

19



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE D 06 B 32
SUBCLASE N B

384694

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10, rue du Général Foy, PARIS 8e,

FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE MATERIALES COMBINADOS DE CAPAS MUL

TIPLES".

Prioridad: Patente francesa n.º 69 37275 del 30-10-69

AS.

384694



1970

1

El presente invento se refiere a materiales combinados constituidos por varias capas adheridas entre sí, flexibles, permeables al aire y al vapor de agua, no permeables al agua líquida, resistentes al desgarró, a la exfoliación y a la tracción. Pueden tener los aspectos exteriores y las utilizaciones del cuero en sus principales dominios: calzado, (empeine o suela), marroquinería, amoblamiento, guarnecido de vehículos y vestido. El invento se refiere igualmente a los procedimientos para su preparación.

5

10

15

20

Ya se conoce la forma de preparar materiales que comprenden dos capas unidas, una de ellas con el aspecto del lado carne de un cuero y la otra con el aspecto del lado flor. En este caso, el lado carne está constituido, por ejemplo, por un tejido, género de punto, napa de fibras o material no tejido; el lado flor está constituido, por ejemplo, por una película de material polimérico, como cloruro de polivinilo o poliuretano, unida al lado carne antes citado mediante encolado o enducción; esta enducción puede tener lugar sobre el propio substrato o sobre un soporte provisional por transferencia.

25

30

Cuando se desea obtener una cierta porosidad, se consigue mediante tratamientos químicos posteriores, por ejemplo por tratamiento con un líquido no disolvente del polímero parcialmente gelificado pero miscible con el disolvente utilizado para la solución de enducción. Esta porosidad puede ser obtenida igualmente por tratamientos mecánicos, por ejemplo por perforación después de cortar el material, mediante un sistema de agujas finas lo que dismi-

384694



1970

1 nuye notablemente las propiedades mecánicas.

5 Igualmente se conoce ya la forma de aglomerar mediante ligantes plásticos, fibras o virutas de cualquier naturaleza para obtener aglomerados que, según la composición del aglomerado y del aglomerante, conducen a materiales en placas cuyas utilizaciones van desde las de la madera a las del cuero, pero que no presentan todas las propiedades características de los materiales a los que sustituyen estas placas.

10 Para la realización de un material en lámina flexible con algunas de las aplicaciones del cuero, se aglomeran principalmente, mediante emulsiones o soluciones de ligantes plásticos, fibras procedentes de cuero desmenuzados; las pastas fluidas a base de fibras y de ligante son escurridas, coaguladas, calandradas, secadas y apomazadas.

15 Los materiales combinados de acuerdo con el invento se realizan a base de ligantes no termoplásticos. Comprenden esencialmente una capa externa de elastómero a base de poliuretano (1), una capa interna fibrosa (2), una capa interna de elastómero a base de poliuretano (3), una capa fibrosa (4) y eventualmente otras capas de elastómeros y otras capas fibrosas, siendo la segunda capa externa una capa fibrosa.

20 Puede incorporarse a la masa del material del invento una capa de espuma flexible de látex natural o sintético, por ejemplo a base de poliéster o de poliuretano.

25 Para obtener esta última, es necesario adherir entre sí dos capas sucesivas de fibras animales, vegetales o sintéticas, totalmente separadas o naturalmente entre-

30

384694



1 lazadas o incluso entrelazadas artificialmente con anterior-
ridad, mediante capas sucesivas de un aglutinante a base
de poliuretano. Las fibras penetran y perforan las pelícu-
las de ligante. La adherencia y la cohesión entre las ca-
5 pas son aumentadas, así como la permeabilidad del material
al vapor de agua. Es útil que la materia fibrosa a base de
fibras natural o artificialmente entrelazadas sea porosa
o presente una superficie de la que sobresalgan las fibras.
El poliuretano, que desempeña el papel de agente de ensam-
blaje con la capa siguiente, reviste las fibras superfi-
10 ciales y liga las fibras subyacentes.

