

PATENTE DE INVENCION

Case PP9A/14A.

=====

324918

324918

30



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE UN MATERIAL  
SIMILAR AL CUERO".

*Solicitante:* POROUS PLASTIC, entidad británica residente en  
Dagenham Dock, Essex, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a materiales porosos. En particular aunque no exclusivamente, se refiere a materiales porosos apropiados como sustitutivos del cuero natural.

5. Los estudios publicados realizados al microscopio

30 MAR.



- han indicado que el cuero natural puede considerarse que consiste en dos zonas esenciales: una zona interior llamada corium o de estructura fibrosa principal y una zona superficial denominada comunmente "flor del cuero" o capa granulosa.
5. Un sustitutivo del cuero puede muy bien comprender también una zona que simule al menos parcialmente la capa granulosa del cuero natural en un mayor o menor grado, cuya zona se denominará zona de superficie en la presente Memoria, y una zona que simule al menos parcialmente la estructura fibrosa principal o corium del cuero natural en un mayor o menor grado, cuya zona se denominará en la presente memoria zona base.
10. La zona base puede ser un material derivado de fibras; en cuyo caso se la denominará zona base fibrosa.
15. Con relación al empleo de ciertos tipos de zona base fibrosas se han presentado ciertos problemas. Dichos problemas comprenden la apariencia poco natural de los holluelos de la piel de la zona de superficie cuando se estira el material. En la elaboración de cueros sintéticos se han imitado los holluelos de la piel de la naranja por lo que al hacer referencia al citado problema se denominará como efecto de piel de naranja.
20. Las zonas bases fibrosas en las que el efecto de piel de naranja se hacen más notorio son aquellas elaboradas con fieltros enmarañados de una forma mecánica y, en particular, aquellas en las que la manufactura de fieltro se ha realizado empleando agujas arponadas. Se cree que las variaciones resultantes de
- 25.
- 30.

324918 - 3 -

30



densidad en el fieltro hacen que se formen cavidades en la zona base cuando se somete a estiraje y que estas cavidades dan lugar al efecto de piel de naranja.

Es preferible que el fieltro usado para la elaboración de la zona base fibrosa por impregnación con un material plástico sintético tenga una densidad superior a 0,07 gms/cc antes de su impregnación. Para conseguir dichas densidades puede ser necesario punzonar el fieltro con agujas durante su manufactura.

- 5.
10. Según un aspecto del invento presente, un material apropiado como sustitutivo del cuero comprende una capa de material plástico polimérico poroso y elástico, que se denominará capa de ligazón, interpuesta y unida a una lámina de la zona de base porosa, como
15. por ejemplo un material derivado de un material fibroso y que comprende un material base de plástico polimérico, y una zona de superficie resistente al desgaste de material de plástico polimérico microporoso. La capa de ligazón puede consistir en un material elaborado
20. partiendo de un material de plástico polimérico, el material de elaboración de la capa de ligazón, que en la fase sólida continua a 25°C tenga una dureza de la escala Shore A comprendida entre 50 y 95, preferiblemente de 90.
25. El material de elaboración de la capa de ligazón puede ser un poliuretano. El poliuretano en la fase sólida continua a 25°C puede tener propiedades de adherencia de la goma. El poliuretano puede tratarse
30. de un poliuretano lineal que tenga algunos grupos hidroxil libres.



30

El poliuretano puede tener la misma composición que el material poliuretánico suministrado por La B.F. Goodrich Chemical Company bajo la marca registrada de SPANE 5701 FI.

5. La capa de ligazón puede tener una distribución sensiblemente uniforme de poros con forma esencialmente esférica. El tamaño medio de los poros de esta capa puede ser de unas 20 micras.

10. En otra modalidad de este aspecto del invento, se puede hallar interpuesta entre la capa de ligazón y la zona de superficie, uniendo a ambas zonas, una capa de un material fibroso tejido o no tejido, denominada zona subsuperficial equivalente a la subcutánea.

15. La capa de ligazón puede estar hecha con una mezcla del material de elaboración de dicha capa, disuelto en un disolvente apropiado y un relleno sólido separable, elaborando la mezcla en una capa sobre un soporte apropiado, extrayendo el disolvente y quitando el relleno mediante lixiviación con un compuesto disolvente apropiado. La proporción existente entre el relleno sólido separable y el material de elaboración de la capa de ligazón en la mezcla en partes por peso puede hallarse comprendida entre 2:1 a 8:1. El tamaño de las partículas del relleno sólido puede graduarse de modo que su mayor proporción quede comprendida entre los límites de 20 a 25 micras.

25. Se comprobará que es preferible que el material de elaboración de la capa de ligazón sea un material soluble en disolventes que no afecten sensiblemente
- 30.

