

307766

P.- 28.113

6 FEB. 1965



6 FEB. 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 2 de Enero de 1.965, con el número 307.766

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WESTO GmbH, entidad alemana, establecida en
Triebweg 109, Stuttgart-Feuerbach, República Federal Ale-
mana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE CUERO ARTIFICIAL"

El invento concierne a un nuevo cuero artifi-
cial, que es apropiado como valioso material sustitutivo
del cuero especialmente para aquellos fines de utilización,
en los cuales hasta ahora el cuero natural, por causa de
5 la insuperable combinación de múltiples propiedades, no
es reemplazable, o lo es solamente con dificultad. Muestra
especiales ventajas en la utilización como empella de za-
pato y como material sustituyente del cuero de tapizar,
pero puede ser empleado también en los otros campos de em-
10 pleo del cuero, por ejemplo en la fabricación de artículos

3-7736

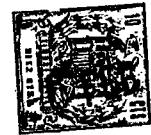


6 FEB 1954

de estuchería o de carteras.

El cuero natural posee, tal como es conocido, una serie de valiosas propiedades, que en su conjunto no han podido ser reemplazadas hasta hoy día por los materiales de sustitución del cuero. Las más importantes son: la alta resistencia mecánica, que se manifiesta sobre todo en una alta resistencia al desgarramiento y determinados márgenes de valores de dilatación, relacionados también simultáneamente con la propiedad de ser, en la formación de cuerpos geométricos tridimensionales, suficientemente ductil, de manera que esta formación del cuerpo geométrico es posible sin formación de pliegues. Estas propiedades, y especialmente la últimamente citada, que consiste en que las fibras de colágeno, aún en estado curtido, se pueden desplazar mutuamente dentro de la estructura del cuero, son, por ejemplo en la fabricación de la pala o empella de zapato, de decisiva importancia.

Pero justo en este terreno es también importante otro grupo totalmente distinto de propiedades del cuero natural, cuya sustitución no ha logrado totalmente hasta ahora el material sintético, lo que conduce a que, en la práctica las palas de zapato no han podido ser hechas con éxito en mayor proporción, sobre otra base distinta que el cuero natural. Aquí se trata del comportamiento del cuero frente al agua y el vapor de agua. La empella de zapato, por una parte, debe de ser suficientemente hidrofuga, para hacer imposible la penetración de la humedad externa en el zapato. Por otra parte debe de ser, sin embargo, suficientemente permeable a la humedad, para asegurar una evaporación de la humedad transpirada por el

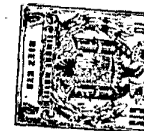


307766

pie.

Basándose sobre este conocimiento de la necesaria permeabilidad al agua especialmente para empellas de zapato, se han hecho en los últimos años muchas propuestas para la fabricación de cueros artificiales que puedan encontrar utilización especialmente como empellas de zapatos. Partiendo de los cueros artificiales conocidos, que generalmente son un material asociado de una capa textil plana y una capa de polímeros colocada encima de aquella, se ha intentado mediante la formación de una red de finísimos poros en la capa de polímeros encerrada, establecer la deseada permeabilidad al agua. En el ensayo para determinar la permeabilidad al agua se obtienen también aquí valores apropiados. No obstante, en la práctica estos materiales no satisfacen como material de sustitución del cuero en empellas.

Efectivamente, no solamente es importante la permeabilidad al vapor de agua, sino sobre todo también la alta capacidad de almacenamiento de agua del cuero natural. Aunque también los cueros artificiales provistos de poros pueden almacenar en estos poros una cierta cantidad de agua, sin embargo en la utilización práctica se muestra que no se da aquí ninguna equivalencia con el comportamiento del cuero natural. De lo que dependen en detalle de las ventajas del cuero natural, todavía hoy día no está completamente explicado. Sin embargo, parece ser importante la capacidad de hinchamiento parcialmente obtenida todavía, de la fibra de colágeno por admisión de humedad en la sustancia fibrosa. Es sabido que esta favorable combinación de propiedades en el comportamiento

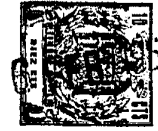


frente a la humedad, también es de importancia decisiva en otros campos de utilización del cuero por ejemplo en su a plicación para artículos de tapicería. Las desventajas de las hojas de material sintético completamente hidrófugas como funda de tapicería son ya suficientemente conocidas.

El invento se ha propuesto como meta proporcionar un cuero artificial que, en la combinación de sus pro piedades, y especialmente en la combinación de los valo res de resistencia, flexibilidad y deslizamiento del mate rial en sí y en el comportamiento frente a la humedad, se aproxime al cuero natural todo lo posible, y que incluso sobrepase a éste en determinadas propiedades. Aquí era es pecialmente decisiva la meta de mejorar el comportamiento del cuero artificial frente a la humedad y hacerlo tan si milar como fuese posible al cuero natural, juntamente con el objeto de unir una alta "elasticidad interna", que per mite una fácil formación de cuerpos moldeados tridimensio nales, a los valores de resistencia exigidos.

Aquí el invento, con referencia a las propieda des frente a la humedad, parte de la idea de lograr el pa so de la humedad a través de la capa de polímeros y el al macenamiento de una cantidad de humedad lo mayor posible, no por formación de poros sino de manera que se pone al polímero como tal en posición de admitir en su estructura las mayores cantidades posibles de humedad. Los compuestos polímeros empleados usualmente en la fabricación de cuero artificial son prácticamente totalmente hidrófugos. El in vento propone, en contraposición, aplicar sobre el mate rial textil plano, una capa de compuestos polímeros que contienen sustituyentes hidrófilos y por ello están en po

307766



sición de admitir y dejar pasar la humedad.

El objeto del invento es por consiguiente un
cuero artificial, consistente en un material textil plano,
que lleva como mínimo una capa, resistente a la abrasión
5 y al choque, de poliamidas débilmente reticuladas, que es
tán sustituídas con grupos hidrófilos.