La materia fibrosa está constituida ventajosamente
por cuero, principalmente debido a su permeabilidad al va-
por de agua, a su facultad de absorber la humedad y el su-
dor, a su buena resistencia al doblado repetido, al clave-
teado y al desgarró y a sus variaciones dimensionales en
15 función de su humedad y de las acciones mecánicas que expe-
rimenta. Por consideraciones económicas, se utilizan pie-
les inadecuadas para una comercialización normal y dese-
chos de cuero de todos los tipos: hechuras, surcos, recor-
tes, cortezas de primer, segundo y tercer corte con la
sierra, cortezas de cortes en seco, etc.

El cuero, cuyas fibras están naturalmente entrela-
zadas, puede ser utilizado como tal o, después de desmenu-
zado, bajo forma de fibras elementales. Las cortezas son
25 ventajosamente apomazadas, de tal forma que sus superficies
presentan fibras de 1/10 mm a varios mm.

La materia fibrosa puede ser distinta del cuero. Se
puede utilizar exclusivamente o en parte fibras textiles
30 naturales o sintéticas.

384694



1 Estas fibras pueden encontrarse en estado elemental
(flocks) o en estado entrelazado (tejido, género de punto,
napa o material no tejido, peluche). Los tejidos son ras-
5 pados ventajosamente para separar los elementos de fibras
de algunas décimas de milímetro a varios milímetros.

 Los ligantes a base de poliuretano son los elastóme-
ros resultantes de la policondensación de un poliol y de un
poli-isocianato por lo que se refiere a los elastómeros de
poliuretanos simples y de un poliol, de un poli-isocianato
10 y de una poliamina en lo que se refiere a los elastómeros
de poliuretano-poliurea. Los polioles pueden ser poliéteres
o poliésteres. Los ligantes están seleccionados ventajosamente
entre los elastómeros de poliuretano-poliurea por las ra-
zones siguientes:

15 a) los grupos urea repartidos en la cadena comunican
al elastómero excelentes propiedades mecánicas, principal-
mente en lo relativo a la resistencia a la tracción y al
desgarro y permiten hacer variar las propiedades mecánicas
de los elastómeros dentro de una gama muy amplia.

20 b) para una misma relación urea:uretano, el aumento
del peso molecular del poliol utilizado permite mejorar el
alargamiento;

 c) su resistencia al agua fría o caliente es total.
Además resisten muy bien a los ácidos y bases diluidos, así
25 como a los disolventes. Solamente los disolventes fuertemen-
te polares y apróticos (dimetilformamida, dietilsulfóxido,
dimetilsulfóxido, etc.), cuyo empleo no es corriente en la
industria del cuero, pueden hacerlos hinchar;

30 d) su resistencia al envejecimiento, incluso en moja-



384694

1 do, es excelente;

e) finalmente y sobre todo, su realización puede ser obtenida a la temperatura ambiente en algunos minutos, sin necesidad de cocción o de tratamiento químico ulterior.

5 Los elastómeros de unión están caracterizados por las siguientes propiedades mecánicas:

Carga de ruptura	70 a 350 kg/cm ²
Alargamiento	100 a 800 %
Módulo al 100 %	30 a 160 kg/cm ²
10 Desgarro	20 a 135 kg/cm
Dureza shore A	60 a 98
Compresión máxima	600 a 1500kg/cm ²
Resistencia al 25% de hundimiento	30 a 90 kg/cm ²

15 Los prepolímeros son seleccionados en función del destino final del artículo deseado: muy flexibles para la industria del vestido, duros para las suelas, etc.

Las capas internas de elastómeros tienen un espesor que varía entre 1/10 mm y 2 mm.