324918-5-



te el material de elaboración de la zona base. Además, el material de elaboración de la capa de ligazón deberá ser resistente a la disolución por la acción de los disolventes empleados para la zona de superficie.

5. En otra modalidad del invento la capa de ligazón puede elaborarse mediante un procedimiento expuesto en nuestra solicitud pendiente de Patente Británica Nº 43858/65 (Caso P.P.20).

10. El soporte sobre el que se puede dar forma a la capa de ligazón puede ser la lámina de la zona base porosa.

15. El soporte puede ser también temporal quitándose la citada capa de dicho soporte después de la operación de lixiviación, uniéndose posteriormente la capa de ligazón a la lámina de la zona base porosa.

20. Una capa adhesiva sensiblemente continua y permeable al vapor de material adhesivo de plástico polimérico puede interponerse entre un par de láminas adyacentes, uniéndolas entre sí, cuyo procedimiento puede comprender la formación de una mezcla que contenga el material adhesivo de elaboración, un relleno separable y un disolvente del material adhesivo, que no disuelva prácticamente el relleno separable; la aplicación de una capa de la mezcla en una de las láminas por lo menos; la colocación de las láminas en contacto para que se forme una capa de la mezcla entre ambas láminas y la extracción del disolvente y relleno separable del cuerpo compuesto resultante para que se forma la capa adhesiva.

25. De otro modo, la zona de superficie puede formarse directamente sobre la superficie de la capa de
- 30.



ligazón o sobre la zona subsuperficial.

5. La zona base fibrosa puede elaborarse mediante el procedimiento expuesto en cualquiera de nuestras solicitudes pendientes de Patentes Británicas nº. 33048/64 (Case P.P.6), Nº 33047/64 (Case P.P.8), Nº 45688/65, Nº 43030/64 (Case P.P.8A/11), Nº 43858/65 - (Case P.P.20).

10. La zona de superficie puede manufacturarse por el procedimiento expuesto en cualquiera de nuestras solicitudes pendientes de Patente Británica Nº 33047/64 (Case P.P.8), Nº 46529/63, Nº 43029/64 (Case P.P.4/7), Nº 45688/65, Nº 43858/65 (Case P.P.20).

15. Se apreciará que el procedimiento del presente invento puede usarse para elaborar un material apropiado para empleo en sustitución del cuero uniéndose entre sí zonas de superficie preformadas y zonas base porosas, como por ejemplo zonas base fibrosas.

20. Por consiguiente según otro aspecto del invento presente, el procedimiento de elaboración de un material poroso consistente en dos láminas porosas, una de las cuales consiste en un material de plástico polimérico microporoso, unidas entre sí por una capa adhesiva sensiblemente continua y permeable al vapor de material adhesivo de plástico polimérico, se caracteriza porque la capa adhesiva se prepara formando una mezcla que
25. comprende el material de elaboración adhesivo, un relleno no separable y un disolvente del material adhesivo que no afecte sensiblemente al relleno separable, aplicando una capa de la mezcla en una de las láminas por lo me-

324918



- 7 -

nos y poniendo en contacto las láminas para que se forme una capa de la mezcla entre las láminas, y extrayendo el disolvente y el relleno separable del cuerpo compuesto resultante para que se forma la capa adhesiva.

5. Una de las láminas puede consistir en un material fibroso o bien contenerlo. La lámina que comprende un material fibroso puede ser un material derivado de un material fibroso y comprender un material base de plástico poroso. El material fibroso puede ser un material textil no tejido. El material fibroso puede ser también un material de punto o tejido.

10. Según otro aspecto adicional del presente invento un material poroso apropiado como sustituto del cuero comprende una zona base fibrosa, una capa de material fibroso tejido o no tejido, la zona subsuperficial unida a la zona base fibrosa por medio de una capa adhesiva y una capa, la zona de superficie, de material de plástico, polimérico microporoso unida a la superficie de la zona subsuperficial.

15. Las fibras del material fibroso pueden ser fibras cortadas de nilón, Terilene, algodón o rayón.

20. El invento no depende de ninguna teoría particular con respecto al modo de conseguir la adherencia entre las láminas porosas, ni de ninguna teoría particular respecto al modo de conseguir la permeabilidad al vapor de la capa adhesiva.

25. Con respecto a la adherencia, se cree que todos o algunos de los factores siguientes están implicados, variando su importancia relativa de acuerdo con la naturaleza de las láminas porosas que se unen entre sí:

30.