Se ha mostrado que estas poliamidas sustituídas
con grupos hidrófilos son apropiadas de manera sobresa-
liente para cumplimentar el objeto del invento. Las capas
10 débilmente reticuladas de acuerdo con el invento de polia-
midas sustituídas con grupos hidrófilos muestran, por
ejemplo, una capacidad de admisión de agua entre 10 y
35%. Este margen especialmente preferido puede ser desde
luego sobrepasado hacia arriba o hacia abajo, acomodándo-
15 se a las condiciones deseadas en cada caso. Empellias de
zapato utilizables pueden ser fabricadas por ejemplo tam-
bién con una admisión de agua de valor algo más inferior.
Es importante además que las capas de poliamida débilmen-
te reticuladas según el invento sean altamente flexibles,
20 pero simultáneamente ampliamente más resistentes al cho-
que y a la abrasión que el cuero natural. Esta combina-
ción de propiedades de la capa de polímeros es hecha po-
sible por la débil reticulación, que es elegida especial-
mente de manera que en el ensayo normalizado (flexometro
de Bally) la capa de material sintético resista sin rotu-
25 ra como mínimo 100.000 flexiones y preferiblemente como
mínimo 500.000 flexiones. Generalmente, los valores co-
rrespondientes están en el orden de magnitud de varios
millones de flexiones.

30 La reticulación de poliamidas, especialmente



de las así llamadas superpoliamidas, por introducción de
sustituyentes en la cadena de la poliamida, que pueden
tener también naturaleza hidrófila, con subsiguiente reac-
ción de reticulación por medio de estos sustituyentes, es
5 de por sí conocida. Su preparación está descrita por ejem-
plo en las patentes USA 2.071.250, 2.071.253 y 2.130.948.
Aquí tiene sobre todo importancia la sustitución en el
átomo de nitrógeno con grupos funcionales oxigenados,
siendo aquí los grupos metilol y/o metoximetilo los susti-
10 tuyentes más conocidos. Tales compuestos se pueden prepa-
rar por ejemplo fácilmente a partir de poliamidas no sus-
tituídas por reacción con formaldehído o con formaldehído
y un alcohol, especialmente metanol. Poliamidas correspon-
dientemente sustituídas del tipo Perlon (6-poliamida) o
15 del tipo Nylon (6,6-poliamida) están en el comercio de
diversas procedencias. Se trata aquí de productos solu-
bles o al menos muy fuertemente hinchables, que natural-
mente como tales son inapropiados totalmente para la uti-
lización como capa de material sintético en el cuero ar-
20 tificial. Además de ésto es conocido que se pueden reti-
cular estas poliamidas sustituídas de manera diversa,
siendo sobre todo muy significativa la reticulación por
medio de catalisis ácida. Para ello se calienta la masa
en presencia de ácidos, preferiblemente ácidos carboxili-
25 cos polifuncionales. Se forman aquí diversos tipos de
puentes entre las diversas cadenas de poliamida, que lle-
van el material de partida soluble al estado insoluble.
Según las instrucciones de trabajo del fabricante de la
poliamida sustituída, la reticulación se debe llevar a
30 cabo hasta que resulten productos que sean resistentes, o

307766



5 puedan ser también en cierta medida elásticos, pero que son completamente inapropiados para las exigencias extremas, que se plantean por ejemplo en la empella de zapato. Su número de flexiones es demasiado pequeño; aparece una temprana rotura del material. En el importante campo de la empella de zapato se plantean, directamente en la capacidad de doblado que se expresa por el número de flexiones, las máximas exigencias, lo cual se expresa en un alto número mínimo de flexiones en el flexometro de Bally.

10 Se ha encontrado finalmente que con una reticulación muy cuidadosa se pueden cumplir, de manera hasta ahora no conocida los objetivos planteados según el invento con tales poliamidas sustituidas con grupos hidrófilos. Ya una pequeña reticulación consigue que los materiales
15 polímeros de partida solubles o muy fuertemente hinchables se hagan insolubles y adopten valores de resistencia al choque y a la abrasión que están muy por encima de los correspondientes valores del cuero natural. Simultáneamente la capa de polímeros resultante recibe una flexibilidad, que posibilita hasta varios millones de flexiones en
20 el flexometro de Bally, sin que aparezca una rotura de la capa de polímeros. Aquí sin embargo los grupos hidrófilos presentes están esencialmente inalterados, de manera que se mantiene la admisión de considerables cantidades de
25 humedad directamente en la estructura de la capa de compuestos polímeros, con lo que resulta posible la imitación de la correspondiente propiedad del cuero, en una medida fue hasta ahora no era posible.

30 En esta reticulación muy cuidadosa de la poliamida hidrófilamente sustituida reside por lo tanto una im



portante parte del invento, y se puede comprobar fácilmente en la fabricación del nuevo cuero artificial en un ensayo sencillo, el margen en cada caso óptimo de reticulación. Las variaciones en el carácter de la capa polímera que se establecen con la reticulación iniciada se sobreponen evidentemente de manera que al proseguir la reticulación se obtenga siempre una gama óptima de propiedades, que al proseguir más allá la reticulación deje bajar de nuevo el valor de la capa de poliamida como material de sustitución del cuero. Partiendo del material no reticulado, tiene lugar, al comenzar la reticulación, primeramente la deseada estabilización mecánica en un material insoluble con simultánea elevación de la flexibilidad de la capa de polímero resultante. Esta flexibilidad alcanza entonces un valor óptimo. Se se prosigue más allá la reticulación, aparece, con una creciente formación de puentes entre las cadenas polímeras, un estado quebradizo, que se manifiesta en una caída más o menos rápida de los números de flexiones de la capa de polímero. La reticulación en la capa de poliamida está establecida según el invento de manera que el material resista sin rotura como mínimo 100.000, preferiblemente como mínimo 500.000, flexiones en el flexometro de Bally.

