

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“ DESARROLLO DE FORMULAS DE CAUCHOS PARA
APLICACIONES EN LOS CALZADOS DE SEGURIDAD “**

INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE :

INGENIERO QUIMICO

POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACION DE CONOCIMIENTOS

PRESENTADO POR:

RAUL MANRIQUE FRANCO

LIMA – PERU

2004

DESARROLLO DE FORMULAS DE CAUCHO PARA APLICACIONES EN LOS CALZADOS DE SEGURIDAD

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
2. EL CALZADO	
2.1 HISTORIA Y DEFINICIÓN	4
2.2 TIPOS DE CALZADO	5
2.3 EL CALZADO DE SEGURIDAD	6
2.4 IMPORTANCIA DEL CALZADO DE SEGURIDAD INDUSTRIAL	7
3. EL CAUCHO	
3.1 EL CAUCHO EN EL CALZADO DE SEGURIDAD	9
3.2 EL CAUCHO Y SUS INGREDIENTES	
3.2.1 REFORZANTES	11
3.2.2 CARGAS – DILUYENTES	12
3.2.3 ACELERANTES	13
3.2.4 ACTIVANTES	16
3.3 MOLIENDA DEL CAUCHO – TIPOS DE MOLINOS	17
3.4 LA VULCANIZACION DEL CAUCHO	20
4. FORMULACION DE SUELAS PARA CALZADO	
4.1 AMBIENTES DE TRABAJO A LOS QUE SE SOMETE EL CALZADO DE SEGURIDAD	24
4.2 ENSAYOS A REALIZAR EN EL PRODUCTO FINAL	24
4.3 DESARROLLO DE FORMULAS BASE PARA LOS DIVERSOS AMBIENTES DE TRABAJO DEL CALZADO DE SEGURIDAD - EJEMPLOS	26
5 CONCLUSIONES	39
6 BIBLIOGRAFÍA	41
7 ANEXOS	
ANEXO 1	44
ANEXO 2	46

DESARROLLO DE FORMULAS DE CAUCHO PARA APLICACIONES EN LOS CALZADOS DE SEGURIDAD

RESUMEN

El calzado de seguridad es considerado un equipo de protección individual debido a que es la última barrera de protección del usuario ante el peligro. Sus partes principales son: cuero, puntera y suela.

La suela, cuya función principal es la de proteger al usuario de los agentes externos químicos y mecánicos, es considerado el elemento más importante del calzado. Por lo tanto, su formulación y procesamiento son factores importantes.

En este informe se refuerza el tema de los ingredientes del caucho (reforzantes, cargas o diluyentes, acelerantes y activantes), su influencia en el procesamiento y en el resultado final. Se describe en forma simple los dos equipos de mezcla (molinos) y se presenta un cuadro comparativo del consumo de energía y producción.

En la vulcanización se observa la influencia de la temperatura y su dependencia con el tiempo, así también la influencia sobre las propiedades finales. Se revisa la importancia de la curva reométrica y su variación con la temperatura.

Se desarrollan cuatro fórmulas como ejemplo aplicativo, considerándose en cada uno de ellos los parámetros que han de cumplirse. Se da una lista de los ensayos (según la norma española) que han de cumplir las suelas de calzado para seguridad.

1. INTRODUCCIÓN

El calzado de seguridad juega un papel importante no sólo como un implemento de protección para el trabajador sino también como un artículo que brinda seguridad haciendo del trabajador una persona más colaboradora.

Por lo general, se utilizan los cauchos natural y sintético para fabricar las suelas de los calzados. De aquí la importancia en la formulación, dosificación e incorporación de los ingredientes de la mezcla del caucho.

Una mala dosificación o cambio de orden en la secuencia de adición varían las propiedades finales de la suela, disminuyendo o eliminando las propiedades de protección requeridas.

En este trabajo se tocarán temas como los diversos tipos de caucho, sus propiedades, características y vulcanización. Así también, una breve descripción de los diversos ambientes a los que se somete los calzados, tales como: temperatura, tensión de corriente, pisos abrasivos, y otros; para terminar se realizarán ejemplos de formulación de diversas mezclas de cauchos para determinados ambientes de trabajo.

2. EL CALZADO

2.1 HISTORIA Y DEFINICIÓN

En su forma primitiva, el calzado era un trozo de cuero crudo o de algún vegetal que se amarraba a los pies con correas.

La palabra calzado deriva del griego *Calceus*, término para identificar artículos que cubrían todo el pie. Los romanos conquistaron fama por haber creado un tipo de sandalias resistentes que permitían a sus legiones afrontar las marchas a través del mundo entero.

En el siglo XV, Europa inició la moda de fabricar el calzado como implemento de distinción con respecto a la clase social, popularizándose así el uso de los tacones.

Hasta el año 1850, el calzado era manufacturado con las mismas herramientas que se empleaban en los tiempos del antiguo Egipto, tales como: punzón curvo (lezna), cuchillo en forma de cincel y raspador. En plena revolución industrial se desarrollan nuevos métodos de fabricación de calzados, es así que Robert Blake, un zapatero de Abington (USA), inventó una máquina para coser la suela de los calzados produciendo un tipo de calzado distinto a los que antes se conocían debido que tenían costura que unían varias partes del calzado.

Luego apareció una nueva máquina denominada Good Year porque lleva el nombre de su inventor, su uso se generalizó rápidamente y permitió fabricar un nuevo tipo de calzado con un mayor tiempo de duración en uso.

Hoy en día la tecnología de fabricación de calzado y los materiales han evolucionado apareciendo nuevas formas y técnicas de

fabricar los calzados, desarrollándose un nuevo concepto en el término calzado.

2.2 TIPOS DE CALZADOS

Las formas de clasificar los calzados son: según el usuario, aspecto y función.

- Según el usuario, el calzado se diversifica en usos para hombre y mujer.
- Según su aspecto externo, el calzado se diversifica por sus características geométricas, altos y cortos, anchos y angostos
- Según su función, el calzado se diversifica para los distintos tipos de deporte, casuales, de vestir y de trabajo.

Debido a que en el presente informe nos centrarnos en la clasificación según su función , a continuación detallamos algunas de estas clasificaciones

- Calzado para deportes, caracterizados por ser flexibles, ligeros y excelente agarre a la superficie.
- Calzados casuales, caracterizados por presentar punta ancha, diseños y colores variados, son ligeros o pesados según el gusto del cliente.
- Calzados de vestir, caracterizados por ser cortos, de punta angosta y gran flexibilidad, por lo general son de colores oscuros. Los hay para hombres y para mujeres, siendo los de mujeres con tacos los que dan una mayor elegancia.

- Calzados de trabajo, denominados también calzados de seguridad, caracterizados por presentar un peso mayor que los anteriores (característica que ya está pasando de moda) y otras características tales como:
 - Puntera diseñada para proteger los dedos.
 - Talón de protección del tendón o talón de Aquiles
 - Cuero resistente a tracción, desgarró, agentes químicos externos, etc

Estas características serán ampliados a continuación.

2.3 EL CALZADO DE SEGURIDAD

Esta clasificación engloba otras clasificaciones menores las cuáles dependen del ambiente de trabajo, así tenemos: calzado para bomberos, calzado para electricistas, calzado para mineros, entre otros.

La historia del calzado de seguridad es corta y data de poco más de 100 años. Su uso es obligado a partir del año 50 cuando las empresas se dan cuenta que es mejor proteger que indemnizar.

Actualmente el calzado de seguridad está catalogado como un Equipo de Protección Individual (EPI), puesto que es la última barrera de protección del individuo o usuario ante el peligro, por tal motivo la responsabilidad de fabricar el calzado de seguridad conlleva a una selección de materias primas.

La partes importantes en un calzado de seguridad son:

- Cuero, cuya función principal es la de resistir a los medios externos, sean estos mecánicos o químicos.

- Puntera, cuya función principal es proteger al usuario ante impactos o compresión ocasionados por caídas de objetos.
- Suela, cuya función principal es la de proteger al usuario de los agentes externos, sean estos mecánicos o químicos.

La innovación constante de los materiales hace que los implementos de seguridad se innoven cada día resultando ser cada vez más ligeros, resistentes y con nuevas propiedades. El calzado de seguridad sigue dicha tendencia y en otros países ya existe moda en calzado de seguridad.