1. Interconexión física entre las capas adhesivas y las láminas porosas que, según se cree, se ve ayudada por el empleo de fibras cortadas en lugar de emplear fibras de filamento continuo. Se ha descubierto que los materiales adhesivos de elaboración siguientes son particularmente apropiados para su utilización con fibras cortadas: cloruro de polivinilo plastificado, un poliuretano que enlaza sus cadenas paralelas in situ.
- 5.
2. Enlace químico entre cualquier grupo isocianato sin reaccionar en un material adhesivo de poliuretano con grupos de hidrógeno reactivo en los materiales que forman las láminas porosas, como por ejemplo, los grupos amida en el nilón.
- 10.

Según se podrá ver por el factor 1, cuando las láminas porosas consisten en fibras de filamentos continuos, es preferable elegir los materiales de los que estén formadas y el material adhesivo de forma que pueda esperarse que el factor 2 entre en función.

15.

3. Se cree que se forman diafragmas y filamentos que unen las láminas porosas a la capa adhesiva cuando se quita el disolvente, como resultado del empleo de disolventes con el material adhesivo que disuelvan también parcialmente las láminas porosas, dando como resultado la mezcla parcial en solución de los dos materiales.
- 20.

En una modalidad del invento el material adhesivo de elaboración puede ser poliuretano.

25.

Así, teniendo presente como posible el factor 2 citado, los materiales que componen las láminas, que se denominarán materiales de elaboración de las láminas, pueden elegirse de modo que comprendan compues

30.

324918

- 9 -



- tos químicos que tengan moléculas con un contenido de grupos capaces de ejercer una acción recíproca con los grupos contenidos en las moléculas del material adhesivo de poliuretano. Los grupos del material de elaboración de las láminas pueden comprender grupos que contengan átomos de hidrógeno activo capaces de reaccionar con los grupos de isocianato y los grupos del material adhesivo pueden comprender grupos de isocianato. De esta forma el material de elaboración de la lámina o de cada una de las láminas pueden comprender nilón y el material adhesivo puede ser un poliuretano que tenga algunos grupos de isocianato libres.

- El término poliuretano, empleado con relación a los materiales de elaboración incluyendo los de la capa de ligazón y la capa adhesiva, debe considerarse en su sentido más amplio y comprende cualquier material derivado de la reacción, o del producto de una reacción, entre un isocianato, como puede ser un diisocianato, y una molécula, que será denominada precursor del poliuretano, que normalmente se tratará de una molécula polimérica, conteniendo al menos dos grupos, tales como los grupos hidroxil, amido o amino, que contienen átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con el grupo de isocianato. El precursor del poliuretano puede ser un derivado del poliéster o un diol de poliéster o una amida de poliéster.

- El poliuretano empleado como material de elaboración de la capa de ligazón puede ser un elastómero termoplástico con un grado bajo de unión en cadenas paralelas y puede consistir en un polímero predominantemente



mente lineal y tener un peso molecular por término medio comprendido entre 20.000 y 300.000. El poliuretano puede derivarse de un poliéster.

5. Son particularmente apropiados los poliuretanos del tipo expuesto y reivindicado en la Patente Alemana Nº 1.189.268.

En una modalidad adicional del invento la capa de ligazón o la capa adhesiva o ambas a la vez pueden contener un agente humectante de fórmula:



- en la que M es un átomo de metal alcalino y R es un grupo alquilo, el agente humectante hace hidrofílicas o humectables a la capa adhesiva o a la capa de ligazón o a ambas capas. El agente humectante puede comprender uno en el que los grupos alquilo son isobutilo, metilamilo, octilo, nonilo o tridecilo, y M es un átomo de sodio.
- 15.

- De otro modo, la capa adhesiva o la capa de ligazón o ambas capas a la vez pueden contener un compuesto de impermeabilización que comprenda un polímero de cadena larga de unidades diaquil o aril alquil siloxano, que se denominará como compuesto impermeabilizante del tipo especificado, que hace hidrofóbicas o impermeables a la capa adhesiva o a la capa de ligazón o a ambas a la vez. El compuesto de impermeabilización puede tener la misma composición que el material vendido con la marca registrada de Silicone M.492 o con la marca registrada Silicone R. 205, por la Midlan Silicones Limited.
- 20.
- 25.

30. En una de las modalidades del procedimiento

324918

- 11 -



to del presente invento la extracción del disolvente - del cuerpo compuesto puede implicar el calentamiento de dicho cuerpo.