20 Los materiales del invento pueden ser preparados de la forma siguiente:

Sobre un soporte no adherente, se aplican simultáneamente un condensado líquido que contiene grupos NCO libres y un endurecedor líquido o en solución en un disolvente inerte, se aplica una capa de fibras sobre la capa así obtenida antes del endurecimiento total, sobre la capa de fibras se aplica de nuevo simultáneamente un policondensado líquido que contiene grupos NCO libres y el endurecedor líquido o en solución en un disolvente orgánico inerte, se aplica una segunda capa de fibras sobre la capa así obteni-

25

30



384694

1 da antes del endurecimiento total, se repiten eventualmen-
te estas operaciones hasta la obtención del espesor desea-
do y se separa el material así obtenido del soporte no
adherente.

5 Las dos reacciones principales a las cuales se re-
corre para la preparación de los elastómeros son las del
grupo isocianato sobre una función OH que conduce a un gru-
po uretano y la del grupo isocianato sobre una función NH_2
que conduce a un grupo urea. Se forman elastómeros de poli-
10 uretanos simples o de poliuretano-poliurea.

Para una manipulación más cómoda y para un control
más fácil de la reacción de alargamiento de las cadenas,
es ventajoso utilizar prepolímeros que son productos re-
sultantes de la poli-adición de polioles sobre poli-isocia-
15 natos en exceso y están caracterizados por su contenido en
grupos isocianatos libres.

Según el destino del material a realizar, se pueden
utilizar diversos tipos de prepolímeros y diversos tipos
de endurecedores. Los prepolímeros se diferencian por la
20 longitud de las cadenas de polioles o mezclas de polioles
que entran en su composición y por su contenido en grupos
isocianatos libres.

Condensados con endurecedores, conducen a los elas-
tómeros de poliuretanos o de poliuretanos-poliureas. Los
25 endurecedores (agua, polioles, poliésteres, poliéteres,
poliaminas) se diferencian por sus facultades para reaccio-
nar más o menos rápidamente con los prepolímeros.

Ciertas composiciones ya utilizadas para las coladas
de elastómeros o su producción se han revelado adecuadas
30 para la presente aplicación. Pueden ser obtenidas, por ejem-



384694

1
5
10
15
20
25
30

plo, poniendo en contacto un poliéter-poliuretano preparado previamente por reacción de poliéteres polioles y de poli-isocianatos en exceso, de forma que la relación NCO/OH esté comprendida entre 1,5 y 3 y preferiblemente sea igual por lo menos a 2, con una diamina aromática en solución en un disolvente.

Las proporciones de prepolímero poliéter-poliuretano y de diamina pueden entonces ser ventajosamente tales que la relación NH_2/OH sea superior a 0,5 y preferiblemente esté comprendida entre 0,5 y 2 y que la relación $\text{NCO}/\text{OH} + \text{NH}_2$ esté comprendida entre 0,95 y 1,6 aproximadamente.

El prepolímero puede ser preparado, por ejemplo, a partir de poliglicoles mezclados de tal forma que el peso molecular medio esté comprendido entre 400 y 4000; se agrega di-isocianato de tolueno de tal forma que la relación NCO/OH sea superior a 1,5 y preferiblemente igual a 2 y se calienta a 50-150°C aproximadamente durante 1 a 5 horas, en atmósfera de gas inerte. De esta forma se puede obtener un prepolímero con una viscosidad comprendida entre 4000 y 20.000 centipoises a 25°C.

Las diaminas utilizadas como endurecedores pueden ser de reacción lenta o rápida, según las condiciones industriales de trabajo deseadas. Por ejemplo, se utiliza el 4,4'-diamino-3,3'-dicloro-difenilmetano, la 3,3'-dicloro-bencidina, el diamino-difenil-metano, la o-tolidina, las fenilendiaminas. Las diaminas pueden disolverse en disolventes cetónicos, hidrocarburos clorados u otros análogos.