En el Perú, el calzado de seguridad está definido según el sector de producción. La concepción de cada uno es diferente, por ejemplo para algunos calzado de seguridad significa:

- Calzado pesado y duro apto para el trabajo.
- Calzado económico para los trabajadores y obreros.
- Calzado con propiedades adecuadas para el medio de trabajo.

En cualquiera de los casos los insumos a utilizar son los mismos manteniendo invariable las partes principales del calzado y su diseño.

A continuación detallaremos la importancia del calzado de seguridad.

2.4 IMPORTANCIA DEL CALZADO DE SEGURIDAD INDUSTRIAL

Como se dijo anteriormente, el calzado de seguridad es la última barrera de protección ante diversos peligros visibles o no tales como: caídas de objetos, resbalones, derrames de productos

químicos, alta tensión, piso abrasivo, temperaturas variables (calor – frío), objetos cortantes, objetos punzantes, energía estática, y las combinaciones de estas.

Por tal motivo, el diseño y los materiales han de seleccionarse con mucho criterio. De la lista anterior, vemos que 8 de los 9 peligros son protegidas por la suela del calzado. Así, la suela del calzado es el elemento mas importante de un calzado de seguridad porque imparte las siguientes propiedades al calzado: peso, flexibilidad, resistencia química, resistencia mecánica, resistencia , dieléctrica, confort total al cuerpo.

En nuestro caso, seleccionamos el caucho sintético y natural como base para la fabricación de las suelas de calzado.

3 EL CAUCHO

3.1 EL CAUCHO EN EL CALZADO DE SEGURIDAD

El caucho en sus diversas presentaciones o estructuras químicas se utiliza como base para la formulación de las suelas de calzado, dándole las propiedades medias necesarias para la aplicación .

El compuesto usado para el calzado es un conjunto de materias primas o ingredientes que se vinculan íntimamente con el caucho en la operación de mezclado; se realiza mediante dosificación adecuada de cada uno de los ingredientes para obtener un producto final con un rango adecuado de propiedades según las exigencias del mercado.

Los tipos de caucho en el mercado que se utilizan como base para la fabricación de suelas son : el caucho de butadieno y estireno (SBR), el caucho natural (RSS3), el caucho nitrilo (NBR) y el caucho neopreno (CR).

- Caucho SBR, químicamente es un copolímero de butadieno y estireno. El butadieno proporciona las propiedades de flexibilidad y el estireno las propiedades de dureza y desgaste. En propiedades generales presenta: resistencia media frente a la abrasión y desgarró , escasa adhesión y resistencia pobre frente a ácidos, álcalis e hidrocarburos. Frente al calor presenta buena resistencia.
- Caucho RSS3, químicamente es un homopolímero de 1,4 isopreno. En propiedades generales presenta: resistencia media frente a la abrasión y excelente resistencia al desgarró, excelente adhesión, buena compatibilidad con los demás cauchos (estireno-butadieno, nitrilo, neopreno); resistencia pobre frente a ácidos, álcalis e hidrocarburos.

- Caucho Nitrilo, químicamente es un copolímero de butadieno y acrilonitrilo . El butadieno proporciona las propiedades de flexibilidad y el acrilonitrilo las propiedades de dureza, desgaste, y lo más importante, resistencia química a hidrocarburos y ácidos. En propiedades generales presenta: resistencia media frente a la abrasión y desgarro , escasa adhesión y resistencia buena frente a ácidos, álcalis e hidrocarburos. Frente al calor presenta buena resistencia.
- Caucho Neopreno, químicamente es un homopolímero del cloruro de vinilo. El cloro proporciona excelentes propiedades mecánicas y químicas. En propiedades generales presenta: resistencia alta frente a la abrasión y desgarro , buena adhesión ; resistencia excelente frente a ácidos, álcalis e hidrocarburos. Frente al calor presenta buena resistencia.

Sin embargo, pese a esta variedad, es común que el caucho y sus ingredientes se entrecruzan (reticulan) para estar en estado vulcanizado, como se detallará más adelante en el punto 3.4.

Por otro lado, para desarrollar aplicaciones que involucran nuevos diseños con caucho, es necesario responder a las siguientes interrogantes:

- ¿Existe medio químico diferente al normal?, entendiendo como normal un medio neutro y condiciones ambientales.
- ¿La temperatura es diferente al normal?
- ¿A que zona geográfica del Perú se destinará el calzado?
- ¿Qué tipos de ataques mecánicos se pueden dar?, por ejemplo: cortes, desgarros, desgaste rápido, etc
- ¿Qué problemas tuvo el anterior proveedor?

Con estos datos se inicia la realización de la formulación, muchas de estas ya están pre-diseñadas, por lo cuál se realizan modificaciones para adecuarlas a los requerimientos.

A continuación detallamos el procesamiento del caucho

3.2 EL CAUCHO Y SUS INGREDIENTES

El caucho lleva en la formulación una serie de ingredientes, cada uno con una tarea específica. Se emplean más de 5 ingredientes y éstos se pueden clasificar en 4 grupos principales:

3.2.1 REFORZANTES

Son aquellos que refuerzan las propiedades mecánicas del caucho, en ocasiones son otros cauchos, por ejemplo el caso del caucho RSS3 que se añade al caucho SBR o al caucho NBR para impartirle mayor resistencia al desgarró.

Los productos químicos que se adicionan son:

- Grupos Silanos (de aluminio, de magnesio, etc), usado para cargas claras, mejora la resistencia a la abrasión y proporciona un aumento en la dureza del producto final. Por su carácter ácido se ha de tener cuidado en la dosificación de acelerantes.
- Negro de Humo, es el más común para reforzar, químicamente es un grupo complejo de carbonos que interactúan con el caucho formando enlaces covalentes muy fuertes dando como resultado un refuerzo mayor. Debido a su coloración es usado para materiales negros. Mejora grandemente la resistencia a la abrasión, desgarró y proporciona un aumento de dureza.

Es importante notar que la adición de los ingredientes está sujeta al efecto del pH, influyendo de la siguiente manera:

- Ingredientes que aumentan el nivel de pH disminuyen el tiempo de vulcanización.
- Ingredientes que disminuyen el nivel de pH aumentan el tiempo de vulcanización.

En ambos casos, la variación del tiempo de vulcanización influye en forma negativa en las propiedades finales del producto. Para estabilizarlos se utilizan diversos aditivos que neutralizan o complementan estos efectos.

3.2.2 CARGAS – DILUYENTES

Al contrario que los reforzantes, estos aditivos son utilizados para expandir la carga. Se utilizan para disminuir el costo pero debido a su alta densidad generan un incremento en el peso final, así mismo produce un pronunciado efecto de rigidez sobre la dureza y disminuye las propiedades mecánicas (abrasión, flexión) . Se usan por factor costo. Químicamente no interactúan con el grupo químico del caucho.

Las cargas más comúnmente utilizadas son: Carbonato de calcio natural, sulfato de bario, sulfato de calcio, mica, dióxido de titanio, asbestos, piedra pómez, etc

Las propiedades finales del producto dependeran mucho de la cantidad o porcentaje de carga diluyente que se dosifique, y una forma cualitativa de notarlo es mediante el peso final del producto si sabemos que el peso promedio de 1 par de planta es de 900 gr/par.

3.2.3 ACELERANTES

Conjunto de productos químicos que aumentan o aceleran la velocidad de reacción de entrecruzamiento del caucho con el azufre. Existen varios tipos de acelerantes y se clasifican según su velocidad de reacción:

- Ultra rápidos: Del tipo tiuram, tienen velocidad de reacción muy rápida. Se usan en dosificaciones pequeñas, menos de 0.5 partes por 100 de caucho (ppH)
- Semi Rápidos: Del tipo mercaptos, tienen una velocidad de reacción rápida.
- Medianos: Tiene velocidad de reacción mediana, menor a las anteriores.
- Lentos: Tienen la velocidad más lenta entre todos los acelerantes.

Aunque esta clasificación es diferente cuando se usan en cauchos naturales o sintéticos, actualmente se utiliza la clasificación según el grupo químico al que pertenece, así tenemos:

- Ditiocarbamatos: Ultra rápidos
- TMTD (Disulfuro tetra metil tiuramio): Semi rápidos
- MBT y MBTS : Semi rápidos
- CBS (Ciclohexil benzotiazil sulfanamida) : Mediano
- DPG (Difenil guanidina): Lento

Existe gran variedad de acelerantes. Los estudios y la experiencia indican que se usan en conjunto para obtener

sinergia entre ellos dando como resultado condiciones operativas óptimas.

