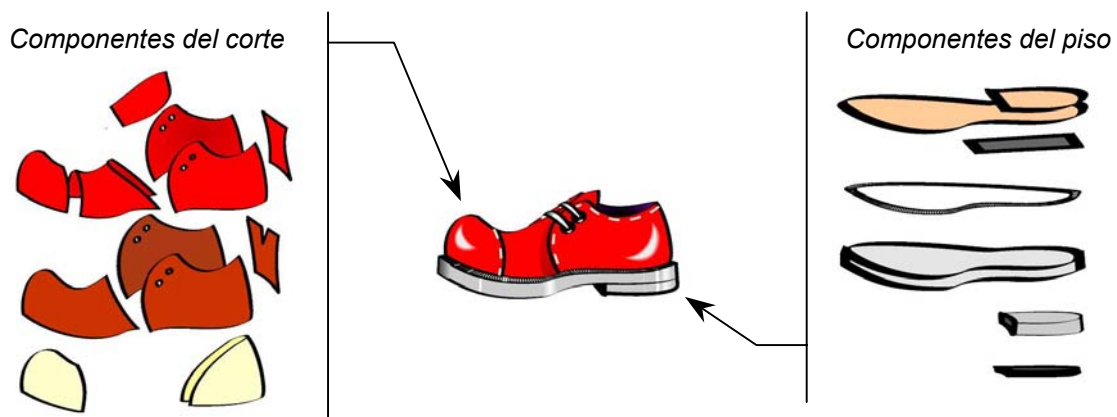


OPERACIONES DE PEGADO LIBRES DE DISOLVENTES PELIGROSOS EN EL PROCESO TOTAL DE FABRICACIÓN DE CALZADO (CALINDIS)

PROYECTO LIFE02 ENV/E/00242

1. Antecedentes

El zapato está formado por una serie de componentes, compuestos de diferentes materiales, con distintas propiedades físicas y químicas, que deben unirse entre sí. Inicialmente, la unión de éstos componentes se hacía mediante cosido. Hacia los años 50 aparecieron los adhesivos y su uso creciente en el proceso de producción facilitó la mecanización de procesos, la disminución de tiempos e incluso, la fabricación de diseños creativos o nuevos materiales imposibles de unir mediante cosido.



En la actualidad, los adhesivos más utilizados en la industria del calzado son los adhesivos de poliuretano y policloropreno en base disolvente orgánico. El uso de este tipo de adhesivos, a pesar de los beneficios que aporta, conlleva una serie de riesgos, entre los que se pueden destacar sus repercusiones medioambientales y los efectos perniciosos para la salud humana. Los inconvenientes más importantes que presentan estos adhesivos derivan de la peligrosidad de los disolventes orgánicos, fundamentalmente el *n*-hexano, causante de una polineuropatía, la cual ha llegado a la opinión pública creando una fuerte alarma social.

Dicha polineuropatía es una enfermedad profesional y se caracteriza por una pérdida de fuerza progresiva en las extremidades. Entre los factores que favorecen la aparición de esta enfermedad destaca la ausencia de medidas de protección en el lugar de trabajo, ni individual (mascarillas, guantes, etc.), ni colectiva (cabinas de extracción), alta temperatura en el local de trabajo, mala ventilación y posiblemente exceso de fuentes de emisión de disolventes orgánicos tóxicos.



Ante la alarma social generada, el 26 de septiembre de 1998 el Congreso de los Diputados aprobó una Proposición no de Ley por la que se instaba al conjunto de las Administraciones a promover la utilización de colas que presenten riesgos menores para la salud de los trabajadores del sector calzado.

Pero el uso de adhesivos con disolventes orgánicos no sólo origina problemas para la salud humana sino que también repercute en el medio ambiente. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en la

atmósfera intervienen en el proceso de formación de niebla contaminante (smog), procediendo algunos de ellos de la emisión de disolventes orgánicos al medio ambiente en determinadas actividades industriales.

Así, las regulaciones medioambientales comunitarias prevén la reducción en breve de los disolventes orgánicos empleados en la fabricación de calzado. En este sentido, existe una Directiva del Consejo de la Unión Europea (1999/13/CE) relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos volátiles en determinadas actividades industriales, la cual ha sido incorporada a nuestro ordenamiento jurídico interno mediante el Real Decreto 117/2003 de 31 de enero de 2003. Esta Directiva contempla la reducción de disolventes orgánicos a 25 g/par de zapatos y será de carácter obligatorio en el sector del calzado en el año 2007.

