

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>B-32</u>	<u>D-06</u>
SUBCLASE <u>B</u>	<u>N</u>

P.- 42.941
Pos. GW 1454

372448



Memoria descriptiva

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **GLANZSTOFF AG**

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en **Glanzstoff Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana**

por: **"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERO ARTIFICIAL POR APLICACION DE UNA CAPA DE RECUBRIMIENTO SOBRE UN SUSTRATO QUE CONTIENE POLIURETANO", (Clase Internacional D061)**



El invento concierne a un procedimiento para la
preparación de capas de recubrimiento permeables al vapor
de agua y porosas, a base de poliuretanos, tal como se -
utilizan especialmente en la fabricación de cuero sintéti
5 co.

Con el fin de producir cuero sintético, se puede
partir, según es conocido, de velos que están aglutinados
con aglutinantes elastómeros polímeros, por ejemplo poliu-
retanos. Velos tratados de tal manera son capaces de alma-
10 cenar vapor de agua y de desprenderlo nuevamente en la su-
perficie; para cueros sintéticos, que se emplean en la fa-
bricación de calzado, esto es de la máxima importancia, da
do que la pala de un zapato debe absorber el vapor de agua
desprendido por el pié al transpirar y debe desprenderlo
15 de nuevo hacia afuera en la superficie. Si la pala no cum-
ple esta función, se concentra el vapor de agua en el inte-
rior del zapato; la humedad en el zapato influye entonces
de modo muy desagradable sobre la sensación de uso.

Sin embargo los velos así tratados son, también
20 permeables para el agua en forma líquida, de modo que el
agua de la lluvia puede penetrar desde fuera dentro del -
calzado. Por lo tanto, es necesario aplicar sobre el velo
aglutinado, también denominado substrato, una capa de re-
cubrimiento, que todavía deja pasar vapor de agua pero por
25 el contrario impide el paso al agua líquida. Esta capa de
recubrimiento debe comunicar, además de ello, al material
para calzado el aspecto de cuero y el tacto de cuero. De
la calidad de la capa de recubrimiento dependen ampliamen-
te también las propiedades tales como resistencia a la com-
30 presión, resistencia a la flexión, resistencia en frío, es

372448



tabilidad frente a los arañazos, etc., del material acaba
do.

Es conocido producir capas de recubrimiento de -
cuero sintético a base de poliuretanos. En este caso, se
5 puede partir, por ejemplo, de soluciones de poliuretanos
en dimetilformamida, transformar el poliuretano en un gel
por adición de un no disolvente tal como agua, y a conti-
nuación extender por pintado el gel sobre el velo agluti-
nado. Después de coagular el poliuretano, de separar por
10 lavado el disolvente, y de secar, se obtienen capas de re
cubrimiento de poliuretano con permeabilidad mejorada al
vapor de agua.

Se ha encontrado ahora que se puede producir cue-
ro artificial por aplicación de una capa de recubrimiento
15 sobre un substrato que contiene poliuretano, de modo espe-
cialmente ventajoso, si para la preparación de la capa de
recubrimiento se utilizan soluciones de poliuretano que
contienen 1 a 10%, preferiblemente 2 a 4%, en peso de acei-
te de silicona, referido a la cantidad disuelta de poli-
20 uretano. En este caso se utiliza en calidad de disolvente,
preferiblemente, dimetilformamida.

Los poliuretanos, que se pueden emplear en el
procedimiento de acuerdo con el invento, son conocidos en
general. Son obtenidos, por ejemplo, por reacción de diiso-
25 cianatos con poliésteres o poliésteres que contienen gru-
pos hidroxilo terminales para formar un aducto previo -
que contiene grupos NCO, y por posterior reacción con -
agentes prolongadores de cadena tales como diaminas, gli-
coles, etc.

