

305720



305720

PATENTE DE INVENCION

SC 2411 -EFFET CUIR

PAR LIEGEAGE

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para el tratamiento de la superficie de conjuntos laminares".

*Solicitante:* SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en 21, Rue Jean-Goujon, PARIS 8<sup>e</sup>, Francia.

Este invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de la superficie de conjuntos delgados ó laminares que contengan una base o sustrato revestido de polímeros lineales y, más especialmente, de conjuntos laminares microporosos; se refiere también

5.

30 5720



a los productos obtenidos de acuerdo con este procedimiento.

Estos conjuntos laminares se utilizan especialmente como productos de sustitución del cuero. En general, comprenden:

5. - una base o sustrato correspondientes al "lado carne", del cuero y formado, con preferencia, por una hoja porosa y resistente de tejido, de punto, no tejido, película homogénea, papel, aglomerado de desechos de cuero, etc.
10. - una película exterior correspondiente al "lado flor" formada por un polímero lineal del tipo generalmente utilizado en la industria del revestimiento y que presenta un módulo de elasticidad bastante reducido, con preferencia del orden de 0,5 a 5 kg/mm<sup>2</sup>, tal como cloruro de polivinilo o poliuretano y, en especial, una película microporosa a base de polímeros lineales de bloques poliuretano, cuya permeabilidad al aire y al vapor de agua es comparable a la del cuero.
15. - eventualmente, una delgada capa adhesiva que une la película al sustrato o base.
- 20.

Para dar a estos conjuntos el aspecto del cuero, se ha propuesto deformar por calor, como mínimo superficialmente, este conjunto por paso entre dos rodillos; el rodillo en contacto con la superficie libre de la película, dotado, en relieve de un dibujo adecuado. Esta operación, conocida con el nombre de graneado, proporciona resultados bastante poco satisfactorios; en especial, los

- 25.



conjuntos así modificados no "reaccionan" (no se arrugan) como el cuero bajo el efecto de las flexiones.

Para paliar estos inconvenientes, la Sociedad solicitante acaba de perfeccionar un procedimiento de tratamiento de la superficie de dichos conjuntos delgados.

5. Los artículos obtenidos de acuerdo con este invento, poseen, de un modo completamente inesperado, un aspecto superficial comparable en todos los casos al del cuero.

El procedimiento de acuerdo con este invento, consiste en depositar sobre la cara libre de la película del conjunto, un revestimiento a base de un polímero susceptible de adherirse a dicha película, y dotado de un módulo de elasticidad superior al módulo de elasticidad del polímero que constituye la película; en someter, dado

10. el caso, a un tratamiento térmico el conjunto así revestido, y finalmente, en someter el complejo así obtenido a una operación de "liégeage" sometiéndose la capa de cubierta a una curvatura más pronunciada que el resto - del complejo.

Es sabido que esta operación, destinada a la suavización del cuero y a veces del papel, se practica por medio de una forma curvada recubierta con una capa de corcho en la cara convexa. Para esto, se dobla en dos la piel a tratar, y colocada la forma sobre la piel perpendicularmente al pliegue, éste se aplasta simultáneamente debajo del corcho y se desplaza por rodamiento en

15. toda la superficie de esta piel. Esta operación puede

20.

25.

30 5723



realizarse en una sola dirección, en dos direcciones perpendiculares o en "n" direcciones perpendiculares dos a dos; en este caso se dice que se realiza un "liégeage" en una, dos o "n" direcciones.

5. En este invento, es evidente que la flexibilidad y el espesor del sustrato han de ser tales que no constituyan un obstáculo para la operación citada.

- Es evidente que según la naturaleza del polímero que forma la película, pueden utilizarse numerosas composiciones de embadurnado, dado que la adherencia entre la capa de revestimiento y la película puede obtenerse mecánica o químicamente. En efecto, la superficie de las películas presenta a menudo irregularidades que es posible obtener una adherencia mecánica suficiente para determinadas aplicaciones, como para la marroquinería. Sin embargo, se utiliza, con preferencia, un polímero dotado de una afinidad química para el polímero que constituye la película del conjunto a tratar, por ejemplo un polímero reticulable pero todavía no reticulado.
- 10.
- 15.

20. En general se elige el polímero a depositar, en función de su precio de coste y/o del aspecto final que se desea obtener. A título indicativo, y no limitativo, puede citarse: poliuretanos que contengan grupos isocianatos libres, poliamidas que contengan isocianatos, resinas epóxido, poliamidas que contengan resinas melamina-formol, etc.
- 25.

Se ha comprobado que se obtienen buenos resultados con polímeros dotados de un módulo de elasticidad

305720



dad del orden de 50 a 100 kg/mm<sup>2</sup>, o incluso superior.

Puede aplicarse el enlucido o capa, partiendo de una solución del polímero en un disolvente, de acuerdo con las técnicas clásicas. Para obtener depósitos lo más finos posible, se procede con preferencia, por pulverización.

5.

