



330905

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,  
entidad norteamericana, establecida en 2501 Hudson Road,  
Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:  
"UN METODO UTIL PARA LA FABRICACION DE MATERIAL EN LAMI-  
NAS SIMILAR AL CUERO".-

Esta invención se refiere a materiales sustituti-  
tivos del cuero y a composiciones útiles para su prepara-  
ción. Más particularmente, esta invención se refiere a -  
materiales sustitutivos del cuero basados en un material  
5 en láminas flexibles, permeable al aire y depositado des-  
de agua formado de una proporción principal de material  
elastomérico no fibroso y una proporción más pequeña de  
material fibroso, y al método para fabricar dicho mate-  
rial.

10

Se han hecho anteriores intentos para fabricar



materiales sustitutivos del cuero empleando técnicas de -  
la fabricación de papel, para aprovechar las ventajas eco-  
nómicas inherentes a tales procedimientos; véanse, por --  
ejemplo, la patente USA Nº 3.051.612, expedida a Bennet -  
5 el 28 de agosto de 1962, y la patente U.S. Nº 2.601.671, ex-  
pedida a Wilson y otros el 24 de junio de 1952. Los es---  
fuerzos hechos hasta ahora se han limitado generalmente a  
composiciones que contienen una parte principal de fibras  
y una parte mucho más pequeña de material polimérico aglu-  
10 tinante. Tales composiciones, particularmente las que con-  
tienen fibras de cuero, cuando se transforman en láminas  
depositadas desde agua, forman un producto rígido pareci-  
do al cartón que generalmente sólo es adecuado para usos  
limitados, por ejemplo cartón sustitutivo del cuero, útil  
15 como cuero para suelas o similares.

Se han fabricado materiales sustitutivos del cue-  
ro conocidos y adecuados para fabricar palas de zapatos,  
sin emplear las técnicas de la fabricación de papel, por  
medio de procedimientos complejos estudiados para crear -  
20 una microporosidad en un recubrimiento polimérico sustan-  
cialmente sintético en su totalidad; véase por ejemplo la  
patente U.S. Nº 3.190.766, expedida a Yuan el 22 de junio  
de 1965. Con tales procedimientos no se consiguen las ven-  
tajas económicas que son posibles empleando técnicas de -  
25 la fabricación de papel, y tienen otras desventajas.

La presente invención se refiere a materiales -  
sustitutivos del cuero que son adecuados para la fabrica-  
ción de calzado, por ejemplo, palas de zapatos que tienen  
características físicas comparables a las de los cueros -  
30 naturales de más fina calidad. Los materiales compuestos



de la presente invención son permeables al aire y al vapor de agua, son fuertes, tenaces, porosos y tienen una flexibilidad de gran duración. Los materiales tienen además el aspecto y las características generales de comportamiento del cuero, y muestran preferiblemente una recuperación elástica retardada, en contraposición con una característica cauchoide de rápida recuperación de las deformaciones, o una deformación permanente del tipo mostrado por algunos materiales resinosos. Los componentes poliméricos de los materiales en láminas son suficientemente resistentes a la fluencia a temperaturas ambientes para impedir la pérdida de porosidad y de permeabilidad a la humedad en las condiciones de temperatura y de esfuerzos que se dan normalmente en el calzado. Además, los materiales tienen un valor de tolerancia de humedad significativamente mayor que los materiales sustitutivos del cuero basados total o parcialmente en polímeros sintéticos.

La fabricación de estos materiales sustitutivos del cuero implica las operaciones de formar una suspensión en agua en la que los sólidos son aproximadamente 50 a 80 por ciento en peso de poliuretano elastomérico globular y 20 a 50 por ciento de material fibroso, siendo al menos  $1/3$  del material fibroso fibras de cuero, y siendo el resto sustancialmente fibras, por ejemplo, fibras sintéticas, tales como el nylon, y preparar a partir de la misma una lámina depositada desde agua.

Se ha comprobado que las composiciones de poliuretano elastomérico, del tipo descrito anteriormente en la Memoria, particularmente cuando se han coagulado a --



partir de un látex, dan como resultado una dispersión que contiene partículas de polímero globulares (es decir, no fibrosas), que tienen propiedades tales que pueden transformarse en una lámina útil sobre una superficie foraminosa, aun cuando se empleen en composiciones que contienen una proporción principal de las partículas poliméricas globulares y una proporción mucho más pequeña de material fibroso. Para proporcionar las cualidades deseadas de semejanza con el cuero, tales como la característica de tolerancia de humedad, el componente fibroso de la composición ha de ser al menos 1/3 en peso de fibras de cuero curtido, estando el resto del componente fibroso compuesto sustancialmente de fibras cortadas, preferiblemente de un tipo flexible de alta resistencia, tales como el nylon, el tereftalato de polietileno, polipropileno o copolímeros acetálicos (como los basados en el trioxano). En cualquier caso, la composición total ha de contener un mínimo de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso de fibras de cuero, prefiriéndose un 20 a 25 por ciento de fibras de cuero. Las fibras cortadas -- dan una elevada resistencia a la tracción y al desgarramiento y una flexibilidad de gran duración al material en lámina, y sirven para hacer más porosa la lámina.

Los materiales elastoméricos de poliuretano -- útiles para formar los materiales en lámina de la presente invención están presentes en forma de partículas globulares discretas con un tamaño medio de partículas en el intervalo de 1 a 100 micrones. Aun cuando tales partículas pueden tener tendencia a aglomerarse, puede comprarse fácilmente que las partículas individuales caen den



tro del intervalo de tamaño antes mencionado. Estas partículas de poliuretano se forman preferiblemente a partir de látex basados en elastómeros de poliéter-uretano o poliuretano-urea. También son útiles otros elastómeros de uretano, por ejemplo los poliésteruretanos que tengan las propiedades físicas mínimas especificas a --  
5 continuación en la Memoria. Ejemplos de látex adecuados son los explicados en la patente U.S. 2.968.575, expedida el 17 de enero de 1961 (Mallonee), y la patente británica 880.665, expedida el 25 de octubre de 1961. Los  
10 poliuretanos preferidos son los formados a partir del producto de reacción de un diisocianato orgánico con -- una cadena de polialcoholeno éter glicol o poliol prolongada con un compuesto que tiene al menos dos átomos  
15 de hidrógeno activos, y especialmente una diamina, tal como la piperazina, dimetil piperazina, hidrazina, metileno bis-3-cloro-4-anilina, 2,4-tolileno diamina, etileno  
20 no diamina, etanol aminas, polialcoholeno éter diaminas, o similares. Como agentes extendedores de cadena pueden usarse, alternativamente, polialcoholeno éter glicoles  
o agua. Pueden prepararse materiales sustitutivos del -  
cuero que tienen notables características empleando polímeros de cadena prolongada formados por la reacción -  
25 de prepolímeros finalizados por isocianato de polialcoholeno éter glicoles y diisocianatos orgánicos con las  
diaminas antes indicadas, para proporcionar un poliuretano que tiene un peso molecular promedio en número de  
al menos aproximadamente 10.000.

Los materiales elastoméricos de poliuretano -  
30 pueden transformarse en glóbulos adecuados para la for-



mación de láminas en una máquina de fabricación de papel, por coagulación a partir de un látex bajo condiciones controladas, que se ilustran más adelante en la Memoria, o, alternativamente, sin pasar por el estado de látex, por medio de una reacción directa en medio acuoso bajo condiciones adecuadas, de un prepolímero terminado por isocianato con agua o una diamina, o por otras técnicas que proporcionen la partícula globular deseada.

Pueden prepararse partículas globulares de polímero añadiendo uno o más agentes floculantes a un látex, para provocar la coagulación. Ejemplos de agentes floculantes adecuados son el alumbre, el carbonato de sodio, el cloruro de sodio, la goma de karaya (tragacanto indio), goma de algarroBILLA, y similares. Estos agentes pueden añadirse al látex acuoso bien antes o después de mezclarlo con los materiales fibrosos.

