



328373

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N
=====

a favor de

UNITED SHOE MACHINERY CORPORATION - de nacionalidad norteamericana - domiciliada en 140 Federal Street, BOSTON, Massachussets, (EE.UU.),

por:

"Procedimiento para obtener un material similar al cuero".

-----:oOo:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

Este invento se refiere a un procedimiento para obtener un material similar al cuero, y en particular a un procedimiento para formar por revestimiento un material laminar revestido de aspecto comparable al de la flor del cuero ó piel al ser estirado, como al



montar un zapato, y al curvarlo ó plegarlo.

El cuero ó piel es el material utilizado para hacer cortes de zapatos, por su buen aspecto y por sus cualidades combinadas de duración, protección y comodidad. El cuero comprende varias capas, la principal de ellas formada por una masa porosa de fibras entrelazadas y una capa granulosa, igualmente con poros, en la cual están las fibras más apretadas. Al estirar y curvar el cuero, se produce una acción recíproca de ambas capas; las fibras apretadas de la capa granulosa compensan las irregularidades de la estructura fibrosa menos densa de la capa principal. En particular, cuando se dobla en ángulo recto, con la capa granulosa en la cara interna, un buen cuero presenta arrugas muy próximas y finos pliegues, que constituyen el "quiebro" del cuero. La finura de las arrugas mide la calidad del cuero, y refleja la estrecha asociación de la capa granulosa con la principal, así como la compacidad de la primera.

Los materiales sucedáneos del cuero ó piel conocidos comprenden una capa de base y otra resinosa por una de sus caras. Una característica de estas capas resinosas compuestas es que pueden comprimirse elásticamente, de modo que su aspecto al doblarlas en ángulo no corresponde al del cuero, sino más bien al de un material de vinilo con soporte de tela. Algunos de estos materiales han sido tratados de varios modos, como por medios mecánicos, ó perforando la capa de resina por descargas eléctricas, ó mediante producción mecánica ó química de poros ó celdillas en la capa de resina, a fin de proporcionar una porosidad que permita salir la humedad y evitar las molestias del pie dentro del zapato. No está bien probado que la simple porosidad baste para ello, y además, la porosidad desarrollada en materiales fácilmente comprimibles de uso corriente no alteran el carácter del aspecto rugoso.

Un objeto del presente invento es la formación de un mate-



5 rial laminar revestido de una composición de revestimiento de tales características que permite obtener dicho material laminar compuesto, como el cuero ó piel, de una capa relativamente gruesa de superficie fina y con una resistencia y un cuerpo que compensan las irregularidades producidas en la estructura menos fina de una capa de base, y que contiene poros ó espacios de tamaño regulado, cuyo carácter y relación en el revestimiento permiten comprimirlo hasta darle un aspecto superficial semejante al del cuero cuando se dobla en ángulo.

10 Para estos fines, y de acuerdo con una modalidad del presente invento, se dispone una nueva y original composición de revestimiento que comprende una dispersión líquida, tal como una emulsión acuosa ó látex de un material polimérico crudo que forme películas resistentes, en la cual están suspendidas gotitas de tamaño regulado de un líquido orgánico volátil no miscible con agua, y que a lo sumo
15 ejerza sobre el material polimérico una acción disolvente ó esponjante limitada. La composición de revestimiento se aplica sobre la superficie de una base fibrosa, y se deja fraguar; y las gotitas forman huecos hasta que el revestimiento se estabiliza. Luego, se elimina el líquido orgánico, dejando espacios de dimensiones y carácter regulados. El revestimiento posee la tenacidad y resistencia apropiadas para distribuir los esfuerzos que se le apliquen, y para reducir ó eliminar las irregularidades de superficie a causa de la estructura fibrosa de las capas subyacentes, al ser estirado el artículo revestido. El revestimiento es asimismo susceptible de compresión limitada, en virtud de sus espacios vacíos, de modo que un do-
20 blez del artículo revestido no deforma ni produce una simple compresión elástica del material, antes bien se aprietan entre sí las aberturas que dejan las gotitas de líquido orgánico, y se obtiene así un "quiebro" adecuado de la superficie.

