecuado (MEK, acetato de etilo, isopropanol..) 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 AS-3000 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.

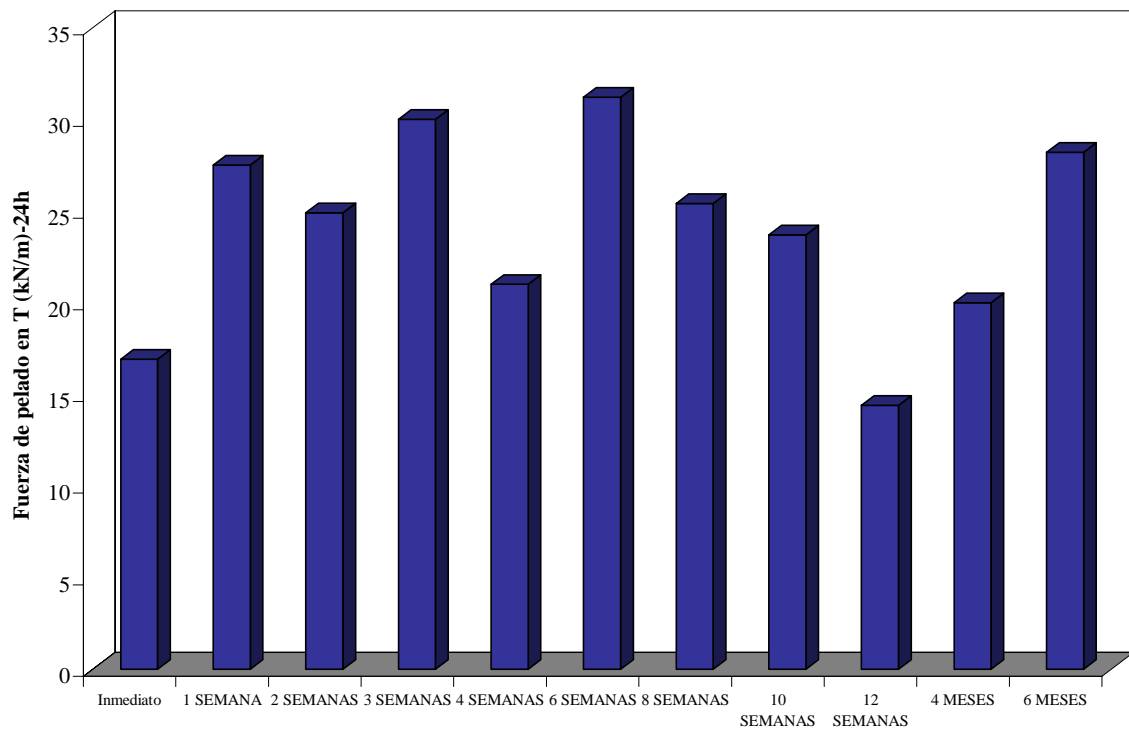
Durabilidad del tratamiento: 2-3 semanas (en general para todo tipo de gomas). Ciertas formulaciones 2-3 meses, especialmente aquellas que presentan alto contenido de caucho SBR, y baja proporción de cera en su formulación.

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. CAUCHO VULCANIZADO (SBR-GOMAS)

SBR- Modelo Piles (M)/MEK-Tratamiento AS-3000/PU+5%Desmodur RFE/serraje
DURABILIDAD DEL TRATAMIENTO



2. CAUCHO VULCANIZADO (SBR-GOMAS)

MODELO GOLE-



Ensayo de adhesión= 13.1 kN/m (M)

3. Copolímeros EVA (microporoso, inyectado (Phylon)...)

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.

–EVA inyectado (Phylon) o moldeado (termoconformado): Lijado de la superficie, seguido de aplicación de primer curable con ultravioleta.

–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 AS-3000 en EVA microporoso: Buena adhesión después del tratamiento directo mediante **AS-3000** tanto con adhesivos de poliuretano en base solvente como base acuosa.

