

Invención  
Caso Tu  
X18307

:271282:



P A T E N T E

a favor de

UNITED SHOE MACHINERY CORPORATION

domiciliada en Flemington, N.J.  
y con oficinas en BOSTON, Mass. (E.U. de A.)

por

"Procedimiento para la fabricación de un material  
similar al cuero"

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

1 Este invento se refiere a un nuevo procedimiento  
Para la fabricación de material similar al cuero, y espe-  
cialmente, al procedimiento para su fabricación.

5 El cuero posee una notable tenacidad y resistencia  
al rozamiento y una gran capacidad de absorción y de des-  
prendimiento de agua, además de un aspecto y un tacto satis-

271282



1 factorios. Sin embargo, las pieles empleadas para la prepa-  
ración del cuero son de forma, espesor y características fi-  
sicas irregulares, lo cual origina una elevada proporción de  
desperdicios.

5 Se ha intentado obtener materiales laminares a par-  
tir de las fibras de las pieles, provocando la hinchazón de  
las mismas, triturándolas luego mecánicamente y transforman-  
do el material pastoso resultante en láminas, filamentos o hi-  
los. Estos productos presentan un tacto duro, no fibroso, co-  
mo es de esperar de la naturaleza conglutinada del producto.

10 Se ha propuesto ya fabricar materiales similares al  
cuero combinando fibras de colágeno no disueltas con una so-  
lución acuosa de colágeno, y precipitando el colágeno disuel-  
to. Se obtienen de esta manera productos excelentes, pero la  
15 disolución del colágeno para formar dicha solución presenta  
diversos problemas y resulta costosa.

Un objeto del presente invento es obtener un mate-  
rial similar a la piel o al cuero, a partir de materiales de  
fácil adquisición, mediante un procedimiento que evite los  
20 problemas y los gastos de los métodos hasta ahora conocidos.

Por ello, y de conformidad con una característica  
del presente invento, se obtiene un material similar a la  
piel o al cuero combinando una solución acuosa de colágeno  
hidrolizado, al menos en parte, con fibras de colágeno sin  
25 disolver, y precipitando e insolubilizando el colágeno hi-  
drolizado, aglomerado con las fibras presentes, para formar  
una lámina de fibras sueltas con aspecto similar al del cue-  
ro y que presente una resistencia equivalente, y unas carac-  
terísticas de absorción y de desprendimiento del agua, así  
30 como un aspecto y un tacto semejantes a los del cuero. La  
expresión "fibras sueltas" se emplea para designar una es-  
tructura de fibras no aglutinadas o adheridas a modo de ma-

271282

30 SEP



1 sa translúcida córnea o apergaminada, sino unidas sólo por  
puntos separados, conservando su individualidad en largos  
trechos, igual que las fibras del cuero.

5 Las fibras de colágeno se consideran como políme-  
ros de un monómero básico, que se supone compuesto de cade-  
nas espirales, con dimensiones aproximadas de  $14 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$ ,  
y de peso molecular comprendido entre 300.000 y 360.000.

10 Las diversas formas de colágeno obtenidas por fibrogénesis  
in vitro se explican por la orientación y las formas de agre-  
gación posibles de tales monómeros por influencia de diver-  
sos medios. Al parecer, el colágeno soluble y extraíble con  
ácidos de materiales, tales como la piel de becerro, se com-  
pone en gran parte de este colágeno monómero, que se ha de-  
nominado "tropocolágeno".

15 Este colágeno soluble es muy distinto de los pro-  
ductos cuyas formas mejor conocidas se designan por gelati-  
na, y que se obtienen por un tratamiento más radical de ma-  
teriales suministradores de colágenos tales como las pieles  
de animales adultos, y de huesos. Es decir, que el colágeno  
20 de estos materiales se presume asociado por numerosos enla-  
ces entre las fibrillas de colágeno adyacentes, que consti-  
tuyen uniones covalentes. Estas uniones transversales impi-  
den que el colágeno se disuelva en las condiciones en que lo  
hace el colágeno menos entrelazado existente en la piel de  
animales jóvenes, como la del becerro. Un tratamiento de  
25 estos materiales de colágeno entrelazados, más enérgico que  
el aplicado para extraer el tropocolágeno, implica el empleo  
de una mayor acidez y de temperaturas más altas, y romper la  
molécula de colágeno en fragmentos, por hidrólisis. Los frag-  
30 mentos resultantes son moléculas más cortas, de peso molecular  
relativamente menor. Como antes se ha indicado, la longitud  
de una de las cadenas espirales polipeptídicas de la molécula