5. De otro modo dicha extracción del disolvente puede necesitar el que se exponga el citado cuerpo a la acción de un compuesto de lixiviación por lo menos para separar el disolvente del material adhesivo sin afectar gravemente las láminas porosas o dicho material adhesivo.
10. El compuesto de lixiviación puede elegirse de modo que también sirva para extraer el relleno separable.
15. Se apreciará que la baja permeabilidad al agua líquida que ofrecen los materiales porosos manufacturados de acuerdo con este invento, según se ha mencionado anteriormente, se debe al tamaño particular de sus de sus poros de la capa porosa adhesiva y su resistencia resultante a la admisión de agua líquida en lugar de tener que reducir la permeabilidad de las láminas porosas entre sí.
20. Así, si el material poroso ha de tener una baja permeabilidad al agua líquida en ausencia de un compuesto de impermeabilización, los poros de la capa adhesiva deberán tener un diámetro inferior a 100 - micras y, preferiblemente, inferior a 10 micras. Por consiguiente, el relleno separable puede tener un tamaño de partículas comprendido prácticamente entre los límites de 7 a 25 micras.
25. El invento no depende de ninguna teoría particular con respecto al modo de formarse los poros en la capa adhesiva, pero en general se cree que la ex
- 30.

30 MAR 1954



- tracción del disolvente mientras una capa adhesiva se comprime entre dos láminas porosas adyacentes de manera que no pueda contraerse con libertad en todas direcciones, sirve para desmembrar las celdillas o diafragmas que tratarían de dejar el relleno encapsulado. Se cree que dicho encogimiento que tiene lugar durante la compresión produce el mismo efecto que si se dejara encogerse la capa en todas direcciones y después se estirara adoptando su tamaño original en una o más direcciones desmembrando por consiguiente la encapsulación.
5. En determinadas circunstancias, como por ejemplo cuando la capa adhesiva es relativamente gruesa, el encogimiento puede ser insuficiente para desmembrar la encapsulación del relleno separable.
10. En este caso, el cuerpo compuesto puede calandrarse antes de la extracción del relleno separable. Se cree que el calandrado hace que las membranas que forman la encapsulación del relleno se rompan, permitiendo que el relleno sea lixiviado dejando un laberinto de poros interconectados de un tamaño del mismo orden que el tamaño de las partículas.
15. En otra modalidad del invento, el material adhesivo puede formarse in situ por reacción de la mezcla.
20. De esta forma, el material puede elaborarse partiendo de un prepolímero de poliuretano, cuyas cadenas se prolongan in situ. El prepolímero de poliuretano puede ser un elastómero de poliuretano líquido, como por ejemplo el material suministrado por Du Pont (Reino Unido) Limited con la marca registrada
25. 30.

324918



- 13 -

- ADIPRENE, disuelto en un disolvente apropiado y pueden prolongarse sus cadenas por reacción con un material que comprenda una diamina, que puede ser alifática, como puede ser el diamino hexano, o aromática, como por ejemplo 4-4' -metileno-bis-(2-cloroanilina). Un ejemplo de un material que comprende 4-4' -metileno-bis-(2-cloroanilina) es el material suministrado por Du Pont (Reino Unido) Limited con la marca registrada de MOCA. Un ejemplo de un material que comprende diamina aromática es el suministrado como compuesto de endurecimiento Shell Epicure Z, que se puede mezclar con diamino hexano para producir un compuesto de prolongación de cadena modificado que comprende diamino hexano y un compuesto de endurecimiento Shell Epicure Z.
- 5.
- 10.
15. Si se emplea calor para extraer el disolvente será el suficiente para que se endurezca el poliuretano.
20. Se puede dejar que el poliuretano se endurezca durante más tiempo, por ejemplo a una temperatura elevada de unos 90° C, que en el caso del MOCA - será de 5 días, pero en el caso del Epicure Z o diamino hexano será de 24 horas antes de la extracción del relleno separable.
25. De otro modo, el material adhesivo puede ser un poliuretano con capacidad para el enlace de sus cadenas paralelas mediante un compuesto de enlace de isocianato y la mezcla adhesiva puede contener dicho material adhesivo y un compuesto de isocianato que enlace las cadenas paralelas, cuyo enlace puede realizarse in situ en la capa adhesiva. El material adhesivo
- 30.



puede ser un poliuretano que contenga grupos de hidrógeno activo sin reaccionar.

5. Un ejemplo de este poliuretano es el material que se vende con la marca registrada de Daltoflex 2S. Un ejemplo de un compuesto apropiado para el enlace de cadenas paralelas que pueda emplearse con Daltoflex 2S es el material que se vende con la marca registrada de Suprasec G.

10. Es conveniente que la mezcla adhesiva contenga una mezcla de soluciones de Daltoflex 2S en ciclohexanona (por ejemplo un 50 % del peso de la solución) y Suprasec G en acetato etílico (por ejemplo un 75 % del peso de la solución).

15. Teniendo presente como posible el factor 3, el disolvente del material adhesivo puede ser un disolvente parcial de cada lámina de material poroso.