La relación entre el azufre (S) y los acelerantes (A) está predeterminada y se clasifica en tres tipos: convencional, semieiciente y eficiente. La elección del tipo de relación S/A depende del uso final de la suela, por ejemplo para condiciones frías se recomienda el sistema convencional obteniéndose una reticulación y flexibilidad mayor de la suela.

La Tabla 1 indica estas relaciones:

Tabla 1 Relación de mezcla entre azufre (S) y acelerantes (A)

Tipo	Azufre (S)	Acelerante (A)	Relación (S/A)
Convencional	2.0 – 3.5	0.4 – 1.2	0.1 – 0.6
Semi EV	1.0 – 1.7	1.2 – 2.5	0.7 – 2.5
Eficiente (EV)	0.4 – 0.8	2.0 – 5.0	2.5 – 12

Los valores están dados en PPH (1 parte por 100 de caucho)

EV = Efficient Vulcanization (Vulcanización Eficiente en lenguaje inglés)

La relación más utilizada es el sistema Semi EV (Semi eficiente).

La determinación del tiempo de vulcanización está en función a la temperatura de vulcanización, la temperatura en función de los acelerantes utilizados.

En la práctica se utiliza la curva reométrica para determinar el tiempo de vulcanización a una temperatura determinada.

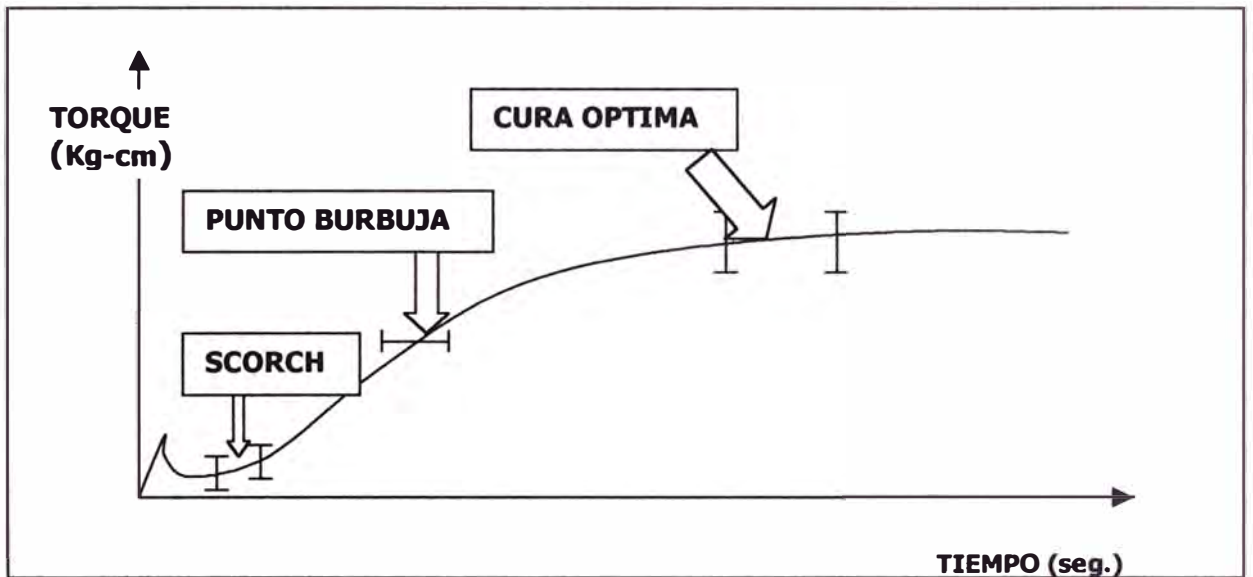


Figura 1 Curva reométrica con sus tiempos típicos.

En la figura 1 vemos que la característica principal son los diversos tiempos: tiempo de scorch, tiempo punto de burbuja y el tiempo de cura óptima.

- Tiempo de Scorch ó T5, es el instante donde se inicia la vulcanización, el rango del tiempo está en función a los acelerantes utilizados y su dosificación.
- Tiempo de punto de burbuja ó T50, es el instante donde la forma obtenida del caucho vulcanizante ya no puede variar.
- Tiempo de cura óptima ó T95 : Es el tiempo óptimo de vulcanización, equivale al 95% del tiempo máximo. Luego del tiempo máximo de vulcanización las propiedades empiezan a disminuir.

Las propiedades mecánicas son dependientes entre sí y están en función al grado de vulcanización, por lo cuál, es necesario especificar la propiedad principal que se desea obtener.

En la figura 2 podemos observar las 3 fases de la curva reométrica: fase proceso, curado y de propiedades mecánicas.

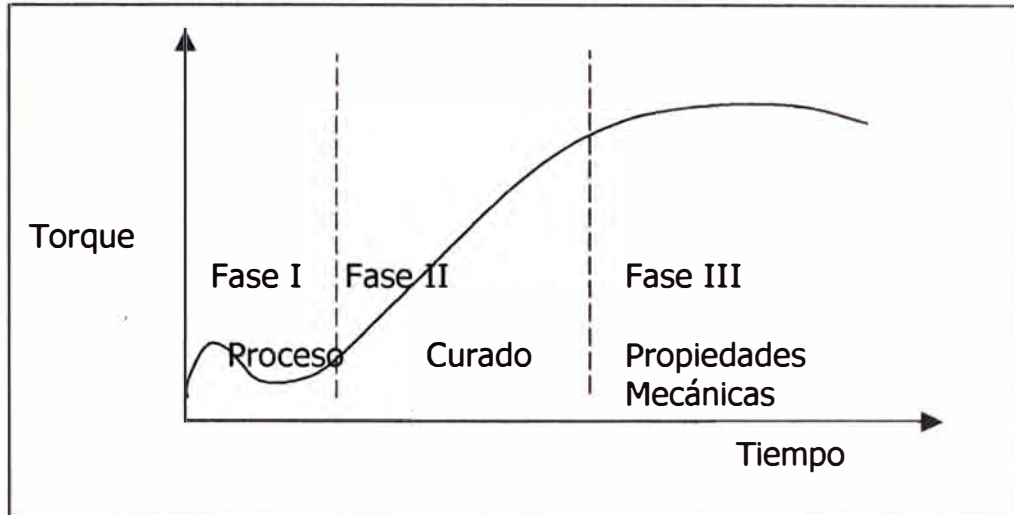


Figura 2. Fases de la curva reométrica

- La fase I o de proceso, indicativa del tiempo que puede estar expuesta la mezcla al ambiente sin sufrir una pre vulcanización.
- La fase II o de curado, indicativa de la velocidad de reacción y la máxima propiedad que se puede obtener.
- La fase III o de propiedades mecánicas, indicativa de la estabilidad de la propiedad mecánica obtenida.

3.2.4 ACTIVANTES

Son los compuestos químicos que inician la vulcanización. Existen dos tipos, en función a la química del caucho base: los que se usan cuando el caucho tiene dobles enlaces y los que se usan cuando no los tiene.

- Cuando existen cadenas con doble enlace (SBR, NBR), se utilizan el óxido de zinc y ácido esteárico, ambos forman el estearato de Zinc y activan la reacción.
- Cuando no hay cadenas de doble enlace (CR y otros), se usan el óxido de magnesio como activante.

3.3 LA MOLIENDA DEL CAUCHO – TIPOS DE MOLINOS

La acción de mezclar y homogenizar el caucho y sus ingredientes se denomina molienda. Se realiza mediante una fuerza cortante o cizallante continua, similar a una amasadora de pan. La máquina se denomina molino y existen dos tipos: molino abierto y molino cerrado.

- Molino abierto (figura 3), denominado también de cilindros. Son dos cilindros que giran paralelamente a velocidades diferentes generando un efecto cizallante, el tamaño está en función a la capacidad de mezcla (figura 4). El producto final depende de la experiencia del molinero.