Como la permeabilidad del material es aumentada por la retracción de las fibras, se aprovechan ventajosamente

384694



1 sus variaciones dimensionales en función de la humedad.
Así, un cuero de vaca curtido al cromo con 3 % de Cr_2O_3
y recurtido con 7 % de tanino vegetal (Mimosa) presenta
la particularidad de tener una variación de superficie com-
5 prendida entre 16 y 7 % aproximadamente cuando su humedad
pasa de 35 % a 16 % aproximadamente. En el mismo cuero
desfibrilado, sus fibras se retraen según su tamaño de 5 a
15 % en longitud y de 2 a 10 % en diámetro cuando su hume-
dad pasa de 30 % a 18 %. Las fibras animales, vegetales o
10 sintéticas pueden ser acondicionadas a un grado de humedad
superior al grado normal del medio ambiente. El grado de
humedad relativo al peso de las fibras deshidratadas puede
llegar hasta el 30 %.

15 Para la realización del procedimiento se puede ope-
rar según uno u otro de los métodos siguientes:

1. extender por cualquier medio apropiado sobre una
superficie no adherente (papel siliconado, polietileno,
metal siliconado, elastómeros de siliconas, polietileno,
por ejemplo) que puede ser lisa o artificialmente granula-
20 da o bien estar constituida por un moldeo de la flor de un
cuero verdadero, una capa de poliuretano que preferiblemen-
te es permeable al vapor de agua (de preferencia un poliure-
tano-poliurea) e, inmediatamente después de esta aplicación,
extender por cualquier medio apropiado una capa de fibras
25 (preferiblemente de cuero reducido a fibras) de tal forma
que las fibras aseguran a la vez la perforación de la capa
precedente y la unión con la capa siguiente; la operación
puede ser repetida después varias veces hasta la obtención
del espesor deseado y terminada mediante un desparramado
30 de las fibras con el fin de dar al material en su cara ex-



OCT. 1970

384694

1 terna el aspecto del lado carne del cuero.

2. sustituir la operación de desparramado precedente
por la aplicación de un substrato laminado cualquiera, por
ejemplo cuero inadecuado para una comercialización normal
5 a causa de su falta de espesor o de propiedades mecánicas,
aplicar a continuación una capa delgada de poliuretano pre-
feriblemente permeable al vapor de agua e, inmediatamente
después de esta aplicación, aplicar una segunda capa de un
material laminado idéntico o no al material de la capa ante-
10 rior; la operación puede ser repetida después a voluntad
hasta la obtención del espesor deseado y terminarse median-
te la aplicación de un material laminado o mediante la apli-
cación de fibras.

3. combinar total o parcialmente los procedimientos
15 definidos en 1 y 2.

En los tres casos, la operación tiene lugar a la
temperatura ambiente, sin tratamiento químico ulterior,
sin cocción, sin operación de gelificación, sin tratamien-
to mecánico ulterior; puede ser muy rápida y durar solamen-
20 te algunos minutos.

Industrialmente se puede recurrir a una máquina de
colar llamada de cortina, o a sistemas convencionales de
enducción a la rasqueta o al cilindro o a una máquina de
proyección de los dos componentes del tipo de pistola y
de mezcla externa. Para beneficiarse de todas las ventajas
25 de la nueva técnica, es importante que la formación del
elastómero sea rápida y no requiera operación química com-
plementaria. Además, es importante que el elastómero posea
propiedades adhesivas. Esta condición se realiza cuando la
30 formación de poliuretano no es químicamente terminada o

384694



1

cuando los disolventes no son totalmente evaporados.

Por ejemplo, se puede proceder de la siguiente forma:

5

Con la ayuda de una u otra de las máquinas antes citadas o de cualquier otra máquina, se extiende una capa delgada (1 a 5/10 mm) de poliuretano sobre un soporte no adherente. Inmediatamente, sobre esta capa se proyectan unas fibras de cuero con una longitud, por ejemplo, comprendida entre 1/10 mm y 7/10 mm y una humedad de 6 a 35 %.

