

348467



P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

por "UN METODO DE FABRICAR CUERO SINTETICO", a favor de  
DON TOMAS BLAY TOMEQ, de nacionalidad española, residente  
en BARCELONA, (España), calle de Diputación, 224.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La literatura (por ejemplo patentes estadouniden-  
ses 3.000.757, Johnston y otros, 19 de Septiembre de 1.961;  
2.973.284, Somegen, 28 de Febrero de 1.961) contiene varias  
descripciones de materiales sintéticos, similares a cuero  
y procedimientos para su preparación. Aun cuando varios de  
éstos tienen una o más propiedades deseables que son iguales  
o aun superiores a las mismas propiedades en un cuero natu-  
nal, el logro de un cuero sintético que tiene todas las  
propiedades deseables en el mismo grado o más superior que  
los de los cueros naturales es difícil. Como quiera que cier-
- 5.
- 10.



tos materiales plásticos sintéticos son resistentes a la corrosión y a la fricción, no son al propio tiempo permeables al vapor de agua y no tienen el toque o apariencia de acabados de cuero.

5. Se ha desarrollado un cuero sintético que tiene todas estas características deseables. Se hace esto mediante recubrimiento de un tejido poroso, preferentemente no tejido ó estera de un material fibroso natural o sintético, tal como nylon, orlón, dacron, rayón, algodón, fieltros de pelo animal, lana y similares, con un plástico de poliuretano en una cierta forma y soplado y curado del poliuretano en una cierta forma.

10.

La descripción detallada que sigue de la invención, puede seguirse con referencia a los dibujos que se acompañan por si mismos explicativos, en los que:

15.

La figura 1 es una vista en sección fragmentaria puramente esquemática de un pieza de tejido 1 no tejido con un polímero de caucho disperso sobre y en el tejido.

20.

La figura 2 es una vista similar de una placa estampada 2 con una capa de caucho 3 de poliuretano no curado sobre ella.

La figura 3 es una vista similar del substrato impregnado 1 de la figura 1 con un revestimiento de caucho de poliuretano 4.

25.

La figura 4 es una vista similar de un conjunto de placa estampada 2 substrato 1, placa de tapa 5 y rellenos apretados conjuntamente en forma inicial.



La figura 5 es una vista similar del conjunto de la figura 4 después de una operación de soplado y curado.

La figura 6 es una vista similar de producto final similar a cuero tras eliminación de las placas y rellenos.

5. En la práctica de esta invención, primero cubre e impregna un tejido fibroso, poroso, no tejido con una composición de polímero elevada de caucho en un estado fluible, usualmente un estado substancialmente líquido, tal como un látex o dispersión de caucho, o una solución de un polímero de caucho o un plastisol, organisol o similar. Entre las composiciones de polímero elevadas, de caucho que pueden emplearse pueden mencionarse el plastisol de cloruro de polivinilo, el organisol de cloruro de polivinilo, el poliuretano (poliuretano inherentemente líquido o una solución de un poliuretano, usualmente un producto de reacción de un polímero terminado en polihidroxi [poliester, poliéter, o similares] con un diisocianato orgánico, como se expone por ejemplo en la patente estadounidense 3.004.939, Varvaro, 17 de Octubre de 1.961, y las referencias citadas en ella), copolímeros de caucho de 1,3-butadieno y acrilonitrilo, y combinaciones de copolímeros de caucho de 1.3-butadieno y acrilonitrilo con alcohol, polivinílico. Tras eliminación apropiada, si es necesaria (por ejemplo por medio de rodillos exprimidores) de cualquier exceso de composición líquida de caucho, la composición se solidifica, es decir, el agua o solvente si está presente, se expulsa mediante calor y/o la composición se endurece (cura o gelifica o funde) por calor. Por ejemplo,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- el plastisol de cloruro de polivinilo recibe calor solamente para ocasionar el inicio de solidificación de caucho (no contiene agua o disolvente). El organisol de cloruro de polivinilo contiene disolventes orgánicos que se volatilizan por calor. El poliuretano líquido puede estar compuesto de un vulcanizante, tal como 3,3'-dicloro-4,4'-bifenildiamina para ocasionar su curado a un estado sólido por calor. El látex, tal como el de un copolímero de 1,3-butadieno y acrilonitrilo, contiene agua que es expulsada por calor para alcanzar un depósito sólido y usualmente incluye posteriormente azufre y aceleradores, que conducen al curado cuando se calienta. El término "solidificar" incluye por consiguiente el curado y/o "secado", y el segundo incluye la extracción de agua o disolvente. Como un resultado, se retiene igualmente disperso en y sobre el tejido no tejido, una cantidad del polímero superior de caucho igual a desde el 50% al 500% en peso del tejido no revestido. En la etapa de secado anteriormente mencionada, no es necesario que el revestimiento se efectúe enteramente exento de disolvente en esta etapa. Dependiendo de la aplicación subsiguiente, el substrato revestido puede ahora ser o no prensado para asegurar una superficie lisa. La figura 1 del dibujo presenta uno de tales substratos de tejido impregnado, revestido, no tejido.