Las poliamidas empleadas según el invento contienen, como sustituyentes hidrófilos, preferiblemente grupos alcoholol y/o alcoxialcoholo. Sobre todo son importantes los dos sustituyentes primeramente citados, estando presentes especialmente en cada caso en estos sustituyentes restos alcoholo o alcoholeno inferiores. Los compuestos más importantes son las poliamidas sustituidas con

307766



restos metilol y/o metoxi-metilo, estando dichos restos usualmente en sustitución en el átomo de nitrógeno. Son especialmente apropiadas las poliamidas en las que aproximadamente el 50% como máximo de los grupos NH-presen-

5 tes están sustituidos con los grupos hidrofílos. Preferiblemente las poliamidas contienen, como mínimo en el 15%, y especialmente en aproximadamente del 30 al 40% de los grupos NH- de la poliamida, los sustituyentes hidrofílos.

La reticulación de este material puede tener lugar por

10 diferentes caminos, de manera de por sí conocida. La reticulación más importante en la práctica trabaja con ácidos como catalizadores, para lo cual son aquí nuevamente importantes los ácidos orgánicos, y sobre todo los ácidos carboxílicos polifuncionales, por ejemplo los ácidos di-

15 carboxílicos. Las formaciones de puentes entre las cadenas polímeras pueden realizarse aquí, tanto por vía puramente catalítica (formación de enlaces eter), como también directamente a través de los ácidos carboxílicos polifuncionales por formación de esterres. Ya que la reticu-

20 lación se lleva a cabo a temperaturas elevadas, se pueden preferir ácidos de volatilidad más baja, que no abandonen la mezcla de polímeros al calentar. Aquí son especialmente apropiados ácidos carboxílicos polifuncionales simples de naturaleza alifática o también de naturaleza aromáti-

25 ca, por ejemplo ácido maleico y compuestos análogos, Correspondientemente se puede utilizar, en una forma de ejecución preferida del invento para la fabricación del nuevo cuero artificial, una poliamida sustituida en los átomos de nitrógeno por grupos reticulables, y endurecer a

30 ésta por reticulación con un ácido dicarboxílico, es de-

307766



cir llevarla al estado insoluble descrito, que permite si
multáneamente sin embargo un número de flexiones en el
flexometro de Bally por encima de 1 millón.

Las poliamidas más importantes son aquí las
5 6-poliamidas del tipo Perlon y/o las 6,6-poliamidas del
tipo Nylon, que han sido sustituidas de manera de por sí
conocida con los grupos hidrofílos.

Estos resultados, nuevos para el campo del cue-
ro artificial, son ayudados con efectividad por una segun-
10 da característica importante del invento, de por si inde-
pendiente de la primera. Esto concierne a la elección del
material de base textil para el cuero artificial.

Quando se considera que la capa textil constitu-
ye una proporción importante del conjunto del cuero arti-
15 ficial, que generalmente es incluso mayor que la mitad
del producto acabado, entonces resulta evidente, que la
solución del problema planteado según el invento está in-
fluenciada en parte considerable también por la elección
del material textil. Coincidiendo con el plateamiento del
20 problema, de unir una alta resistencia mecánica con una
alta capacidad de admisión de agua, se emplea por esta
causa, según el invento, preferiblemente un material tex-
til, que consta de una combinación de hilos o fibras con
alta capacidad de admisión de agua y de hilos o fibras
25 con alta resistencia mecánica. Son conocidos numerosos
materiales fibrosos e hilos fabricados de ellos, de base
natural o sintética con alta capacidad de admisión de
agua. Generalmente se trata aquí de materiales, hechos
de celulosa y/o derivados de celulosa. El material más
30 importante para los objetos del invento es la viscosa-se

307766



da artificial, que según es conocido posee una capacidad especialmente alta de admisión de agua. También se pueden considerar otras sedas artificiales o también fibras de celulosas tales como algodón, pero la viscosa-seda artificial es especialmente preferida. Una característica concordante de los materiales textiles con alta capacidad de admisión de agua es, ciertamente, que la resistencia mecánica, especialmente la resistencia al desgarramiento, deja mucho que desear. Esto ocurre sobre todo en la viscosa-seda artificial. Por esta causa se combina, con estos materiales de alta capacidad de admisión de agua, un material filamentosos de una alta resistencia al desgarramiento, para alcanzar así los valores del cuero natural. Para esto son muy apropiados hilos sintéticos, por ejemplo hilos de poliamida del tipo Nylon o Perlon, que a su vez no deben poseer ninguna capacidad importante de admisión de agua. Para los fines del invento se prefiere aquí, que la proporción de estos hilos, que confieren la resistencia mecánica, se mantenga todo lo pequeña posible, o inversamente, que se mantenga la proporción del material con alta capacidad de admisión de agua todo lo grande posible. Por esta causa se emplea de manera más apropiada un material textil de base, que consiste como mínimo en 50% en peso, preferiblemente en 70 a 90% en peso, de material con alta capacidad de admisión de agua y el resto de material con alta resistencia mecánica. Son especialmente apropiados materiales que contienen hilos con alta capacidad de admisión de agua en cantidades de 80 a 90% en peso.