10

Estas fibras fijadas en el elastómero todavía blando perforan su superficie por puntos y contribuyen a mejorar su porosidad. Estas fibras son tratadas con una nueva capa de poliuretanos y después con otra capa de fibras, aplicándose después eventualmente otras capas alternadas de poliuretanos y de fibras, teniendo las fibras de las capas intermedias, por ejemplo, una longitud de 2/10 a 8/10 mm y las fibras de la última capa teniendo, por ejemplo, una longitud de 3/10 a 5/10 mm. De 5 a 30 minutos después de la última aplicación, se retira el material de su soporte no adherente. Después de 24 horas, la retracción de las fibras de cuero por secado aumenta la porosidad del material.

15

20

25

30

Aunque en general no sea necesario terminar la fabricación del material mediante un calentamiento o un tratamiento bajo presión, se puede recurrir a una u otra de estas medidas o a ambas con objeto de obtener resultados particulares. Los materiales del invento pueden ser preparados igualmente utilizando en lugar de policondensado líquido, por una parte y de endurecedor líquido, por otra parte aplicados simultáneamente, unas soluciones orgánicas que contengan a la vez el endurecedor y el isocianato o el pre-

384694



19 OCT. 1970

1 polímero con grupos NCO. Los disolventes orgánicos adecuados a este efecto son, por ejemplo, acetona, tolueno, acetato de etilo y de butilo, dimetilformamida y dimetilulfóxido.

5 También se pueden utilizar soluciones o emulsiones de poliuretanos simples o de poliuretano-poliurea.

10 No se rebasan los límites del invento preparando un material combinado intermedio que comprende por lo menos, en lugar de una capa de elastómero (1) y de una capa de fibras elementales (2), una capa externa de fibras previamente entrelazadas (natural o artificialmente) por una parte, una capa interna de elastómero por otra parte y una capa fibrosa externa y aplicando sobre el material combinado intermedio de tres capas o más así obtenido una capa externa de poliuretano.

15 Los materiales en láminas según el invento presentan ventajas sobre los materiales en láminas conocidos:

20 - con respecto a las materias plásticas homogéneas, presentan una permeabilidad al vapor de agua debida en parte a las propiedades de los poliuretanos y en parte a las perforaciones automáticamente obtenidas por el procedimiento y una posibilidad de absorción de la humedad debido a la presencia de las fibras del complejo fibras-poliuretano.

25 - con respecto a los sistemas de láminas-materias plásticas o a los materiales en láminas enducidas, tienen una porosidad más elevada.

30 - con respecto al propio cuero, son homogéneas en todas sus partes y, presentadas en láminas continuas o discontinuas, garantizan un rendimiento máximo al corte, permitiendo éste en varios espesores sin desperdicios (corte lla-



384694

1 mado en colchón).

Los ejemplos siguientes, en los que las partes indicadas se dan en peso, ilustran el invento.

EJEMPLO 1

5 Se realiza la fabricación de imitación de cuero de cordero terminado de la manera siguiente:

a) Máquina utilizada:

10 Máquina de proyección con pistola de dos componentes y mezcla externa que comprende principalmente una cuba de reserva del prepolímero con calefacción, una cuba de almacenamiento del endurecedor, un grupo de dosificación, una pistola de mezcla externa y pulverización de los productos por chorro concéntrico que comprende un canal para el aire, un canal para el prepolímero, un canal para el endurecedor 15 y una pistola neumática para la proyección de las fibras o un tamiz de esparcido de fibra.

b) Prepolímero utilizado:

20 Se utiliza un prepolímero que conduce a un elastómero flexible y que responde, después de regulada la reacción a las características siguientes:

Viscosidad	12.500 centipoises
% de NCO libres	4,2 ± 0,25
NCO/kg	1,1 aproximadamente

25 y preparado por reacción de 3,21 partes de un polipropilenglicol de peso medio 2000, deshidratado, 1,28 partes de polipropilenglicol deshidratado de peso medio 400 y 1,5 partes de di-isocianato de tolueno, calentados juntos a 80°C durante 3 horas.

c) Endurecedor utilizado:

30 Como endurecedor se utiliza una solución de 4,4'-dia-

384694



OCT. 1970

1 mino-difenilmetano en metil-etil-cetona, de tal forma que
la relación a obtener para la reacción sea de 27 partes de
endurecedor diluido por 100 partes de prepolímero, corres-
pondiente a 11 partes de 4,4'-diamino-difenilmetano.