Por otra parte, en junio de 1999 el Consejo Europeo adoptó una serie de conclusiones que han servido de base a la Comisión Europea para elaborar una propuesta de regulación de las sustancias y preparados químicos peligrosos, cuyo objetivo fundamental es el desarrollo sostenible (*COM (2003) 644 final. Propuesta para el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias y preparados químicos (REACH), por la que se establece la Agencia Europea de sustancias y preparados químicos y se modifica la directiva 1999/45/CE y la Regulación (CE) de los contaminantes orgánicos persistentes*). De acuerdo con esta propuesta, tanto los productores de preparados (en nuestro caso, los fabricantes de adhesivos) como los usuarios industriales (fabricantes de calzado) estarán obligados a evaluar, para todos aquellos usos no contemplados por el agente anterior en la cadena de suministro, la seguridad de sus productos en la parte del ciclo de la vida en la que intervienen, incluidas la eliminación y la gestión de residuos. Por tanto, esta nueva política comunitaria afectará directamente a la industria del calzado y conexas. Esta propuesta deberá ser aprobada por el Parlamento Europeo y el Consejo de Ministros de Europa, y su adopción está prevista para el periodo 2005-2006.

Por otra parte, la concesión de la Etiqueta Ecológica Europea para calzado limita la utilización de disolventes orgánicos en adhesivos y productos de acabado (más información en www.ecoshoe.info). Aunque esta etiqueta es de carácter voluntario para los fabricantes de calzado, la obtención de la misma aumentaría la competitividad de este calzado en su exportación a países con una política medioambiental muy restrictiva.

Teniendo en cuenta estas circunstancias, así como la necesidad de cumplir con una amplia lista de Directivas Europeas relativas a la protección del medio ambiente y a la salud laboral, la tendencia actual de la industria del calzado se dirige hacia la eliminación o sustitución de los adhesivos en base disolvente orgánico en un futuro próximo.

2. Planteamiento del proyecto

En la actualidad existen, para ciertas operaciones, alternativas al uso de los adhesivos y tratamientos superficiales en base disolvente. Sin embargo, los fabricantes suelen desconocer su existencia o las rechazan, muchas veces por falta de información.

En este contexto, surge el proyecto “**Operaciones de pegado libres de disolventes peligrosos en el proceso total de fabricación de calzado (CALSINDIS)**”, que fue seleccionado por la Comisión Europea dentro de su Programa *LIFE-Medio Ambiente*.

El objetivo general de este proyecto es proporcionar a las industrias del sector una tecnología de pegado alternativa al uso de los adhesivos y tratamientos superficiales tradicionales en base disolvente, mediante el uso de otros productos menos agresivos para la salud y la naturaleza, garantizando la calidad del producto final, y realizar una amplia divulgación de éstas alternativas a las empresas del sector.

El Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas, INESCOP, ha participado en este proyecto como coordinador y responsable de su ejecución ante la Comisión Europea, su difusión, la realización de distintos ensayos de laboratorio con adhesivos alternativos y las pruebas de calidad del calzado fabricado con ellos.

La empresa fabricante de calzado PIKOLINO'S ha proporcionado los componentes de calzado necesarios para llevar a cabo las pruebas con los adhesivos en cada proceso de fabricación, y está implantando líneas de producción usando únicamente adhesivos libres de disolvente.

COMPOSAN, fabricante de adhesivos para la industria del calzado, ha participado en el proyecto proporcionando y adaptando diferentes adhesivos, libres de disolvente orgánico, para llevar a cabo las pruebas en el laboratorio y fábrica.

Mediante la eliminación de los disolventes provenientes de las operaciones de pegado en el conjunto del proceso de fabricación de calzado, se reducirá considerablemente la emisión de COVs a la atmósfera en este sector industrial, contribuyendo al cumplimiento de diversas Directivas Europeas relativas al medio ambiente y a la salud laboral.

3. Desarrollo del proyecto

El proyecto comenzó en octubre de 2002 y en el mes de febrero de 2004 se completó la adaptación de una línea de fabricación de calzado de PIKOLINO'S, en la cual únicamente se emplean adhesivos libres de disolventes. En la actualidad, esta adaptación está siendo extendida a otras líneas de fabricación de calzado de PIKOLINO'S.