Como se ha indicado anteriormente, el constituyente fibroso del material ha de ser al menos 1/3 en peso de las fibras de cuero, La presencia, en el material total, de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso de fibras de cuero, da al material un tacto y un aspecto similares al cuero y un valor alto de tolerancia a la humedad, y ayuda a la formación de una lámina transpirable que tiene una superficie susceptible de ser acabada por las técnicas convencionales o normales de acabado de cuero. Las fibras de cuero pueden proceder de residuos de cuero triturados hasta el estado fibroso, variándose el grado de molido o trituración de las fibras según las propiedades deseadas en el material en lámina final. Se ha comprobado que son preferibles las fibras cuya longitud



varía entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 2 mi  
límetros. Las fibras más cortas, tales como las fibras  
de cuero tratadas con máquina desfibradora, dan general-  
mente como resultado una superficie más lisa de la lám-  
5 na. Si se desea una resistencia superior, son útiles las  
fibras no sometidas a la desfibradora y curtidas al cro-  
mo. También se ha comprobado que son adecuadas las fibras  
curtidas, con sustancias vegetales.

Las fibras cortadas aumentan significativamen-  
10 te la resistencia a la tracción, al desgarre y la duración  
de la flexibilidad, así como la transpirabilidad, de los  
sustitutos del cuero de la invención, permitiendo así su  
empleo como materiales para palas de zapatos y similares  
usos. Aunque se prefieren las fibras de poliamidas, por  
15 ejemplo, el nylon, también pueden prepararse productos -  
de elevada resistencia empleando fibras de polímeros to-  
talmente sintéticos, tales como el polipropileno, los po  
liésteres, como el tereftalato de polietileno, y los co-  
polímeros acetálicos (por ej. los basados en el trioxano).  
20 La expresión "polímero totalmente sintético", tal y como  
se emplea en la Memoria, quiere decir material polimérico  
sintetizado por el hombre, a diferencia de los productos  
poliméricos naturales o sus derivados. Las fibras de alta  
resistencia tienen generalmente una resistencia a la trac-  
25 ción de al menos 4 g. por denier. En aplicaciones tales  
como en láminas u hojas de base o soporte para palas de  
zapatos (la parte superior) en las que son necesarias --  
una elevada resistencia a la tracción y a la flexión, las  
fibras flexibles de alta resistencia han de constituir al  
30 menos el 10 por ciento del peso del material fabricado, -



5  
10  
15  
20  
25  
30

prefiriéndose del 10 al 20 por ciento. Para variar las propiedades físicas de la lámina pueden usarse otras fibras, tales como el rayón, las fibras celulósicas, vidrio, amianto y similares. Las fibras cortadas son preferiblemente de un tamaño en el intervalo de desde 1 a 6 denier, y una longitud en el intervalo de desde 0,3 a 1,3 cm., prefiriéndose de 0,6 a 1 cm. Como parte de los constituyentes fibrosos de la lámina pueden incluirse también cantidades muy pequeñas (por ej. 1 por ciento en peso de la lámina) de fibrillas.

15  
20  
25  
30

Pueden formarse láminas que tienen superficies más lisas aumentando la proporción de fibras de cuero en el componente fibroso, al menos cerca de la superficie superior de la lámina. Así, puede formarse un material sustitutivo del cuero típico a partir de una lámina base que contiene 50 por ciento a 80 por ciento de partículas de poliuretano, siendo el resto material fibroso, que está presente preferiblemente en la proporción aproximada de dos partes de fibras de cuero a una parte de fibras de nylon u otras fibras cortadas, sobre la que se superpone otra capa u hoja que tiene aproximadamente el mismo contenido de polímero, o mayor, pero en la que sustancialmente todas las fibras son de cuero (por ej. al menos el 85 por ciento). Tales materiales pueden prepararse formando separadamente las capas individuales en una máquina de fabricación de papel y laminando después las mismas, empleando generalmente adhesivos y/o calor y presión, o más preferiblemente empleando un aparato de fabricación de papel que tiene dos o más capas o cilindros dosificadores para formar una lámina compuesta de varias



hojas o capas.

Cuando se produce un material de varias hojas ensamblando dos o más capas de material formado según la invención, una capa de sustrato contiene típicamente de  
5 60 a 70 por ciento de poliuretano elastomérico, 15 a 30 por ciento de fibras de cuero, y 10 a 20 por ciento de - fibras cortadas, manteniendo una relación aproximada de fibras de cuero a fibras cortadas de 2 a 1. Puede formar  
10 se una hoja intermedia, que comprende, por ejemplo, 75 - por ciento de material elastomérico globular de poliuretano y 25 por ciento de fibras de nylon, y una capa superior puede comprender aproximadamente 75 por ciento de - materiales elastoméricos de poliuretano y 25 por ciento de fibras de cuero. Estas hojas o capas tienen típicamen  
15 te un espesor aproximado de 1,25 a 1,4 mm., 0,3 a 0,4 mm. y 0,5 a 0,6 mm., respectivamente. Cuando se comprime con calor, la lámina de varias capas tiene un espesor típico de 1,8 mm. La lámina compuesta puede bruñirse o antearse después para suavizar la superficie y reducir el espesor  
20 a aproximadamente 1,5 a 1,6 mm. Un material de varias ca pas de este tipo está entonces en una forma adecuada para ser acabado por técnicas convencionales de acabado de cuero.

Un método alternativo de fabricar un material  
25 sustitutivo del cuero empleando los materiales en láminas depositados desde agua de la presente invención, implica la aplicación, con adhesivo o sin él, de una capa polimé rica microporosa, por ejemplo del tipo explicado en la - patente U.S. N° 3.100.721 (Holden) expedida el 13 de agos  
30 to de 1963, a una capa de sustrato como la descrita en el



párrafo anterior.

Se ha comprobado que, en la mayoría de los casos, un prensado en caliente o un simple calentamiento de las láminas durante un período de tiempo suficiente para causar la deformación del poliuretano y para provocar cierta fluencia alrededor de las uniones de las fibras, aumenta tanto la resistencia a la tracción como la transpirabilidad de la lámina. Sin embargo, una exposición prolongada a temperaturas elevadas combinadas con presión, como por ejemplo en una prensa o en rodillos calentados, puede hacer que el poliuretano fluya en una fase continua y forme una lámina más densa, y esencialmente impermeable.

La suspensión a partir de la cual se forman las láminas ha de tener una consistencia aproximadamente igual a la que normalmente se emplea en los procedimientos de fabricación de papel. El grado de mezclado y de uniformidad de la suspensión puede mejorarse por medio de un tratamiento con una batidera. Las suspensiones del tipo descrito pueden transformarse en una lámina depositada desde agua empleando máquinas de Fourdrinier, máquinas de cilindros simples o máquinas de cilindros modificados, tales como las que trabajan ayudadas por vacío y tienen una caja dosificadora, más bien que una tina. Pueden fabricarse láminas de tamaño de laboratorio depositando la suspensión sobre cualquier superficie foraminosa, tal como un tamiz o un fieltro, para formar láminas a mano.

A pesar del elevado contenido de poliuretano de los materiales en láminas de la presente invención, son



sorprendentemente abiertos y transpirables. Son típicos valores en el densómetro Gurley (TAPPI T-460) de aproximadamente 5 a 500 segundos para 400 cc. de aire por 1,524 mm. de espesor de la muestra en los materiales de una so  
5 la hoja o capa, antes de la compresión en caliente. Son útiles generalmente las láminas que dan valores de aproximadamente 5 a 2000 segundos, mientras que para materiales sustitutivos del cuero que vayan a emplearse como en vueltas o palas de zapatos, se prefieren valores menores  
10 de aproximadamente 500 segundos, para proporcionar mayor comodidad a la persona que los use. Se ha comprobado que la resistencia a la tracción del material en láminas alcanza generalmente un valor máximo a una concentración - de poliuretano de 60 por ciento a 75 por ciento, cuando  
15 se emplea una mezcla de fibras de cuero y fibras cortadas. Generalmente, el tanto por ciento de estiramiento - del material aumenta progresivamente a medida que aumenta el contenido de poliuretano. Cuando el poliuretano es tá presente en concentraciones de menos de aproximadamente  
20 te 50 por ciento en peso, las propiedades de tracción y alargamiento de los materiales resultantes son inaceptablemente bajas para materiales sustitutivos del cuero -- que se vayan a emplear para calzado. Por el contrario, - la porosidad, y por lo tanto la transpirabilidad de los  
25 materiales en láminas disminuye al aumentar la concentración de poliuretano, dando las concentraciones superio-- res a aproximadamente 80 por ciento en peso una porosi-- dad inadecuada para materiales sustitutivos del cuero.

Los poliuretanos que dan como resultado mate--  
30 riales sustitutivos del cuero útiles han de ser elastoméri



ricos y resistentes a la fluencia o flujo en frío a temperaturas ambientales. Se ha comprobado que generalmente tienen una temperatura de fragilidad de aproximadamente  $-10^{\circ}$  C o inferior, y preferiblemente  $-30^{\circ}$  C o inferior.