271282

30 SEP 1961



1 de tropocolágeno viene a ser de 3000 Å, y el peso molecular  
de la cadena se aproxima a 120.000. Se ha determinado, mi-  
diendo la longitud media de la cadena y el peso molecular  
de fracciones de gelatina comercial, que las moléculas de  
5 gelatina comprenden varias cadenas, y en general tienen una  
longitud de contorno menor de 3000 Å. Las cadenas componen-  
tes de las moléculas de gelatina parecen mantenerse ligadas  
por enlaces covalentes (véase Courts y Stainsby, "Recent  
Advances in Gelatin and Glue Research", pág. 100, publicado  
10 por Pergamon Press, Londres, Nueva York, París y Los Ange-  
les). Las moléculas de gelatina, por no ser monómeros de  
colágeno o tropocolágeno, no pueden reconstituirse por pro-  
cedimientos conocidos para formar fibras o fibrillas de co-  
lágeno de estructura típica a partir de tropocolágeno.

15 En la descripción siguiente del invento se aplica  
al derivado fragmentado hidrosoluble de colágeno el término  
de "gelatina", por razones de conveniencia; pero debe enten-  
derse que en la práctica se puede utilizar otro material co-  
lágeno hidrosoluble obtenido de colágeno crudo por rotura de  
20 la cadena de la molécula básica de colágeno. Por ejemplo,  
pueden utilizarse materiales obtenidos por hidrólisis regu-  
lada de colágeno crudo en condiciones menos rigurosas que  
las del procedimiento normal de producción de la gelatina,  
y otros materiales como la cola, en los que el colágeno está  
25 más degradado que en la gelatina.

Según el nuevo procedimiento, las moléculas de ge-  
latina se convierten en un material fibroso insoluble por  
la acción de agentes ligantes de función múltiple, tales  
como complejos de cromo, otras sales inorgánicas como las  
30 de aluminio, hierro trivalente, titanio y circonio, y otros  
cuerpos orgánicos, como aldehidos y diversos complejos hi-  
droxilados, como curtientes artificiales obtenidos median-



1 te sulfonación de hidrocarburos, y taninos vegetales (ácido tánico).

5 El experimento siguiente demuestra la capacidad de tales agentes para ligar los fragmentos de colágeno que convierten la gelatina en material fibroso. Una solución acuosa de 2% de los sólidos de una gelatina comercial derivada de un precursor ácido se calentó a 40° C, y se agregó 1/3 de una solución de bisulfato de cromo con 1% de cromo, calculado en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y 2% en peso de formiato sódico, para obtener una relación ponderal aproximada de 2:100  
10 entre el cromo, calculado en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y la gelatina sólida; la solución de cromo tenía después de la adición un pH de 4 aproximadamente. Una vez bien mezcladas la solución de cromo y la de gelatina, se enfrió la mezcla a temperatura ambiente, y se vertió luego en un gran volumen de  
15 acetona; de este modo se formó una masa fibrosa, que se comprimió en forma de napa fibrosa plastificada con una solución de acetona que contenía 4% de glicerina y 4% de ácido oleico. La napa se secó luego para eliminar la acetona, y  
20 resistió después la ebullición en agua durante más de cinco minutos sin encogerse, demostrando la estabilidad hidrotérmica típica del cuero curtido al cromo.

25 Se ha descubierto que los materiales hidrosolubles de colágeno hidrolizado, en particular las gelatinas, muy afines química y físicamente al colágeno, poseen una capacidad especial de combinación con las fibras de colágeno presentes, a las que comunican la propiedad de unirse firmemente en una estructura entretrejida sólida de fibras sueltas al precipitar el derivado de colágeno de una solución en  
30 que esté asociado a dichas fibras.