En una primera etapa, con el fin de alcanzar los objetivos del proyecto, se consideraron diversos adhesivos alternativos disponibles en el mercado, la mayoría de los cuales están siendo utilizados en la actualidad en otros sectores industriales:

a) *Adhesivos en base disolvente*, en los que los disolventes actuales, principalmente el *n*-hexano, son sustituidos por otros disolventes menos perjudiciales.

Se trata de la primera alternativa surgida a raíz de la aparición de afectados de polineuropatía por *n*-hexano. Son adhesivos tipo cement (disoluciones de caucho natural en disolvente orgánico), de uso cotidiano en las operaciones de preparación de cortes (aparado, etc), en los cuales el *n*-hexano ha sido sustituido por otros disolventes o mezclas de disolventes menos perjudiciales para la salud humana.

Estos adhesivos presentan propiedades adecuadas para su utilización en la fabricación de calzado. Sin embargo, mediante su uso se solucionan en parte los problemas relacionados con la salud de los operarios, pero no se reduce la emisión de COVs a la atmósfera. Por este motivo, y teniendo en cuenta que se han encontrado otras opciones más adecuadas, el uso de estos adhesivos no se ha propuesto como alternativa a los adhesivos convencionales empleados en las operaciones de preparación de cortes.

b) *Adhesivos en base acuosa*

Son los que se muestran más adecuados para los fines del proyecto, por lo que constituyen la principal alternativa a los adhesivos en base disolvente. Su aplicación abarca diversas operaciones de pegado: operaciones de preparación de cortes (aparado, colocación de forros, etc.), colocación de plantillas, así como en la unión del corte al piso, una de las operaciones más importantes en la fabricación del calzado.



c) Adhesivos sólidos (Hot-melt)

En la industria del calzado, estos adhesivos pueden ser utilizados en topes y contrafuertes, en la operación de montado y en el pegado del corte al piso.



Hoy en día, existen adhesivos sólidos que pueden ser utilizados para la unión del corte al piso y constituyen una alternativa para sustituir a los adhesivos en base solvente convencionales en determinados tipos de calzado.

Como resultado del proyecto, se ha desarrollado un adhesivo que se propone como alternativa para el pegado de plantillas termoconformadas.

d) Adhesivos reactivos

Se ha considerado la aplicación de adhesivos reactivos de poliuretano, adhesivos vinílicos reactivables por radiación UV y adhesivos de cianoacrilato, fundamentalmente.



Si bien algunos de estos adhesivos han demostrado formar uniones resistentes, en general adolecen de una falta de pegajosidad necesaria para la operación de posicionamiento del piso y el corte ahormado. Por este motivo, no se ha propuesto su uso para este tipo de aplicación.

Las propiedades de los adhesivos han sido caracterizadas mediante diferentes técnicas, con el fin de establecer su idoneidad para ser utilizados en la fabricación de calzado:

Espectroscopía infrarroja, permite determinar la estructura química del polímero base que constituyen los adhesivos seleccionados, así como variaciones en su formulación.

Medida del tamaño de partícula de los adhesivos en dispersión acuosa. La distribución y tamaño medio de las partículas están relacionados con la estabilidad de la dispersión frente a la sedimentación, así como con la facilidad de penetración en materiales porosos o la capacidad de formación de la película.

Contenido en sólidos de los adhesivos acuosos. En este ensayo, se determina el contenido en sólidos de los adhesivos, a masa constante, por diferencia de pesada tras la completa evaporación del agua. Cuanto mayor sea el contenido en sólidos de un adhesivo, mayor será su rendimiento, por lo que deberá aplicarse una menor cantidad de adhesivo sobre los materiales a unir. Este dato ha sido tenido en cuenta durante la implantación de los adhesivos alternativos en el proceso de fabricación, ya que los adhesivos en dispersión acuosa presentan, por lo general, un mayor contenido en sólidos que los adhesivos convencionales en base disolvente, por lo que los operarios han tenido que acostumbrarse a aplicar menos cantidad de adhesivo de la que están habituados a aplicar cuando emplean adhesivos convencionales

Gramaje. Relacionado con el contenido en sólidos, mediante este ensayo se determina el peso de la película de adhesivo aplicada sobre el sustrato.

pH. El mantenimiento de las condiciones de pH es muy importante en el caso de los adhesivos acuosos, ya que la variación del pH supone la desestabilización del adhesivo.