- La elección del substrato, su espesor, y el número de capas para un espesor dado, y el tanto por ciento de polímero son factores que influyen el toque del cuero acabado y pueden variarse como se ilustra más abajo.



- Luego se reviste la superficie de una placa de metal estampada con un polímero de poliuretano. La placa estampada es una placa de metal sobre cuya superficie se ha grabado o galvanizado un dibujo: Por ejemplo, la superficie de esta
5. placa puede ser una réplica de la superficie de una piel de becerro. El revestimiento de la placa estampada se realiza mediante rociado de una composición prepolímera de poliuretano en solución en un disolvente apropiado sobre la
10. superficie grabada o decorada de otra forma de la placa de metal, precalentada de 105° a 120° C, y luego la placa revestida se calienta ulteriormente para separar una parte del disolvente. La elección del disolvente y el tiempo y temperatura del período de calentamiento determina ampliamente la uniformidad de distribución de los poros y la medida de poros
15. de un revestimiento de poliuretano dado. Si el revestimiento se calienta durante mucho tiempo o/a temperatura muy elevada, todo el disolvente necesario para producir los poros se eliminará y no pueden formarse poros. Si se calienta a temperatura muy elevada, se realizará un grado de curado muy grande
20. y el revestimiento no puede laminarse subsiguientemente para el substrato. Por otra parte si el revestimiento no se calienta bastante, se hallará en una condición fluente para permanecer como una capa distinta que tiene el grosor deseado en la etapa subsiguiente de laminación, y/o los poros serán muy grandes y distribuidos en forma desigual. En general,
25. el calentamiento se ajusta para eliminar parte del disolvente y para producir una película curada muy ligeramente y no so-



5. plada, que es de una viscosidad apropiada para aplicar a la superficie del substrato, y que es adhesiva a tal superficie. Cuando se calienta y cura parcialmente en la extensión apropiada, el revestimiento sobre la placa estampada es esencialmente sólida pero débil, blanda y algo pegajosa, que la distingue de la condición esencialmente líquida del propolímero de poliuretano no curado por una parte, y la condición firme, fuerte, no pegajosa, elastomérica del poliuretano substancialmente curado en forma total por otra parte.

10. El disolvente o combinación de disolvente puede ser anhídrico. El agua es nociva a causa de que ocasiona la formación de poros muy grandes. La acetona seca, el tolueno seco y de preferencia las combinaciones de los dos son efectivas. Puede utilizarse ciclohexanona en lugar de acetona. Preferentemente, el punto de ebullición del disolvente o mezcla de disolventes es de aproximadamente 110° C, o menos. La medida de poro puede controlarse al elegir el disolvente. Generalmente, debe utilizarse un disolvente o una mezcla de disolventes, en los que el poliuretano es soluble y que puede eliminarse por calentamiento dentro de una zona de temperatura practicable.

15. Una temperatura conveniente y practicable para esta etapa es desde aproximadamente 105° C a 120° C. El revestimiento se prepara usualmente por aplicación de 2, y con mucho 8, rociadas con objeto de obtener el grosor deseado, por ejemplo en torno de 0,003 a 0,005".

20.

25.

Tras cada rociado, la placa se calienta por un tiempo y temperatura proyectados para dar una película de las carac-



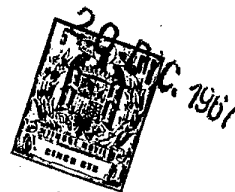
terísticas anteriormente descritas usualmente a unos 220-250°F, durante 1 a 2 minutos. Tal placa revestida se representa en la Figura 2.

5. Poliuretanos apropiados son bien conocidos en el arte. Se describen, en principio, por Müller, en Rubber Chem. & Tech., 26, 493 (1953).