En general se realiza inmediatamente un tratamiento térmico que tiene por efecto secar la capa de enlucido por evaporación del disolvente y, si es preciso, provocar la reticulación del polímero que forma dicha capa o enlucido. En cuanto sea posible, se opera con calor y en forma continua.

10.

Finalmente, de acuerdo con una técnica bien conocida en la industria del cuero, se trabaja con corcho este complejo, cuidando de someter la cara enlucida a la mayor curvatura, o sea, manteniendo durante esta operación la cara enlucida trabajada y la cara todavía no trabajada, una frente a otra.

15.

De acuerdo con la forma y la intensidad del grano que se desee obtener, se deposita una capa más o menos fina de enlucido, y se realiza un trabajo con corcho, en 2, 4 u 8 direcciones.

20.

Los artículos obtenidos de acuerdo con este invento, además de una resistencia al roce perfeccionada, ofrecen un terminado que no era hasta ahora posible de conseguir en los productos de sustitución del cuero.

25.

Se aprovecha ventajosamente el graneado de estos



artículos y eventualmente su porosidad, en todas las aplicaciones de la industria del calzado, vestido y artículos de piel; pero es evidente que sin salirse del cuadro de este invento, son posibles otras numerosas aplicaciones no limitadas para la industria del cuero.

A título indicativo y de ningún modo limitativo, se describen tres ejemplos de aplicación del procedimiento de acuerdo con este invento.

EJEMPLO I - Se prepara un poliesteruretano del modo siguiente:

En un matraz dotado de una columna de fraccionamiento, susceptible de trabajar en vacío y unido a una reserva de nitrógeno, se colocan:

- 1.460 g de ácido adípico purificado (10 moles)
- 496 g de glicol etilénico (8 moles)
- 304 g de propileno-1,2-glicol (4 moles)

Se calienta la mezcla durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno. Luego, progresivamente, se establece en el aparato un vacío creciente, para mantener la destilación del agua. Al cabo de 10 horas de saturación, sometido a 10 mm de mercurio a 200°, se obtiene un poliester incoloro y viscoso de peso molecular 1.730.

Se colocan 50 g de este poliester en un matraz provisto de agitador y de circulación de nitrógeno; se calienta a 100° y se añaden 14,5 g de diisocianato-4,4'-difenilmetano; después de la disolución, se prosigue calentando durante 3 horas.



Después del enfriamiento, se disuelve el producto de reacción en 300 cc de N,N-dimetilformamida y luego se añade 20 cc de una solución que contenga 1,45 g de hidrato de hidrazina en la N,N-dimetilformamida.

5. Se obtiene una solución viscosa clara e incolora que, por destilación en vacío, se concentra al 30%, en peso, de polímero.

- Después de enfriamiento, se deposita esta solución uniformemente con rasqueta o lámina distribuidora sobre una placa de vidrio, para obtener una película de 70/100 de mm de espesor.
- 10.

- Por inmersión en baños sucesivos que contienen mezclas dimetilformamida/agua cada vez más pobres en dimetilformamida, se prepara una película microporosa de 30/100 de milímetro de espesor.
- 15.

Mediante una solución de neopreno en tolueno, se adhiere esta película sobre un tejido de hilo de algodón de 75 dernier, ligamento tafetán, de 50 hilos de urdimbre y 45 hilos de trama.

20. Sobre la cara libre de la película del conjunto así formado, se deposita, por pulverización, una capa de alrededor de 0,5/100 de milímetro de espesor de un barniz de composición:

- |     |  |           |
|-----|--|-----------|
|     | resina epóxido (marca "Epikote 1.001")   | 60 partes |
| 25. | resina poliamida (marca "Versamida 115") | 10 "      |
|     | xileno                                   | 30 "      |
|     | metilisobutilcetona                      | 30 "      |



Se seca en una estufa regulada a 100°, durante 30 minutos.

- Después de enfriar, se somete el complejo obtenido a una operación de "liégeage" en dos direcciones
5. perpendiculares, cuidando de someter la capa fina de enlucido a la mayor curvatura, de acuerdo con un radio de 1 mm aproximadamente.

- Así se obtiene un artículo dotado de un "grano" próximo al del "box"; en especial cuando se le somete a
10. flexiones, tiene reacciones (pliegues pequeños) idénticos a los del cuero citado.

- EJEMPLO 2 - Partiendo de una solución en dimetilformamida, que contenga 12% en peso de un poliesteruretano (marca "Texin 480 A") se vierte sobre una placa de vidrio, una película de 100/100 mm de espesor. Durante 80 minutos se expone la película así formada a una atmósfera cargada con el 65% de humedad relativa, a 23°. Se obtiene así una película microporosa de 30/100 de mm de espesor.
- 15.

20. Mediante una solución de neopreno en el acetato de etilo se adhiere esta película sobre una napa no tejida tensada, de un peso de 100 g/m<sup>2</sup> y constituida por fibras de politereftalato de etileno de denier 1,5, corte 40 mm rizado 5-6 (nº de ondulaciones/cm). Para facilitar la adherencia, esta napa se ha impregnado previamente en una solución de poliester uretano ("Estane X 1") en dimetilformamida; después del secado, el po-
- 25.



liester uretano depositado representa el 30% en peso de la napa fibrosa de partida.