También es importante para la imitación del cu



ro, no solamente el establecimiento de una suficiente resistencia al desgarramiento, sino sobre todo también el establecimiento de la "elasticidad interna" del producto sintético, es decir la imitación de la propiedad del cuero de acomodarse, en la formación de cuerpos geométricos, sin pliegues también a formas geométricas más complicadas, como los que se dan por ejemplo en la formación de las puntas de los zapatos. Exáctamente aquí en la práctica del cuero artificial conocida hasta ahora se han mostrado considerables dificultades, ya que los tejidos empleados generalmente como material textil no poseen esta propiedad o la poseen en medida insuficiente. Por ello se propone según el invento emplear como material básico textil un tejido de malla. Lo típico para un material tejido es su apariencia que una extensión en una de las direcciones representa sobre la otra dirección superficial. Cuando por ejemplo se estira un tejido longitudinalmente, se encoge a lo ancho e inversamente. Por este desplazamiento elástico del material en sí, que se debe a la forma concreta del entrelazamiento de los hilos en forma de lazos, resulta posible, según el invento, eliminar las dificultades que aparecen de otra manera en la acomodación a la forma del pie o a otras formas geométricas. En esta capacidad de desplazamiento elástica del material básico textil por ejemplo al prender con tenazas las hormas del zapato, resultados impecables y correspondientes al cuero natural.

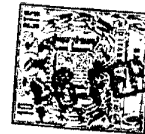
En la utilización de los géneros de punto se ha comprobado lo siguiente:

Los géneros de punto usuales en el comercio, y

307766



especialmente de una capa, son tan altamente elásticos y extensibles que con sus valores están muy por encima de los correspondientes valores del cuero natural. Esto conduciría a la imposibilidad de trabajar este cuero artificial en las máquinas tradicionales. El género de punto empleado según el invento, está dispuesto por ello preferiblemente de manera que también los valores de extensión o dilatación corresponden a las exigencias en el cuero natural, o como mínimo son muy similares a éstas. Se establece aquí diferencia según es conocido entre la llamada extensión lineal, que según las exigencias de la práctica está entre $25\% \pm 5\%$ de extensión lineal (Oficina de Ensayo de Materiales de Alemania Occidental de la Escuela Especial de Curtido de Reutlingen o Escuela Especial para la Industria del Calzado en Pirmasens). Estos valores corresponden a una extensión o dilatación superficial de $40\% \pm 5\%$, medida siempre en un tensometro de Bally, y a una sobrepresión de 10 atmósferas para cueros delgados, hasta de 1,2 mm. aproximadamente de espesor. Para cueros más gruesos de 1,5 a 1,8 mm. la sobrepresión mínima es de 15 atmósferas. El cuero artificial según el invento muestra correspondientemente, por ejemplo con un espesor de aproximadamente 1,2 mm., una extensión o dilatación lineal en el tensometro de Bally, de 25 a 30%, lo que corresponde a una extensión superficial de aproximadamente 40 a 45%. De esta manera se han establecido los márgenes de dilatabilidad exigidos para la empella del zapato. Este objeto se logra disminuyendo la extensibilidad del material textil para géneros de punto, lo cual es posible por diversas medidas. Aquí se emplean especialmente tejidos de



punto de telar de cadeneta.

Según el invento se emplea un género de punto especialmente pesado, que está en el límite superior de los tejidos de punto usuales en el comercio, incluso por encima. Se prefieren pesos mínimos de 300 g/m², trabajándose en casos normales con pesos como mínimo de 400 g/m². Para cueros artificiales pesados, por ejemplo para la fabricación de calzados de caballero, se pueden emplear materiales todavía más pesados, es decir con pesos por encima de 500 g/m². Este tejido de punto está tejido aquí con doble capa, es decir dos capas superpuestas del género de punto están unidas entre sí por formaciones de lazo desde la capa inferior a la superior y/o inversamente. Según el invento consiste aquí la capa inferior, que generalmente forma la mayor proporción en peso del género de punto, en el material con alta capacidad de admisión de agua, mientras que la capa superior consiste en los hilos de alta resistencia al desgarramiento. Este género de punto pesado de doble capa, posee, ya de por sí una extensibilidad relativamente pequeña, que es disminuída todavía más al aprestar el material estratificado antes de la aplicación de la capa de poliamida. Aquí, por una parte, se carda el material, y especialmente la capa inferior por ejemplo de viscosa-seda artificial. Con ello se encoje el material con simultánea elevación del peso superficial. Además, se estira previamente este tejido pesado, con lo que también se rebaja la extensibilidad. Por medio de tales tratamientos previos es posible, no solamente establecer en el producto acabado los deseados valores de extensión o dilatación lineal y superficial, sino que se ha mostrado que

307766



1983

también la extensión lineal y la extensión superficial remanente en el producto acabado están dentro de la zona de las exigencias para el cuero natural, por ejemplo de la empella de zapatos (9 a 15% para la dilatación lineal remanente y 14 a 20% para la dilatación superficial remanente).

En su forma de ejecución preferida se representa así el nuevo cuero artificial como un material de varias capas, en el que están convenientemente repartidas sobre las diversas capas, las propiedades y funciones inherentes al cuero. La capa más inferior, es decir la capa textil cardada, de fibras con una alta capacidad de admisión de agua, representa la masa principal de la sustancia del cuero, que asegura el almacenamiento y el paso hacia afuera por ejemplo de la humedad transpirada por el pie. Por su estructura tejida y por la compactación se imitan de manera ideal, desde varios puntos de vista, las propiedades del cuero natural. Los valores de resistencia al desgarramiento deseables, y el favorecimiento de los valores de dilatación deseados del material en conjunto, se establecen por medio de la segunda capa tejida superpuesta de material de hilo altamente resistente. Ya que esta capa está también tejida, permanece la ventaja de esta estructura para el material en conjunto. Simultáneamente ambas capas del género de punto están unidas entre sí indisolublemente, de manera que está excluída una separación de las capas individuales durante el trabajo o el uso, tal como ocurre frecuentemente con las capas pegadas entre sí de los cueros artificiales conocidos. Finalmente sigue hacia afuera la capa de poliamida resistente al cho



que y a la abrasión, que, igualmente que el cuero natural, es repelente al agua contra las humedades exteriores, pero que por causa de la sustitución hidrofílica está en posición de admitir dentro de sí una determinada cantidad de humedad, de almacenarla y también de dejarla pasar hacia afuera.