Una fórmula de rociado típica es:

	Materiales:	Partes en peso
	Poliuretano	100
10.	Diclorobenzidina	7
	Pigmento (opcional)	6-10
	Acetona	21
	Tolueno	83

15. El substrato anteriormente descrito e impregnado pero poroso se reviste ahora recientemente, tal como por rociado, con una solución de poliuretano en una forma tal que las fibras de la superficie del substrato se revisten con el polímero de poliuretano sin llenar los intersticios (como se representa en la Figura 3), y cuando este revestimiento de poliuretano está aun en una condición húmeda, no curada, se pone en contacto con la superficie revestida de poliuretano de la placa de metal estampado. El revestimiento de poliuretano húmedo, no curado en las fibras del substrato sirve para adherir el substrato al revestimiento de poliuretano sobre la placa estampada. Se comprende que el revestimiento de poliuretano sobre la placa estampada se halla al propio tiempo en una condición no soplada y solamente ligeramente curada. Como
- 20.
- 25.



- se muestra en la figura 4, el conjunto se sitúa contra una placa de tapa separada de la placa estampada por rellenos metálicos que no son en grosor como el grosor total del sustrato revestido más el revestimiento en la placa estampada, de forma
5. que el conjunto se comprime ligeramente entre la placa de tapa rígida inflexible y la placa estampada rígida, inflexible, con la ayuda de una presión hidráulica convencional apropiada o similar. El grosor de los rellenos se elige de forma que un producto final integramente adherido y bien conformado de
10. buen toque y exento de inflexibilidad y acartonamiento. El grosor variará en dependencia del grosor del revestimiento de poliuretano y del grosor del sustrato utilizado. Para reproducir la piel de becerro natural, los rellenos se ajustan para dar un grosor de aproximadamente 0,050 pulgadas (que es algo menos
15. que la suma del espesor de sustrato revestido más el grosor del revestimiento en la placa estampada. En general se aplicará, para buenos resultados, un revestimiento de un grosor de unas 0,006 a 0,010 pulgadas a la placa estampada prescindiendo del grosor del sustrato.
20. Aun cuando puede utilizarse un revestimiento más grueso sobre la placa, no resultaría una mejora adicional y sería más caro.
- Como se indica, se realiza la laminación al situar la superficie revestida ligeramente curada de la placa estampada y la superficie revestida, húmeda, no curada del sustrato
25. en contacto uniforme y firme entre sí, encerrándose con los rellenos y placa de tapa como se describe, y calentando de nuevo el conjunto a temperatura de curado, por ejemplo 150° C,



5. durante un tiempo suficiente, por ejemplo 10 minutos, de forma que el material se cura a un estado sólido, resistente, elastomérico. El revestimiento de poliuretano sobre la placa estampada y el revestimiento de poliuretano sobre el substrato se vuelve íntegramente en una única capa enlazada al substrato de tejido durante esta etapa de curado y al propio tiempo, el revestimiento se hace asimismo microporoso, como un resultado de la volatilización del disolvente contenido en el revestimiento. Cada volatilización ocasiona una expansión o soplado del revestimiento, como se muestra en la figura 5.

15. El producto final tiene la apariencia y toque de cuero acabado. Es más poroso que el cuero y tiene mayor permeabilidad al aire que el cuero. Es permeable al vapor de agua. Tiene mayor resistencia a la abrasión que el cuero natural.

La invención se ilustra ulteriormente, pero no se limita, por el ejemplo siguiente.

20. Un mol de un adipato de polietilenpropileno, que tiene una relación molar de 70 de etileno/30 en propileno, un mol en peso de aproximadamente 2,000 y que termina en grupos hidroxílicos, se mezcla con 2 moles de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y se calienta durante 1 hora a 100° C, para obtener un prepolímero de poliuretano fluido. El prepolímero es un material terminado de isocianato, soluble, no curado. Este polímero se realiza en una solución de la composición siguiente:



	Materiales:	Parte en peso
	Propolímero de poliuretano precedente, fluido	100
	3,3'-dicloro-4,4'-bifenildiamina	7
	Composición de pigmento	6
5.	Acetona	127.

1 Por ejemplo Claremont Dispersion 4.000 DPB-1.

10. Una pieza de tejido de nylon, no tejido, disponible comercialmente (Pellon 979-W) se sumerge en la solución anterior, luego se exprime entre rodillos de acero separados 0,035 pulgadas y que marchan a 6 pies por minuto, y a continuación se secan durante 5 minutos a 95° C. La toma es de 302%.