5 c) Formación del elastómero:

El prepolímero citado se introduce en una cuba des-
tinada a su almacenamiento con 4 % de una dispersión de ne-
gro de humo al 20 % en ftalato de butilo. El sistema se ca-
lienta a 40°C. La solución de endurecedor se introduce en
10 una cuba destinada a su almacenamiento. Por medio del gru-
po de dosificación cuyos caudales han sido regulados de tal
forma que la relación prepolímero/endurecedor sea de 3,7,
se envía a la pistola de mezcla externa y pulverización de
los productos por chorro concéntrico, que comprende un ca-
15 nal para el aire comprimido, un canal para el prepolímero
y un canal para el endurecedor, por intermedio de su canal,
el endurecedor y por intermedio de su canal calentado a
110°C, con el fin de reducir la viscosidad al prepolímero
mencionado anteriormente.

20 A la salida de la pistola, los dos componentes son
mezclados por el torbellino de aire establecido con el aire
comprimido de una presión en funcionamiento de 4,5 kg/cm².
La pistola está animada de un movimiento de barrido alter-
nativo de 95 cm de anchura y 34 idas y vueltas por minuto.

25 Un molde de elastómero de silicona, obtenido por mol-
deo de una piel de cordero, se hace pasar bajo la pistola
a una velocidad de 1 metro por minuto; de esta forma se ob-
tiene sobre el molde una película de 2/10 mm. de espesor.

e) Fibras utilizadas:

30 Por cardado de una corteza terciopelo negro se obtie-

384694



1970

1 nen, por kilogramo de corteza seca, 700 g de fibras teñi-
das con dimensiones comprendidas entre 1,5 cm y 2/10 mm.
Por molido y desmenuzado en una máquina de cuatro cuchil-
5 llas rotatorias de los 300 g restantes, se obtienen 250 g
de fibras de 2/10 a 5/10 mm. El primer lote de fibras, en-
trespasado por gravedad bajo aspiración y filtración, da
150 g de fibras cortas de 2/10 a 6/10 mm que son mezcladas
con las fibras cortas del segundo lote y 440 g de fibras
largas superiores a 6/10 mm. El conjunto de estas fibras
separadas es acondicionado al 26 % de humedad.

10

f) Formación del nuevo material:

15

Después de la salida del molde de la proyección de
elastómero, es decir 30 segundos después de iniciarse la
aplicación, se proyectan mediante una pistola neumática a
5 kg/cm², 100 g de las fibras cortas anteriormente entre-
sacadas y acondicionadas por cada metro cuadrado de super-
ficie de elastómero.

20

De nuevo se hace pasar el molde bajo la proyección
de elastómero, 45 segundos después del final de la proyec-
ción de fibras y se proyectan de nuevo fibras cortas en las
mismas condiciones, después se pasa otra vez el molde bajo
la proyección de elastómero y se termina mediante la pro-
yección de 200 g de fibras largas anteriormente entresaca-
das por cada metro cuadrado.

25

Diez minutos después de la última proyección, el nue-
vo material se desmoldea de su soporte no adherente y se so-
mete a un envejecimiento de 48 horas a una temperatura am-
biente de 18°C, lo que permite el secado completo del elas-
tómero y la retracción posible de las fibras de cuero.