De acuerdo con el presente invento se obtiene un producto muy semejante al cuero natural formando una masa de

271282



1 colágeno, por ejemplo, de gelatina, precipitado en fragmen-  
tos, in vitro, en asociación con fibras de colágeno natural  
presentes. La trabazón de los fragmentos de colágeno liga  
5 los fragmentos en cadenas y sirve de nexo permanente entre  
esas cadenas y las fibras de colágeno naturales, para propor-  
cionar un producto de excelentes características de resisten-  
cia.

10 Los fragmentos de colágeno ligados a las fibras de  
colágeno naturales pueden asociarse de diversos modos, por  
ejemplo, incorporando una solución de gelatina a una napa de  
fibras de colágeno que puede prepararse por sedimentación de  
una lechada acuosa, por separación al aire, o por procedi-  
mientos textiles, como el cardado. La solución de gelatina  
se puede incorporar a las fibras antes de formar la napa o  
15 después. El aglutinante se adiciona antes o después de for-  
mar la lámina.

20 El método de mezcla ya conocido es preferible por  
el mayor grado de contacto entre las fibras presentes de co-  
lágeno y las moléculas de gelatina, que asegura el grado de  
asociación eficaz para una unión sólida. Con este método,  
el tamaño molecular relativamente pequeño de los fragmentos  
de colágeno permite una penetración profunda en los haces  
de fibras de colágeno naturales. Esta ventajosa penetración  
profunda se consigue mejor efectuando la mezcla a temperatu-  
25 ras del orden de 40° C, a las cuales la viscosidad de las  
soluciones es baja.

30 Las moléculas de colágeno fragmentado se precipitan  
con ventaja empleando un agente capaz de reaccionar con las  
fibras de colágeno presentes y con el colágeno fragmentado,  
o sea, la gelatina. Los curtientes metálicos, en particular  
los de cromo, han resultado ser muy satisfactorios, porque  
precipitan e insolubilizan la gelatina, establecen un enla-



1 ce químico entre las fibras de colágeno y la gelatina preci-  
pitada, y curten la combinación para preservarla de la putre-  
facción y hacerla resistente a la contracción.

5 El material de fibras de colágeno que constituye uno  
de los elementos de la nueva lámina de material similar al  
cuero se prepara, de modo conocido, desprendiendo fibras o  
haces de fibras de las pieles de animales. Las fibras se se-  
paran mejor curtiendo ligeramente la piel, a ser posible con  
10 aldehído fórmico o aldehído glutárico, hasta conseguir un  
curtiente combinado de 0,1 a 1%; poniendo luego en agua tro-  
zos del material ligeramente curtido, en una máquina semejan-  
te a una desfibradora o batidora de papel, donde se disgrega  
en fibras sueltas o en pequeños haces de fibras; y deshidra-  
tando por último el material, todo ello en condiciones regu-  
15 ladas de pH. Es posible separar las fibras de la piel sin  
curtirla ligeramente, y emplear otros procedimientos distin-  
tos del batido con agua, para separar los componentes fibro-  
sos de la piel, y debe entenderse que pueden utilizarse fibras  
de colágeno de cualquier origen conveniente.

20 El derivado de colágeno empleado como otro componen-  
te principal del nuevo material puede tomarse de cualquiera  
de los materiales usuales suministradores de colágeno, como  
piel, huesos, pezuñas, etc., por procedimientos conocidos,  
en los cuales el colágeno se degrada o hidroliza en parte  
25 para reducirlo a un estado en el que su tamaño molecular es  
menor y aumenta su solubilidad en el agua. Por ser fáciles  
de adquirir, se emplearán normalmente gelatinas, derivadas  
de pieles acidificadas (gelatina tipo A) o de pieles tratadas  
con álcalis (gelatina tipo B).