5. Sobre la cara libre de la película del conjunto así formada, se deposita por pulverización una capa de, aproximadamente, 0,5/100 de mm de espesor, de una solución agua (1 volumen) etanol (4 volúmenes), que contenga en peso 8% de una composición constituida por:

a - una interpoliamida procedente de

20% de adipato de hexametileno diamina,

10. 50% de caprolactam

30% de sebacato de hexametilendiamina

b - 10% del peso de la interpoliamida de una solución al 3% de dimetoxi-3,3' diisocianato-4,4'difenilo en la ciclohexanona.

15. Se seca en una estufa regulada a 70°, durante 10 minutos.

Después del enfriamiento se somete el complejo obtenido a una operación de "liégeage" como en el ejemplo 1.

20. El artículo terminado tiene un aspecto exterior comparable al de la cabritilla.

EJEMPLO 3 - Por acción neumática, se prepara una napa no tejida con un peso de 150 g/m<sup>2</sup>, partiendo de fibras de polihexametileno adipamida de denier 3 corte 60 mm, 25. rizado 5-6. Se impregna esta napa por medio de un latex de cloruro de polivinilo (marca "Lutofan 300 D"). Después de secado a 180°, el cloruro depositado representa



el 30% del peso de la napa fibrosa de partida.

Por medio de una rasqueta o lámina de distribución, se deposita sobre este sustrato, la composición siguiente.

- |     |   |      |        |
|-----|---|------|--------|
| 5.  | cloruro de polivinilo (marca "Rhodopas XHPC")     | 45   | partes |
|     | tricresil fosfato                                 | 20   | "      |
|     | docecil fosfato                                   | 20   | "      |
|     | carbonato de calcio                               | 10   | "      |
|     | óxido de cinc                                     | 5    | "      |
| 10. | estearato de plomo                                | 0, 1 | "      |
|     | protector para la luz (marca "U-V absorber nº 9") | 0. 1 | "      |
|     | colorante negro pre-dispersado                    | 1    | "      |
|     | agente porógeno (marca "Porofor TR")              | 0, 5 | "      |

15. Por paso en un horno mantenido a 180°, se obtiene un embadurnado suave y poroso cuyo estado superficial se mejora por un ligero calandrado.

En la cara libre de la película del conjunto así formado, se deposita por pulverización una capa de 0,5/100 de mm de espesor aproximadamente, de un barniz de

20. la composición siguiente:

100 g de una interpoliamida preparada con

20% de adipato de hexametilendiamina

50% de caprolactam

30% de sebacato de hexametilendiamina

25. 100 g de una resina melamina-formol (marca "MeloIam 285 R")

200 g de etanol

180 g de alcohol butílico



50 g de agua

3 g de ácido acético.

Se seca en una estufa regulada a 130°, durante 15 minutos.

5. Después del enfriamiento, se somete el complejo obtenido a una operación de liégeage según cuatro direcciones decaladas 45°, cuidando de someter la capa de enlucido a la mayor curvatura, según un radio de un milímetro aproximadamente.
10. Así se obtiene un artículo que posee un tacto de cuero y un grano próximo al del box, especialmente sometido a flexiones.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 6 de noviembre de 1.963, n° PV.952.868, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para el tratamiento de la superficie de conjuntos laminares"; caracterizándose por
- 15.
  - 20.
  - 25.



lo siguiente:

3 5720-6

- 1.- "Procedimiento para el tratamiento de la superficie de conjuntos laminares", que comprenden un sustrato recubierto de una película de polímeros lineales, caracterizado por revestir la cara libre de la película por una capa de una composición de un polímero que puede adherirse sobre dicha película, y tiene un módulo de elasticidad superior al módulo de elasticidad del polímero que constituye la película;
5. en someter, dado el caso, a un tratamiento térmico el complejo así obtenido y, finalmente, en someter este complejo a una operación de liégeage, recibiendo el enlucido una curvatura más pronunciada que el resto del complejo.
10. 2.- Procedimiento según reivindicación 1, en el que el polímero lineal es un poliuretano.
15. 3.- Procedimiento según reivindicación 1, en el que el polímero lineal es un cloruro de polivinilo.
20. 4.- Procedimiento según reivindicación 1, en el que el conjunto revestido es microporoso.
25. 5.- Procedimiento según reivindicaciones 1 y 5, en el que la composición de enlucido es una solución que contiene una resina epóxido y un agente de reticulación.
30. 6.- Procedimiento según reivindicaciones 1, 2 y 3, en el que la composición de enlucido, es una com-

305720



posición reticulable, a base de interpoliamida.

7.- Procedimiento para el tratamiento de la superficie de conjuntos laminares; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

6 NOV. 1964

Madrid,

SOCIETE RHODIACETA

L. GOMEZ ACEBO Y MODE