5 La temperatura de deformación por el calor, como se definirá más adelante en la Memoria, ha de ser al menos de  $+40^{\circ}$  C, o preferiblemente al menos  $+75^{\circ}$  C. El poliuretano ha de tener una resistencia a la tracción de al menos  $21 \text{ kg/cm}^2$ , y más preferiblemente, al menos  $70 \text{ kg/cm}^2$ , y

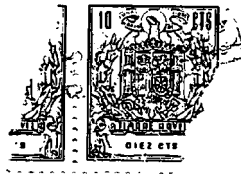
10 ha de tener un alargamiento en el punto de rotura de al menos 100 por ciento, y preferiblemente al menos 300 por ciento. El módulo (tensión a un alargamiento del 100 por ciento) ha de estar entre 7 y  $140 \text{ kg/cm}^2$ , y preferiblemente entre 10 y  $30 \text{ kg/cm}^2$ , para su empleo en palas de

15 zapatos. Estas propiedades pueden medirse en el polímero, aislado y transformado de cualquier manera adecuada en una forma coherente, tal como una película, y la forma resultante, por ejemplo película colada, puede calentarse o comprimirse en caliente antes de someterla a ensayo,

20 para asegurar la eliminación efectiva del disolvente, etc. Sin embargo, ha de entenderse que las propiedades anteriores son meramente ilustrativas de las mostradas por los poliuretanos elastoméricos útiles para la práctica de esta invención, ya que los resultados obtenidos en cualquier

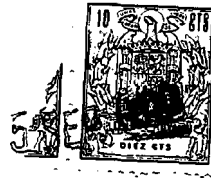
25 muestra de ensayo dada pueden variar con la técnica empleada para preparar la muestra con el fin de someterla a un ensayo. Las propiedades pueden alterarse, por ejemplo, por la presencia de cantidades residuales de agentes emulsionantes, por una eliminación incompleta del disolvente,

30 por un curado adicional por calor que ha tenido lugar du-



rante la formación de la película o después, por un tratamiento físico de la película, o por la presencia de humedad. Por lo tanto, los valores anteriores son representativos de las propiedades medidas en muestras de los poliuretanos elastoméricos preferidos. Las muestras para -  
5 ensayo han de prepararse empleando condiciones tan similares como sea prácticamente posible a las que se encuentran en la fabricación de las láminas de esta invención.

Como se ha indicado anteriormente, la prolonga  
10 ción de la cadena de los prepolímeros terminados por isocianatos proporciona un método de formar polímeros útiles para la invención. Pueden prepararse, por ejemplo, prepolímeros que llevan grupos isocianato terminales, añadiendo uno o más polialcoholenoéter glicoles, polialcoholeno  
15 éter diaminas o poliésteres terminados por grupos hidroxi, a un exceso de diisocianato orgánico, y llevando a cabo su reacción en un intervalo de temperaturas de desde aproximadamente la temperatura ambiente hasta aproximadamente 100° C. Otro procedimiento es hacer reaccionar  
20 el diisocianato con un exceso de polialcoholenoéter glicol, poliéster glicol o polialcoholenoéter diamina, para preparar el glicol dimerizado o la diamina, y después hacer terminar este material con grupos isocianato, es decir, añadirle un exceso de diisocianato para formar un -  
25 prepolímero que tenga grupos isocianato terminales. Los polímeros reactivos tales como éstos pueden convertirse después en los poliuretanos deseados de esta invención - por reacción con compuestos que tienen al menos dos áto-  
30 mos de hidrógeno reactivos. La expresión "hidrógenos activos", tal y como se emplea en la Memoria, quiere decir



hidrógenos que muestran actividad según el ensayo de Zerevitinoff descrito en el Journal of the American Chemical Society, 49, 3181 (1927). Los grupos típicos son los grupos hidroxilo, carboxilo, amino primario y secundario y mercapto.

En la preparación de prepolímeros para su empleo en esta invención pueden usarse varios diisocianatos orgánicos. Por su fácil disponibilidad, y por el hecho de que son líquidos a temperatura ambiente, se prefieren las mezclas de los isómeros 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato. Otros diisocianatos preferidos son el 4,4'-difenilo metano diisocianato y 3,3'-dimetil 4,4'-difenil diisocianato. Más ejemplos de diisocianatos aromáticos útiles incluyen parafenileno diisocianato, meta-fenileno diisocianato, 4,4'-difenil diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, 4,4'-difenil éter diisocianato, 3,3'-dimetoxi 4,4'-difenil diisocianato, y 4-cloro-1,3-fenileno diisocianato. Los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos adecuados incluyen los alcohol diisocianatos simples, tales como el hexametileno diisocianato, así como materiales más complejos, tales como el bis(2-isocianatoetil) fumarato, bis (2-isocianatoetil)carbonato, bis(2-isocianatoetil) 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato, bis(2-isocianatoetil)-1,4,5,6,7,7'-hexacloro-5-norborneno-2,3-dicarboxilato.

Los polialcoholenoéter glicoles o polioles empleados para preparar tales prepolímeros tienen pesos moleculares que varían generalmente entre 300 aproximadamente y aproximadamente 5000, y preferiblemente desde aproximadamente 400 hasta aproximadamente 3000, pudiéndose ob-



tener normalmente los polímeros de más alta elasticidad a partir de los glicoles de pesos moleculares superiores. Ejemplos de tales polialcoholenoéter glicoles son el polietilenoéter glicol, polipropileno éter glicol, politetrametileno éter glicol y los polialcoholenoéter glicoles superiores. Estos poliéter glicoles se preparan por medio de polimerizaciones muy conocidas por apertura de anillo o por condensación. Cuando estos polioles contienen grupos oxietileno repetidos ha de controlarse la fracción total en peso de tales grupos oxietileno, ya que esta estructura tiende a conferir sensibilidad al agua al producto acabado. Otros polioles adecuados incluyen el aceite de ricino, los polímeros de butadieno terminados en grupos hidroxilo, los polímeros vinílicos terminados en grupos hidroxilo, y preferiblemente con un intervalo de pesos moleculares de 500 a 500.

Para preparar poliuretano-ureas utilizables, pueden usarse también polialcoholenoéter diaminas preparadas a partir de poliglicoles, como se expone en la patente U.S. Nº 3.179.606. Tales diaminas tienen usualmente pesos moleculares desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 10.000.

Los poliéster glicoles o polioles pueden emplearse sólo o juntamente con poliéter glicoles o polioles en la preparación de los polímeros para ser empleados en esta invención. Los poliéster glicoles o polioles pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar ácidos dicarboxílicos, ésteres o haluros de ácidos con glicoles o polioles simples. Los glicoles adecuados son los glicoles de polimetileno, tales como los glicoles de etileno, propileno, tetrametileno, decametileno, los glicoles



les de polimetileno sustituidos, tales como el 2,2-dime-  
til-1,3-propanodiol, y los glicoles cíclicos, tales como  
el ciclohexanodiol. Los polioles tales como la gliceri-  
na, pentaeritritol, trimetilol propano y trimetilol eta-  
5 no, pueden emplearse en cantidades limitadas para intro-  
ducir ramificación de cadena en el poliéster. Estos com-  
puestos hidroxilados se hacen reaccionar con ácidos di--  
carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o  
sus ésteres de alcohol inferior o sus derivados formado  
10 res de ésteres, para producir polímeros que llevan gru-  
pos hidroxilos terminales, que tienen puntos de fusión -  
inferior es a aproximadamente 70°C, y que se caracteri--  
zan por tener pesos moleculares en el mismo intervalo --  
aproximado que los polialcoholeno éter glicoles anterior  
15 mente mencionados; los pesos moleculares son preferible-  
mente desde aproximadamente 400 hasta aproximadamente --  
4000, y más preferiblemente, desde aproximadamente 1000  
hasta aproximadamente 2000. Ejemplos de ácidos adecuados  
son, por ejemplo, los ácidos succínico, adípico, subéri-  
20 co, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico y hexahi-  
dro tereftálico, y los derivados de estos ácidos susti--  
tuídos por alcohol y por halógeno.