Viscosidad Brookfield, es una de las propiedades que determina la "aplicabilidad" del adhesivo acuoso.

Reometría de esfuerzo controlado, para la medida de la viscosidad en estado fundido. Permite determinar el comportamiento reológico de la capa de adhesivo, una vez eliminado el vehículo acuoso, a diferentes temperaturas. Igualmente, permite determinar las propiedades reológicas de los adhesivos sólidos.

Estudio de la temperatura de reactivación. Los adhesivos de poliuretano presentan la propiedad de perder rápidamente su pegajosidad, también llamada *tack*, una vez eliminado el disolvente o el agua. Debido a esta característica, tras su secado deben ser reactivados por calor para conferirles el *tack* necesario para que se produzca la unión. Por este motivo, es conveniente realizar un estudio sobre la temperatura de reactivación más adecuada para las dispersiones acuosas de poliuretano. La temperatura de reactivación es un parámetro crítico que deberá estar muy controlado durante el proceso de fabricación, ya que en las dispersiones acuosas el intervalo de temperaturas para los que se obtienen resultados adecuados es más estrecho.




Propiedades adhesivas. Mediante la realización de ensayos de pelado en T y de despegue por cizalla, se determina la aptitud de los adhesivos para el pegado de los diferentes materiales empleados en la fabricación de calzado.

Teniendo en cuenta los resultados de esta caracterización, COMPOSAN ha introducido modificaciones en la formulación de sus adhesivos, con el fin de adaptar sus propiedades a las condiciones y exigencias de pegado en cada una de las operaciones en las que intervendrán en la fabricación de calzado. Estos requisitos son los siguientes:



- Operaciones de preparación de cortes: consisten en el ensamblado de las diferentes piezas que componen el empeine del zapato, realización de dobladillos, etc. Debido a que, tras el ensamblado de las piezas se procede al cosido de las mismas, los requisitos de estos adhesivos en cuanto a resistencia al despegue no serán muy exigentes. Sin embargo, se les exige que presenten las siguientes características:
 - Rapidez de secado
 - Adecuada pegajosidad, con un tiempo abierto largo, ya que, por cuestiones de organización dentro de las fábricas, suele darse el caso de que el ensamblado de las piezas no se lleva a cabo hasta transcurrido un tiempo desde la aplicación del adhesivo.
 - Pegado inmediato
 - El adhesivo no debe manchar ni endurecer las superficies aplicadas.
 - No debe presentar problemas de costura de las piezas, ya que algunos adhesivos pueden provocar el empastado de las agujas, entorpeciendo el proceso de cosido.
- Operaciones de montaje: En esta operación, el corte ya ensamblado y la planta son colocados en la horma. Este conjunto es a continuación sometido a una estabilización del corte, mediante aplicación simultánea de temperatura y humedad, para que, cuando el zapato sea sacado de la horma, la piel no recupere su estado bidimensional original. Debido a este proceso de estabilización, los adhesivos de montaje deben presentar las siguientes características:



- Alta velocidad de cristalización/reticulación
 - Resistencia a la temperatura ($T > 120^{\circ}\text{C}$)
- Operación de pegado del piso al corte: es una de las operaciones más importantes y más críticas en lo que se refiere a la exigencia de la unión y a la calidad del calzado. Los adhesivos utilizados en esta operación deben cumplir los siguientes requisitos:
 - Versatilidad, debido a que deben formar la unión entre materiales muy diferentes
 - Alta velocidad de cristalización y alta cohesión inicial, con el fin de que el zapato no se despegue al salir de la prensa.
 - Viscosidad adecuada, para facilitar su aplicación y dosificación.
- 
- Adhesivos para pegado de plantillas interiores, deben cumplir los siguientes requisitos:
 - Rapidez de secado
 - Tiempo abierto largo y adecuada pegajosidad
 - Pegado inmediato
 - No debe endurecer ni manchar los materiales de la plantilla
 - Debe permitir que la plantilla deslice con facilidad durante su colocación