30 Para conseguir la estructura deseada, es importante que las



gotitas suspendidas en la composición de revestimiento sean bastante grandes para impedir que se junten por completo las partículas de polímero, a fin de mantener los huecos ó poros. El tamaño mínimo de las gotas ó los glóbulos depende de la naturaleza del polímero, y
5 tambien en cierto grado del tamaño de sus partículas.

Es tambien importante que la unión de las partículas de polímero origine una plasticidad de gel en una fase consecutiva a la de calentamiento u otro tratamiento de la dispersión de polímero antes de que el líquido suspendido se exude ó volatilice hasta el punto de
10 impedir la contracción de los huecos despues de eliminar el líquido.

Se ha comprobado, por ejemplo, que las suspensiones de líquido no disolvente, si se preparan agitando muy vigorosamente, ó con emulsificantes muy activos, forman gotitas tan pequeñas que los poros ó huecos no resultan tan eficaces como conviene. Por otra parte, líquidos orgánicos con un contenido aromático apreciable parecen particularmente propensos a formar gotitas demasiado pequeñas, y son
15 menos satisfactorios para dar el carácter adecuado a los huecos ó poros. Un margen adecuado de tamaños bastante pequeños de gotitas para una aplicación estable y uniforme, y bastante grandes para que
20 la porosidad sea la deseada, comprende 30 % a 60 % de partículas del orden de 0,001 a 0,003 mm. de diámetro, y las demás prácticamente del orden de 0,003 a 0,010 mm. Es preferible que 90 % a 70 % de las demás gotitas sean de 0,003 a 0,006 mm de diámetro, y un 10 a 30 % de 0,006 a 0,010 mm.

25 La acción del líquido no disolvente es ante todo física; es decir, que constituye una carga fácilmente eliminable, presente sólo hasta que el revestimiento frague al menos parcialmente, eliminándose entonces. Puede servir cualquier líquido no miscible con agua, que no disuelva el material polimérico pelicularizable, y sea bastante
30 volátil. Generalmente se prefieren fracciones de hidrocarburos lí-



quidos de petróleo, en particular las del comercio, como esencias
de petróleo, nafta y queroseno, amplia ó totalmente alifáticos, por
su poco coste y su acción satisfactoria en la composición de reves-
timiento; pero pueden emplearse otros líquidos orgánicos, como hie-
5 drocarburos halogenados y nitroparafinas. Para evitar una evapora-
ción prematura del líquido no disolvente del revestimiento, de modo
que cumpla su misión de carga hasta que el mismo se solidifique, de-
be tener con preferencia un punto de ebullición no menor de 100 °C,
y mejor de 130 °C como mínimo. Por otra parte, el líquido se elegi-
10 rá que tenga un punto de ebullición suficientemente bajo para poder-
lo eliminar sin que el calor perjudique el revestimiento ni la base
en que está aplicado. Por tanto, el líquido no debe contener de or-
dinario en cantidad grande componentes de difícil ebullición ó esca-
sa volatilidad; con preferencia, no ha de contener más de 90 % de
15 componentes que hiervan a más de 230 °C. Debe comprenderse que es
posible emplear otros recursos distintos de la evaporación para eli-
minar el líquido de elevado punto de ebullición, y en tales casos no
es válido el límite superior del punto de ebullición.

El poder mantener los huecos ó poros en la capa principal
20 mientras se eliminan las gotitas de líquido orgánico y despues, de-
pende de la estabilidad estructural del material polimérico en las
condiciones de eliminación del líquido. Por ejemplo, con un látex,
es importante que mientras se evapora el componente acuoso se origi-
ne una plasticidad de gel suficiente al alcanzar una temperatura que
25 volatilice el líquido, a fin de evitar que se contraigan y cierren
los huecos ó poros remanentes cuando se elimina el líquido orgánico.

Han resultado útiles muy diversos látex insolubles en agua
de polímeros y copolímeros sintéticos elastoméricos, y en particular
se han empleado látex de copolímeros de butadieno y acrilonitrilo,
30 incluso materiales copolímeros carboxilados, polímeros acrílicos y



emulsiones de copolímeros del comercio, látex de polímeros de cloruro de vinilo, y de copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo y otros monómeros, y látex ó emulsiones acuosas de poliuretanos elastoméricos. Estos se forman mediante condensación de no menos de un poliéster poliol ó poliéter poliol aromático ó alifático con no menos de un poliisocianato aromático ó alifático, en cantidad que forme más grupos -NCO activos de los necesarios para reaccionar con los átomos activos de hidrógeno de los polioles, a fin de obtener productos de adición terminados en -NCO prolongados en cadena con compuestos de más de un hidrógeno activo, como poliol, poliamino ó aminoalcohol.