La cantidad de capa de poliamida se ha de dimensionar aquí como mínimo de manera que se logre el deseado recubrimiento del tejido. Hacia arriba está determinada la cantidad de poliamida en lo esencial por consideraciones económicas, en lo cual se ha de considerar también, desde luego, que el peso de la humedad a través de la capa de poliamida tiene lugar tanto más rápidamente, cuanto más delgada es esta capa. Por lo tanto generalmente se aplicará sobre el tejido la cantidad de poliamida necesaria para el recubrimiento y se evitarán excesos mayores por encima de éstas. Con relación al peso de géneros de punto aprestados, puede haber así presente por ejemplo de 0,1 a 1 vez de cantidad de poliamida en el producto acabado, prefiriéndose aproximadamente 0,3 a 0,6 veces de cantidad de poliamida, referidas al peso del tejido aprestado. La capa de poliamida contiene generalmente una limitada cantidad de plastificante y de pigmentos, eventualmente junto con otros agentes auxiliares, por ejemplo agentes para dar opacidad. Los plastificantes son los usuales para las poliamidas, mostrándose especialmente valiosas las alcohilamidas de los ácidos bencenosulfónicos, por ejemplo la butilamida del ácido bencenosulfónico, las alcohiltoluolsulfonamidas, aproximadamente la mezcla comercial de n-etil-orto- y para-toluolsulfonamida, o productos

3 7766



de esterificación de ácidos oxibenzoicos, aproximadamente el producto comercial de ácido p-oxibenzoico y 2-etilhexanol. Los plastificantes pueden estar generalmente presentes en cantidades de 10 a 50% en peso, referidas a la poliamida, prefiriéndose especialmente la zona de 25 a 35% en peso.

La fabricación del nuevo cuero artificial se apoya en los métodos de trabajo conocidos para la obtención de tales materiales compuestos. El material textil es sometido a los tratamientos previos citados y a otras etapas usuales de aprestado; así por ejemplo es teñido y seguidamente recubierto con poliamida. Este recubrimiento tiene lugar preferiblemente en varias etapas, aplicándose en la primera etapa muy poco, para impedir una penetración demasiado profunda de la masa de poliamida dentro de la capa textil. Después de aplicar la correspondiente capa de poliamida, o preferiblemente después de aplicar todas las capas previstas de poliamidas, se lleva a cabo la débil reticulación descrita de la poliamida. Se puede añadir un tratamiento de acabado de la parte inferior del cuero artificial.

La masa de poliamida aplicada consiste normalmente en un producto hinchado de poliamida que contiene agua y disolvente, al que se añaden el agente de reticulación y generalmente materiales adicionales tales como plastificantes, pigmentos, agentes de opacidad, etc. Tal como se ha indicado ya, los agentes de reticulación preferidos son ácidos, y especialmente ácidos carboxílicos. Generalmente se emplean ácidos polifuncionales, por ejemplo ácido maleico, ácido cítrico, y ácido tartárico, etc. Sin

307766



embargo se pueden emplear también ácidos monocarboxílicos. Esta masa pastosa de consistencia más o menos áspera, es aplicada sobre la banda de género de punto, según procedimientos de por sí conocidos, por ejemplo por medio de máquinas recubridoras, y seguidamente se evapora el disolvente y/o el agua hasta que resulta un recubrimiento fuertemente adherido. Sobre éste pueden ser incorporadas nuevas capas de la masa de poliamida, sin previo endurecimiento. Las condiciones de reticulación se establecen entonces de manera que se logra la limitada reticulación deseada para la óptima flexibilidad. Por determinación de los números de flexiones del producto endurecido en el flexómetro de Bally se puede comprobar de manera sencilla, si la combinación empleada de condiciones de reticulación es apropiada o se precisa una modificación. Aquí sirven las leyes generales establecidas para ésta reacción de reticulación, por ejemplo que una elevación de la temperatura y una prolongación del período de reticulación o un aumento de la cantidad del agente de reticulación empleado favorecen la creciente reticulación.

Para la obtención de los productos altamente elásticos tal como se prefieren según el invento, se ha mostrado como practicable, trabajar a temperaturas relativamente moderadas en la etapa de reticulación, pero, para esto, con períodos de reticulación algo más largos. Se prefieren especialmente temperaturas aproximadamente de 80 a 150°C, prefiriéndose aquí generalmente el campo de temperaturas de 80 a 130°C. La duración de este tratamiento de temperatura puede ser aquí hasta de algunas horas; generalmente se trabaja con tiempos de tratamiento de 5 a



60 minutos. El resultado de tal endurecimiento cuidadoso es el de productos reticulados de manera especialmente uniforme. No está excluido trabajar bajo otras combinaciones de condiciones de reticulación, por ejemplo a más
5 altas temperaturas y con tiempos de tratamientos más cortos, pero esto conduce frecuentemente a una reticulación no uniforme y con ésto a productos peores. Con la capa de poliamida bien endurecida está excluida la solubilidad en alcohol en todos los puntos, y con ésto se obtiene una
10 unión íntima insoluble entre los tejidos textiles y la capa de material sintético.

La cantidad de ácidos empleada para la reticulación es muy pequeña y normalmente está dentro del orden de magnitud de 1% en peso, referido a la poliamida empleada. Con la utilización de ácido maleico se ha mostrado como especialmente utilizable el margen de 0,7 a 1,2%, preferiblemente alrededor aproximadamente de 0,9%.

Es importante que también los otros medios auxiliares empleados, por ejemplo también los pigmentos,
20 pueden influir sobre la reacción de reticulación, de manera que ésta discurre más rápidamente o más despacio que en ausencia del pigmento. Por lo tanto se establecerá más apropiadamente en cada caso, por ensayo de los números de flexiones de los productos del procedimiento, la combinación más favorable deseada de condiciones de reticulación.