Figura 3. Molino abierto en operación

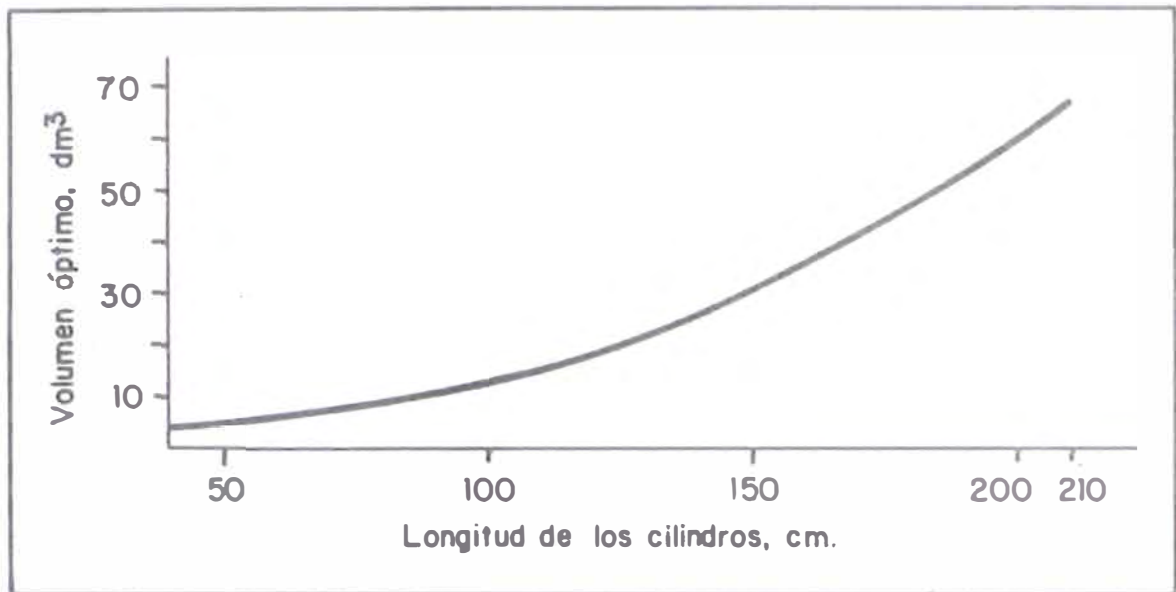


Figura 4. Volumen óptimo de mezcla en función a la longitud del cilindro del molino abierto.

- El volumen que se pide en el eje de las Y, es volumen promedio de la mezcla.
- Molino cerrado (figura 5), denominado también mezclador interno o Banbury: Cuya característica principal es ofrecer mayor efecto cizallante, proporcionando mejor mezclado y mayor homogenización. El tiempo de mezcla es menor y es recomendado para altas producciones.

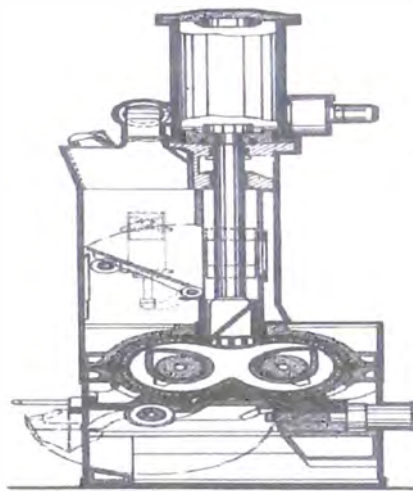


Figura 5 Esquema de un mezclador cerrado.

En la figura 6 se presenta un cuadro comparativo de ambos molinos. Observar para una misma producción el requerimiento de mano de obra, consumo de potencia y costo.

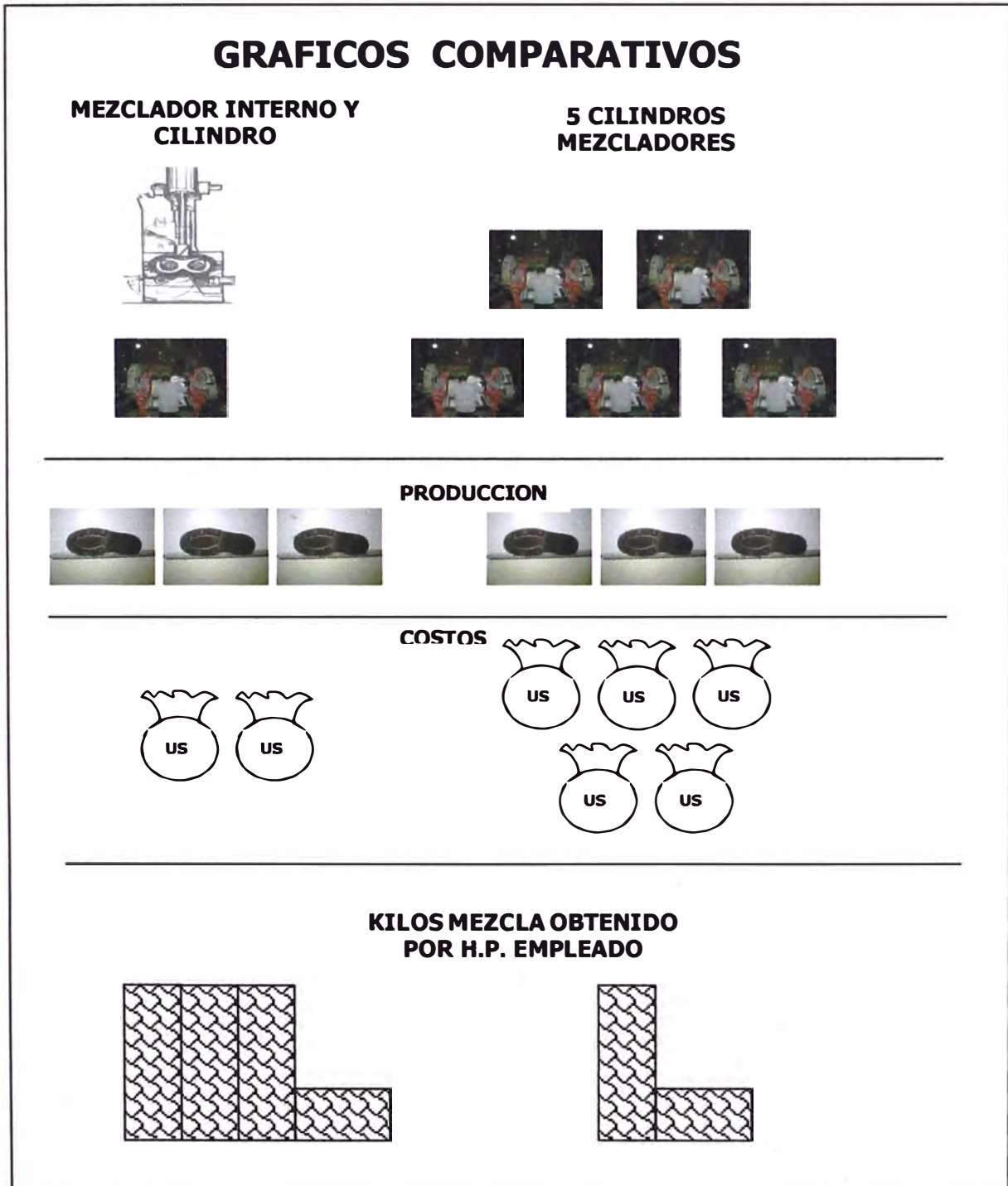


Figura 6 Gráfico comparativo de mezcladores

La adición de los ingredientes tiene la siguiente secuencia : caucho, parte del reforzante, ayudante de proceso (aceite), reforzante restante, diluyente, activantes, acelerantes, azufre (a veces se adiciona conjuntamente con los acelerantes).

Para la adición de los dos últimos aditivos (acelerantes+Azufre) se ha de tener en cuenta que la temperatura superficial del cilindro de mezcla no supere los 100°C, evitándose así un inicio anticipado de reacción. La mezcla se realiza en dos etapas:

- Primera etapa, se realiza la mezcla de los ingredientes (caucho + reforzantes + diluyentes + ayudantes), una vez homogénea la mezcla se separa y deja enfriar iniciándose otro lote de mezcla.
- Una vez obtenidos los lotes mezclados, se deja enfriar el molino hasta alcanzar la temperatura ideal (aprox. 100°C); se da inicio a la segunda etapa.
- Segunda etapa: consiste en la aceleración de cada mezcla (adicionan los acelerantes y el azufre). Si hubiera algún pigmento también se añade en esta etapa.

La experiencia de la persona que maneja el molino es importante para la obtención de una buena mezcla, en algunos casos se utilizan cuadros de energía o tiempos estandarizados. La mezcla acelerada se almacenará en ambientes fríos (menor a 15°C), minimizándose exposiciones a luz solar para evitar la pre vulcanización.