Ventajas: Eliminación del proceso de lijado y aplicación de imprimaciones de policloropreno

Los resultados se han obtenido con formulaciones comerciales testadas en laboratorio

Tratamiento AS-3000 en EVA inyectado (*Phylon*) y moldeado:

Buena adhesión después del tratamiento mediante **AS-3000**. Se recomiendan una serie de etapas:

–Limpieza con disolvente debido a la presencia de siliconas utilizadas para desmoldear este tipo de materiales

UTILIZACIÓN DE ADHESIVO EN BASE SOLVENTE (ver figura):

–Aplicación de un primer especial para Phylon

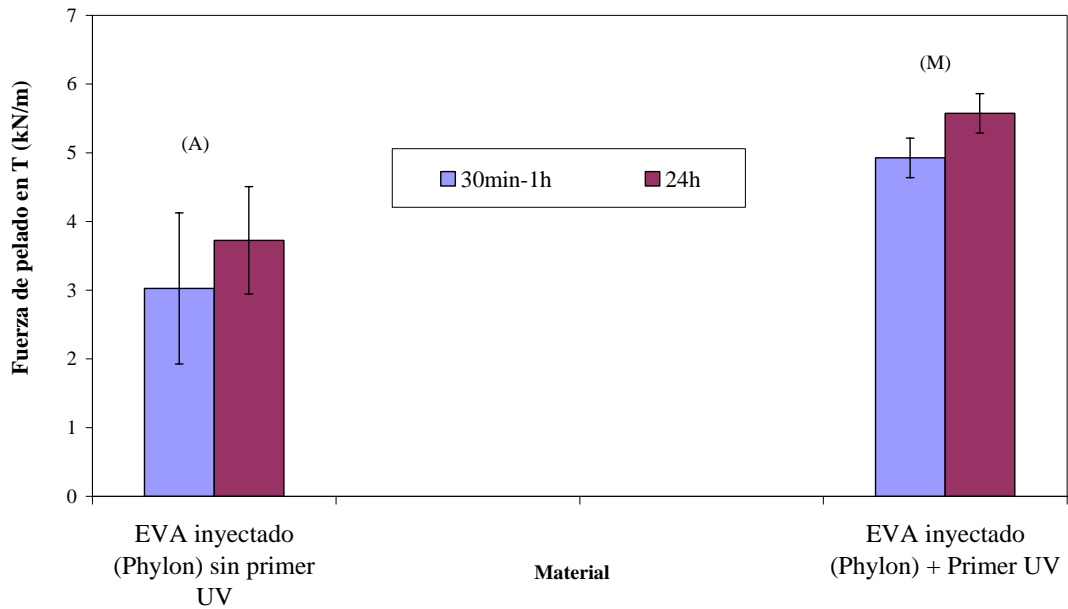
–Tratamiento AS-3000 para el curado de dicho primer.

UTILIZACIÓN DE ADHESIVO EN BASE ACUOSA (ver figura)

–Tratamiento directo con AS-3000 sin necesidad de primer UV previo.

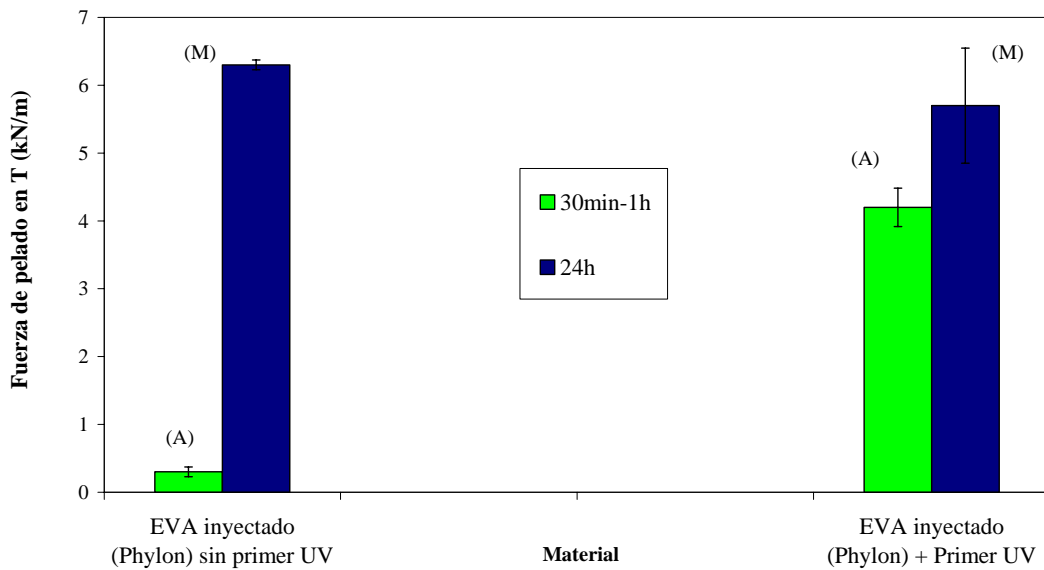
Durabilidad del tratamiento sin adhesivo: 1-2 semanas

**EVA-Phylon/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-Phylon/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

4. EPDM

El EPDM es un terpolímero de etileno-propileno-dieno.