La formación de un prepolímero puede llevarse  
a cabo con o sin disolventes, aunque la presencia de un  
25 disolvente puede facilitar con frecuencia el mezclado y  
el manejo. Pueden emplearse los disolventes comunes que  
son inertes para los isocianatos, tales como el tolueno,  
xileno, etc. La prolongación de cadena del prepolímero -  
puede llevarse a cabo en disolución, empleando disolven-  
30 tes tan altamente polares como la dimetilformamida, dime



tilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metil pirrolidona, etc.

En muchos casos, es deseable obtener el políme  
ro final en forma de una emulsión. En este caso, la cade  
na del prepolímero puede prolongarse con agua o poliami-  
5 na durante el procedimiento de emulsificación, como en -  
los procedimientos de Mallonee, Patente U.S. Nº2.968.575  
o Wyandotte, Patente británica nº 880.665. Alternativa--  
mente puede prepararse una emulsión vertiendo lentamente  
una disolución polimérica en agua que contiene agentes -  
10 dispersantes adecuados, con agitación vigorosa. El disol  
vente contenido en el polímero puede dejarse permanecer  
en la emulsión, o puede separarse por destilación, si la  
emulsión es suficientemente estable.

Las emulsiones pueden tratarse con alumbre, --  
15 sal u otros agentes, para producir las partículas coagu  
ladas deseadas para esta invención. También se añaden --  
preferiblemente agentes tales como el  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , para con--  
trolar el pH de la mezcla, con el fin de hacer óptimas -  
las condiciones de coagulación. Para los concedores de  
20 la técnica será evidente que el pH, el tipo y la propor  
ción de agentes de precipitación, etc., han de seleccio  
narse según el tipo de emulsionantes, estabilizantes, --  
etc., que hay presentes en el látex. En tales casos, las  
partículas individuales coaguladas tienen usualmente un  
25 tamaño de partículas promedio en número de entre aproxi  
madamente 1 y 5 micrones. Otro método de coagulación im  
plica la congelación del látex.

En algunos casos, las partículas globulares de  
seadas para esta invención pueden prepararse directamen  
30 te durante la operación de polimerización, o pueden for



marse tomando una disolución de polímero y añadiéndola -  
con agitación a un material no disolvente. Cuando se han  
formado de este modo, las partículas globulares son usual  
mente mayores que las formadas por coagulación de los lá  
5 tex, y su diámetro puede variar entre 2 y 100 micrones,  
aunque usualmente tienen un diámetro de 5 a 30 micrones.  
Está claro que, aunque las partículas de poliuretano pue  
den formarse de varias maneras, el tamaño de partículas  
ha de controlarse para mantenerlo dentro de los límites  
10 anteriormente señalados.

Los prepolímeros, antes de la prolongación de  
la cadena, o las emulsiones antes de su coagulación, o -  
las disoluciones de polímeros antes de su precipitación,  
o las partículas globulares coaguladas una vez que se --  
15 han formado, pueden modificarse con otros ingredientes -  
tales como agentes tensioactivos, plastificantes, colo--  
rantes, pigmentos, cantidades muy pequeñas de otros po--  
límeros compatibles, o agentes que den estabilidad a la  
luz, al calor o a la oxidación, y similares, siempre que  
20 no se pierda el carácter elastomérico y la naturaleza en  
partículas del poliuretano.

Como método alternativo con el empleo de di- o  
poliisocianatos, para preparar los poliuretanos puede em  
plearse directamente la química del fosgeno. Por ejemplo,  
25 el fosgeno puede hacerse reaccionar, como es sabido, con  
un glicol, para formar un bis-cloroformato, y este último  
material puede hacerse reaccionar después con una diamina  
para producir el poliuretano deseado.

Los siguientes ejemplos, en los que todas las  
30 proporciones se dan en partes en peso si no se indica otra



cosa, sirven para ilustrar, pero no para limitar la invención. También servirán de ejemplos del hecho sorprendente de que la mayor parte de las partículas relativamente pequeñas y no fibrosas de poliuretano son retenidas en el tamiz, aun cuando la suspensión contenga solamente una -  
5 cantidad muy pequeña de material fibroso y las aberturas de la malla del tamiz sean normalmente significativamente mayores que el diámetro de las partículas de poliuretano.

#### Ejemplo I

10 Se formó una suspensión añadiendo 770 g. de fibras de cuero curtidas al cromo, que tenían en su forma no batida una libertad de 10 a 20 segundos al someterlas a ensayo en un aparato Williams de ensayos de libertad, a 22 litros de agua en una batidera, en la que se mezcló  
15 la suspensión durante 7 minutos aproximadamente, momento en el que se comprobó la consistencia y se encontró que era de aproximadamente 2,7 por ciento de sólidos. 370 ml. de esta suspensión (10 g. en seco de fibras de cuero) se mezclaron con 1,5 litros de agua corriente en un vaso de  
20 3000 ml. equipado con un agitador mecánico de aire, y se mezcló a 600 revoluciones por minuto, añadiendo mientras tanto los siguientes restantes ingredientes, en la cantidad y el orden que se indica:

25 10 ml de disolución tensioactiva al 1% del producto de condensación de sal de sodio de naftaleno sulfonado-formaldehído (que es suministrado en el comercio por la Rohm & Haas Company con la marca comercial de "Tamol" SN).

60 g. de un látex, con 50% de sólidos, producto



emulsionado de reacción de un diisocianato orgánico y -  
polialcoholeno éter glicol de cadena prolongada con pi-  
perazina (Una película curada durante 10 minutos a 121°  
C tenía una resistencia a la tracción de 295 kg/cm<sup>2</sup>, un  
5 módulo al 100% de 16,9 kg/cm<sup>2</sup> y un alargamiento en el -  
punto de rotura de 580 por ciento, y una dureza Shore A  
de 55).

30 ml. de alumbre al 5%.

20 ml. de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> al 5% (Se dejaron transcurrir  
10 cinco minutos de tiempo de mezclado entre la adición del  
alumbre y la adición del CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>) Las sustancias conteni-  
das en el vaso se transfirieron a un molde Williams de -  
lámina manual de 20,3 cm x 20,3 cm., con un tamiz que te-  
nía aberturas de 0,18 mm. Se añadieron y se mezclaron --  
15 uniformemente con esto 5 g. de fibra de nylon de una lon-  
gitud de 0,64 cm., 1,5 denier (DuPont 220-D), dispersa--  
das en 500 ml. de agua. Se añadieron 15 g. de goma de ka-  
raya al 0,25% que contenía 0,08% de NH<sub>4</sub>OH para asegurar  
la completa coagulación del látex. El CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> sirvió para  
20 elevar el pH, mejorando así las propiedades dispersantes  
de la fibra de la goma de karaya. El NH<sub>4</sub>OH sirvió para -  
desacetilar y mejorar la solubilidad de la goma de kara-  
ya. Después de mezclarla a fondo, la mezcla se depositó  
sobre el tamiz y se dejó filtrar. El agua en exceso se -  
25 extrajo de la lámina manual con papel secante, y después  
se quitó la lámina del tamiz. La lámina manual se colocó  
entre dos papeles secantes y se comprimió en una prensa  
Meade a 2,5 kg/cm<sup>2</sup>, durante 1 minuto. La lámina se quitó  
de la prensa y se secó en un secador Williams de láminas  
30 a unas temperaturas superficiales de aproximadamente 110°



a 116° C, durante 30 minutos aproximadamente.

La lámina manual se pesó en primer lugar cuidadosamente. Después se cortó hasta un tamaño de 17,8 x 17,8 cm. y se pesó de nuevo. A partir de esto se calculó el peso base (TAPPI T-410) y se determinó el espesor con un calibrador manual (TAPPI T-411). Se cortaron tres muestras de 1,27 cm. x 17,8 cm. y se sometieron sucesivamente a ensayo en un aparato electrohidráulico Thwing-Albert para ensayos de tracción, para determinar las propiedades de tracción y alargamiento, empleando una separación de 10 cm. entre las mordazas, y una velocidad de 25 cm. por minuto (TAPPI T-404 y T-457). La porosidad se midió siguiendo el procedimiento de TAPPI T-460, y el tiempo en segundos es el que se requiere para hacer pasar 400 cc. de aire. La rigidez que se determinó a 21° C en una pieza de 7 cm. x 4 cm., empleando un aparato de ensayos Taber V-5, a una desviación de 15°, según TAPPI T-489. Las propiedades de la lámina se dan en la Tabla I.