Los sistemas de revestimiento se emplearán dentro del marco de una concentración de sólidos poliméricos basada en el peso conjunto de tales sólidos y de la fase acuosa, y propia de látex de polímeros normalmente empleados para formar películas continuas; de ordinario, es de 25 % a 50 % de sólidos poliméricos, referidos al peso conjunto del polímero y de la fase acuosa.

Aunque todos estos materiales retienen más ó menos su porosidad despues de eliminar el líquido orgánico del polímero unido, la plasticidad de gel para evitar la contracción y el cierre de los huecos que deja la eliminación del líquido orgánico se puede aumentar por adición de varios modificadores, que cooperan con el material polimérico para reducir ó evitar que los huecos se vuelvan viscosos y se obturen. Ha resultado útil la caseína solubilizada por tratamiento con un material alcalino, como amoniaco ó bórax; pero pueden usarse otros materiales, como alcohol polivinílico y metilcelulosa, así como resinas bastante duras, como el residuo insoluble de gasolina que deja la destilación de resina de brea de pino. La metilcelulosa ofrece una especial ventaja, porque forma un gel cuando se calienta su solución acuosa, y este gel puede ayudar a impedir que se obturen



los poros y huecos del material polimérico mientras se evapora el contenido acuoso de un látex polimérico. La cantidad de modificador variará según el escogido, pero conviene que dé a la composición una viscosidad global de 500 a 10.000 centipoises, determinada en el viscosímetro de Brookfield a 25 °C, empleando un vástago número 4 a 4 rpm. Esto suele conseguirse agregando 0,5 a 15 partes de modificador por 100 partes en peso de sólidos de látex.

Pueden incluirse diversos otros materiales, como ceras ó sus análogos, colorantes y cargas minerales, así como negro de carbón.

La concentración de líquido orgánico necesaria para obtener los huecos ó poros adecuados depende del material polimérico y de las condiciones de unión de las partículas y del secado. Se observa gran desarrollo de huecos ó poros con no más de 25 partes del líquido orgánico en 100 partes del polímero, y se han obtenido películas porosas coherentes hasta con 300 partes de líquido orgánico por 100 partes de material polimérico. Actualmente, el margen preferido es de unas 60 a 200 partes del primero por 100 partes del segundo.

La base sobre la cual se deposita un revestimiento del material puede influir algo en el funcionamiento del sistema. En particular, cuando la base absorbe con preferencia el componente acuoso ó el líquido orgánico, las condiciones en la proximidad de la superficie pueden dar un carácter diferente a la estructura del polímero junto a esa superficie. Por ejemplo, cuando el líquido orgánico volátil es absorbido con más facilidad por la base, el material polimérico adyacente a la superficie de la base puede hacerse menos poroso. Este factor se puede regular mediante un revestimiento previo de la base, por ejemplo, aplicando un depósito discontinuo de un caucho ó una resina, naturales ó sintéticos, como un polímero ó copolímero de éster acrílico, para regular la absorción, ó humedeciendo previamente la base con un componente, agua ó líquido orgánico, que

328373

15 JUN 1959



tienda a ser absorbido más rápidamente.

La preparación de las composiciones comprende introducir el líquido orgánico en la dispersión líquida de material polimérico en partículas, de modo que se distribuya por igual en la fase líquida

5 de la dispersión de polímero, en forma de gotitas ó glóbulos de dimensiones adecuadas. En la práctica, se ha comprobado que suele haber una proporción suficiente de humectante y dispersantes en el látex del comercio, por lo que no se necesita agregar un dispersante. Debe entenderse, desde luego, que si se necesita un dispersante, puede

10 agregarse éste con las precauciones adecuadas para elegir un agente con actividad de superficie, que no coagule la dispersión de polímero ni produzca gotitas del líquido orgánico añadido tan finas que la porosidad resulte demasiado reducida. La adición de modificadores

15 tales como caseína ó metilcelulosa, y el empleo de materiales como gomas para aumentar la viscosidad, de pigmentos para dar color, ó de otros para modificar las propiedades mecánicas del polímero depositado, se pueden efectuar por simple mezcla.