30 Las fibras de colágeno presentes se combinan con el  
derivado de colágeno preparando una solución acuosa de este  
último y juntando las fibras y la solución en condiciones



1 que aseguren una distribución uniforme del derivado en el  
conjunto de las fibras. Es preferible emplear soluciones  
de sólidos muy concentrados, dentro de los límites impues-  
5 tos por la viscosidad; es decir, que la concentración no de-  
be aumentar la viscosidad al extremo de dificultar la mezcla  
y la penetración de la solución en la masa de fibras. Se  
han empleado soluciones acuosas con un 5% a 25% de gelati-  
na, con preferencia alrededor de 10%. Las temperaturas mo-  
deradas, de unos 25° a 50°C, reducen la viscosidad de tales  
10 soluciones y facilitan la mezcla y la impregnación.

Un método de asociar las fibras y el derivado de  
colágeno comprende la introducción de las fibras y de una  
solución del derivado de colágeno, con preferencia a tempe-  
ratura algo elevada, en una mezcladora adecuada, que puede  
15 ser de las de hélice, en la cual se trabajan y estrujan los  
componentes para distribuir la solución por igual a través  
de la masa de fibras. Esta mezcla se extiende luego en for-  
ma de lámina mediante métodos ya conocidos, que comprenden  
la laminación, extrusión, compresión, etc. La lámina forma-  
da se solidifica al coagularse las soluciones. Enfriando a  
20 una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y  
unos 5°C, se reduce el tiempo requerido para lograr este re-  
sultado.

Las mezclas apropiadas para reducir a hojas o lám-  
25 nas el material por este método pueden tener una proporción  
de sólidos (fibras y derivado de colágeno combinados) de un  
5% a un 25% en peso, con preferencia de un 12% del peso de la  
mezcla. El derivado de colágeno puede estar presente en pro-  
porción de un 2% a un 20% en peso, con preferencia de 10 a  
30 12% referido al peso conjunto de las fibras y del derivado  
de colágeno.

Entre los compuestos apropiados en solución acuosa

271282

30 SEP 1957



1 para precipitar la gelatina de la solución se cuentan los  
compuestos hidrosolubles de cromo trivalente y hexavalente.  
Se conocen soluciones que se corresponden con esta relación  
5 y las condiciones de pH convenientes, así como encubridores  
y concentraciones y proporciones de soluciones útiles para  
este objeto. Los compuestos formados neutralizando en par-  
te sales de cromo, como el cloruro y el sulfato, dan resul-  
tados muy convenientes. La reacción de estas sales de cromo  
con un material alcalino las reduce primero al grado que los  
10 curtidores designan por "1/3 básico", y luego aumenta la ba-  
sicidad hasta alrededor de 50%, con un óptimo de 40% para el  
objeto perseguido. El empleo de la solución básica de cromo  
no sólo precipita la gelatina de la misma, sino que también  
curte y liga la gelatina precipitada con las fibras de colá-  
15 geno presentes, produciendo una "temperatura de contracción"  
relativamente alta y ventajosa.

La combinación de gelatina con curtiente de cromo  
se produce dentro de un margen de pH de 3 a 5,5 según la can-  
tidad de encubridor. El pH de la solución de cromo y/o del  
20 material portador de gelatina disuelta se ajustan de modo  
que, al juntarlas, el pH quede dentro del margen indicado.

Un encubridor tal como las sales de amonio o de me-  
tal alcalino, del ácido fórmico o de los ácidos hidroxicarbo-  
xilícos, por ejemplo, tartrato sódico, gluconato sódico y ita-  
25 lato sódico, empleado con las sales de cromo, es capaz de for-  
mar moléculas complejas con los productos formados mediante  
neutralización parcial de las sales. Estos productos comple-  
jos son relativamente estables, de modo que es posible elevar  
el pH de la solución hasta alrededor de 5 sin que precipite  
30 el óxido de cromo. En el procedimiento del presente invento,  
suele emplearse un material alcalino como hidróxido sódico  
hasta un pH aproximado de 3 a 5, y con preferencia de alrede-

271282

30 SEP



1        dor de 4. Dabe advertirse que con la solución de estos pro-  
ductos complejos, pueden requerirse hasta dos días para que  
se estabilice el pH, y entretanto es posible añadir más ma-  
terial alcalino hasta obtener el pH que convenga.