Por otra parte, en la operación de pegado del piso al corte, suere ser necesario realizar un tratamiento superficial del material de piso, antes de llevar a cabo la aplicación del adhesivo. Por ejemplo, los pisos de caucho vulcanizado o "goma", son tratados convencionalmente mediante el proceso llamado *halogenación*, un tratamiento químico en base disolvente. Durante este proyecto se ha considerado también la sustitución de estos tratamientos superficiales por alguna de las siguientes alternativas libres de disolventes:

a) *Halogenación en base acuosa*

b) *Tratamiento con ácidos, tanto orgánicos como inorgánicos*, es un tratamiento utilizado en otros sectores en el tratamiento superficial de cauchos vulcanizados.

c) *Tratamiento con radiación ultravioleta*. Este tratamiento consiste en la exposición de los materiales a la luz ultravioleta, generada por lámparas de mercurio acopladas al correspondiente dispositivo electrónico y con las medidas necesarias de protección de los operarios y el medio ambiente. Esta técnica ha demostrado ser la más adecuada para el tratamiento de los materiales de piso utilizados en la fabricación de calzado de PIKOLINO'S.



La efectividad de los tratamientos considerados ha sido determinada mediante diferentes técnicas experimentales:

Espectroscopía infrarroja, que permite analizar las modificaciones químicas producidas por el tratamiento en las superficies de los materiales.

Medidas de ángulos de contacto, con el fin de obtener las energías superficiales de los materiales tratados, característica directamente relacionada con la capacidad de un material para ser pegado mediante adhesivos. La variación en energía superficial indica una modificación en la estructura química de la superficie, determinando sus propiedades adhesivas.



Realización de ensayos de pelado, para determinar la fuerza necesaria para despegar los materiales unidos mediante el uso del adhesivo.

Una vez realizada la selección de los adhesivos más adecuados para cada una de las operaciones de pegado, éstos han sido introducidos en una línea de fabricación de calzado de PIKOLINO'S, de manera que todos los adhesivos convencionales en base disolvente orgánico han sido sustituidos por sus alternativas libres de disolventes.



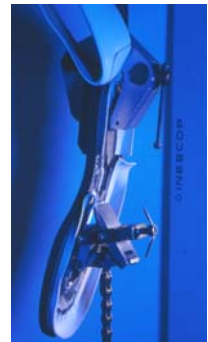
En la línea de fabricación ha sido necesario introducir algunas modificaciones en el procedimiento de trabajo, como es la introducción de equipos de aplicación de adhesivos en dispersión acuosa para el pegado en las operaciones de preparación del corte. De este modo, se asegura una adecuada dosificación del producto.



Por otra parte, ha sido necesario adaptar los sistemas de aplicación de los adhesivos de montaje para adecuarlos al adhesivo alternativo desarrollado durante el proyecto.

En cuanto a las condiciones de fabricación del calzado, no ha sido necesario introducir modificaciones importantes, si bien se recomienda el uso de hornos de frío tras el prensado en el pegado del corte al piso. También se recomienda la utilización de hornos de secado en la operación de montaje.

Los zapatos fabricados en estas condiciones han sido sometidos a los controles de calidad habituales, realizados en INESCOP, demostrando que, tanto los adhesivos seleccionados como las condiciones de fabricación ajustadas, son adecuados para la fabricación de calzado de calidad.



En lo que se refiere a los tratamientos superficiales alternativos, durante el proyecto han surgido algunos problemas técnicos que han impedido, de momento, su incorporación dentro de la línea de fabricación. No obstante, en cuanto estos problemas técnicos se hayan resuelto, se considerará la introducción del sistema alternativo, tras la finalización del proyecto.



Finalmente, y dadas las características de los proyectos LIFE, a lo largo del proyecto se han realizado actividades de difusión de los resultados obtenidos en el proyecto. Esto se ha llevado a cabo mediante la presencia en ferias del sector, tanto nacionales como internacionales, la publicación de artículos en revistas especializadas y en la página web de INESCOP y la realización de una jornada informativa sobre los resultados del proyecto en la que se incluyó una visita de demostración a una línea de fabricación de

calzado de PIKOLINO'S en la que se ha sustituido por completo la utilización de adhesivos convencionales por los adhesivos libres de disolventes adaptados durante el proyecto. Igualmente, se han realizado pruebas de demostración en diferentes empresas fabricantes de calzado que han mostrado interés por probar los adhesivos alternativos propuestos.