Para lograr en casos especiales altos valores de permeabilidad se pueden producir poros en el nuevo cuero artificial, de manera de por sí conocida. Esto puede tener lugar por ejemplo por punzonado o por incorporación
30 y separación por lavado de componentes solubles.

Ejemplo 1:

Masa de recubrimiento por extensión:

5 100,00 g. de una poliamida N-sustituída
(del tipo del Perlon), que contiene, por
un mol de caprolactama, aproximadamente
0,13 moles de grupos metilol y 0,22 moles
de grupos metoxi-metilo, al 40%.

12,00 g. de Plastomoll BMB

2,00 g. de negro de marfil

10 3,60 g. de ácido maleico, al 10% en agua

Masa de recubrimiento superior:

100,00 g. de una poliamida N-sustituída
(ver arriba)

2,00 g. de negro de marfil

15 7,50 g. de Syloid

3,60 g. de ácido maleico, al 10% en agua.

Fórmula de disolución para la poliamida:

2.000,00 g. de una poliamida N-sustituída
(contenido de agua 40%).

20 1.000,00 g. de etanol

El tejido de punto consiste en 12 partes % en
peso de Perlon y 88 partes % en peso de seda artificial,
y tiene después del aprestado un peso por m² de 500 g.
aproximadamente. Este mismo es tejido de negro, se enco-
ge al teñir, y después del secado es cardado el lado de
25 seda artificial. Especialmente, la primera etapa de car-
dado debe de ser llevada a cabo de manera que el material
aumente de espesor. En el aprestado aumenta aproximadamen-
te el peso por m² en un 20 a 25%. El artículo aprestado
30 es calandrado en caliente y recubierto por varias aplica-

307766



5 ciones de la masa pastosa, exáctamente de manera que ya no se pueda ver la estructura de tejido de punto. La distribución de cantidades entre la capa de revestimiento básica y la capa de revestimiento superior es de 240:60. La aplicación total es por ésto de 300 g/m².

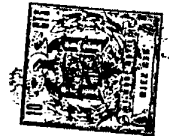
Entonces el artículo es reticulado por tratamiento por calor. Se logra el número óptimo de flexiones a una temperatura de 110°C y durante un período de 45 minutos. Subsiguientemente el artículo puede ser estampado. El velo rugoso del lado posterior es recubierto finalmente además con un apresto de cuero de la siguiente composición:

15 100 g. de Tylose MH50, al 5% en agua
50 g. de Perbunan-C-Latex GKM al 50%
15 g. de aceite de rojo turco
Aplicación aproximadamente de 100 g/m²
El grueso o espesor del artículo es aproximadamente de 1,2 mm. y tiene un peso total de aproximadamente 900 g/m².

20 Ejemplo 2:

Masa de recubrimiento por extensión:
100,00 g. de una poliamida N-sustituída (como en el ejemplo 1), al 40%.
12,00 g. de Plastomoll BMB
25 2,00 g. de negro de óxido de hierro
3,60 g. de ácido maleico, al 10% en agua.

Masa de recubrimiento superior:
100,00 g. de una poliamida N-sustituída (como en el ejemplo 1), al 40%
30 2,00 g. de negro de óxido de hierro



7,50 g. de Syloid

3,6 g. de ácido maleico, al 10% en agua.

5 El aprestado y el proceso de revestimiento son como en el ejemplo 1. El tratamiento por calor tiene lugar a 110°C. con una duración de 20 minutos. El tiempo más corto de condensación en comparación con el ejemplo 1 es causado por la acción catalítica del negro de óxido de hierro. El negro de marfil utilizado en el ejemplo 1 está en forma de negro de humo.

10

Ejemplo 3:

Masa de recubrimiento por extensión:

100,00 g. de una poliamida N-sustituída (como en el ejemplo 1), al 40%.

15

12,00 g. de Plastomoll BMB

2,00 g. de negro de marfil

8,00 g. de ácido tartárico al 10%

Masa de recubrimiento superior:

20

100,00 g. de una poliamida N-sustituída (como en el ejemplo 1), al 40%

2,00 g. de negro de marfil

7,50 g. de Syloid

8,00 g. de ácido tartárico al 10%

25

El aprestado y el proceso de revestimiento son como en el ejemplo 1. El tratamiento por calor tiene lugar a 120°C, con una duración de 45 minutos.

Ejemplo 4:

Masa de recubrimiento por extensión:

30

100,00 g. de una N-metoxilmetil-6,6-poliami-

307766



- da, al 40%
- 12,00 g. de Plastomoll BMB
- 2,00 g. de negro de marfil
- 5,00 g. de ácido cítrico, al 10%
- 5 Masa de recubrimiento superior:
- 100,00 g. de una N-metoxilmetil-6,6-poli-
amida, al 40%
- 2,00 g. de negro de marfil
- 7,50 g. de Syloid
- 10 5,00 g. de ácido cítrico, al 10%

El aprestado y el proceso de revestimiento son como en el ejemplo 1. El tratamiento por calor tiene lugar a 120°C con un período de permanencia de 45 minutos.

15 Ejemplo 5:

- Masa de recubrimiento por extensión:
- 100,00 g. de N-etoxietil-6,6-poli-
amida al 40% Grado de sustitución 30%
- 12,00 g. de butilamida del ácido benzol-sul-
fónico
- 20 2,00 g. de negro de marfil del tipo de ne-
gro de humo
- 3,60 g. de ácido maleico al 10% en agua.
- Masa de recubrimiento superior:
- 25 100,00 g. de N-etoxietil-6,6-poli-
amida al 40%
Grado de sustitución 30%
- 2,00 g. de negro de marfil a modo de negro
de humo
- 3,60 g. de ácido maleico al 10% en agua.
- 30 7,50 g. de Syloid



Fórmula de disolución: como en el ejemplo 1.