#### Ejemplo II

Se repitió el Ejemplo I empleando el mismo látex, las mismas cantidades de agentes de precipitación y manteniendo una relación de 2:1 de cuero a nylon en la composición de la fibra, para producir una serie de láminas manuales en las que la relación de polímero a fibra total se hizo variar entre 80:20 y 40:60. Las láminas manuales o hechas a mano se formaron y se secaron a partir de cada una de las composiciones que se han citado después del procedimiento expuesto en el Ejemplo I. Las propiedades de las láminas resultantes se resumen en la Ta-



bla I.

Los valores de tolerancia de humedad de las -  
muestras se obtuvieron secándolas sobre  $P_2O_5$  hasta peso  
constante, pesándolas, manteniendo las muestras a  $24^{\circ}C$   
5 sobre una disolución saturada de  $(NO_3)_2 Ca$  (humedad re-  
lativa 51%) hasta que se alcanzó de nuevo un peso cons-  
tante, volviendo a pesarlás, y calculando la tolerancia  
de humedad como tanto por ciento del peso de la muestra  
humedecida.



Todas las láminas manuales eran notablemente similares en su aspecto y tacto general a la del ejemplo I, que contenía las fibras cortadas de nylon. Las láminas que contenían las fibras de tereftalato de poli-  
5 etileno, de polipropileno y de copolímero acetálico --- eran las que más estrechamente se aproximaban en sus -- propiedades a la lámina que contenía nylon, siendo es--  
tas láminas útiles como lámina de sustrato en la forma-  
ción de palas de zapatos, prefiriéndose las fibras de -  
10 nylon. Además de las propiedades indicadas en la Tabla, se observó que todas las láminas hechas con fibras dis-  
tintas al rayón eran de inferior resistencia a abarquillarse que la del Ejemplo I, hecha con nylon.

#### Ejemplo IV

15 Se preparó un prepolímero de uretano mezclando 239 partes de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato y 1340 partes de glicol de polioxipropileno de un peso molecular de aproximadamente 2000 (Nº de hidroxilo 57,5) en un recipiente de reacción de 3 li-  
20 tros purgado con nitrógeno seco. La mezcla se calentó a 90º a 95º C durante 2 horas, tiempo durante el cual se agitó lentamente.

Se formó una dispersión de polímero mezclando 250 ml. de agua, 1,3 g. de KOH, 1,3 g. de polivinilpirrolidina y 1,2 g. de etileno diamina en un matraz de 2 li-  
25 tros con resina equipado con un homogeneizador-mezclador Eppenbach. Se añadieron 70 g. del prepolímero mezclados con 4 g. de ácido oleico, y se continuó el mezclado du-  
rante 1 minuto. La mezcla se transfirió a un frasco re--



TABLA II

Fibra cortada	Peso básico g/m <sup>2</sup>	Espesor mm.	Densidad g/(m <sup>2</sup> xes pesor)	Resist. tracción Kg/cm.an chura	% de alarga miento en - el punto de rotura.	Porosidad Gurley sg para 400 cc.	Rigidez Taber g. - cm.
Tereftalato de polietileno (Dacron) 1,27 cm. 6 denier	1135	1,80	630	16,2	37	48	210
Tereftalato de polietileno (Dacron) 0,63 cm. 6 denier	1110	1,70	654	22,6	35	52	181
Polipropileno 0,63 cm. 1,5 denier	1200	1,83	658	17,4	39	43	144
Copolímero acetálico basado en trioxano (Celcon) 0,63 cm. 2 denier	1280	1,85	690	17,8,	45	157	157
Rayón mate 0,1 - 1,5 mm.	1240	1,58	783	15,5	29	411	165
Rayón brillante 0,63 cm. 1,5 denier	1290	1,70	756	16,5	33	187	152
Poliamida (Zytel - 63) 0,63 cm.	1320	1,78	741	11,7	58	131	106
Fibra de vidrio #701	1190	655	768	11,9	37	288	200



La muestra que contenía solamente 40% de polímero era un material poroso, fibroso, suelto, útil solamente para aplicaciones tales como plantillas para el calzado, juntas o usos similares. Todas las muestras de 50:50, 5 60:40 y 70:30 formaron materiales adecuados, como láminas de base, para la formación de palas para zapatos, aumentando la densidad y el carácter cauchoide de las láminas al aumentar el contenido de polímero. La muestra 80:20 -- era un poco más densa que los materiales que se prefieren y representaba el límite superior aproximado del contenido de polímero. Las cuatro últimas muestras se sometieron a más de 500.000 flexiones empleando un aparato de ensayos de flexión Newark Leather Finish Co., sin ninguna señal de fallo. Las muestras eran significativamente mejores 10 en resistencia a abarquillarse o a formar arrugas al doblarlas, al aumentar la concentración de poliuretano. 15

### Ejemplo III

Se repitieron los experimentos del Ejemplo I, - manteniendo la misma proporción en peso de polímero, de - 20 fibra de cuero y de fibra cortada, es decir 6-2-1, y sustituyendo las fibras de nylon por otras varias fibras cortadas. Los resultados se dan en la Tabla II.



TABLA I

Relación polímero: fibra	Peso g/m <sup>2</sup>	Espesor mm.	Densidad g/(m <sup>2</sup> xes-pesor)	Resist. tracción Kg/cm. - anchura	% de alargamiento en el punto de rotura.	Porosidad Gurley sgs. por 400 cc.	Rigidez Taber g.-cm.	% de tolerancia de humedad.
67:33 (Ej. I)	1340	1,73	775	26,4	52	231	142	
80:20	1290	1,32	977	16,7	70	1880	65	3,2
70:30	1350	1,55	872	26,8	59	156	131	4,1
60:40	1360	1,85	735	27,5	54	53	169	4,9
50:50	1360	2,16	630	24,2	42	20	224	5,7
40:60	1400	2,54	551	12,5	30	12	281	6,5



dondo de 1/2 litro, que se colocó durante 15 minutos sobre un rodillo que giraba a 2 revoluciones por segundo. Se obtuvo una dispersión de partículas globulares cuyos tamaños variaban entre 8 y 15 micrones.

5                    370 g. de la suspensión de cuero del 2,7 % del Ejemplo I y 1500 ml. de agua blanda se colocaron en un vaso de 3000 ml. Este se agitó a 600 rpm. con un agitador de acero inoxidable de 3 paletas. Se añadieron 10 g. de una disolución al 1% de la sal disódica de ácido naftalenosulfónico condensado (Tamol SN) como dispersante, y 24 g. de disolución de carbonato de sodio al 5%. Se añadió una cantidad suficiente de la dispersión de partículas globulares para dar 30 g. de sólidos, y la mezcla se agitó durante 5 minutos, y después se vertió en un molde Williams de láminas manuales de 20,3 cm. x 20,3 cm., con un tamiz que tenía aberturas de 0,2 mm. y que contenía 2,5 cm. de agua en el fondo. Se añadieron una dispersión de 5 g. de fibras de nylon (0,6 cm. x 1½ denier) en 500 ml. de agua, y 15 g. de disolución al 0,25% de goma de karaya. La suspensión se inclinó bien en ambas direcciones varias veces, y después se dejó escurrir. La lámina resultante se secó con papel secante, después de comprimió entre papel secante a 2,5 kg/cm<sup>2</sup> durante 1 minuto, y después se colocó en un secador en caliente a 110° C hasta que estuvo seca (unos 30 minutos). La lámina se colocó después en una cámara de temperatura y humedad constante, a 21° C y 50% de humedad relativa, durante 24 horas, para recuperar el agua antes de someterla a ensayo. Las propiedades se dan en la Tabla III. Después de 1.000.000 de flexiones en un aparato de ensayos de flexión Newark Leather Finish Co., la lámina no mostró

10

15

20

25

30



señal alguna de fallo.

#### Ejemplo V

El prepolímero del Ejemplo se sometió a una pro-  
longación de cadena con hidrazina en vez de con etileno -  
5 diamina, y se emulsionó con un compuesto formado por 10%  
de polioxietileno y 90% de polioxipropileno (Wyandotte --  
Pluronic L 61); el peso molecular de la base de propileno  
de este emulsionante es 1750, y el del total, por lo tan-  
to, 1930.