El material de recubrimiento se puede aplicar a una superficie por cualquiera de diversos medios, como aspersión, pincelación,

20 inmersión, extensión con cuchilla, etc. Los espesores del revestimiento oscilarán desde los depósitos muy delgados, pero continuos, por ejemplo, de 0'2 a 2'5 mm, de espesor en húmedo.

Las superficies revestibles comprenden las superficies de piezas vaciadas de las que pueda retirarse la película resultante después de solidificada, y bases porosas en las que el material depositado forme un revestimiento permanente. Una base preferida consiste

25 en un material laminar flexible, tenaz, de fibras abiertas, obtenido impregnando una napa de fibras entrelazadas con una dispersión acuosa de fibras microscópicas de colágeno, y tratándola para reagregar las

30 fibras de colágeno en una estructura mayor que refuerce las fibras



y la napa primitiva, a fin de impedir todo desplazamiento.

Despues de depositar el revestimiento deseado sobre la base, se fusiona por evaporación de agua, si la dispersión de polímero es de látex ó acuosa, para formar un gel de partículas de polímero unidas al menos en parte. Esta gelificación ó fusión parcial se suele efectuar sometiendo el revestimiento al calor, a fin de eliminar el agua. Cuando el líquido orgánico tiene un punto de ebullición superior al del agua, y una tensión de vapor relativamente baja, la evaporación del agua unirá al menos en parte las partículas de polímero en configuración estable antes de que se pierda mucho líquido orgánico, de modo que, al someter el revestimiento a más calor, con objeto de volatilizar el citado líquido, la estructura polimérica resistirá la contracción de los orificios ó poros que ha dejado el líquido orgánico. El agua se puede evaporar a temperatura ambiente ó más alta, que no produzca burbujeo, usualmente a menos de 100 °C. Despues de eliminar el agua para gelificar ó fusionar en parte, la temperatura se puede elevar de 60° a 160°, para expulsar el líquido orgánico.

Las temperaturas empleadas para eliminar el líquido orgánico no deben dañar el material de base en las condiciones existentes. Por ejemplo, según el grado de curado del material colágeno presente en una lámina de fibras abiertas, hay que regular las temperaturas finales para evitar que el excesivo calor ó su acción persistente, encoja ó estropee de otro modo el material colágeno.

En una modificación del procedimiento, una lámina porosa que ha de revestirse se coloca sobre una superficie porosa, y se retiene sobre ella mediante vacío, entre 127 y 635 mm, actuante a través de dicha superficie. Se aplica luego la composición de revestimiento; su consistencia, y la regulación del vacío, impiden una penetración excesiva, por ejemplo, a más de 1/4 del espesor, en la lámina porosa.

328373¹⁵



Cuando comienza la fusión de un componente polimérico del revesti-
miento, el componente acuoso y el líquido orgánico pueden moverse li-
baramente, y, al menos en parte, pueden ser introducidos a través de
la lámina porosa por el vacío que actúa en la cara de la lámina con-
5 traria a la revestida. Es posible evaporar todo el líquido remanente.

El revestimiento, despues de eliminar el líquido orgánico, es
un material tenaz flexible, muy poroso, de modo que el vapor de agua
penetra en la capa de revestimiento a ritmo conveniente, por ejemplo,
para dar salida al sudor. Esta penetración de vapor de agua es una
10 medida de permeabilidad, y un medio de determinar la proporción, las
dimensiones y el carácter de los espacios del revestimiento que pro-
porcionan las características ventajosas de flexión y de aspecto de
las superficies de las porciones plegadas del revestimiento.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para facilitar la compren-
15 sión del invento, pero ha de entenderse que éste no se limita a los
materiales, condiciones, proporciones ó técnicas particulares mencio-
nadas en ellos.