15. El substrato de nylon impregnado se prensa luego liso a 0,050 pulgadas durante 5 minutos a 150° C, con 0,050 pulgadas de relleno. El prepolímero de poliuretano inicia así el curado (por acción de enlace transversal de la 3,3'-dicloro-4,4'-difenildiamina sobre los grupos de isocianato del prepolímero) a un estado sólido dentro del substrato de nylon, que aun  
20. permanece sin embargo poroso.

La solución de prepolímero de poliuretano siguiente se prepara:



Materiales:

Partes en peso

	Prepolímero de poliuretano fluido, antes descrito	100
	3,3'-dicloro-4,4'-diaminobifenilo	7
5.	Composición de pigmento	6
	Acetona (anhídra)	28
	Tolueno (anhídros)	83

10. Una cara de la muestra de substrato de nylon impregnado se rocía ahora con una cantidad suficiente de esta solución de forma que se deposite un revestimiento superficial que será equivalente a 4 gramos por pie cuadrado en peso seco.

15. Se calienta una placa estampada, de acero apropiado a 225° C en un horno de aire, la placa estampada se separa del horno, y, mientras se halla a esta temperatura, se rocía muy ligeramente con la solución anterior del poliuretano, luego se devuelve al horno a 107° C durante 1 1/2 minuto, a continuación se extrae de nuevo y se rocía con un revestimiento más denso de la misma solución de poliuretano, y se devuelve de nuevo al horno durante 1 1/2 minuto. Bajo estas condiciones, el revestimiento retiene aun disolvente considerable y se cura solo muy ligeramente y no es poroso. El revestimiento es sólido pero aun relativamente blando. Un prensado muestra

20. que cuando este revestimiento se halla completamente curado y soplado el grosor será de unas 0,003".

25.



- La superficie así revestida de la placa estampada se prensa ahora contra la superficie rociada y aun pegajosa del substrato de nylon revestido. La cara reversa, no rociada del substrato se dispone sobre una placa de tapa de metal, y los
5. rellenos de metal de 0,050 pulgadas de grosor se sitúan entre la placa estampada y la placa de tapa de forma que permitan al conjunto revestido ser curado bajo ligera presión y asegurar así la conformación firme de la pieza y buena adhesión del poliuretano al substrato. El grosor del conjunto del substrato
10. y revestimiento sobre la placa estampada es ligeramente mayor que el espacio previsto por los rellenos, con el resultado de que el laminado se comprime ligeramente entre las placas como se indica en la figura 4. Durante el proceso de calentamiento, el poliuretano se expande como se explica previamente
15. en razón de la vaporización del disolvente contenido en el poliuretano. Cuando el poliuretano se expande, el substrato presiona contra la placa de cubrición rígida inflexible, y así se ejerce una presión definida sobre el laminado, asegurando la buena adhesión y la conformación apropiada del laminado
20. en la forma plana deseada. El conjunto se cura durante 10 minutos a 150° C para producir un producto similar al cuero de 0,050 pulgadas de espesor. La muestra similar a cuero se extrae del molde frío y se encuentra que tiene una apariencia y toque de cuero acabado. Si se desea, puede realizarse
25. las etapas descritas continuamente. El caucho de poliuretano curado no es adherente a la placa estampada. La superficie de poliuretano tiene impreso permanentemente sobre ella el carac-



ter superficial de la placa estampada. El poliuretano forma un revestimiento microporoso continuo sobre el substrato poroso.

Se observaron las propiedades siguientes:

- |    |  |      |
|----|--|------|
|    | Resistencia a la tensión, libras por pulgada cuadrada <sup>1</sup>   | 1500 |
| 5. | Tanto por ciento de alargamiento a la rotura                         | 125  |
|    | Desgarre al cosido, libras <sup>2</sup>                              | 25   |
|    | Permeabilidad al vapor de agua, pérdida de peso, gramos <sup>3</sup> | 0,9  |
- <sup>1</sup> McLaughlin & Thels, "The Chemistry and Manufacture of Leather" Reinhold. New York, New York, 1945, página 768.
- 2 Ibid. Method E, página 771.
- 3 El valor de 0,9 representa la pérdida de agua (en gramos) a través de una muestra de 10 cm<sup>2</sup> en un día cuando se mide mediante el método descrito por el Fisher Scientific Company en direcciones que son suministradas con el Payne Permeability Cup descrito en su catálogo 13, artículo número 338.