10 250 cc. de agua, 0,5 g. de hidrato de hidrazina  
y 2 g. de Pluronic L 61 se agitaron en un matraz de 2 li-  
tros de resina, y se añadió, como en el Ejemplo IV, una -  
mezcla de 60 g. de prepolímero y 2 g. de Pluronic L 61. -  
Se obtuvo una emulsión. Para la preparación de la lámina,  
15 el procedimiento y la preparación de los ingredientes ---  
eran los mismos que en el Ejemplo IV, excepto en que, des-  
pués de añadir el látex, se añadieron 50 g. de cloruro de  
sodio en 500 cc. de agua, para causar la coagulación del  
látex. Las propiedades de la lámina se dan en la Tabla III.

20

#### Ejemplo VI

En una caldera de 7570 litros calentada con Dow  
therm y equipada con una cabeza de fraccionamiento y un -  
decantador se introdujeron 240 kg. de tolueno, 5280 kg de  
Aceite de Ricino ~~1~~ y 427 kg. de ácido diglicólico, y se  
25 hizo pasar a través de la masa un gas inerte de purga. Se  
calentó la camisa exterior y la masa se llevó hasta la tem-  
peratura de reflujo del tolueno, de 150 a 155° C. El agua  
se separó azeotrópicamente, y el tolueno se devolvió a la



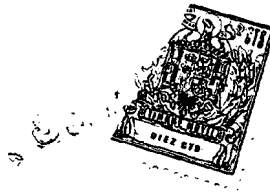
masa. La reacción se continuó hasta que el índice de ácido se redujo a menos de 5. La temperatura final de la masa era de 213° C. El tolueno se separó por arrastre con un gas inerte. La masa enfrió y se vertió en un depósito  
5 de 11.355 litros que contenía 2300 kg. de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato, mantenida a una temperatura inferior a 77° a 82° C. La viscosidad final era de aproximadamente 15.000 cps. a 25° C, y el equivalente de isocianato era de 445.

10 250 ml. de agua, 2 g. de agente tensioactivo de isooctilfenil polietoxi etanol (Triton X-102) y 1,5 g de una disolución de hidrazina en agua al 64% se colocaron en un matraz de 2 litros equipado con un Homo-Mixer Eppenbach y, después de una breve agitación, se añadieron lentamente  
15 con agitación 70 g. del prepolímero preparado anteriormente, que contenía 2 g. de isooctilfenil polietoxi etano. Se continuó el mezclado durante 1 minuto después de la adición, y después se colocó el látex resultante en un frasco de 1/2 litro, y se colocó en rodillos giratorios a 2 revoluciones por segundo, durante 15 minutos. Se obtuvo una  
20 emulsión estable.

La coagulación de la emulsión y la preparación de la lámina que contenía fibras de cuero y de nylon fue la misma que en el Ejemplo V. Las propiedades de la lámina  
25 se dan en la Tabla III.

Ejemplo VII

En un recipiente de reacción de 757 litros, equipado con purga de gas, se colocaron 705 kg. de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato y 356 kg. de poli



propileno glicol 400. La temperatura de reacción se mantuvo por enfriamiento a menos de 63° C. Después de la -- reacción, la masa se enfrió a 38° C y se añadieron 71 kg de un triol preparado a partir de trimetilol propano y -  
5 óxido de propileno, y que tenía un peso molecular de des de 420 hasta 450. La temperatura de la reacción exotérmica se mantuvo de nuevo en 63° C. La masa se calentó, des pués de la reacción, a 66° C durante 2 horas, y después se enfrió a 40° C con vacío total.

10 Después se calentó una parte de la resina anterior a 93° C durante 2 horas, con 2 partes de polipropileno glicol de peso molecular 2000. El producto tenía un equivalente de isocianato de 1000.

Se formó un polímero en emulsión mezclando 250  
15 ml. de agua, 1,3 g. de KOH y 0,6 g. de hidrazina en agua al 64%, en un matraz de 2 litros de resina equipado con un Homo-Mixer Eppenbach. Se añadieron 70 g. del prepolímero anterior mezclados con 4 g. de ácido oléico, y el - mezclado se continuó durante 1 minuto. La mezcla se trans  
20 firió a un frasco redondo de 1/2 litro, que se colocó sobre radillos que giraban a 2 revoluciones por segundo, du rante 15 minutos. Se obtuvo un látex estable.

Se formó una lámina como en el Ejemplo V. Las - propiedades de la lámina se dan en la Tabla III. La lám  
25 ina no mostró señal alguna de fallo después de 500.000 fle xiones en un aparato de ensayos de flexión Newark Leather Finish Co. La lámina se sometió a ensayo después de un se cado por aire y después de colocarla en una estufa a 138° C durante 1 hora. El efecto del calor como auxiliar en la  
30 unificación de la lámina, debido probablemente a que mejo



ra la adhesión entre el poliuretano y las fibras sin perjudicar la porosidad, se muestra en los datos que se dan en la Tabla IV. Al hacer un ensayo de calentamiento en -- una prensa empleando una presión cero del émbolo, la superficie se fundió suficientemente para reducir en grado  
5 considerable la porosidad.

#### Ejemplo VIII

Se emplearon dos prepolímeros, siendo el primero el del Ejemplo IV. El segundo prepolímero era un triol  
10 preparado como sigue: 458,2 partes de una mezcla 30:20 de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato y 2597 partes de un triol de peso molecular 1000 preparado a partir de glicerina y óxido de propileno se agitaron lentamente a 73° C durante 2 horas, bajo un purgado con nitrógeno, para formar un --  
15 producto que tenía un equivalente de isocianato de 1175. Se formó una emulsión mezclando 35 g. de cada uno de los dos prepolímeros, y tratándolos como en el Ejemplo VII. La preparación de la lámina fue la misma que en el Ejemplo V, y las propiedades de la lámina se dan en la Tabla III. Después de 640.000 flexiones en un aparato de ensayos de flexión Newark Leather Finish Co., la lámina no mostró ninguna señal de fallo. Se preparó otro látex de poliuretano a partir de los dos mismos prepolímeros, pero empleando 60 -  
20 g. del prepolímero de diol del Ejemplo IV y 10 g. del prepolímero de triol del Ejemplo VIII. Se fabricó una lámina como en el Ejemplo V (denominada VIII B). Esta lámina se sometió a ensayo después de secarla a temperatura ambiente, y después de un tratamiento con calor, con resultados similares a los obtenidos en el Ejemplo VII, como se ve en la  
25 Tabla IV.  
30



### Ejemplo IX

1000 partes de una mezcla de 0,8 moles de politetrametileno éter glicol (peso molec. 1060) y 0,2 moles de glicol de polipropileno (peso molec. 1080) se añadieron a un matraz de destilación, juntamente con 250 partes de isooctano, 135 partes del isooctano se separaron por destilación, y la masa se enfrió a 70° C. Se añadieron 245 partes de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato, y el calor de reacción hizo elevarse la temperatura hasta 90° C, temperatura a la que se mantuvo durante 2 horas y media.

60 g. del prepolímero anterior y 10 g. del prepolímero de triol descrito en el Ejemplo VIII se emulsionaron según el procedimiento dado en el Ejemplo VII, y se preparó una lámina como en el Ejemplo V. Las propiedades de la lámina se indican en la Tabla III. Después de 560.000 flexiones en un aparato de ensayos de flexión Newark Leather Finish Co., la lámina no mostró ninguna señal de fallo.

### Ejemplo X

A una caldera de 95 litros calentada con aceite caliente se añadieron 20,4 kg de ácido adípico y 17 kg de neopentil glicol. Se añadió tolueno suficiente para llenar el sistema de decantación, que se purgó con gas inerte. La masa se calentó y se separó el agua azeotrópicamente hasta que el número de ácido se redujo a cero. La carga se enfrió hasta 150° C y se separó por vacío el agente de separación. Después se enfrió la masa hasta la temperatura am-



biente. 140 partes del polímero anterior se añadieron a -  
35 partes de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-tolueno diiso-  
cianato en un recipiente de reacción adecuado, se prote-  
gieron con una purga de gas inerte, y después se calenta-  
5 ron con agitación lenta a 71° C, durante 2 horas, antes -  
de su enfriamiento. La emulsificación fue la misma que en  
el Ejemplo VII, y las preparaciones de láminas, las mis-  
mas que en el Ejemplo V. Después de 880.000 flexiones en  
un aparato de ensayos de flexión Newark Leather Finish Co.  
10 la lámina no mostró señal alguna de fallo.

#### Ejemplo XI.

De una mezcla de 400 partes en peso de polietile-  
no adipato (Multrathane R14) y 300 partes en volumen de to-  
lueno, se destilaron 69,6 partes de una mezcla 80:20 de --  
15 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato, y la mezcla se calentó a  
107° C durante 3 horas, y después se enfrió.