El tejido de punto consiste en 30 partes por % en peso de Perlon y 70 partes por % en peso de seda artificial y tiene, después del aprestado, un peso por m² de 500 g. aproximadamente. Este es teñido de negro, se contrae al teñir y, después del secado se carda la parte de seda artificial. Especialmente la primera etapa de cardado debe de ser ejecutada de tal manera, que aumente el espesor del material. En el aprestado el peso por m² aumenta aproximadamente en un 20-25%. El artículo aprestado es calandrado en caliente y revestido con una aplicación múltiple de la masa pastosa exáctamente de manera que la estructura del tejido ya no se pueda ver. La repartición de cantidades entre la primera capa o capa base y la última capa o capa de recubrimiento superior se mantiene en 240:60. De aquí que el peso total de la aplicación sea de 300 g/m².

El artículo es reticulado entonces por tratamiento en caliente. El número de flexiones óptimo se logra a una temperatura de 110°C y durante un período de 45 minutos. Subsiguientemente el artículo puede ser estampado. Finalmente, se aplica al velo rugoso del reverso, un apresto de la siguiente composición:

100,00 g de Perbunan-C-latex GKM al 50%
7,50 g. de Collacral P al 16% (agente espesante, polímero soluble en agua, altamente viscoso, a base de acrilato). Aplicación de aproximadamente 100 g/m². El espesor del artículo es aproximadamente de 1,2 mm. y tiene un peso total de 900 g/m².

Nota: El artículo acabado muestra, en contraposición con

307766



un artículo fabricado con una poliamida sustituida en el átomo de nitrógeno con grupos metilol y metoxi-metilo, un tacto algo más blando.

5

Ejemplo 6:

Masa de recubrimiento por extensión:

10

100,00 g. de una 6-poliamida N-sustituida (del tipo del Perlon), que contiene por un mol de caprolactama aproximadamente 0,2 moles de grupos etilol y 0,32 moles de grupos etoxietilo, al 40%

12,00 g. de butilamida del ácido bencenosulfónico

2,00 g. de negro de óxido de hierro

15

3,60 g. de ácido maleico al 10% en agua

Masa de recubrimiento superior:

20

100,00 g. de una 6-poliamida N-sustituida (del tipo del Perlon); que contiene, por un mol de caprolactama, aproximadamente 0,2 moles de grupos etilol y 0,32 moles de grupos etioxietilo, al 40%.

Fórmula de disolución: como en el ejemplo 1.

25

El tejido de punto consiste en 20 partes por % en peso de Perlon y 80 partes por % en peso de seda artificial, y tiene, después del aprestado, un peso por m² de aproximadamente 500 g. Este es tejido de negro, se contrae al teñir y después del secado se carda la parte de seda artificial. Especialmente la primera etapa del cardado debe de ser ejecutada de tal manera que el material

30

aumente de espesor. En el aprestado, el peso por m² aumen



ta aproximadamente en un 20-25%. El artículo aprestado es calandrado en caliente y revestido con una aplicación múltiple de la capa pastosa, exáctamente de manera que la estructura de tejido ya no se pueda ver. La repartición de cantidades entre la primera capa o capa base y la última capa o capa de recubrimiento superior, se mantiene en 240:60. De aquí que el peso total de la aplicación sea de 300 g/m².

El artículo es reticulado entonces por tratamiento en caliente. El número de flexiones óptimo se logra a una temperatura de 110°C y durante un período de 20 minutos. Subsiguientemente el artículo puede ser estampado. Finalmente, se aplica al velo rugoso del reverso, un apresto de la siguiente composición:

100,00 g. de Perbunan-C-latex GKM al 50%
7,50 g. de Collacral P al 16% (agente espesante, polímero soluble en agua, altamente viscoso, a base de acrilato). Aplicación de aproximadamente 100 g/m². El espesor del artículo es aproximadamente de 1,2 mm., y tiene un peso total de 900 g/m².

Ejemplo 7:

Masa de recubrimiento por extensión:

50,00 g. de una 6-poliámidá N-sustituída (del tipo de Perlon), que contiene por un mol de Caprolactama aproximadamente 0,13 moles de grupos metilol y 0,2 moles de grupos metoxi-metilo, al 40%.

50,00 g. de una 6-poliámidá N-sustituída (del tipo del Perlon) que contiene por un mol de Caprolactama aproximadamente 0,2 moles de grupos etilol y 0,32 moles

307766



de etoxi-etilo, al 40%.

12,00 g. de butilamida del ácido bencenosulfónico.

2,00 g. de negro de marfil a modo de negro de humo.

3,60 g. de ácido maleico al 10% en agua.

Masa de recubrimiento superior:

50,00 g. de una 6-poliamida N-sustituída (del tipo del Perlon), que contiene por un mol de caprolactama aproximadamente 0,13 moles de grupos metilol y 0,2 moles de grupos metoxi-metilo, al 40%

50,00 g. de una 6-poliamida N-sustituída (del tipo del Perlon), que contiene por un mol de caprolactama aproximadamente 0,2 moles de grupos etilol y 0,32 moles de grupos etoxietilo, al 40%

2,00 g. de negro de marfil a modo de negro de humo

3,60 g. de ácido maleico al 10% en agua

7,50 g. de Syloid

Fórmula de disolución: como en el ejemplo 1.