30 En calidad de disolvente se utiliza sobre todo

372448



dimetilformamida pero también son apropiadas otras sustancias conocidas por la bibliografía tales como sulfóxido de dimetilo, dimetilacetamida y sus mezclas. El contenido de poliuretanos en la solución puede variar dentro de amplios límites en el procedimiento según el invento, se muestran como útiles concentraciones del 15 a 40% en peso. En la solución de poliuretano puede estar presentes hasta 30%, referido al poliuretano, de otros polímeros, tales como - por ejemplo poli(cloruro de vinilo); evidentemente, son posibles otras adiciones tales como estabilizadores, pigmentos o colorantes.

Los aceites de silicona, que se pueden utilizar dentro del marco del invento, son conocidos en general. Se trata en este caso de compuestos polímeros en que átomos de silicio están ligados parcialmente a través de átomos de oxígeno y las valencias restantes del silicio están satisfechas por radicales hidrocarbonados. Datos más detallados sobre los aceites de silicona se encuentran, por ejemplo, en Chemie Lexikon de Hermann Römpf, 6ª edición, - Frank'sche Verlagshandlung, Stuttgart.

Especialmente apropiados dentro del marco del invento se muestran aceites de silicona con una viscosidad de 100 a 1000 cP.

Los aceites de silicona utilizados pueden ser solubles o insolubles en el disolvente utilizado, tal como por ejemplo dimetilformamida.

Los aceites de silicona utilizados dentro del marco del invento se emplean en cantidades de 1 a 10%, preferiblemente 2 a 4%, en peso referido al poliuretano disuelto. La adición de los aceites se lleva a cabo de

372448



la mejor manera cuando el poliuretano ya está disuelto. Hay que cuidar especialmente de que las siliconas estén presentes en la solución en distribución homogénea y fina, cuando el poliuretano disuelto es transformado en un gel, por ejemplo por adición de un no disolvente. Esto -
5 sirve sobre todo en la utilización de aceites de silicona, que son insolubles en dimetilformamida.

La transformación de los geles en capas de recubrimiento tiene lugar de manera de por si conocida. En
10 este caso, el gel es aplicado, por ejemplo con ayuda de una espátula, sobre un velo aglutinado, es coagulado, hidratado y secado. Después de secar, la capa de recubrimiento que se encuentra sobre el substrato muestra un grueso de aproximadamente 0,3 a 0,6 mm, preferiblemente de -
15 0,3 a 0,4 mm.

El substrato es aglutinado por impregnación de un velo, tal como se obtiene por ejemplo según el procedimiento de la memoria de patente británica 1.017. 023, con una solución de poliuretano.

De modo sorprendente se vió que, mediante la adición según el invento de aceites de silicona, se mejoró esencialmente la aptitud de los poliuretanos para ser transformados en capas de recubrimiento. Así, se pudo excluir ampliamente la tendencia de determinados poliureta
20 nos tal como se obtienen por ejemplo según el procedimiento de la patente francesa 1.546.169, al secar la capa de recubrimiento, a aglomerarse para formar una lámina impermeable al vapor de agua y no porosa. Las capas de recubrimiento obtenidas son además especialmente esta
25 bles.
30

372448



Por otra parte, tampoco se podía esperar el hecho de que mediante el procedimiento según el invento fue se muy bien posible partir de soluciones de poliuretano con una concentración muy alta. Hasta ahora, cuando se empleaban por ejemplo los poliuretanos apropiados para la producción de capas de recubrimiento de acuerdo con la memoria de patente alemana 1.106.959, solo se podían utilizar soluciones con un contenido de hasta como máximo 30% en peso de poliuretanos, sin adoptar medidas de precaución especiales en la precipitación, tales como por ejemplo un almacenamiento especialmente largo en atmósfera húmeda. Mediante la adición según el invento de aceites de silicón, es posible utilizar, sin medidas especiales y con buen éxito, soluciones de poliuretano con un contenido por encima de 30%, a saber hasta de aproximadamente 40%, en la producción de capas de recubrimiento de cuero sintético. De esta manera se llega con rapidez y de modo sencillo a las capas de recubrimiento deseadas.