Este prepolímero (60 partes) y el prepolímero de  
triol del Ejemplo VIII (10 partes) se emulsionaron como en  
el Ejemplo VII, y se fabricó una lámina como en el Ejemplo  
20 V. Después de 1.215.000 flexiones en un aparato de ensayos  
de flexión Newark Leather Finish Co., la lámina no mostró  
ningún signo de fallo.

#### Ejemplo XII

105 g. de un polibutadieno terminado por grupos  
25 hidroxilo que contenía 0,1 equivalentes de hidroxilo, se -  
mezclaron con 18 partes de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-  
tolueno diisocianato, y se colocaron en un frasco que se -  
purgó y se cerró herméticamente durante 24 horas. La emul-

5 SEP.



sificación se llevó a cabo como en el Ejemplo VII, empleando una mezcla de 60 g. del prepolímero de polibutadieno y 10 g. del prepolímero de triol del Ejemplo VIII. Se formó una lámina como en el Ejemplo V. Después de 1.215.000 flexiones en un aparato de ensayos de flexión Newark Leather Finish Co., la lámina no mostró ninguna señal de fallo.

#### Ejemplo XIII

En un recipiente de reacción adecuado se colocaron 2400 partes de politetrametileno éter glicol (peso molecular 1060) y 960 partes de tolueno sustancialmente desprovisto de agua. Se destilaron 288 partes de tolueno, para hacer que el material cargado estuviera libre de agua. La carga o masa se enfrió a 73° C y se añadieron 591,4 partes de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato. La temperatura bajó a 68° C y después se elevó a 96° C. Cuando la temperatura volvió a descender a 90° C, se mantuvo en este valor durante 155 minutos, antes de enfriar. La emulsificación se llevó a cabo como en el Ejemplo VII, y se formó una lámina como en el Ejemplo V.

#### Ejemplo XIV

En el matraz de 2 litros de resina se colocaron 250 ml. de agua, 5 g. de alcohol arilsulfonato de sodio, y 0,9 g. de hidrato de hidrazina. Se añadieron, como en el Ejemplo XIII, 60 g. del prepolímero del Ejemplo XIII. Se obtuvo una emulsión inestable que fué útil durante 8 horas aproximadamente, si se agitaba suavemente de vez en cuando. La preparación de la lámina fué la misma que en el Ejemplo V. El empleo de un agente dispersante de alcohol arilsulfo



nato de sodio en lugar del oleato de potasio, produjo una lámina que tenía mejores propiedades físicas.

#### Ejemplo XV

70 g. del prepolímero de diol descrito en el --  
5 Ejemplo IX se mezclaron con 4 g. de ácido oléico. La pro-  
longación de la cadena y la formación de las partículas -  
se llevaron a cabo como en el Ejemplo IV. Se obtuvo una -  
dispersión de partículas moderadamente finas que tendían  
a formar aglomerados que pudieron deshacerse de nuevo co-  
10 locándolos en el mezclador Waring durante 1 minuto con --  
agua suficiente para llenar el recipiente hasta la mitad.  
La formulación de la lámina fué la misma que en el Ejem-  
plo IV. Las propiedades de la lámina se dan en la Tabla -  
III. También se obtuvieron las propiedades de la lámina -  
15 (Tabla IV) después de un secado por aire y después de un  
calentamiento en una estufa a 110° C, y a 138° C.

#### Ejemplo XVI

En un matraz de un litro, de fondo redondo y de  
3 bocas, se introdujeron 500 g. de polioxietileno-polioxi-  
20 propileno divalente, de peso molecular 1148, y 320 g. de  
tolueno. Para eliminar las trazas de agua se destilaron -  
160 g. del tolueno. El material cargado se enfrió a 98° C  
y se añadieron 151,7 g. de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-  
tolueno diisocianato. La carga se calentó a 120° C durante  
25 3 horas y después se enfrió hasta la temperatura ambiente.  
250 g. de la disolución de prepolímero anterior (220 g. de  
prepolímero) se colocaron en un mezclador Waring. A esta -  
carga se añadieron 30,8 g de tolueno y 12 g. de un emulsió



nante que constaba de un polioxietileno-polioxipropileno  
divalente o dihidroxilado de peso molecular 10.000, con -  
un contenido de polioxietileno de aproximadamente 80%, y  
un peso molecular de 2250 para la base de polioxipropile-  
5 no, disuelto en 200 g. de agua. El mezclador se hizo fun-  
cionar durante 1 minuto a alta velocidad. Se añadieron --  
11,0 g. de piperazina disueltos en 50,0 g. de agua, y se  
continuó el mezclado durante 2 minutos más. Se obtuvo una  
emulsión muy estable, que se coaguló en partículas finas  
10 por congelación rápida. Una película formada colando el -  
látex sobre una placa de vidrio secando por aire, y curán-  
dola en una estufa durante aproximadamente 2 horas a 105°  
C, tenía una resistencia a la tracción de 162 kg/cm<sup>2</sup>, un -  
alargamiento en el punto de rotura de 580%, un módulo a un  
15 alargamiento del 100% de 195, una temperatura de fragili-  
dad de -36° C. En un ensayo de deformación por el calor --  
según la norma ASTM D 1637-61, la muestra se alargó un 10%  
a 62° C, y un 50% a 111° C. Empleando estas partículas se  
formó una lámina, siguiendo el procedimiento del ejemplo IV.

20

#### Ejemplo XVII

En un matraz de 5 litros de resina dividida, equi-  
pado para destilación, se introdujeron 2400 g. de politetra-  
metileno éter glicol, de peso molecular 1128 (2,128 moles),  
y 960 g. de tolueno. El material cargado se calentó hasta -  
25 separar por ebullición 288 g. de tolueno y las trazas de --  
agua. La masa restante se enfrió a 72° C., y se añadieron -  
555,85 g. (3,192 moles) de una mezcla 80:20 de los isómeros  
2,4- y 2,6- de toluileno diisocianato. La temperatura se ele-  
vó a 90° C, y se mantuvo a 90° C durante 3 horas. La disolu-



ción resultante contenía 81,5% de prepolímero y 18,5% de tolueno.

A. En un frasco de 3,8 litros se introdujeron 490,8 g. de la disolución de prepolímero anteriormente -  
5 descrita, 309,2 g. de tolueno, 16,5 g. de polioxietileno sorbitan monoestearato, y 13,5 g. de trioleato de sorbitan. Mientras se agitaba esta disolución a 1600 rpm con un agitador de 3 paletas de 5 cm., se añadió, a lo largo de un período de 15 minutos, una disolución de 7,928 g. -  
10 de hidrato de hidrazina en 2400 g. de agua. Después de haber sido añadida toda la fase acuosa, se continuó la agitación durante 15 minutos más. El producto de este procedimiento es una dispersión en agua de partículas finas del prepolímero de cadena prolongada. Había una distribución  
15 de tamaños de partículas, con un tamaño medio de 59 micrones.

Este material sustituyó al látex del Ejemplo I, y se preparó una lámina.

B. Se llevó a cabo un experimento similar, en -  
20 el que se introdujeron las mismas cantidades de prepolímero, tolueno y emulsionantes en un mezclador Waring de 3,8 litros. Empleando la posición de alta velocidad (una velocidad de giro en vacío de 14.500 rpm.) se añadió el hidrato de hidrazina, empleando el mismo período de tiempo que  
25 anteriormente. Al contrario que el experimento anterior, en el que permaneció flúida durante toda la adición, la carga del mezclador se espesó hasta que se hubo añadido - aproximadamente 1/3 de la fase acuosa, y después se invirtió hasta una dispersión de partículas en agua. El tamaño  
30 medio de las partículas en este experimento era de 233 mi



crones. Se preparó una lámina como en el Ejemplo I.

La lámina era muy gruesa y tenía una baja resistencia a la tracción, que se supuso que era debida al tamaño excesivamente grande de las partículas de poliuretano.

La muestra se mezcló con una cantidad igual del látex del Ejemplo I, y se empleó para preparar una lámina de cuero como en el Ejemplo I. Las propiedades de la lámina se dan en la Tabla III (Ejemplo XVII- B-1).

Se preparó otra lámina como en el Ejemplo I, excepto en que se empleó una mezcla de 2 partes de este material y una parte del látex del Ejemplo I. Véanse las propiedades en la Tabla III (Ejemplo XVII - B-2).