Tratamiento habitual: Imprimaciones especiales para este tipo de material, aunque su uso actual es escaso debido a las dificultades ocasionadas por su falta de adhesión.

Tratamiento AS-3000: Buena adhesión después del tratamiento mediante AS-3000 con adhesivos de poliuretano en base solvente o base acuosa, siendo imprescindible el uso del isocianato correspondiente (Desmodur RFE o DN-5%). Es necesaria una limpieza con disolventes (Isopropanol o MEK) previo al tratamiento mediante AS-3000, porque es habitual el uso de desmoldeantes tipo siliconas.

Durabilidad del tratamiento sin adhesivo: 2-3 semanas

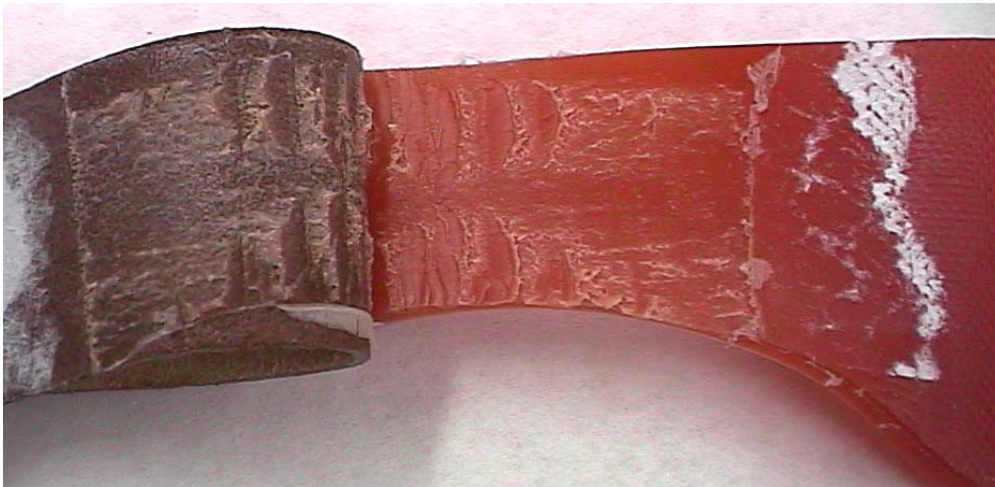
Los resultados se han obtenido con formulaciones comerciales testadas en laboratorio

Incidencias ocasionales:

–Es necesario cuidar todas las etapas de la unión adhesiva, reactivado (70-80°C), prensado, adhesivo, desmodur...

–Estos materiales presentan mala adhesión inicial, pero excelente adhesión final con elevados valores de pelado por su elevada resistencia y propiedades mecánicas.

-Es habitual la presencia de plastificantes de la familia de los ftalatos como el DOP, los cuales migran a la superficie y dan lugar a problemas de adhesión. Es recomendable sustituirlos por otros plastificantes (aceites parafínicos o nafténicos) los cuales no dan lugar a problemas de adhesión.