5                Los procedimientos para efectuar esta precipitación  
admiten muchas alternativas. Una lámina obtenida de fibras  
de colágeno mezcladas con un derivado de colágeno, estabili-  
zada coagulando la solución de gelatina, puede sumergirse o  
ponerse en contacto de otro modo con una solución acuosa del  
10        curtiente, a una concentración y por un tiempo suficiente,  
para precipitar el derivado de colágeno y formar enlaces  
químicos entre éste y las fibras de colágeno. Se ha compro-  
bado que un tratamiento suficiente para dar una proporción  
de 0,2% en peso de cromo combinado calculado en forma de  
15         $Cr_2O_3$ , referido a las fibras y al derivado, precipitará el  
derivado de colágeno y efectuará el enlace químico. Por lo  
común, este tratamiento se efectúa de manera que da una pro-  
porción superior de 1 a 4%, con preferencia de un 2%, para  
conseguir una curtición completa de la lámina. Curtidas o  
20        no del todo, las láminas preparadas conforme este procedi-  
miento se mantienen fuertemente unidas, y dan productos de  
fibras sueltas, similares a la piel o al cuero, y muy resis-  
tentes, después de deshidratados con disolventes, o de otro  
modo.

25                Otro procedimiento de precipitación comprende la  
curtición, mejor al cromo, de las fibras de colágeno, antes  
de asociarlas al derivado de colágeno. La proporción de cur-  
tiente combinado para este objeto puede ser de 1 a 4% en peso  
de las fibras. El curtiente contenido en las fibras provoca  
30        la precipitación y la combinación con el derivado de colágeno  
que entra en contacto con ellas.

Otro procedimiento consiste en añadir una solución

271282

30 SEP 1961



1 de curtiente de cromo a una lechada de fibras de colágeno y  
de solución de derivado de colágeno, y mezclarlas bien. En  
esta mezcla se puede emplear, a base del peso conjunto de fi-  
bras y de derivado, por lo menos 0,2% en peso de curtiente de  
5 cromo, calculado en forma de  $Cr_2O_3$ , y cuando convenga curtir,  
de 1 a 4%, con preferencia 2%. Un encubridor como el formiato  
sódico se puede emplear en proporción de 1-4 partes en peso  
por 1 parte del curtiente.

10 Cuando se añade curtiente de cromo a la mezcla de fi-  
bras y de solución de derivado de colágeno antes de formar las  
láminas u hojas, es importante asegurar que la reacción sea  
lenta. La velocidad de reacción se puede disminuir con un pH  
bajo, reduciendo la temperatura o en presencia de encubrido-  
res y otras sales. Se ha visto que es importante regular la  
15 temperatura de la mezcla de derivado y de fibras de colágeno  
a la que se añade la solución de curtiente de cromo. Una tem-  
peratura demasiado alta hace excesiva la velocidad de reacción  
del curtiente con el derivado de colágeno y las fibras, y pro-  
duce un fenómeno definido muy bien como ahilamiento, probable-  
mente a causa de endurecerse la vaina o de deshidratarse las  
20 fibras, con la consiguiente dificultad de formación de las lá-  
minas. Una temperatura demasiado baja hace que se separe el  
líquido de la mezcla, y también dificulta la laminación. Se  
ha comprobado que estas dificultades se evitan enfriando la  
25 mezcla de fibras y de solución de derivado de colágeno a una  
temperatura del orden de unos 20 a 35°C antes de añadir la  
solución de curtiente de cromo.