El tejido consiste en 12 partes por % en peso de Perlon y 88 partes por % en peso de seda artificial, y tiene después del aprestado, un peso por m² de aproximadamente 500 g. Este es teñido de negro, se contrae al teñir y, después del secado, se carda la parte de seda artificial. Especialmente la primera etapa de cardado debe de ser ejecutada de tal manera que el material aumente de espesor. En el aprestado, el peso por m² aumenta aproximadamente en un 20-25%. El artículo aprestado es calandrado en caliente y revestido con una aplicación múltiple de la



capa pastosa, exáctamente de manera que la estructura de tejido ya no se pueda ver. La repartición de cantidades entre la primera capa o capa base y la última capa o capa de recubrimiento superior se mantiene en 240:60. De aquí que el peso total de la aplicación sea de 300 g/m². El artículo es reticulado entonces por tratamiento en caliente. El número de flexiones óptimo se logra a una temperatura de 110°C y durante un período de 45 minutos. Subsiguientemente el artículo puede ser estampado. Finalmente, se aplica al velo rugoso del reverso, un apresto de la siguiente composición:

100,00 g. de Perbunan-C-Latex GKM al 50%
7,50 g. de Collacral P al 16% (agente espesante, polímero soluble en agua, altamente viscoso, a base de acrilato). Aplicación de aproximadamente 100 g/m². El espesor del artículo es aproximadamente de 1,2 mm. y tiene un peso total de 900 g/m².

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 4 de Enero de 1.964, bajo el número W 35915 IVc/8 1 y 21 de Octubre de 1.964, número W 37805 IVc/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten

30

307766



te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de cuero artificial, consistentes en una capa plana textil, que lleva como mínimo una capa resistente al choque y a la abrasión de poliamidas débilmente reticuladas, que están sustituidas con grupos hidrófilos.

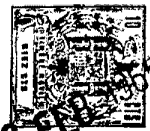
10 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la capa de poliamida está reticulada tan débilmente, en en el ensayo normalizado (flexometro de Bally) resiste sin rotura como mínimo 100.000 flexiones, preferiblemente como mínimo 500.000 flexiones.

15 3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque las poliamidas están sustituidas con grupos alcoholol y/o alcoxialcohilo, estando presentes en estos sustituyentes especialmente en cada caso restos alcoholo y/o alcoholeno y prefiriéndose aquí grupos metilol y/o metoximetilo, y estando además presentes preferiblemente estos sustituyentes hidrófilos en sustitución en el átomo de nitrógeno de la poliamida.

20 4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque como máximo están sustituidos, aproximadamente hasta el 50%, preferiblemente como mínimo aproximadamente el 15% y especialmente del 30 al 40% aproximadamente de los grupos NH-de la poliamida, con los restos hidrofilos.

25 5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, cacterizadas porque la capa de poliamida es reticulada por una catalisis ácida con ácidos orgánicos especialmente polifuncionales, estando presente preferiblemente una

30



6 FEB

poliamida sustituida en los átomos de nitrógeno por grupos reticulables, que está reticulada con un ácido dicarboxílico, por ejemplo ácido maleico.

5 6.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque la capa de poliamida consiste en esencia en 6-poliamidas y/o en 6,6-poliamidas débilmente reticuladas sustituidas en el átomo de nitrógeno.

10 7.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el material textil es una combinación de hilos o fibras con una capacidad de admisión de agua comparativamente alta, e hilos o fibras con alta resistencia mecánica.

15 8.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque el material textil es un género de punto tejido en doble capa, especialmente un género de punto de telar de cadeneta, consistiendo una de las capas en un material con alta capacidad de admisión de agua y la otra capa en hilos de alta resistencia mecánica.

20 9.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque la capa tejida con alta capacidad de admisión de agua constituye como mínimo el 50% en peso, preferiblemente del 70 a 90% en peso, y de manera más apropiada del 80 al 90% en peso, del tejido de doble capa.

25 10.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque como material con alta capacidad de admisión de agua, están presentes fibras de celulosa o de rivados de celulosa, considerándose especialmente la viscosa-seda artificial, mientras que como material de alta
30 resistencia mecánica se prefieren hilos sintéticos, por

307766



ejemplo del tipo de poliamida.

5 11.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque el género de punto de doble capa es un material especialmente pesado, preferiblemente con pesos como mínimo de 350 g/m², especialmente con pesos como mínimo de 400 g/m², cuya capacidad de extensión ha sido disminuída por cardado y previo estirado de manera que el cuero artificial acabado posee valores de elasticidad normalizados dentro del campo del cuero natural.

10 12.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque en sección está constituido de la siguiente manera: parte inferior, capa de género de punto con alta capacidad de admisión de agua, encima la capa de género de punto con alta resistencia al desgarramiento, y
15 la poliamida reticulada, como capa superior.

13.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque el peso de la capa de poliamida constituye de 0,2 a 1 veces y preferiblemente aproximadamente de 0,3 a 0,6 veces el peso del tejido aprestado.

20 14.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizadas porque en la capa de poliamida están presentes plastificantes preferiblemente en cantidades aproximadamente de 10 a 50% en peso, y más apropiadamente en cantidades aproximadamente de 25 a 35% en peso, eventualmente
25 junto con otros agentes auxiliares, tales como pigmentos, agentes de opacidad, etc.

15.- Un procedimiento para la fabricación de cuero artificial sobre la base de una banda textil recubierta con material artificial, caracterizado porque un
30 género de punto de doble capa, preferiblemente un género



de punto de telar de cadeneta, es recubierto con una solución o suspensión de poliamidas, que llevan sustituyentes hidrófilos, y subsiguientemente se produce una débil reticulación en condiciones relativamente manes, que es
5 suficiente para hacer a la capa de poliamida estable contra los disolventes y resistente al choque y a la abrasión, pero que asegura simultáneamente, en el ensayo normalizado, números de flexiones como mínimo de 100.000 y preferiblemente como mínimo de 500.000, sin rotura.

10 16.- Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la reticulación se lleva a cabo con ácidos, preferiblemente ácidos orgánicos, por ejemplo ácidos carboxílicos polifuncionales, que han sido incorporados en la masa de poliamida antes de la aplicación sobre el género de punto, y por que la reticulación se lleva a cabo a temperaturas moderadas, por ejemplo de 80 a 150°C, preferiblemente de 80 a 130°C.

17.- Mejoras introducidas en la fabricación de cuero artificial.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 FEB. 1965

P. A. Alberto de Echeburu
Por Fidei