20. Otros poliuretanos convencionales pueden ser substituidos por aquellos mostrados en los ejemplos de trabajo, particularmente aquellos que son poliuretanos terminados en isocianato hechos por reacción de un poliéster substancialmente lineal terminado en hidroxil (por ejemplo producto de auto-condensación de ácido glicol dicarboxílico) con un exceso de un diisocianato. Usualmente el glicol contiene de 4 a 20 átomos de carbono y el ácido contiene de 4 a 20 átomos de carbono.

25. Entre los glicoles utilizados pueden mencionarse el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el



- tetrametilenglicol, el 1,2-metilenglicol, el 2-buten-1,4-diol, el 1,6-hexandiol, el 2,2'-tiodietanol, el 2-metil-1,5-pentilenglicol y el 2-etil-1,3-propilenglicol. Entre los ácidos utilizados pueden mencionarse el ácido succínico, el ácido maléico, el ácido fumárico, el ácido metilsuccínico, el ácido glutárico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebásico, el ácido ftálico, y el ácido tereftálico. Usualmente, se utiliza una cantidad tal de glicol como para dar un poliéster que tenga un número hidroxílico de 20 a 225 y de preferencia de 36 a 75, y un valor de ácido bajo inferior de 6 y de preferencia menor de 1. El peso molecular del poliéster alcanza usualmente de 500 a 5000 y de preferencia de 1500 a 3000. En general los poliésteres más apropiados son principalmente lineales en tipo, con niveles de punto de fusión de 90° C o inferiores. Para hacer el prepolímero, se reacciona el poliéster con un isocianato orgánico, o un diisocianato alifático tal como diisocianato 1,6-hexametilénico, diisocianato 1,4-tetrametilénico, diisocianato 1,10-decametilénico, diisocianato 1,4-ciclohexilénico, y 4,4'-metilenbis (ciclohexilisocianato), o un diisocianato aromático, tal como diisocianato metafenilénico, diisocianato metaxililénico, diisocianato p-fenilénico, diisocianato p,p'-difenílico, diisocianato 1,5-naftalénico, diisocianato 2,4-toluenico, y diisocianato p,p'-difenilmetánico. Usualmente se utilizan en torno de 1,5 a 5 moles de diisocianato para cada mol de poliéster. Tal "prepolímero" de poliuretano, como se utiliza en la invención, es un material soluble, no curado



- (usualmente un líquido), pero es capaz de ser curado o convertido a un estado elastomérico, enlazado transversalmente, insoluble, sólido mediante la acción de agentes de curado bifuncionales convencionales. Para propósitos de la invención, tales agentes de curado convencionales incluyen aminas tal como, p,p'-diaminodifenilmetano, p-fenilenodiamina, tetrametilenodiamina, 1,6-hexametilenodiamina y 3,3'-dicloro-4,4'-bifenildiamina, aminoalcoholes, tal como etanolamina, y alcohol p-aminobenzínico, alcoholes polihídricos tales como glicerol, trimetilolpropano, y 1,4-butandiol. Tal agente de curado se mezcla además con el prepolímero de poliuretano y disolvente para realizar la solución de rociado anteriormente descrita. Aunque el agua es un agente convencional del curado para los poliuretanos no puede utilizarse como el agente de curado a causa de que el gas anhídrido carbónico es un subproducto de la reacción de curado con agua. Tal gas conduce a la formación de poros toscos y produce un material que no tiene las características presentemente deseadas. Dependiendo de tales variables como del prepolímero de poliuretano particular empleado, la cantidad y clase de agente de curado, la clase de dispositivo de calefacción empleado, el grosor de la placa estampada y placa de cubrición, y otros factores, el poliuretano puede curarse sobre una amplia gama de combinaciones tiempo-temperatura (por ejemplo 3 minutos o menos a 1 hora o más en aproximadamente 120-150° C), relacionándose en general el tiempo y la temperatura inversamente.

= 16 =



Aun cuando se ha descrito durante el presente procedimiento trabajar a base de placas, tambien es posible trabajar en forma continua aprovechando una banda de transporte de papel o metálica, lisa o gofrada de una naturaleza similar a las placas.

5.