30 El material laminado se puede secar por evaporación y/o  
deshidratándolo con disolventes, y/o desecándolo a baja tempe-  
ratura, o por otros procedimientos, y se trata, a fin de "plas-  
tificarlo", con un producto que impida la fijación de mayor  
cantidad de agua. Son plastificantes apropiados, por ejemplo,

271282



1 las sustancias oleosas o grasas hidrófugas, como ácido olei-  
co, que puede introducirse como emulsión o disuelto, por ejem-  
plo, en una solución de metanol. Otros plastificantes pueden  
5 ser compuestos sintéticos resinosos o cauchoides, que penetran  
en la masa y retardan o impiden la fijación de más agua; entre  
los de esta clase figuran el látex de caucho natural y otros  
de caucho sintético copolímero de butadieno y acrilonitrilo,  
en el que el copolímero puede comprender alrededor de 20 a  
un 45% de acrilonitrilo, látex de cloruro de polivinilo y de  
10 cloruro-acetato de polivinilo, y, en general, látex de resinas  
y de cauchos naturales o sintéticos.

Los materiales laminados, después de plastificarlos,  
se pueden secar, si hace falta, para eliminar el vehículo en  
que se haya introducido el plastificante, y someterlos luego  
15 a una operación de calado conocida. En términos breves, es-  
ta operación consiste en perforar la lámina, por ejemplo, con  
puntas de aguja en casi toda su superficie por puntos muy pró-  
ximos, para formar diminutos cráteres a los que se desplazan  
las fibras de las partes contiguas a los agujeros desde la  
20 posición que ocupaban antes de formar estos agujeros. Este  
desplazamiento de las fibras contribuye mucho a disminuir  
la tendencia de la lámina a perder su lisura, y a proporcio-  
narle suavidad y flexibilidad comparables a las obtenidas en  
el cuero mediante la técnica del ablandado.

25 Después de la operación de calado, el material la-  
minado se puede revestir de una capa de plástico, como la  
formada rociando o pincelando con un polímero líquido endu-  
recible la superficie perforada con agujas, y dejando endu-  
recer el polímero. También se pueden efectuar otras opera-  
30 ciones de acabado usuales, como las corrientes en el acabado  
del cuero, por ejemplo, alisar, prensar, estampar o repujar,  
etc.

271282



1 Los siguientes ejemplos servirán para facilitar la comprensión del invento, el cual no se limita por ello a los materiales, proporciones o procedimientos particulares antes expuestos.

5 EJEMPLO 1º

Se lavaron recortes de vaqueta partidos y curtidos, y se fijaron a un pH de 8,5 mediante la adición de hidróxido sódico. Los recortes se dividieron en trozos de unos 2,54 cm., y se pusieron 22,68 Kg. de estos trozos en una batidora de papel tipo Hollander con 68,04 litros de agua, para obtener una proporción de sólidos de 5% aproximadamente. Se mantuvo la batidora en marcha durante media hora, y luego se reajustó el pH alrededor de 5, y se añadieron 300 c.c. de formaldehído al 37%. Se continuó batiendo durante cinco minutos, y la lechada resultante se dejó reposar dos horas, se vertió sobre cedazos, y se dejó escurrir durante la noche. El material escurrido se hizo pasar entre cilindros exprimidores de caucho, para elevar a un 25% su concentración de sólidos. El material exprimido se llevó de nuevo a la batidora, y se añadió agua para disminuir en ella la proporción de sólidos a un 5%. Se tuvo en marcha la batidora durante una hora, con las paletas próximas a la placa de base (holgura, 0,07 a 0,1 mm.). Se extrajo la lechada de la máquina, se dejó escurrir durante la noche, y se exprimió entre rodillos de caucho, para obtener una masa fibrosa con un 28,2% de sólidos y una proporción de formaldehído combinado de 0,43% en peso.

25 Se disolvió en agua a 45°C una gelatina de tipo A, para obtener una solución con 10% de sólidos.

30 Se añadió 1 Kg. de la masa fibrosa con 28,2% de sólidos, en porciones de 50 g., a 310 g. de la solución de gelatina, y 500 cc. de agua en una mezcladora de paletas helicoidales con doble fondo, a una temperatura de 45°C. Después