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con el invento se utilizan, por lo tanto, soluciones de poliuretano que contienen 30 a 40% en peso de poliuretanos y 1 a 10% en peso, referido al poliuretano disuelto, de aceites de silicona.

El empleo de soluciones de poliuretano más concentradas en la producción de capas de recubrimiento es especialmente ventajosa ya por la razón de que se necesita recuperar menos cantidad de disolvente. Las capas de recubrimiento producidas de acuerdo con el invento pueden ser lavadas muy bien antes de ser secadas, no queda ningún residuo que perturbe posteriormente y pudiera condu-

372448



cir por ejemplo al desmoronamiento de la capa de recubrimiento o a una coloración del material. Además, con mayores concentraciones se obtienen capas de recubrimiento con mejores propiedades.

5 Por utilización de mayores concentraciones de poliuretano se obtienen capas de recubrimiento con una mayor densidad; resulta un material con mejores propiedades mecánicas, habiéndose de resaltar especialmente la elevación de la resistencia al rascado.

10 El procedimiento según el invento hace posible además de ello la producción de chapas de recubrimiento coloreadas, en las cuales el colorante está distribuido de modo muy uniforme. Las manchas frecuentemente observadas en las capas de recubrimiento producidas de acuerdo con
15 los procedimientos hasta ahora conocidos ya no aparecen. Con ello se facilita mucho el acabado de las capas de recubrimiento superior.

Las capas de recubrimiento se caracterizan además por una estructura de poros especialmente uniforme y
20 por resistencia a la compresión elevada. También se alcanza una mejora de la resistencia a la flexión.

Especialmente se alcanza también una mejora de las propiedades mecánicas, sobre todo del comportamiento de flexión, en frío.

25 Las capas de recubrimiento producidas de esta manera pueden ser granuladas y ser provistas con uno o varios revestimientos tales como, por ejemplo, una capa de imprimación que contiene poliuretano, y con un barnizado final que contiene nitrocelulosa. Los revestimientos a
30 aplicar en el acabado alcanzan solo un grueso de pocas

372448



3010

micras. En efecto, es conocido en acabados que contienen poliuretano para cuero sintético, utilizar conjuntamente silicona, pero con ello no se alcanzan las ventajas de este invento.

5 Más aun, es extraordinariamente sorprendente que la utilización de aceites de silicona conduzca, en la producción de capas de recubrimiento de varios cientos de micras de grueso, a un cuero sintético con propiedades de tal manera mejoradas.

10 El invento es explicado con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1. A 300 g de una solución de poliuretano, que se obtuvo de acuerdo con el Ejemplo 3 de la memoria de patente francesa 1.546.169, se añaden 5 g de un aceite de silicona usual en el comercio. (TEGO NV de la firma Th. Goldschmidt AG Essen) y a continuación 100 g de una mezcla de iguales partes en peso de agua y de dimetilformamida. En este caso se forma un gel que es centrifugado y es aplicado con ayuda de una rasqueta sobre un sustrato, que fue preparado a partir de un velo correspondientemente a la memoria de patente británica 1.017.025. Después de coagular en una solución de sal común, se lava con agua hasta quedar libre de disolvente y se seca a 50-60°C. Se obtiene de esta manera un producto con una capa de recubrimiento microporosa y estable.

25 Los números ó índices de flexión del producto a -20°C se encuentran por encima de 100.000, pero - cuando no se utiliza aceite de silicona se encuentran solo en aproximadamente 40.000. En el flexómetro de Bally se

372448



obtienen a una temperatura de -5°C índices de flexión por encima de 360.000, y en la capa de recubrimiento sin la adición de silicona solo aproximadamente 180.000 flexiones.