EJEMPLO I
=====

20 Se pusieron en una mezcladora 100 partes de una solución acuosa
a 43 % de sólidos de un copolímero de butadieno y acrilonitrilo
carboxilado, y se ajustó el pH alrededor de 8,5 por adición de hidró-
xido sódico. A la dispersión así obtenida se agregó despacio, agi-
tando, una fracción parafínica a 100 % de petróleo, con punto de ebu-
25 llición inicial de 170 °C y final de 210 °C, a razón de 86 partes por
100 partes del látex. Se añadieron 3 partes de una dispersión acuosa
de óxido de cinc a 60 %, agitando, así como finalmente 25 partes de
una solución acuosa a 3 % de metilcelulosa (de 1.500 centipoises), agi-
tando igualmente. Durante la adición de metilcelulosa, la agitación
30 fue moderada, a fin de evitar la inclusión de burbujas de aire. La

18 5 JUN.



mezola resultante era un líquido homogéneo con viscosidad algo mayor que la de una crema espesa.

5 Se preparó un material laminar flexible de fibras abiertas, impregnando una napa de fibras entrelazadas con una dispersión acuosa de fibras microscópicas de colágeno, que se reunieron en una estructura de fibras de colágeno y reforzando las fibras para impedir que se desplazaran. Este material se sujetó de plano sobre un lecho poroso mediante vacío de 381 mm, aplicado a través del lecho, y se aplicó un revestimiento de espesor uniforme a la superficie libre
10 del material laminar, empleando una cuchilla ajustada para un espesor de 0,84 mm en húmedo.

El material laminar revestido se secó tres horas a 20 °C, y entretanto, el revestimiento perdió su apariencia líquida y adquirió una tonalidad mate uniforme. Luego, la lámina revestida se sometió
15 a una temperatura de 80 °C, haciendo circular aire sobre su superficie durante dos horas, para eliminar la fracción líquida de petróleo remanente.

El revestimiento de la lámina resultante era tenaz, flexible y estaba firmemente adherido al material fibroso subyacente. La permeabilidad al vapor de agua era algo mayor de 2 g de agua por cada
20 30 cm² en 26 horas. A la flexión, el revestimiento mostró unos pliegues finos adecuados, comparables a los de un cuero de buena calidad.

EJEMPLO II
=====

25 Se pusieron en una mezcladora 100 partes en peso de una dispersión acuosa de un uretano poliéter poliol elastomérico con 50 % de sólidos, y se agregaron y dispersaron por agitación 200 partes en peso de la misma fracción parafínica de petróleo empleada en el ejemplo I. Se agregaron, agitando, 12 partes de una dispersión comercial
30 de negro de carbón en agua, diluida hasta 12,5 % de sólidos, y lue-



5 go 40 partes en peso de una solución a 3 % de metilcelulosa (1.500 centipoises), agitando suavemente para evitar la inclusión de burbujas de aire. La composición se aplicó a una base fibrosa, como en el ejemplo I, y se secó durante tres horas a 20 °C. Después, la lámina revestida se siguió calentando durante dos horas a 100 °C, con circulación de aire sobre su superficie.

10 El producto así obtenido mostraba un acabado mate negro liso, y era tenaz y resistente a la abrasión. Por flexión, se formaron en la superficie finas arrugas comparables al "quebro" de un cuero de buena calidad. Al estirar el material laminar revestido, la superficie conservó su lisura, ó sea que el revestimiento tenaz fue capaz de distribuir los esfuerzos sin que las irregularidades de la base deformaran sensiblemente la superficie del revestimiento. Este material revestido mostró una permeabilidad al vapor de agua de unos 15 2,5 g de agua en 30 cm² en 24 horas.

EJEMPLO III
=====

20 Se preparó una solución de sólidos de caseína en agua, con ayuda de hidróxido de amonio para disolver la caseína. En una mezcladora se pusieron 100 partes de la dispersión de poliuretano del ejemplo II, y se añadió solución de caseína en cantidad adecuada para 10 partes en peso de caseína por 100 de sólidos en la dispersión de poliuretano. Luego se añadieron, agitando, 100 partes en peso de una fracción de petróleo con 26 % de nafteno y 74 % de parafina, con 25 punto de ebullición inicial de 191 °C a 200 °C, y final de 250° a 260 °C. La composición se aplicó sobre una base fibrosa, y se sometió a secado y calentamiento en dos tiempos, como en el ejemplo II. Así se obtuvo un revestimiento comparable al del ejemplo II, y el material laminar mostró una permeabilidad al vapor de agua de unos 30 g por 30 cm² en 24 horas.