20. Si el cuerpo compuesto ha de tener un compuesto que produzca tensión interfaccial, éste puede hallarse presente en la mezcla adhesiva o en el material de elaboración de la capa de ligazón o en ambas a la vez, por ejemplo en mezcla con el disolvente o disuelto en el mismo.

25. El invento puede llevarse a la práctica de varios modos pero solo se describen dos ejemplos que sirven para ilustrarlos.

30. En los ejemplos todas las partes se dan en peso. Los valores de permeabilidad al vapor de agua (VPV) se expresan en gramos/metro cuadrado/24 horas y se determinan mediante el método descrito en B.S.S. 3177/1959 pero realizado a 38°C con un gradiente de humedad nominal del 100 % de humedad relativa. Los valores de

324918

- 15 -

30



Los valores de carga hidrostática se expresan en mm. Hg. y se determinan mediante métodos normales.

EJEMPLO I

5. En este ejemplo se describe un material sustitutivo del cuero para uso como material la parte superior del calzado, que incorpora una capa de ligazón de acuerdo con el invento.

10. El material sustituto del cuero comprende una zona base fibrosa, en una de cuyas caras se encuentra unida la capa de ligazón. Una zona de superficie de material de plástico polimérico microporoso se une a la superficie de la capa ligazón, pudiéndose depositar una laca sobre la cara anterior de la zona de superficie.

15.

La Zona Base Fibrosa

20. La zona base fibrosa es un fieltro impregnado de un poliuretano termoplástico, siendo la proporción existente entre el fieltro y el material de poliuretano de aproximadamente 1:1,25.

25. El fieltro se elabora con fibras inencontrables de nilón cortado mediante un procedimiento de enmarañado mecánico que implica el punzonamiento por agujas.

La zona base fibrosa tiene una superficie lisa que se prepara cortando con una cuchilla un fieltro impregnado de grosor múltiple.

30. El fieltro antes de la impregnación tiene las propiedades siguientes:-



Grosor - 4,3 mm

Peso en gramos/metro<sup>2</sup> - 653

Peso en gramos/metro<sup>2</sup>/mm grosor - 141

Densidad - 0,9 gms/cc

5. Las propiedades siguientes se miden todas ellas en un tensiómetro Houndsfield.
- La resistencia a la tracción, porcentaje de alargamiento y módulo inicial se miden en una prueba continua realizada sobre una sola muestra.
10. El material de la prueba lleva una dirección en L, la dirección del recorrido del material durante su formación, y una dirección en X, la dirección en ángulo recto a la dirección en L. Las pruebas de cada material se realizan en las direcciones de L y X.
15. Estas pruebas se realizan con dos muestras de 152 mm. de largo y 12 mm. de ancho cortadas del material que se va a probar con los largos de las muestras paralelos a las direcciones en L y X del material, respectivamente.
20. Las muestras se montan en el tensiómetro con sus extremos cogidos por las mordazas de la máquina. Se someten a carga las muestras para que se produzca una proporción de alargamiento constante de 101 mm. por minuto.
25. El término módulo inicial (fieltro) empleado en esta memoria, se define como la carga en kilogramos/centímetro de ancho de la muestra/ mm de grosor necesaria para que se produzca un 10% de alargamiento en longitud en las citadas condiciones de carga.
30. El término resistencia a la tracción, se

324918

30 MAR



- 17 -

gún se emplea en esta Memoria, se define como la carga de kilogramos/centímetro de ancho/mm de grosor en los que la muestra se rompe bajo las referidas condiciones de carga.

5. El término porcentaje de alargamiento según se emplea en esta Memoria, se define como el porcentaje de aumento de longitud de la muestra en el momento de la rotura.

10. La resistencia al desgarramiento se mide sobre una muestra con forma especial. Al igual que las muestras empleadas para las pruebas anteriores, las muestras para la prueba de resistencia al desgarramiento tienen una longitud de 152 mm y un ancho de 12 mm y se cortan con sus largos en las direcciones en L y X respectivamente. Además se practica una incisión pequeña en su punto medio en uno de sus lados y una protuberancia en el lado contrario hacia el exterior. Las muestras se cortan del material que se desea someter a prueba.

15. La hendidura propaga el desgarramiento en la prueba y el término resistencia al desgarramiento se define como la carga en kgm/mm de grosor necesaria para la rotura de la muestra.