30

El material así obtenido comprende seis capas re-



1970

384694

1	Viscosidad a 50°C	580 centipoises
	% de NCO libres	7,4 ± 0,3
	NCO/kg	1,75 ± 0,07

5 y 4,4'-diamino-difenilmetano disuelto en metil-etil-cetona (100 partes de endurecedor por 150 partes de disolvente), de tal forma que se encuentren 50 g de endurecedor diluido por cada 100 g de prepolímero.

10 Después se hace seguir esta aplicación a 1 m de la de fibras desmenuzadas procedentes de la industria de sindermes, de 2/10 a 1 mm de longitud y realizadas a partir de recortes de cueros curtidos al cromo y de desechos de diversos cueros de curtido vegetal a razón de 35 % de fibras cromadas por 65 % de fibras vegetalizadas, encontrándose en el momento de la aplicación la humedad media de esta mezcla de fibras en un valor de 16 %; se aplican 150 g de estas fibras por m².

15 Se hace seguir esta aplicación a un metro de una segunda aplicación de elastómero, después de una segunda aplicación de fibras, siempre a 1 metro, de una tercera aplicación de elastómero y de una tercera aplicación de fibras, estas últimas no entresacadas y no acondicionadas, con tamaños que oscilan entre 1/10 mm y 1 cm y más, esta vez a razón de 300 g/m².

20 Se arrollan juntos el soporte de papel y el material a 5 metros, es decir 5 minutos, después de la última proyección de fibras.

25 Después de 12 horas de envejecimiento a la temperatura ambiente, el material se separa del papel siliconado. La hoja obtenida está constituida por seis capas resistentes

30



OCT. 1970

384694

1

tes a la exfoliación: tres de elastómero y tres de fibras de cuero elementales sucesivamente alternadas. Se raspa sobre el lado carne con una apomazadora de tenería revestida con un papel abrasivo de grano 180 internacional.

5

El lado carne es tenido aplicando por pulverización una solución a 30 g/litro de un colorante castaño ácido en agua a la que se han adicionado 50 g/litro de producto humectante no iónico.

10

El lado flor del material es tratado con 70 g por m² de una solución a 30 g/l de un colorante castaño en metilglicol, al que se han adicionado 100 g/litro de acetato de etilo, 100 g/litro de dimetilformamida y 50 g/litro de una solución de nitrocelulosa plastificada al 20 % de extracto seco. Después del secado, se aplican 70 g/m² de un fijativo celulósico habitualmente utilizado en la tenería.

15

Se obtiene así un material análogo a un becerro flor corregido castaño y presentando las características siguientes en comparación con un becerro flor corregido clásico, del mismo espesor:

20

	<u>Material sin tético</u>	<u>Becerro flor corregido</u>
Espesor	1,3 mm	1,5 mm
Resistencia al desgarró	3 kg/mm de es- pesor	2,55 kg/mm
25 Resistencia a la trac- ción	2,1 kg/mm ² de superficie	2,6 kg/mm ²
Resistencia al eclató- metro	Flecha 12 Presión, 60 kg	Flecha 13 Presión, 55 kg
Permeabilidad al vapor de agua (24 horas)	48,3	63,2
30 Resistencia al flexóme tro de BALLY	100.000	100.000

384694



1970

1

Material sin
tético

Decorro flor
correido

Resistencia a la ab-
sion (Crokmetro reve-
tido con un papel
abrasivo de grano
nº 250)

1000 A.R.

200 A.R.

5

Impermeabilidad al agua
(bajo una columna de
agua de 1 m)

más de 12 horas

3 horas

10

Igualmente se puede proceder a una introducción en
agua durante 4 horas de la lámina obtenida, y después te-
fir con 300 % de agua a 60°C durante 1 hora en un batán de
tenería con 5 % de un colorante aniónico rojo. Después de
secar en bastidor y aterciopelar con un papel abrasivo el
lado carne, se obtiene un material del género cuero "Hun-
ting" que presenta las características anteriores.