5

Ejemplo 2. Correspondientemente al procedimiento

de la memoria de patente francesa 1.546.169, se prepara una solución de poliuretano al 30% a base de poli(adipato de butileno), peso molecular 1.000 y difenilmetan-4,4'-
10 -diisocianato en la proporción molar de 2:3 y una prolongación de cadena con dietanolamina y etiléndiamina en la proporción molar de 0,15:0,70. A 300 g de esta solución se añaden, bajo agitación, 3,7 g de un aceite de silicona usual en el comercio (FF 400 de la firma Dow Corning
15 Corp., Midland, Mich. USA) y a continuación 100 g de una mezcla de iguales partes en peso de agua y dimetilformamida. El gel que se forma en este caso es centrifugado y, con ayuda de una rasqueta, es aplicado sobre un substrato, tal como es usual para la fabricación de cuero sintético.
20 Después de coagular en una solución de sal común, se lava con agua y se seca a $50-60^{\circ}\text{C}$. Se obtienen capas de recubrimiento microporosas y estables con buenos índices de flexión a -5° y -20°C . La permeabilidad al vapor de agua, determinada de acuerdo con la norma DIN 53.333,
25 es de 750 g/m² x d.

Si al poliuretano no se añade nada de aceite de silicona, entonces la capa de recubrimiento se aglomera al secar para formar una lámina impermeable al vapor de agua y no porosa.

30

372448



Ejemplo 3. A partir de poli (adipato de etileno) (peso molecular 2.000), difenilmetan-4,4'-diisocianato y etilén glicol se prepara en la proporción molar de 1:4,3:3,3, de manera conocida, una solución de poliuretano al 35% en dimetilformamida. A 207 g de esta solución se añaden a 50°C, de modo sucesivo, bajo agitación, 20,5 g de agua, 22,5 g de dimetilformamida, 1,0 g de un colorante complejo metálico usual en el comercio, que consiste en una mezcla de partes iguales del colorante Savinyl Pardo GLS y Amarillo RLS de la firma Sandoz AG, Basilea, y 2,2 g de un aceite de silicona usual en el comercio (Getren 4 de la firma Th. Goldschmidt A.G. Essen. La solución es homogeneizada, es transformada en un gel por enfriamiento a la temperatura ambiente, y es aplicada por pintado directamente sobre un substrato permeable al vapor de agua con un grueso de capa de 0,8 mm. La capa de poliuretano es almacenada durante 6 minutos a la temperatura ambiente y con una humedad relativa del aire del 60%, después es coagulada en agua a 20°C y es lavada. La capa de recubrimiento superior de poliuretano secada a 100°C es muy lisa y totalmente uniforme en cuanto al color. Los índices de flexión del producto a -20°C son mayores de 300.000; en el flexómetro a -5°C y a + 20°C, la muestra después de 1.000.000, de flexiones no deja ver todavía ningún daño. Si, de acuerdo con el mismo procedimiento pero sin adición de aceite de silicona, se produce una capa de recubrimiento de poliuretano, esta muestra, a diferencia de la antes descrita, es irregular en la superficie, es decir deja ver un gran número de depresiones y manchas de color. En el flexómetro de Bally ésta muestra ya deja ver daños después de 190.000

372448



flexiones, y después de 80.000 flexiones a -20°C la muestra ya está rota.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 17 de Diciembre de 1.968, bajo el número P 18 15 043.1, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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:

1.- Procedimiento para la preparación de cuero artificial por aplicación de una capa de recubrimiento sobre un substrato que contiene poliuretano, caracterizado por que para la producción de la capa de recubrimiento se utilizan soluciones de poliuretano que contienen 1 a 10%, preferiblemente 2 a 4%, en peso, referido a la cantidad disuelta de poliuretano, de aceites de silicona.

372448



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utilizan soluciones de poliuretano con un contenido de 30 a 40% en peso de poliuretanos.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utilizan aceites de silicona con una viscosidad de 100 a 1000 cP.

4.- Procedimiento para la preparación de cuero artificial por aplicación de una capa de recubrimiento sobre un sustrato que contiene poliuretano.

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

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

Madrid, 3 DIC. 1969

P.S.
ALBERTO GIL LIZASURU
Per Foder
Alister

372448

1-12-69

PBG.