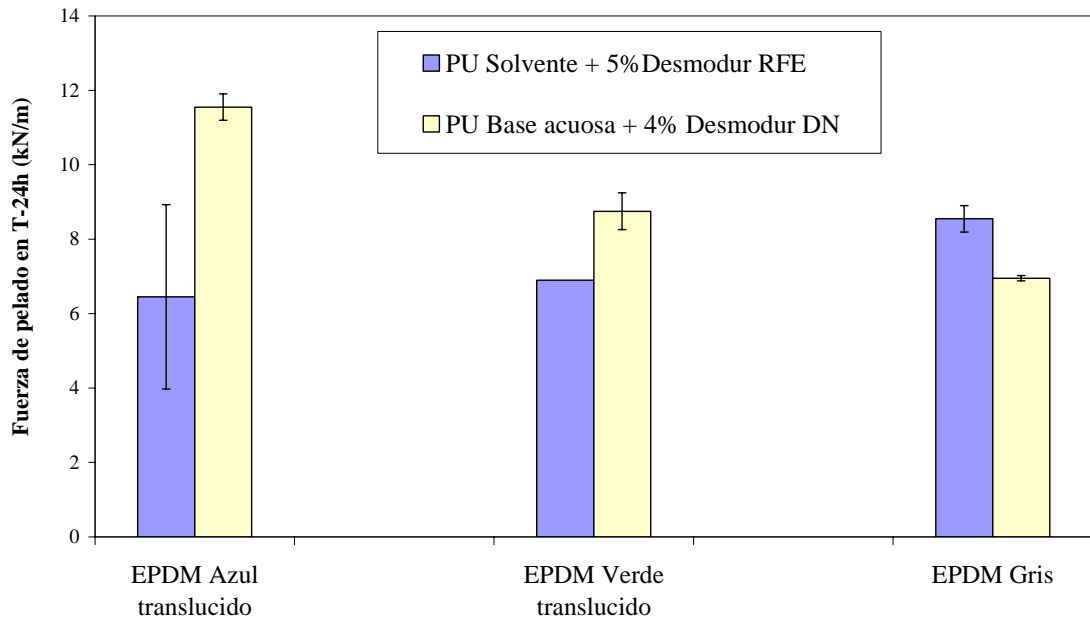


Ensayo de adhesión= 10.2 kN/m (M)

EPDM

+MEK+ AS-3000/Adhesivo PU+isocianato/piel

80°C IR Flash- 5kg/cm2



5. Mezclas SBR-corcho (BIOs)

Mezcla de caucho vulcanizado (SBR-denominada habitualmente goma), caucho natural o poliisopreno y grano de corcho. Dependiendo de los ingredientes empleados para la vulcanización del caucho (ceras y estearato de zinc) presentará más o menos problemas de adhesión.

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

–Desventajas

<Toxicidad de las disoluciones halogenantes

<La amplia variedad de formulaciones comerciales de este tipo de material genera constantemente problemas relativos a un mal proceso de halogenación, tratamiento que debería ser realizado manualmente mediante cepillo.

Tratamiento AS-3000: Buena adhesión después del tratamiento mediante **AS-3000** tanto con adhesivos en base solvente como base acuosa, con isocianato.

La amplia variedad de formulaciones y calidades de este tipo de materiales, hace imprescindible la limpieza previa con disolvente, aunque un estudio minucioso de la formulación utilizada por el cliente podría determinar si el material utilizado requiere o no la limpieza previa al tratamiento AS-3000

Durabilidad del tratamiento: 12-48h dependiendo de la formulación del Bio considerada

Resultados obtenidos con formulaciones comerciales testadas en laboratorio

Incidencias ocasionales:

–Este material es utilizado para un calzado muy económico, y los clientes son reticentes a limpiar previamente al tratamiento AS-3000; en ese caso los resultados obtenidos no son buenos si la formulación no es la adecuada

6. SBR-Poliisopreno (Gomas-LATEX)

Son gomas-latex los materiales mezcla de cauchos vulcanizados y caucho natural o poliisopreno. La formulación de estos materiales es aun más problemática que en la gomas convencionales, debido a la presencia del poliisopreno, el cual presenta alta pegajosidad y obliga a la utilización de un mayor contenido de compuestos antiadherentes para su más sencillo procesado, lo que siempre perjudica la 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. El lijado de estos materiales es muy difícil debido a su baja dureza.

–Desventajas:

<Toxicidad de las disoluciones halogenantes

<Debido a la baja dureza de estos materiales, el lijado es prácticamente imposible

<Un buen tratamiento de halogenación debería realizarse manualmente, ya que la mayoría de estos materiales no pueden ser lijados previamente.

Tratamiento AS-3000: Buena adhesión después del tratamiento mediante AS-3000 tanto con adhesivos de poliuretano en base solvente como base acuosa

–Antes de la realización del tratamiento mediante AS-3000 es necesaria la limpieza de la superficie mediante algún producto adecuado que elimine las ceras y estearatos de zinc que migran a la superficie con el paso del tiempo.

–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 sin adhesivo:** 8-12h

Resultados obtenidos con formulaciones comerciales testadas en laboratorio

Incidencias ocasionales:

–Si el contenido de poliisopreno en la goma es mayor que el contenido de caucho sintético (SBR) será muy difícil pegar el material correctamente.

–Es necesario cuidar todas las etapas de la unión adhesiva, reactivado (70-80°C), prensado, adhesivo, desmodur...

III. Recomendaciones para el tratamiento AS-3000

- Para el total aprovechamiento del tratamiento mediante AS-3000, 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 AS-3000 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 del Grupo Celme 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 Grupo CELME se determina el tratamiento mediante el dispositivo AS-3000 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 AS-3000 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 AS-3000 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 AS-3000 es sencilla y junto con la estrecha colaboración del personal del Grupo Celme, 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 serán de obligado cumplimiento en el 2007. Si unimos la utilización de la tecnología Celme para preparación de pisos a la adhesión, al sistema Celme de aplicación automática 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.