30 SEP



1 de una mixtura breve, se añadieron también 100 cc. de una  
solución de cloruro sódico que contenía 31 g. de esta sal.  
La mezcladora se enfrió a 20°C, y se añadieron gradualmen-  
te 65 cc. de una solución curtiente de cromo que contenía  
5 6 g. de cromo calculado en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 12 g. de formia-  
to sódico. Se agregaron 1'093 litros de agua, para ajustar  
la concentración de sólidos de fibra y gelatina combinados  
a un 10%, y se puso en marcha la mezcladora para combinar  
intimamente los materiales; el pH de la mezcla era de 4,65.  
10 Después de mezclar bien los componentes, el conjunto se so-  
metió al vacío para reducir la cantidad de aire y otros ga-  
ses ocluidos. La mezcla se aplicó sobre una lámina de po-  
lietileno, y se extendió por laminación hasta un espesor  
de 2,54 mm. aproximadamente. Después de formada la lámina,  
15 se refrigeró durante hora y media, para reducir su tempera-  
tura y sedimentar el componente de gelatina. Las hojas de  
polietileno y de tereftalato de polietileno se desprendieron  
de la hoja solidificada de la mezcla, y la lámina se sumer-  
gió luego en un baño de acetona para deshidratarla. Esta  
20 inmersión se repitió hasta tres veces, empleando cada vez  
un baño nuevo de acetona. Después de retirarla del último  
baño de acetona, la lámina se sumergió en alcohol isopropi-  
lico que contenía 4% de ácido oleico y 4% de glicerina.

La lámina se sacó del baño de alcohol isopropílico,  
25 y se pasó todavía húmeda por debajo de una barra de movimien-  
to alternativo provista de agujas en su cara inferior, y se  
manipuló hasta obtener un promedio de unas 233 perforaciones  
por centímetro cuadrado. Las agujas de la barra de vaivén  
eran agujas pulidas comparables a las usadas hace tiempo co-  
mo agujas de gramófono, y el diámetro de los agujeros de la  
30 lámina resultó ser de 0,1 a 0,2 mm. aproximadamente, exami-  
nados al microscopio. Después de calada, la lámina se recu-



1 brió a pincel con una emulsión de caucho sintético copolíme-  
ro de butadieno y acetonitrilo con 20% de sólidos. A conti-  
nuación, la lámina se recubrió a pincel con dos capas de un  
5 producto acrílico corriente para el acabado del cuero, y se  
grabó después de cada recubrimiento, empleando una tempera-  
tura de 71°C y una presión de 75 toneladas, durante quince  
segundos.

La lámina resultante se parecía al cuero natural  
en aspecto y tacto, y tenía una temperatura de contracción  
10 de unos 91°C.

EJEMPLO 2º

En una mezcladora de paletas helicoidales con doble  
fondo se combinó 1 Kg. de material fibroso preparado según  
la técnica indicada en el ejemplo 1º, a una temperatura de  
15 45°C, con 300 g. de una solución de gelatina tipo B con 10%  
de sólidos y 500 cc. de agua. La mezcla tenía 10% en peso  
de fibras y gelatina combinadas, y un pH aproximado de 5,1  
y se sometió al vacío para eliminar las burbujas grandes de  
aire. Luego se aplicó sobre una lámina de polietileno, se  
20 cubrió con una hoja de resina de tereftalato de polietileno,  
y se extendió por laminación hasta un espesor de unos 2,54  
mm. Después de laminada, la lámina se enfrió bruscamente  
a una temperatura aproximada de 6°C, para que fraguase la  
gelatina. Se desprendieron las láminas de polietileno y  
25 de tereftalato de polietileno de la lámina solidificada de  
la mezcla, y ésta se sumergió en una solución curtiente de  
cromo básico a 1/3 durante una hora. Esta solución se com-  
ponía de 1% de cromo, calculado en forma de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y de 2%  
de formiato sódico. La lámina se retiró del baño de cromo  
30 al cabo de una hora, se dejó reposar durante la noche, y  
luego se lavó con agua. La lámina lavada se sumergió dos  
veces durante una hora en acetona limpia, para eliminar el

271282



30 S 30

1 agua. Luego se sumergió en una solución de alcohol isopropílico que contenía 4% de ácido oleico y 4% de glicerina. Se retiró de la solución de alcohol isopropílico, se extendió sobre una tabla, y se sujetó así extendida. Una muestra del material tomada entonces mostró una temperatura de contracción de 93°C.