- |                               |               |
|-------------------------------|---------------|
| 25. Módulo inicial (fieltro)  | L 1,13 x 0,56 |
| Resistencia a la tracción     | L 24,6 x 55,0 |
| Porcentaje de alargamiento    | L 125 x 100   |
| Resistencia al desgarramiento | L 8,9 x 14,6  |

30. La zona base fibrosa se elabora impregnando este fieltro con una solución al 20 % de una formulación de poliuretano elastomérico en DMF. Esta formulación se describe a continuación y que es material propio



vendido bajo la marca registrada Elastollan TN.61 EH.90 AK. El fieltro impregnado se sumerge entonces en agua y se lava con agua hasta que se ha quitado todo el DMF. Después se seca a 100°C y se corta en tiras de 1 mm de grosor en una máquina cortadora de tiras al hilo.

5.

La zona de superficie

En la elaboración de la zona de superficie se emplea la mezcla siguiente (SZ).

Material de elaboración de la zona de superficie

10.

Una formulación de poliuretano a base de poliéster termoplástico, que se describe a continuación y que es material propio vendido bajo la marca registrada Elastollan TN.61 EH.98 AK.

Disolvente - DMF 75

Relleno separable - cloruro de sodio 75

15.

molido a un tamaño de partícula del orden de 20 - 25 micras.

Colorante

La mezcla (SZ) se forma mediante moltura con rodillo triple seguida de desgasificación al vacío.

20.

La laca

La mezcla siguiente (L) se usa en la elaboración de la laca:

Material de elaboración de la laca

Un poliuretano termoplástico, el material vendido por I.C.I.

25.

Limited con los nombres de Daltosec 258 4

y Daltosec 158 1

Disolvente - DMF 95

La capa de ligazón

30.

Mezcla 1 - la mezcla del material de elaboración

324918

- 19 -

30 MAR



de la capa de ligazón empleada para manufacturar la capa de ligazón tiene la composición siguiente:

Material de elaboración de la capa de ligazón 25

5. Un poliuretano a base de poliéster termoplástico, el material vendido por B.F. Goodrich Chemical Company y con la marca registrada de ESTANE 5701 PI

Disolvente - dimetilciclohexanona (Sextona) 75

10. Relleno separable - cloruro de sodio 75  
molido a un tamaño de partículas del orden de 20 - 25 micras.

El material de elaboración de la capa de ligazón tiene una dureza en la escala de Shore A de 90 en el estado sólido continuo a 25°C.

15. La mezcla se forma mediante molturación con rodillo triple seguida de desgasificación al vacío.

20. La superficie lisa de 1 mm de grosor de la zona base fibrosa se recubre con cuchilla fija con la mezcla 1 empleando un ajuste de abertura de la cuchilla del orden de 0,127 mm. a 1,01 mm., en este ejemplo 0,381mm, y se puso a secar a 100°C durante 15 minutos, para producir una capa de ligazón de 0,177 mm de gruesa.

25. Entonces se recubre la superficie de la capa de ligazón mediante cuchilla fija con una capa de la mezcla (SZ) empleando un ajuste de separación de la cuchilla de 1,01 mm.

30. La lámina compuesta se sumerge en agua a 20°C durante 20 minutos y después se lava con agua a 80°C durante dos horas secándose después a 100°C durante una hora. El grosor resultante de la capa de ligazón y la



zona de superficie en total es de 0,635 mm.

- Entonces se rocía la cara de la zona de superficie con la mezcla (L) empleando una pistola pulverizadora a una velocidad del orden de 5 a 100 gramos por metro cuadrado, en este ejemplo 10 gramos de mezcla (L) por metro cuadrado, y se secó a 100°C.

- El material, antes de ser rociado con la mezcla (L) tiene un VPV de 3500, una carga hidrostática de 120 y una buena duración a las flexiones repetidas.
- El material después de ser rociado con la mezcla (L) tiene un VPV de 2600, una carga hidrostática de 150 y una buena duración a las flexiones repetidas. Ambos materiales tienen una superficie satisfactoriamente suave tanto en su estado de flexión como de estiramiento en el grado al que se los suele someter cuando se emplean como materiales del calzado.

#### EJEMPLO 2

- Este es un ejemplo de la manufactura de un cuero sintético que comprende una zona de superficie de poliuretano elastómero microporoso, una zona superficial de algodón tejido o no tejido y una zona base fibrosa de un fieltro de nilón enmarañado mecánicamente e impregnado de poliuretano.

- La inclusión de una zona subsuperficial tejida puede suponer un beneficio para los cueros sintéticos del tipo expuesto a nuestras Memorias de las Patentes Británicas pendientes Nº 33047/64 (Case P.P.8), Nº 43029/64 (Case P.P.4/7). Se ha averiguado que la incorporación de una zona subsuperficial tejida o no tejida en un cuero sintético reduce la tendencia que tiene la zona

324918

- 21 -



de superficie a encogerse o formar holluelos en el estiraje debido a cualquier irregularidad o desigualdad en la zona base o proporcionando una superficie más uniforme sobre la que depositar la capa de superficie.