3.4 LA VULCANIZACION DEL CAUCHO

La vulcanización del caucho consiste en la reacción química del azufre con el caucho, produciéndose un entrecruzamiento de las

cadenas del polímero (reticulación o "crosslinking"). En la figura 7 se muestra el esquema de reacción.

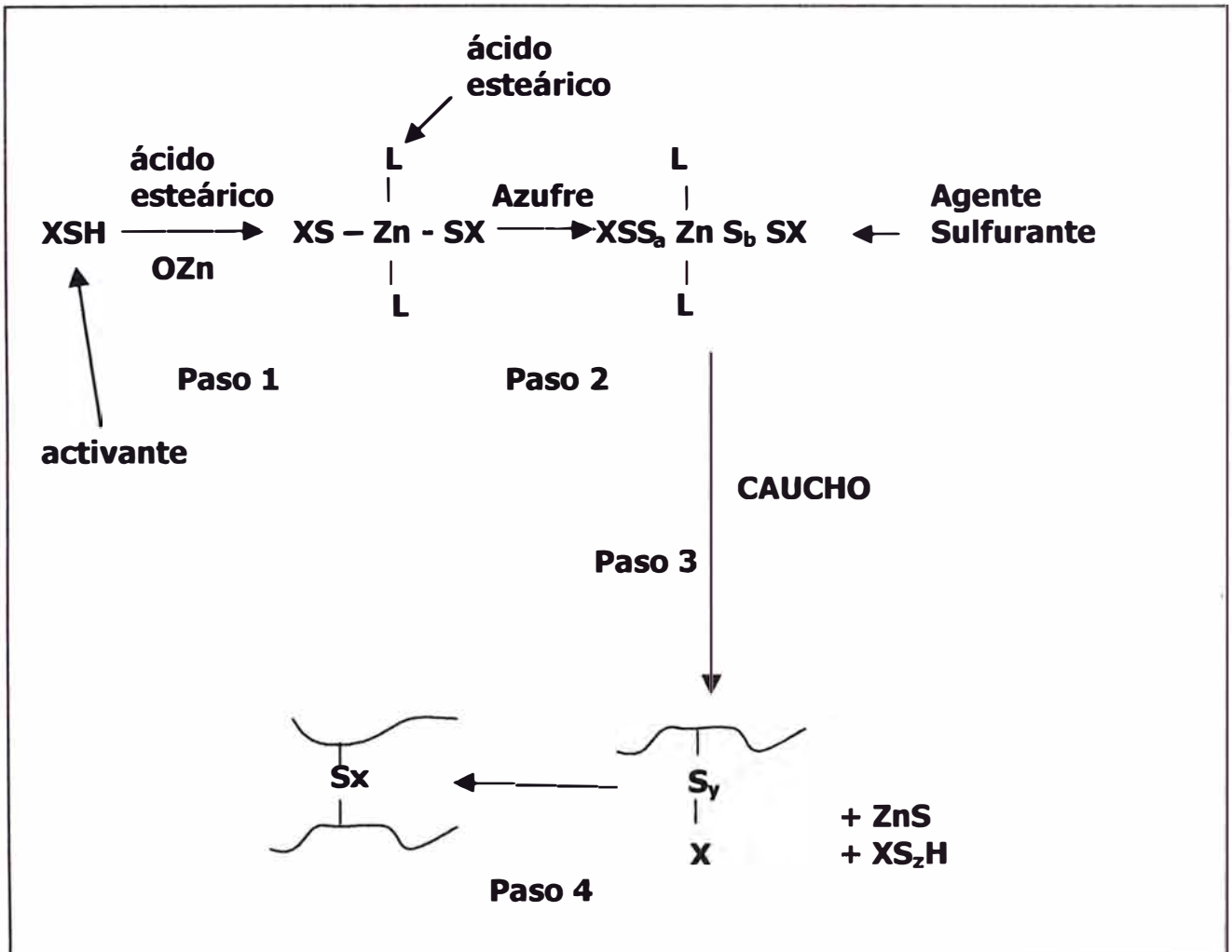


Figura 7 Mecanismo de entrecruzamiento

Los factores que influyen sobre la Vulcanización son el tiempo y la temperatura.

- Tiempo : Está relacionado directamente con la temperatura, a menos tiempo es necesario mayor temperatura.
- Temperatura : Está relacionada con los acelerantes utilizados.

La figura 8 muestra 4 curvas diferentes de vulcanización de una misma mezcla experimental, varía solo la temperatura de vulcanización.

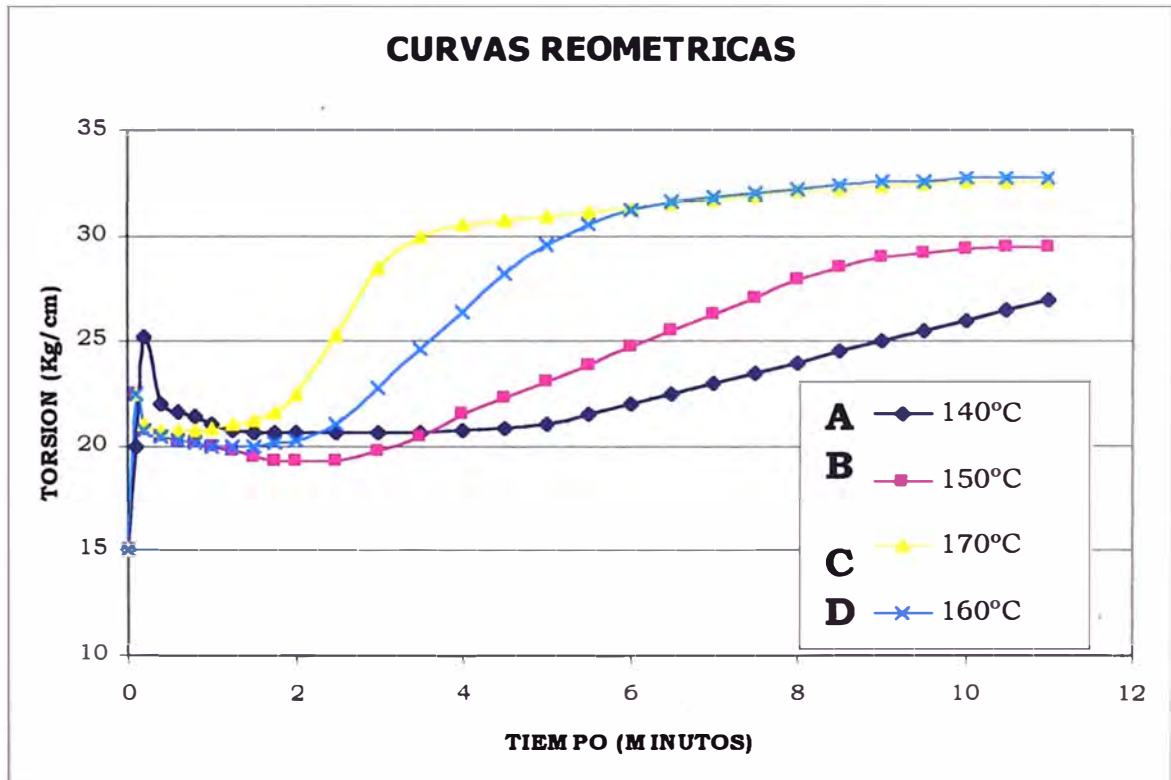


Figura 8 Variación de la curva reométrica con la temperatura.

De los resultados es obvio notar que:

- Los tiempos de vulcanización (T95) en cada caso son diferentes.
- Las propiedades máximas obtenidas son diferentes.

Cuando se varían los tiempos de vulcanización o las temperaturas, el resultado final difiere. No existe ley de proporcionalidad.

Además:

- La curva B (150°C) presenta mayor tiempo de inicio de reacción (aproximadamente 3 minutos) y una torsión final de 29 Kg/cm.

- La curva C (160°C) presenta tiempo de inicio de reacción es de aproximadamente 2 minutos y presenta una torsión final de 33 Kg/cm.
- En la curva D (170°C) el tiempo de inicio de reacción es de aproximadamente 1.5 minutos, presenta un torsión final de 32 Kg/cm.

En cada uno de los casos, la torsión final obtenida es sinónimo del grado de entrecruzamiento del caucho.