5 Después de secarse durante la noche, la lámina se sometió a un calado, según se ha expuesto en el ejemplo 1º, y se le aplicaron dos capas de un producto de acabado corriente para el cuero empleado en el tratamiento de calzado y otros artículos de piel o cuero. El cuero revestido se alisó a 82°C después de aplicar cada capa.

10 El material laminado resultante tenía una resistencia media aproximada a la tensión de 172 Kg. por cm<sup>2</sup>., un coeficiente de dilatación de 23% y un espesor aproximado de 0,6 mm., con suavidad y resistencia a la rotura satisfactorias.

- N O T A -

20 Se reivindica como objeto de esta patente:

1º. Procedimiento para la fabricación de un material similar al cuero, caracterizado por mezclar una masa de fibras de colágeno con una solución acuosa de gelatina y porque un ligante de función múltiple reacciona con la gelatina y las fibras de colágeno, para insolubilizar la gelatina y formar enlaces entre las fibras de colágeno y las moléculas de gelatina, a fin de mantener en relación mutua estable las fibras de colágeno.

2º. Procedimiento según la reivindicación 1º, caracterizado porque el ligante de función múltiple es un curtiente, con preferencia de cromo, y se emplea en solución acuosa.

3º. Procedimiento según la reivindicación 1º, carac-

271282



1 terizado porque la masa de fibras de colágeno se transforma  
en una lámina de fibras de colágeno entrelazadas.

5 4<sup>º</sup>. Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>ª</sup> a  
3<sup>ª</sup>, caracterizado porque la solución acuosa del curtiente de  
cromo que se hace reaccionar con la gelatina y con las fibras  
de colágeno de la lámina se emplea en una cantidad y a un pH  
tales, en relación con la cantidad y el pH de la gelatina y  
las fibras de colágeno, que comunica a la lámina un pH de 3  
a 4,5 aproximadamente.

10 5<sup>º</sup>. Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>ª</sup> y  
2<sup>ª</sup>, caracterizado porque las fibras de colágeno y la solución  
acuosa de gelatina se mezclan y se laminan, y luego se pone  
la lámina obtenida en contacto penetrante íntimo con la so-  
lución acuosa del curtiente de cromo.

15 6<sup>º</sup>. Procedimiento según las reivindicaciones 3<sup>ª</sup> o  
5<sup>ª</sup>, caracterizado porque el curtiente de cromo se hace reac-  
cionar para que precipite la gelatina en forma de un compues-  
to insoluble de cromo firmemente ligado a las fibras de colá-  
geno.

20 7<sup>º</sup>. Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>ª</sup> y  
2<sup>ª</sup>, caracterizado porque las fibras de colágeno, la solución  
acuosa de gelatina y la solución acuosa de curtiente se mez-  
clan y se laminan antes de hacer reaccionar el curtiente pa-  
ra precipitar la gelatina.

25 8<sup>º</sup>. Procedimiento según la reivindicación 2<sup>ª</sup>, carac-  
terizado porque la solución acuosa del curtiente de cromo se  
emplea a un pH aproximado de 3 a 5.

30 9<sup>º</sup>. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones 3<sup>ª</sup>, 5<sup>ª</sup> y 7<sup>ª</sup>, caracterizado porque la reacción del  
curtiente de cromo se prolonga hasta obtener al menos una  
proporción de 0,2% en peso de cromo combinado, calculado  
en forma de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, referido al peso de la gelatina y de las

271282



1 fibras de colágeno.

10º. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución acuosa de gelatina contiene alrededor de 5 a 10% de sólidos de gelatina.

5 11º. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el peso de los sólidos de gelatina es de un 2 a 20% del peso conjunto de las fibras de colágeno y de los sólidos de gelatina.

10 12º. Procedimiento para la fabricación de un material similar al cuero.

Esta memoria consta de 18 hojas mecanografiadas a una sola cara.

BARCELONA, 30 SEP. 1961

P. A.