5. La zona subsuperficial es un algodón tejido elaborado con fibras cortadas.

La mezcla adhesiva tiene la composición siguiente:

	<u>Material de Elaboración del Adhesivo</u>	
10.	Formulación Elastollan TN.61 EH.98 AK de poliuretano termoplástico	25
	<u>Disolvente</u> - dimetil formamida	75
15.	<u>Relleno separable</u> - cloruro de sodio (molido a un tamaño de partícula del orden de 7 a 25 micras)	75
	<u>Colorante</u>	2,5

La mezcla adhesiva se da primero sobre la zona base fibrosa según se ha descrito en el Ejemplo 1. Entonces se coloca la tela de algodón sobre la superficie bañada de la zona base fibrosa y se deposita una capa de superficie de la mezcla (SZ) según se describe en el Ejemplo 1 sobre la zona subsuperficial para obtener el cuerpo compuesto. Entonces se calienta este cuerpo compuesto a 90°C durante 20 minutos para quitar el disolvente. Se lixivia la lámina con agua a 60°C durante 1 hora y después se seca.

Se pueden añadir aditivos a la mezcla adhesiva o a la mezcla del material de elaboración de la capa de ligazón. Si se desea, se puede añadir a la mezcla un compuesto humectante, uniendo la zona subsuperficial a



- la zona base fibrosa, o a la mezcla de la capa de ligazón y un compuesto impermeabilizante a la mezcla adhesiva de cualquier capa adhesiva que pueda emplearse para unir la zona de superficie con la zona subsuperficial o con la capa de ligazón.
- 5.

Ambas formulaciones del poliuretano Elastollan TN.61 EH.90 AK y Elastollan TN.61 EH.98 AK se preparan mediante el procedimiento expuesto en la Memoria de la Patente Alemana Nº 1189268.

10. De esta forma, se produce un poliéster lineal que contiene grupos hidroxil reaccionando ácido adipico con glicol etilénico.

- Este poliéster tiene un peso molecular de aproximadamente 2000, un índice de hidroxil de aproximadamente 50 y un número de ácido de 1. Este poliéster (1.000 gramos) se calienta a aproximadamente 120°C con 1,4-butileno glicol (90 gramos), disulfuro de molibdeno (10 gramos) y aceite silicónico (20 gramos).
- 15.

- Ambos compuestos, poliéster y glicol, se deshidratan adecuadamente antes de someterlos a mutua reacción.
- 20.

- Se añade 4-4'-difenilmetano-di-isocianato sólido (400 gramos) a la mezcla caliente agitando la mezcla vigorosamente hasta que se halla disuelto el sólido, y se alcanza una temperatura de alrededor de 100°C. Después de transcurridos unos dos minutos se vierte el líquido en platos precalentados a aproximadamente 110° a 130°C. Al cabo de unos diez minutos se retira de los platos la masa, se deja enfriar a temperatura ambiente y se granula en una máquina corriente de granular.
- 25.
- 30.

324918

- 23 -

30



Según se expone en la Memoria de la Patente Alemana, mencionado los poliuretanos elaborados mediante este procedimiento pueden alcanzar un alto grado de dureza. En la Tabla siguiente se dan los datos de las pruebas realizadas con las dos formulaciones Elastollan TN.61 EH.90 AK y Elastollan TN.61 EH.98 AK.

T A B L A

			Formulación	
			P.P.90	P.F.98
10.	Prueba	BSS	Dimensión	
		903		
	Dureza	-	Shore A	91/92 96/97
	Resistencia a la tracción	A2 Tipo D	Kgs/cm <sup>2</sup>	321 278
15.	Módulo al 100% de estiramiento	A2 Tipo D	Kgs/cm <sup>2</sup>	110 186
	Módulo al 300% de estiramiento	A2 Tipo D	Kgs/cm <sup>2</sup>	151 225
	Alargamiento al tiempo de la rotura	A2 Tipo D	%	630 470
20.	Resistencia a la tracción	A3	Kgs	31 44
	Resistencia a la abrasión	Método A9 Norma A Goma A	un índice	520 695
	Conjunto de Compresión	Método A6 Tipo 1 B	%	7,85 6,0

324918



- 24 -

NOTA

- 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 se refiere a Solicitud de Patentes presentadas en Inglaterra nos: 13960/65 de 1 de abril de 1965, 9977/66 de 7 de Marzo de 1966 accogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE UN MATERIAL SIMILAR AL CUERO" caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.
1. Procedimiento para la manufactura de un material similar al cuero compuesto por una capa de material suave poroso y elástico de plástico polimérico, que se denominará capa de ligazón, interpuesta entre una lámina que forma la zona base porosa y una zona de superficie resistente al desgaste de material de plástico polimérico microporoso, y que una dichas capas, caracterizado porque la capa de ligazón se hace preparando una mezcla de material de elaboración de dicha capa de ligazón disuelto en un disolvente apropiado y con un relleno sólido separable, formando una capa con la mezcla sobre un soporte apropiado y haciendo desaparecer el relleno por lixiviación o con un compuesto de lixiviación apropiado.