TABLA III

Ejemplo	Espesor mm.	Peso básico g/m <sup>2</sup>	Densidad g/(m <sup>2</sup> xes pesor)	Resist. a la tracción Kg/cm. de anchura	Alarga- miento, %	Porosidad Sg.	Rigidez Taber g. - cm.
---------	----------------	---------------------------------	---	--	-------------------------	------------------	------------------------------

IV	2,16	1480	685	5,0	46	128	120
V	1,93	1340	690	17,1	43	30	98
VI	1,58	1240	783	32,4	37	280	460
VII	1,83	1340	730	7,5	25	161	117
VIII	1,85	1370	738	5,0	23	187	107
IX	1,65	1250	756	10,4	35	523	124
X	1,70	1220	716	7,1	26	117	102
XI	1,60	1160	725	5,2	15	41	89
XII	1,96	1290	658	6,4	24	114	109
XIII	1,98	1287	650	5,0	29	12	41
XIV	1,98	1400	707	23,9	54	110	102
XV	1,75	1270	725	8,8	29	36	112
XVI	2,08	1210	581	6,4	42	9	94
XVII(A)	2,34			15,0	53	7	

(B-1) 1,73

22,8

45

(B-2) 2,08

16,6

11



TABLA IV

	Resist. a la tracción. Kg/cm de ancho	Alargamiento %	Porosidad Segundos
Ejemplo VII			
a) Procedimiento normal de secado	7,5	25	161
b) Secado a temperatura ambiente	4,8	15	150
c) b calentado durante 1 hora a 138° C	17,4	41	102
d) b calentado durante 1 hora a 104° C a presión baja	11,7	26	2000
Ejemplo VIII(B)			
a) Secado a temperatura ambiente	5,2	23	140
b) a calentado durante 1 hora a 132° C	19,5	50	110
c) a calentado durante 1 hora a 104° C a presión baja	13,2	36	2000
Ejemplo XV			
a) Secado a temperatura ambiente	3,7	12	28
b) Calentado durante 1 hora a 110° C	8,7	29	36
c) Calentado durante 1 hora a 138° C	11,7	31	30



### Ejemplo XVIII

60 g. de un látex de 50,6% de sólidos, producto de reacción con cadena prolongada entre un diisocianato orgánico y polialcoholeno éter glicol (Wyandotte E-204) (una película colada a partir del látex y curada 10 minutos a 121° C que tiene una resistencia a la tracción de 244 kg/cm<sup>2</sup>, un módulo al 100% de 15,9 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento en el punto de rotura del 700%, y una dureza Shore A de 50), se añadieron a 2 litros de H<sub>2</sub>O que contenían 2 ml. de una dispersión de sílice coloidal al 30% (Monsanto Co., Syton- C-30). Para coagular el látex se añadieron 30 ml. de disolución de alumbre al 5% y 20 ml. de goma de karraya parcialmente desacetilada al 0,25%. 800 cc. del látex coagulado, que contenía 1,5% de sólidos se mezclaron con 6,5 g. de fibras de cuero (Lorum Y-024) y se transformaron en una lámina manual de 20,3 cm. x 20,3 cm. en un molde de Williams de láminas manuales, añadiendo agua suficiente en el molde para proporcionar un total de 4 litros de agua. La lámina manual se secó a la temperatura del ambiente. La muestra seca se calentó después a 121° C durante 10 minutos en una estufa de circulación formada. Esta lámina tenía una resistencia a la tracción relativamente baja, y era adecuado para ser empleada como capa superior en una pieza de cuero de varias capas.

25

### Ejemplo XIX

13,6 g. de fibras de cuero (Lorum Y-020-015) y 440 litros de agua se batieron ligeramente en una batidora Valley, y se bombearon a un depósito de 5150 litros, -



juntamente con 2290 litros de agua. Se añadieron 136 g. -  
de la sal de Na de un producto de condensación de naftale  
no sulfonado y formaldehído (Rohm & Haas, Tamol SN), y --  
79,4 kg del látex del Ejemplo I (50% de sólidos). Para --  
5 coagular el látex se añadieron 0,9 kg de alumbre (sólido)  
en forma de una disolución al 5%. El pH de la mezcla era  
de 5,1. Se añadieron 1,4 kg de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  para elevar el va-  
lor del pH a 8,2. Se dispersaron 6,8 kg de nylon (0,63 --  
cm., 1,5 denier) en 440 litros de agua con 7,6 litros de  
10 goma de karaya al 1% desacetilada, en una batidera Valley.  
La dispersión se mezcló con la mezcla del depósito. Esta  
mezcla se introdujo en la caja dosificadora de una máqui-  
na de papel Fourdrinier de 69 cm. de ancha y se transfor-  
mó en una lámina de 1,5 mm. de espesor, y se secó de la  
15 manera convencional sobre tambues calentados a temperatu-  
ras de 95 a 125° C. La lámina tenía un peso base de 1010  
g/m<sup>2</sup>, una resistencia a la tracción de 21,4 kg/cm de an--  
chura en la dirección de la máquina, y 10,3 kg/cm de anchu  
ra en la dirección perpendicular a aquella, un alargamien-  
20 to en el punto de rotura del 30% en la dirección de la má-  
quina y del 60% en la dirección transversal o perpendicu--  
lar, y un valor en el densómetro Gurley de 22 sg. para 400  
cc.

#### Ejemplo XX

25 Una lámina fabricada empleando las mismas propor-  
ciones de los ingredientes y siguiendo en líneas generales  
los procedimientos expuestos en el Ejemplo XIX, tenía un -  
espesor de 1,07 mm. una vez seca. La lámina seca tenía una  
porosidad Gurley de 36 seg. para 400 cc., una resistencia



5 a la tracción de 11,2 kg/cm de anchura, y un alargamiento en el punto de rotura del 34%. La lámina, una vez embebida en agua, tenía una resistencia a la tracción de 3,4 kg/cm. de anchura, y un alargamiento del 25%. Una parte de lámina se calentó a 150° C durante 10 minutos. La lámina calentada tenía un espesor de 1,04 mm., un valor de porosidad Gurley de 38 sg., una resistencia a la tracción, en seco, de 13,3 kg/cm de anchura, y un alargamiento en el punto de rotura del 44%. Una vez embebida en agua, la lámina tenía una resistencia a la tracción de 6,8 kg/cm. de anchura, y un alargamiento del 40%. Así pues, el curado por calor dobló aproximadamente la resistencia a la tracción en húmedo de la muestra.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 16 de septiembre de 1965, bajo el número 487.890, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

20 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1º. - Un método útil para la fabricación de material en láminas similar al cuero, que comprende a) depositar una suspensión de agua y sólidos en suspensión que tiene una consistencia como para fabricar papel, com



prendiendo dichos sólidos en suspensión entre 50 y 80 por ciento de partículas floculadas y esencialmente globulares de poliuretano elastomérico con un tamaño medio de partículas entre 1 y 100 micrones, y entre 20 y 50 por ciento en peso de material fibroso, siendo al menos 1/3 de dicho material fibroso fibras de cuero, y siendo el resto esencialmente fibras sintéticas flexibles de alta resistencia a la tracción, y siendo al menos el 10 por ciento de dichos sólidos fibras de cuero, preferiblemente fibras de cuero curtido, teniendo una lámina formada al depositar dicha suspensión acuosa sobre una superficie foraminosa para formar una lámina depositada desde agua, un índice de porosidad en seco, medido por medio de un densómetro Gurley, de 5 a 2000 segs. por 400 cc. de aire por 1,52 mm. de espesor de la muestra; (b) secar dicha lámina; (c) calentar dicha lámina a una temperatura elevada de al menos 120° C durante un tiempo suficiente para hacer que fluyan dichas partículas de poliuretano, sin formar una fase de poliuretano impermeable al vapor y sin degradar dichas fibras.

2º. - Un método según la reivindicación 1, caracterizado por las operaciones adicionales de (d) calentar dicha lámina sin presión a una temperatura elevada de al menos aproximadamente 120° C durante un tiempo suficiente para hacer que fluyan dichas partículas de poliuretano; (e) interrumpir dicho calentamiento antes de que fluyan conjuntamente dichas partículas de poliuretano en una fase continua, para dar una lámina que tiene aún mayor resistencia a la tracción que la que resulta después de haber realizado la operación (c).



3º. - Un método útil para la fabricación de material en láminas similar al cuero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas - escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

Alberto de Ezkerra  
Por Pedro