La curva óptima es aquella que presenta mayor fase de proceso y alcanza una torsión máxima en la fase de propiedades mecánicas. De la figura 8, la curva C (160°C) cumple con los requerimientos anteriores. Por lo tanto, para este caso los parámetros de vulcanización son:

- Temperatura : 160°C
- Tiempo : 9 – 10 minutos

La teoría y la práctica (***IX SEMINARIO TECNICO DE CALZADO DE SEGURIDAD Y PROTECCION – 1988 VALENCIA – ESPAÑA***) indican que los parámetros de vulcanización se encuentran en los siguientes rangos:

- Temperatura = 170°C – 190°C
- Tiempo = 8 min. – 10 min.

El reómetro se utiliza para determinar los valores "económicamente rentables".

4 FORMULACION DE SUELAS PARA CALZADO

4.1 AMBIENTES DE TRABAJO A LOS QUE SE SOMETE EL CALZADO DE SEGURIDAD

Los ambientes a los que se somete el calzado de seguridad son: ataques de productos ácidos, ataques de solventes, ataques de productos básicos, ambientes calientes, ambientes fríos, objetos punzo cortantes, medio abrasivo, medio con efecto deslizante, contacto directo con el fuego, medio de alto voltaje (contacto directo), medio de corriente estática y combinaciones de estas.

Así pues, para el diseño de las formulaciones de la suela de caucho se han de considerar muchos factores.

4.2 ENSAYOS A REALIZAR EN EL PRODUCTO FINAL

Los ensayos sirven para probar, a nivel laboratorio, la resistencia a los diversos medios. Entre los ensayos más utilizados para las suelas tenemos: ensayo de abrasión, desgarró, flexión, incremento de volumen y resistencia dieléctrica.

Estos ensayos se realizan según normas internacionales tales como: Norma Española UNE EN 344-345, Norma Estadounidense ANSI Z41 y Norma Técnica Peruana NTP 024.

En la Tabla 3 se listan los diversos ensayos a los que se somete las suelas:

Tabla 3 Ensayos de control de calidad de las suelas de calzado.

Ensayo	Significado	Parámetro	Norma Base
Abrasión	Desgaste	Máximo 150 mm ³	UNE EN 344
Desgarro	Desgarro	Fuerza mínima de 4 Newton/cm	UNE EN 344
Flexión	Corte por flexión	Máximo incremento de 4 mm	UNE EN 344
Dureza	Dureza	Entre 60-70 Shore A	NO TIENE
Incremento Volumen	Resistencia a solventes	Máximo 10 %	UNE EN 344
Resistencia Dieléctrica	Resistencia Dieléctrica	Mínimo 14 KV	ANSI Z41

Según esta Tabla, se determina si la suela cumple los requerimientos del cliente. En el anexo 1 (página 43)podemos ver un informe emitido por la empresa Citeccal (Centro de innovación tecnológica de cueros, calzados y afines) con respecto a los ensayos de flexión y desgaste (abrasión) de la planta. La tabla 4 presenta el resumen del informe.

Tabla 4. Resumen del informe de ensayos emitido por Citeccal (Referencia Anexo 1)

ENSAYO	RESISTENCIA	ESPECIFICACION TECNICA
Resistencia a la flexión	Aumento máximo de la incisión : 3.5 mm	No mayor a 4.0 mm antes de realizado 30 000 flexiones.
Resistencia a la abrasión	Pérdida de volumen : 124.335 mm ³	No mayor a 150 mm ³

Los resultados indican que la suela obtenida rendirá satisfactoriamente a las exigencias del ambiente de trabajo para la cuál fue diseñada.

4.3 DESARROLLO DE FORMULAS BASE PARA LOS DIVERSOS AMBIENTES DE TRABAJO DEL CALZADO DE SEGURIDAD

Las empresas fabricantes de cauchos (Bayer y otros) y los institutos de investigación (por ejemplo el Instituto de ciencias y Tecnologías de los polímeros-España) editan periódicamente información nueva de formulaciones, pero económicamente costosas para nuestros mercados, ya que incluyen también prioridad para sus propios aditivos. Estas son las denominadas fórmulas bases y sirven como punto de partida para fórmulas nuevas de aplicación.

En contraste, los fabricantes de suelas poseen fórmulas principales y sobre estas adicionan o eliminan ingredientes para obtener la que ellos necesitan.

A continuación se dan cuatro ejemplos de aplicaciones: una para una empresa minera situada a más de 4000 m.s.n.m; una para una empresa frigorífica; otra para una empresa que produce filamentos metálicos, y la última para una empresa que maneja cables de alta tensión.

EJEMPLO 1:

Empresa minera situada a más de 4000 m.s.n.m.

Recolección de datos:

- Calzado para el área mantenimiento, por lo cuál existirá contacto directo con aceites, grasas y solventes: Utilizar caucho del tipo NBR o CR
- Por la altura (superior a los 4000 msnm), la concentración de ozono es alta: utilizar antiozonantes del tipo flexibles.
- Se caminan sobre planchas calientes: el caucho NBR es bueno, así como el caucho CR
- Hay fierros y partes metálicas punzo cortantes, la suela estará sometida a cortes, por lo cuál se ha de recomendar el uso de caucho natural RSS3 para evitar el desgarró.
- El vendedor nos indica que la suela será de color marrón y no negro, el reforzante no puede ser negro de humo sino del tipo silano.
- Los obreros están acostumbrados a que el calzado sea casi rígido, adicionar también aditivos con alta concentración de estirenos, por ejemplo el S6H para incrementar la dureza y rigidez de la suela.

Con los datos obtenidos tenemos un bosquejo de la formulación.

Optimizando la fórmula tenemos:

- Por función costo se elige como base el NBR.
- La relación de azufre y acelerantes será sistema semi EV
- El ataque químico es fuerte (presencia de aceites y solventes), no utilizar diluyentes.

- Se necesita los pigmentos necesarios.
- Según los investigadores la cantidad mínima necesaria del caucho RSS3 en una mezcla para mejorar las propiedades de desgarró es de 20 partes por 100 de caucho total..
- Las cantidades de ácido esteárico y óxido de zinc (activantes) ya está determinada a nivel mundial, aquí no hay caso de estudio.

Según estos datos la fórmula para la mezcla de 10 Kg se presenta en el Tabla 5.

Tabla 5 Formulación de suela óptima para una empresa situada a mas de 4000 msnm

Ingrediente	Cantidad (Kg)	ppH
NBR NJ615	8	80
RSS3	2	20
Reforzante	2	20
Antiozonante	0.1	1
Ac. Esteárico	0.125	1.25
Ox. Zinc	0.07	0.7
Acelerantes	0.02	2
Azufre	0.25	2.5
Pigmento	0.01	0.1

PPH = Partes por 100 de caucho

De la curva reométrica o curva de vulcanización se obtiene el siguiente dato (ver anexo 2 página 44):

Temperatura de vulcanización : 160 °C

Tiempo de vulcanización : 9 minutos.

Con estos datos se obtienen las primeras suelas. Para un mayor control de calidad, se realizan los ensayos en un laboratorio.

La figura 9 muestra la suela obtenida:

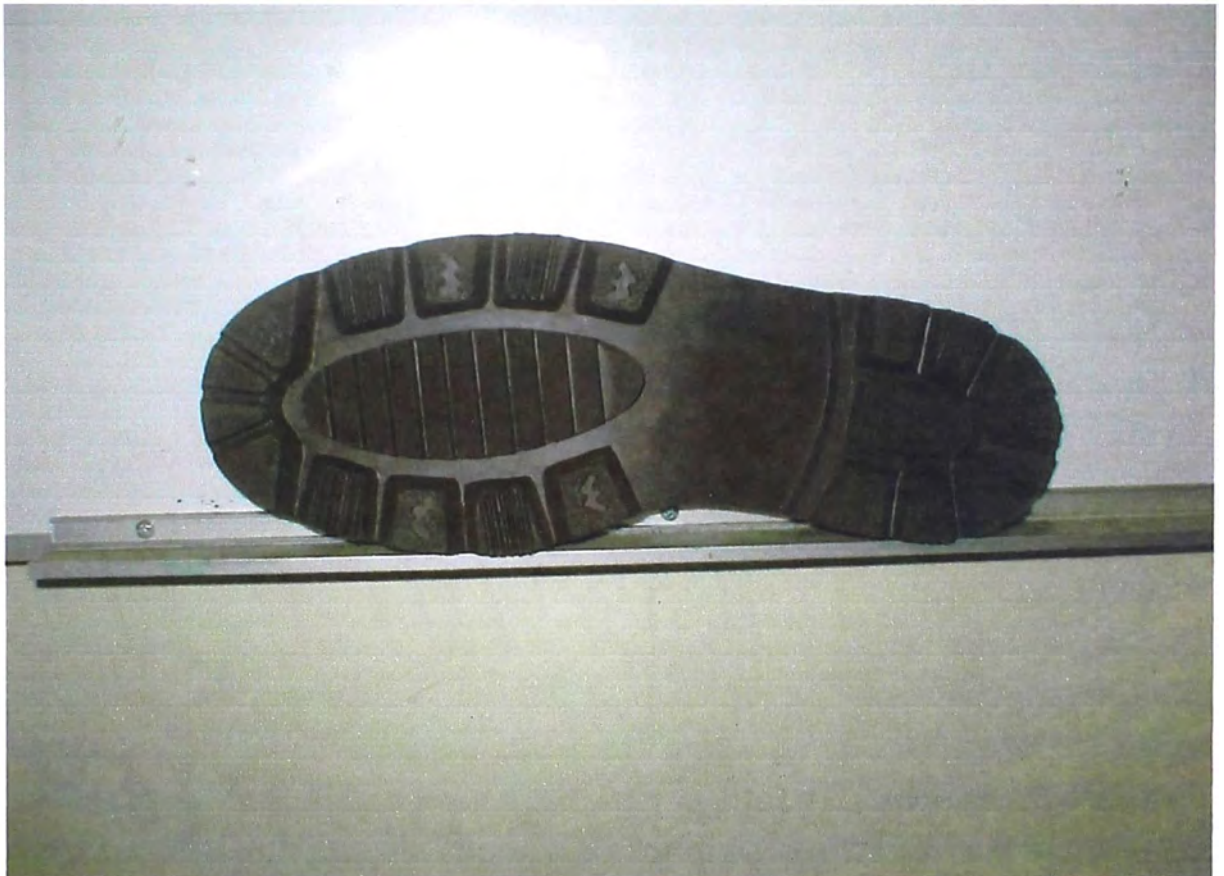


Figura 9 Suela formulada según ingredientes de la tabla 2.

EJEMPLO 2

- CALZADO PARA TEMPERATURA DE TRABAJO PROMEDIO DE $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En este caso la abrasión y desgarró son mínimos así como el ataque químicos (no hay solventes en el medio), por lo cuál se considera importante la temperatura.

En la Tabla 6 se muestran las temperaturas vitreas (T_g) de dos cauchos, caucho sintético (SBR 1502) y el caucho natural (RSS3).

Tabla 6 Temperaturas vitreas de cauchos

Caucho	T_g
RSS3	- 100 $^{\circ}\text{C}$
SBR 1502	- 40 $^{\circ}\text{C}$

Por lo tanto, la mezcla ha de llevar un porcentaje de caucho natural (RSS3). Las investigaciones recomiendan que la T_g de la mezcla ha de ser 40°C inferior a la temperatura de trabajo, así tenemos que la T_g de la mezcla debe ser aproximadamente -55°C .

Los porcentajes de caucho se determinan de la siguiente manera:

$$1/T_g \text{ mezcla} = X/T_g \text{ sintético} + (1-X)/T_g \text{ natural}$$

Siendo:

Tg mezcla: temperatura vítrea final de la suela, en este caso -55°C (en grados Kelvin es 218 K)

Tg sintético: temperatura vítrea del caucho sintético (en grados Kelvin).

Tg natural: la temperatura vítrea del caucho natural (en grados Kelvin)

X : porcentaje del caucho sintético.

Calculando, obtenemos: 80% de caucho sintético y 20% de caucho natural.

Como la flexibilidad disminuye con la temperatura, la cantidad de enlaces de entrecruzamiento debe ser mayor, elegir un tipo de vulcanización eficiente (mayor cantidad de azufre), se recomienda una relación S/A de 2.5.

La cantidad de diluyentes es mínimo, un incremento de los diluyentes incrementa la temperatura de cristalización y es lo que se desea evitar. No se utilizará diluyentes.

Según indicaciones del comprador el piso es blanco, por lo tanto la suela ha de ser color "crepe", por lo tanto no usa pigmentación, y los reforzantes han de ser silanos.

Con esto, la formulación final se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7 Formulación para suela con temperatura vítrea aproximada de -55°C

Material	PpH
SBR 1502	80
SMR 20	20
SILANO	40
AYUDA PROCESO	9
OX. ZINC	5
AC. ESTEARICO	1
S	2.5
ACELERANTES	1

De la curva reométrica se obtiene las siguientes condiciones de vulcanización:

- Temperatura : 170°C
- Tiempo : 8 minutos

Los resultados obtenidos en la práctica fueron buenos y satisfactorios.

EJEMPLO 3.

- CALZADO PARA EMPRESA FABRICANTE DE FILAMENTOS DE COBRE.

En este caso se tiene los siguientes datos:

- Temperatura promedio del piso es 200 °C, se recomienda el caucho NBR.
- Hay gran cantidad de solventes orgánicos así como grasas y aceites, la elección del caucho NBR se mantiene.
- Piso muy rugoso, reforzarlo con silanos o negro de humo según el color de la suela.
- Existen gran cantidad de objetos punzo cortantes, se reforzará con caucho natural.
- Al usuario no le interesa la rigidez de la suela pero si es flexible es mejor. Utilizar poco diluyente, no utilizar ingredientes con alta concentración de silanos.
- El color ha de ser negro, se utilizará entonces como reforzante el negro de humo.
- Como no se indica nada acerca del entrecruzamiento, se utilizará una aceleración del tipo semieiciente, aconsejando un valor de S/A de 1.

Según estos datos vemos que las propiedades a cumplir son: desgarró, abrasión, resistencia química .

El caucho base es NBR, se reforzará con el caucho RSS3 en porcentajes de caucho de : NBR 75% y RSS3

de 25%, el piso es muy abrasivo por lo que se recomienda utilizar altos porcentajes de negro de humo, aproximadamente la mitad del total del caucho.

La Tabla 8 indica lo resultados obtenidos:

Tabla 8 Formulación para suela resistentes a aceites y desgarros

Material	KG	PpH
NBR	7.5	75
RSS3	2.5	25
NEGRO DE HUMO	4	40
AYUDA PROCESO	0.9	9
ACTIVANTES	0.5	5
ANTIOXIDANTE	0.2	2
S	0.15	1.5
ACELERANTES	0.15	1.5

Los activantes, azufre y antioxidantes tienen valores máximos permisibles, si se superan estos valores el exceso pasa a ser parte de los diluyentes resultando ser caros para la mezcla. Tener en cuenta siempre el factor costo.

Los resultados de esta mezcla se llevaron a un laboratorio y luego de realizar los ensayos de abrasión

y desgarro según las normas técnicas internacionales, se observa que las propiedades son muy buenas, por lo tanto se confía que tendrán buenos resultados en el campo.

EJEMPLO 4.

- **CALZADO PARA TRABAJOS DIELECTRICOS**

Se solicita desarrollar una suela que cumpla con los requisitos de la norma peruana NTP 024-1999 con respecto a calzados dieléctricos (soportar 14 KV durante un minuto con una corriente de fuga máxima de 3 mA), además nos indica que el color ha de ser claro (crepe).

- Los factores de abrasión y ataque químico son mínimos, por lo tanto se puede utilizar el caucho SBR 1502 como base (Resistividad promedio = 25 Mohm)
- No hay peligro de desgarro, no se utiliza caucho natural.
- Los reforzantes serán del tipo silano.
- No indica nada de la flexibilidad, se considera una relación de azufre/acelerantes semi EV, tomar S/A=1
- Como se utilizará un tipo especial de silano que influye sobre el pH, utilizaremos un aditivo para corregir este efecto. Las investigaciones realizadas por Bayer (Technical Information KA-KCH-0004 del 02/06/97) recomiendan utilizar una relación de 50% del peso del silano para este aditivo.
- Obtener buena homogenización en la mezcla para evitar grumos o acumulaciones. La fórmula final es la indicada en la tabla 9:

Tabla 9 : Fórmula para una suela dieléctrica

Material	Kg	ppH
SBR	5	100
SILANO ESPECIAL	1.5	30
AYUDA PROCESO	1	20
CORRECTOR pH	0.75	15
OX. ZINC	0.15	3
AC. ESTEARICO	0.05	1
S	0.12	2.4
ACELERANTES	0.12	2.4

Los parámetros de vulcanización dados son:

Temperatura de vulcanización : 160 ° C

Tiempo de vulcanización : 8 minutos

Para esta suela se ha de ser muy estricto en el tiempo, un incremento indebido variará el color final.