= . =



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones:

- 1.- Un método de fabricar cuero sintético, caracterizado porque comprende impregnar un tejido poroso, fibroso, no tejido, sin llenados de intersticios, con una composición de polímero superior, líquido, de caucho en una cantidad igual desde al 50% al 500% del citado polímero en peso del tejido para proporcionar un substrato poroso, comprendiendo la citada composición polímera un poliuretano no curado termina en isocianato y un vulcanizante del mismo, calentar el substrato impregnado para curar el prepolímero de poliuretano a un estado elastomérico, sólido, en el substrato, revestir una placa estampada con una solución anhidra que comprende un disolvente, un prepolímero de poliuretano no curado, terminado en isocianato, y uno de sus agentes de curado, eliminar solamente una parte del disolvente al calentar el revestimiento sobre la citada placa desde 1 a 3 minutos a 105-120° C para proporcionar una película no soplada, parcialmente curada, que aun contiene disolvente, a plicar un



5. revestimiento ulterior reciente de la citada solución de prepolímero de poliuretano a las fibras superficiales del substrato poroso sin llenar sus intersticios, situar la citada superficie revestida recientemente del substrato aun poroso contra el revestimiento de poliuretano sobre la citada placa, comprimir el conjunto contra una superficie inflexible, calentar el conjunto para volatilizar el disolvente restante en el revestimiento de poliuretano sobre la placa estampada y expandir con ello el citado revestimiento a una condición microporosa mientras se comprime, asumiendo así el poliuretano una condición microporosa, en la citada etapa de calentamiento últimamente mencionada al propio tiempo que sirve para curar el citado revestimiento reciente ulterior de poliuretano sobre las citadas fibras superficiales y servir para completar el curado de la película de poliuretano parcialmente curada previamente sobre la placa estampada, por lo que el conjunto resultante similar a cueri está provisto de una película superficial de poliuretano microporoso curado que comporta la impresión de la citada placa estampada y se adhiere firmemente a la base fibrosa porosa impregnada de poliuretano a través del medio del citado revestimiento reciente ulterior de poliuretano.
- 10.
- 15.
- 20.

25. 2.- Un método, según la reivindicación 1, en el que el citado poliuretano es un producto de reacción de un poliéster terminado en hidroxilo con un diisocianato orgánico.



3.- Un método, según la reivindicación 1, en el que el citado agente de curado es una diemina orgánica.

4.- Un método, según la reivindicación 1, en el que el citado disolvente se selecciona del grupo que consta de acetona, tolueno, ciclohexanona, y sus mezclas.

5.- Un método, según la reivindicación 1, en el que el citado disolvente es una mezcla de acetona y tolueno.

6.- Un método de fabricar cuero sintético.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 20 DIC. 1957

P. a.

FERNANDO JOSÉ RODRÍGUEZ

20 DIC. 1937

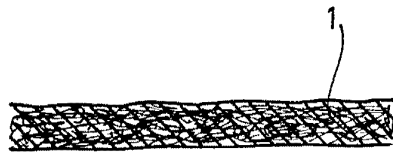


FIG. 1

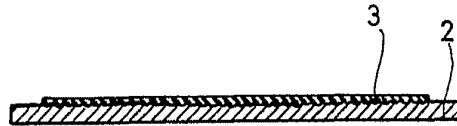


FIG. 2

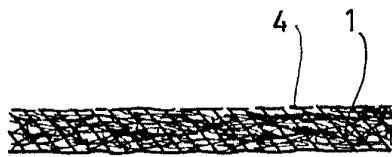


FIG. 3

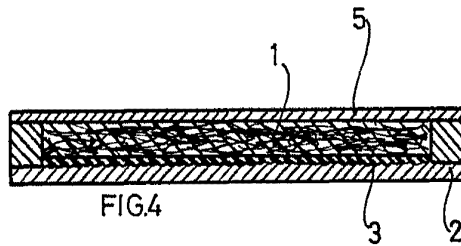


FIG. 4

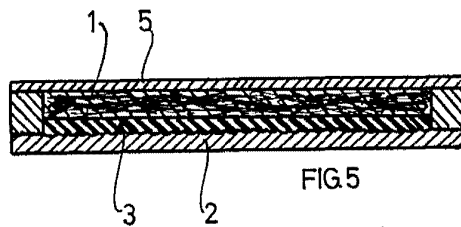


FIG. 5

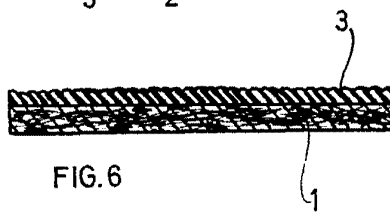


FIG. 6

Madrid,  
pp. JAIME ISERN