EJEMPLO IV

=====

5 Se pusieron en una mezcladora 100 partes de un látex de cloruro de polivinilo con 55 % de sólidos, y se añadió luego un peso de nafta de petróleo igual al del cloruro de polivinilo del látex. Después se añadieron, agitando suavemente, 40 partes en peso de solución a 3 % de metilcelulosa (1.500 centipoises).

El revestimiento se aplicó a una base fibrosas, como en el ejemplo I, se secó durante tres horas a 65 °C, y se calentó diez minutos a 160 °C, con circulación de aire.

10 Se obtuvo así un acabado mate tenaz en el material laminar revestido, que mostró una permeabilidad al vapor de agua de 1,6 g de agua por 30 cm² en 24 horas.

EJEMPLO V

=====

15 En una mezcladora se pusieron 100 partes de una emulsión acuosa con 50 % de sólidos de un látex de éster poliacrílico, y se añadieron 80 partes en peso de una solución de caseína boratada con 10 % de sólidos, y 60 partes de agua. Luego se agregaron despacio, con agitación, 86 partes de una fracción parafínica de petróleo a 100 % con punto de ebullición inicial aproximado de 170 °C y final de 210 °C, para dispersar la fracción de petróleo. La mezcla resultante era un líquido homogéneo, de viscosidad como la de una crema espesa.

20 La composición se aplicó a una base fibrosa como revestimiento de 0,84 mm de espesor en húmedo, y se secó a 20 °C durante la noche. Después, el revestimiento se calentó dos horas a 60 °C, para desalojar la fracción de petróleo remanente.

25 El revestimiento de la lámina así obtenida era tenaz, flexible, y estaba firmemente adherida al material fibroso subyacente. Su permeabilidad al vapor de agua era de 1,3 g de agua por 30 cm² en 30 24 horas.

328373¹⁵ JUN



N O T A
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente :

1. - Procedimiento para obtener un material similar al cuero,
mediante la formación de un revestimiento permeable sobre una lámina
5 fibrosa porosa, extendiendo, sobre una primera superficie, una capa
de 0,5 a 2,5 mm. de espesor en húmedo de una composición de revesti-
miento con una viscosidad de 500 a 10.000 centipoises, y que compren-
de una dispersión acuosa de un material polimérico capaz de formar
película, con gotitas finas de un líquido orgánico sustancialmente
10 no miscible con agua, suspendido uniformemente en toda la fase acyosa
de la dispersión, de punto de ebullición superior al del agua y que
tiene un efecto disolvente limitado sobre el citado material polimé-
rico; caracterizado por emplear una composición en la que, del 30 %
al 60 % de dichas gotitas tienen dimensiones de 0,001 a 0,003 mm, y
15 las demás, de 0,003 a 0,01 mm, y cuya dispersión tiene un contenido
en sólidos de polímeros de 25 % a 50 %, referido al peso del material
polimérico y de la fase acuosa, y en líquido orgánico, de 25 % a 300
% en peso, referido al del material polimérico; porque el revestimien-
to se calienta para evaporar el agua y fusionar el material poliméri-
20 co a una configuración estable, en la que queda retenido el líquido
orgánico, y porque se aplica vacío a la superficie de la lámina opues-
ta a la primera, a fin de desalojar el agua remanente y el líquido
orgánico, para formar una capa continua en la que los espacios ocu-
pados por el líquido orgánico dejan poros y huecos en el material po-
25 limérico fusionado ó unido.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado
porque la dispersión acuosa comprende un poliuretano elastomérico
de la prolongación en cadena de un condensado terminado en -NCO de
no menos de un poliol y un poliisocianato, con gotitas finas de un
30 líquido orgánico sustancialmente no miscible con agua, suspendido



uniformemente en toda la fase acuosa de dicha dispersión.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión acuosa comprende un copolímero elastomérico de butadieno-acrilonitrilo, con gotitas finas de un líquido orgánico sustancialmente no miscible con agua, suspendido uniformemente en toda la fase acuosa de dicha dispersión.

4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la composición de revestimiento comprende un modificador que aumenta la plasticidad de gel.

5. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque el modificador que aumenta la plasticidad de gel es metilcelulosa.

6. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque el modificador que aumenta la plasticidad de gel es caseína solubilizada con un material alcalino.

7. - Procedimiento para obtener un material similar al cuero. Esta memoria consta de quince páginas, escritas por una sola cara.

15 JUN. 1966

BARCELONA,

P. A.