Los ensayos realizados de resistencia dieléctrica hacen notar que cumple con las exigencias (Ver anexo 2).

5 CONCLUSIONES

- La protección del trabajador es un tema en auge, por tal motivo el calzado de seguridad es considerado un factor importante en la protección individual. La suela es considerada la parte más importante del calzado, por ello es necesario obtener los datos suficientes del ambiente de trabajo para desarrollar una fórmula adecuada.
- Los ingredientes del caucho serán seleccionados según el ambiente de trabajo con el cuál tendrá contacto la suela. Los acelerantes (A) y la relación con el azufre (S) se seleccionan tomando en cuenta dos factores:
 - Los resultados de la curva reométrica (mejor fase de proceso y máximo torsión en la fase de propiedades mecánicas).
 - Flexibilidad deseada de la suela
- La selección del molino está en función al volumen promedio de mezcla, una mala selección del tamaño del molino conlleva a una homogenización y dispersión de los ingredientes no adecuada, afectando en forma negativa las propiedades de la suela.
- La temperatura de vulcanización, seleccionada de la curva reométrica, será aquella que ofrezca mejores propiedades mecánicas.
- Los ensayos de laboratorio a las que se someten las suelas, según las normas de calidad, sirven como base para observar si la suela soportará el ambiente de trabajo para la

cuál fue diseñada. Se considerará todos los factores (ingredientes, secuencia de mezcla, temperatura de mezcla, vulcanización, etc.) al momento de examinar los resultados.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. RAMOS , L.; SÁNCHEZ , S
VULCANIZACION Y FOMULACION DE HULES
PRIMERA EDICIÓN
EDITORIAL NORIEGA-MEXICO
1999
2. ESCOBAR, J.
SEMINARIO: CAUCHOS TERMOPLÁSTICOS DE BUTADIENO-
ESTIRENO: FORMULACION Y METODOS DE MEZCLADO DE
LOS COMPUESTOS PARA SUELAS.
EL CAUCHO TERMOPLÁSTICO, SU PROBLEMÁTICA Y
APLICACIÓN EN EL CALZADO
INSTITUTO ESPAÑOL DE LAS INDUSTRIAS DEL CALZADO Y
CONEXAS (INESCOOP)
EDITADO POR INESCCOP
PAG. 23 – 38
3. BLOW, C.M. ; HEPBURN, C.
RUBBER TECHNOLOGY AND MANUFACTURE
SECOND PUBLISHED
PRINTED BY PAGE BROS LTD. - NORWICH
ENGLAND
1982
4. GENT, ALAN
ENGINEERING WIT RUBBER
SECOND EDITION
PRINTED BY HANSER PUBLISHERS, MUNICH
2001
PAG. 13 – 34
5. ROYO,J
MANUAL DE TECNOLOGÍA DE CAUCHO
SEGUNDA EDICIÓN
RECLAMO TÉCNICO S.A. – BARCELONA
1985
6. IBARRA,L ; GONZALES,L
APUNTES Y SEPARATAS DEL CURSO DE MAESTRIA
REALIZADO EN EL INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DE POLIMEROS – MADRID – ESPAÑA.
2001-202

7. ANEXOS

ANEXO 1
INFORME TECNICO DE CITECCAL

CITEccal

CENTRO DE INNOVACION TECNOLOGICA DEL CUERO, CALZADO E INDUSTRIAS CONEXAS.
 Av. CAQUETA N° 1300 RIMAC TELEFAX 382 0115 – 482 5870
 E.MAIL. labciteccal@produce.gob.pe

INFORME TECNICO

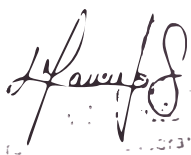
Atención : INDUSTRIAS MANRIQUE S.A.C
 Sr. Raúl Manrique

Referencia : Informe de Ensayo N° 019-02/2004/LAB/CITEccal

La muestra ha sido evaluada de acuerdo a la Norma Técnica:

NTP 241.004. 2003. Calzado. Requisitos para el calzado de seguridad, calzado de protección y calzado de trabajo de uso profesional.

Ensayo	Resultado	Especificaciones Técnicas
Resistencia a la flexión	Aumento máximo de la incisión: 3,5 mm	El aumento de la incisión no debe ser superior a 4,0mm antes de que se hayan realizado 30 000 flexiones.
Resistencia a la abrasión de la planta	Densidad: 1,212 g/cm ³ Pérdida de volumen : 124,335 mm ³	La pérdida de volumen no debe ser superior a 150 mm ³ para materiales cuya densidad sea superior a 0,9 g/cm ³


 Raúl Manrique
 Gerente

ANEXO 2
ENSAYO DIELECTRICO REALIZADO POR LA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA ELECTRICA Y ELECTRONICA

LABORATORIO N° 06

ELECTRICIDAD

INFORME TÉCNICO DE METROLOGIA DE PLANTILLAS DE ZAPATOS DIELECTRICOS

1.- SOLICITANTE : INDUSTRIAS MANRIQUE S.A.C.

2.- MUESTRAS ENVIADAS :
⇒ 02 plantillas para zapatos dieléctricos de seguridad industrial color crema – OIL RESISTENT

3.- PRUEBAS SOLICITADAS :
⇒ Prueba de resistencia de aislamiento
⇒ Prueba de rigidez dieléctrica

4.- LUGAR/ FECHA

Las pruebas de realizaron en el Laboratorio No. 6 de La Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica Universidad Nacional de Ingeniería el día 05 de febrero del 2003.

5.- PRUEBAS REALIZADAS POR

- Ing. Tomás Palma García
- Eleodoro Agreda Vásquez

6.- NORMA TÉCNICA:

- ANSI AMERICAN NATIONAL STANDARD FOR PERSONAL PROTECTION ANSI – Z41 - 1999 PROTECTIVE FOOTWEAR
- Norma Técnica Peruana – NMP 241 - 004





UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA ELECTRICA Y ELECTRONICA

LABORATORIO N° 06

ELECTRICIDAD

7.- RESULTADOS OBTENIDOS

PRUEBA DE AISLAMIENTO ELECTRICO

La prueba se ha efectuado aplicando una tensión alterna de frecuencia industrial de 60 Hz a una velocidad de 1 kV/segundo de acuerdo a la Norma ANSI-Z41-1991 y la Norma de Metrología NMP – 241 – 004 cuyos valores se muestran en los cuadro N° 1 y N° 2

CUADRO No. 1

Muestra Plantilla color crema	Tensión Aplicada (kV)	Corriente de fuga (mA)	Norma ANSI- Z41-1991 corriente de fuga (mA)	Temperatura Ambiente (°C)	Humedad Relativa (%)	Observaciones
Derecho N° 01	14	2.10	5,0	20	72	Cumple
Izquierdo N°01	14	2.09	5,0	20	72	Cumple

CUADRO No. 2

Muestra Plantilla color crema	Tensión Continua Aplicada (kV)	Resistencia de Aislamiento (MΩ)	Temperatura Ambiente (°C)	Humedad Relativa (%)	Observa ciones
N° 01 Derecho	1,0	120.0	20	72	Cumple
N°01 Izquierdo	1,0	125.0	20	72	Cumple



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA ELECTRICA Y ELECTRONICA

LABORATORIO N° 06

ELECTRICIDAD

8.- OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES

- 8.1.- Las dos muestras de plantillas han sido seleccionadas y enviadas por el solicitante.
- 8.2 Como referencia de las pruebas se han utilizado las Normas Técnicas Internacionales ANSI – Z41 – 2 – 91 y la Norma metrológica Peruana NMP – Norma Técnica 241 - 004
- 8.3.- Las plantillas derecho e izquierdo soportó la tensión aplicada de prueba de 14 kV – 60 Hz durante 1,0 minuto
- 8.4.- De las pruebas efectuadas y los resultados obtenidos se concluye que las muestras cumplen con las especificaciones de la Norma Técnica ANSI – Z41 1991 utilizada como referencia.

Lima, 05 de febrero del 2003