324918



- 25 -

30

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción entre el relleno sólido separable y el material de elaboración de la capa de ligazón en la mezcla en partes por peso es del orden de 2:1 a 8:1.
10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el relleno sólido separable se gradua de manera que la mayor parte de sus partículas tengan un tamaño comprendido entre 20 y 25 micras.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el soporte es la lámina de la zona base porosa.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte es temporal del cual se separa la capa de ligazón después de la operación de lixiviación y posteriormente dicha capa de ligazón se une a la lámina de la zona base porosa.
25. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una capa adhesiva sensiblemente continua y permeable al vapor de material adhesivo de plástico polimérico se interpone entre un par de láminas adyacentes, uniéndolas entre sí, y cuyo procedimiento comprende el formar una mezcla que contiene el material adhesivo, el relleno separable y un disolvente para el material adhesivo, que prácticamente no disuelva al relleno separable; aplicar una capa de la mezcla sobre una de las láminas por lo menos; colocar las láminas en contacto de modo que se forme una capa de la mezcla entre ambas y extraer el disolvente y el relleno separable del cuerpo compuesto resultante para que se -
- 30.



forme de la capa adhesiva.

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones, anteriores, caracterizado porque la zona de superficie se forma directamente sobre la superficie de la capa de ligazón o sobre la zona subsuperficial.
10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa adhesiva se prepara formando una mezcla que comprende un material adhesivo, un relleno separable, y un disolvente del material adhesivo, que no disuelva prácticamente al relleno separable; aplicando una capa de la mezcla sobre una de las láminas por lo menos y colocando las láminas en mutuo contacto de manera que se forme una capa de la mezcla entre ambas hojas o láminas y eliminando el disolvente del cuerpo compuesto resultante para que se forme la capa adhesiva.
15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la eliminación del disolvente del cuerpo compuesto implica el calentamiento de dicho cuerpo.
20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la eliminación del disolvente implica el exponer el cuerpo citado a la acción de un compuesto de lixiviación, por lo menos para eliminar el disolvente del material de elaboración del adhesivo, sin que afecte a las láminas porosas o al material de elaboración del adhesivo.
25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el compuesto de lixiviación se
- 30.

3249180



elige de modo que elimine o extraiga también el relleno separable.

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el relleno separable tiene un tamaño de partículas en su mayor parte comprendidas entre 7 y 25 micras.
10. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cuerpo compuesto se calandra antes de la eliminación del relleno separable.
15. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de elaboración del adhesivo es un poliuretano con capacidad para ser enlazado en sus cadenas paralelas por un compuesto de enlace de isocianato y la mezcla adhesiva contiene dicho material de elaboración del adhesivo y un compuesto de enlaces de cadenas paralelas de isocianato, teniendo lugar el enlace o provocando dicho enlace de cadenas paralelas in situ en la capa adhesiva.
20. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el material de elaboración del adhesivo es un poliuretano que contiene grupos de hidrógeno activo no reaccionados.
25. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente del material de elaboración del adhesivo es un disolvente parcial del material de una o ambas láminas.
30. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto que produce variaciones en la tensión interfacial

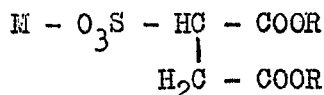
324918

- 28 - 30



se encuentra presente en la mezcla del adhesivo.

- 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la capa adhesiva o la capa de ligazón o ambas capas contienen un compuesto humectante de fórmula general :
- 5.



en la que M es un átomo de metal alcalino y R es un grupo alquilo, que hace que la capa adhesiva o la capa de ligazón o ambas a la vez sean hidrofílicas o humectables.

- 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª caracterizado porque el compuesto humectante comprende uno tal que los grupos alquilo son isobutilo, metilamilo, nonilo o tridecilo y M es un átomo de sodio.
- 10.

- 20ª.- "Procedimiento para la manufactura de un material similar al cuero" tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

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

Madrid, 30 MAR. 1966

PORUCOS PLASTIC LIMITED

J. SOMER, AC-BO Y MODEV  
Firmado: F. Hernández Ruiz