4. Resultados obtenidos

Como resultado de este proyecto, se ha realizado la selección de los siguientes adhesivos alternativos, libres de disolventes, para cada una de las operaciones de pegado en calzado:

Operación de pegado	Adhesivo convencional	Adhesivo alternativo
Preparación de cortes (aparado, forrado, dobladillado, etc.)	Adhesivo tipo cement aplicado a pincel	Adhesivo en dispersión acuosa de policloropreno aplicado a pistola.
		Adhesivo de látex. Dispersión acuosa de caucho natural, aplicado a pistola
Montado	Adhesivo de policloropreno en base disolvente orgánico, aplicado a pincel/máquina	Adhesivo en dispersión acuosa de policloropreno resistente a la temperatura, aplicado a pincel/máquina
Unión corte-piso	Adhesivo de poliuretano en base disolvente orgánico, aplicado a pincel	Adhesivo en dispersión acuosa de poliuretano, aplicado a pincel/pistola
Pegado de plantillas	Adhesivo tipo cement aplicado a pincel	Adhesivo en dispersión acuosa de policloropreno, aplicado a pincel
		Adhesivo hot-melt, aplicado a máquina



Adhesivos acuosos



Adhesivo hot-melt

Como se ha indicado anteriormente, se ha llevado a cabo la adaptación de una línea de fabricación de calzado de PIKOLINO'S, en la que todos los adhesivos convencionales en base disolvente han sido sustituidos por los adhesivos alternativos seleccionados.

En esta línea se han fabricado diferentes modelos de calzado, de señora y de caballero.

Este calzado ha sido sometido a los controles de calidad habituales, consistentes en la determinación de la resistencia al despegue de las uniones corte-piso. En la siguiente tabla se muestran algunos resultados obtenidos, a modo de ejemplo:



Tipo de calzado	Fuerza de pelado (N/mm)	Requisitos mínimos (N/mm)
Calzado de señora de uso de calle (Sandalia)	3.8	3.5
Calzado de señora de uso de calle (Bota baja)	9.3	3.5
Calzado de señora de uso de calle (Bota alta)	8.0	3.5
Calzado de caballero de uso de calle	8.4	4.5

Estos ensayos han demostrado que, una vez ajustadas las condiciones de fabricación, los valores de fuerza de despegue son superiores a los requisitos mínimos establecidos para cada tipo de calzado fabricado. De este modo, se ha comprobado la idoneidad, tanto de los adhesivos como de las condiciones de fabricación ajustadas

También se han realizado pruebas de uso del calzado fabricado, obteniéndose unos resultados satisfactorios.

Como resultado de la aplicación de la tecnología propuesta en el proyecto, se conseguirá una reducción considerable del uso de disolventes en el proceso global de fabricación de calzado, lo que dará lugar a los siguientes beneficios, tanto medioambientales como de otro tipo:

- Utilización de adhesivos seguros y ecológicos
- Impacto medioambiental inmediato
- Disminución de la cantidad de COVs emitidos a la atmósfera
- Mejora en las condiciones laborales
- Mejora en la competitividad del sector del calzado europeo a escala mundial

En España, el número de empresas fabricantes de calzado en el año 2003 ascendió a 2.287, con un total de 44.453 trabajadores y una producción de 171 millones de pares. Se calcula que la implantación, en toda la industria española de calzado, de los adhesivos libres de disolventes desarrollados en el proyecto supondría una reducción de la emisión de COVs a la atmósfera de 3.600 t COV/año, con un coste que se ha estimado en 157 €/t COV, es decir, unos 565.000 €/año para el conjunto de la industria española del sector. Si, adicionalmente, se sustituyen los tratamientos superficiales en base disolvente por el tratamiento propuesto en el proyecto, las emisiones de COVs provenientes de las actividades de fabricación de calzado en España podrían verse reducidas en un total de 7.200 t COV/año.

De este modo, la utilización de los adhesivos libres de disolventes propuestos en el proyecto ayudará, tanto a las empresas del sector como a los países miembros, en el cumplimiento de la legislación europea relativa a la protección del medio ambiente, la salud laboral y otros aspectos de interés para la industria.

Esta legislación afectará a toda la industria del sector de la Unión Europea, constituida por unas 14.000 empresas de calzado, con un total de unos 300.000 trabajadores directos.