15

EJEMPLO 3

Mediante una máquina de cortina del tipo Burkle,
que comprende un sistema de labios de separación variable,
una bomba de reciclado, una cinta transportadora acelera-
ble de 20 a 110 m/minuto, se aplican sobre un papel silico-
nado 200 g/m² de la mezcla obtenida disolviendo 1 kg del
prepolímero utilizado en el Ejemplo 1 y 1 kg de un prepoli-
mero preparado en las mismas condiciones pero poseyendo las
siguientes características:

20

25

Viscosidad	670 centipoises
% de NCO libres	8,4
NCO/kg	2

30

en 5 kg de metil-etil-cetona a la que se han agregado 0,4 kg
de 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano. Diez minutos des-
pués, se aplica sobre el elastómero el lado flor de una ra-

384694



OCT. 1970

1

badilla de vaca de curtido vegetal, rajado de nuevo en dos, en seco, según su espesor. A continuación se aplica sobre el lado carne una capa de este elastómero.

5

Después de haber aplicado 300 g/m² de la mezcla así compuesta sobre el lado serrado del cuero de rabadilla, se aplica la segunda mitad previamente apomazada con un papel abrasivo sobre el otro lado serrado de su hendimiento, sin otra presión que la presión manual al final de la cinta, es decir 25 segundos después del esparcido del elastómero. Se obtiene un material que comprende dos capas de elastómero y dos capas de cuero sucesivamente alternadas, resistente a la exfoliación. Después de 48 horas de envejecimiento, los ensayos comparados entre el cuero y el complejo de cuero-poliuretano dan los resultados siguientes:

10

15

	<u>Cuero tratado</u>	<u>Cuero normal</u>
Espesor	6,2 mm	6 mm
Impermeabilidad al agua, columna de agua (bajo 1 metro)	más de 48 horas	2 horas
Permeabilidad al vapor de agua	58,7	63,2
Resistencia al claveteado	muy buena	media
Resistencia al desgarró	12 kg/mm de espesor	8 kg/mm de espesor
Resistencia a la tracción	2,8 kg/mm ² de superficie	2,2 kg/mm ² de superficie

20

25

EJEMPLO 4

Siguiendo la técnica utilizada en el Ejemplo 1 y con las mismas composiciones de elastómero, se aplican sobre un papel siliconado, calandrado artificialmente con anterioridad a 60°C bajo 200 kg/cm², 320 g por m² de la compo-

30

384694



CT. 1970

1

sición de elastómero.

5

Inmediatamente después de esta aplicación se aplica una corteza de curtido al cromo, llamada de "tercer hendi- miento" de tenería, inadecuada para cualquier comerciali- zación y que presenta las características siguientes:

Resistencia a la tracción	0,3 Kg/mm ²
Resistencia al desgarró	0,1 kg/mm
Espesor	0,15 mm
Longitud media de las fibras del aterciopelado	1/10 mm aproxima- madamente.

10

15

Se repite la aplicación de elastómero y después la aplicación de una corteza idéntica dos veces, terminándose la operación por la de la corteza antes citada. Entre la aplicación del elastómero y la de la corteza transcurre 1 minuto y 30 segundos en cada operación. Cinco minutos después de la última aplicación de corteza, se desmoldea el conjunto de su papel soporte.

20

El material así obtenido comprende seis capas resis- tentes a la exfoliación: tres de elastómeros y tres de cuero sucesivamente alternadas. Presenta todos los aspek- tos exteriores de una corteza pigmentada granulada de be- lla calidad. Posee las características siguientes después de 24 horas de almacenamiento:

25

Espesor	1,1 mm
Solidez al desgarró	1,5 kg/mm
Solidez a la tracción	1,3 kg/mm ²
Solidez al flexómetro de BALLY	60.000 flexiones
Permeabilidad al vapor de agua	96,2
Impermeabilidad al agua líquida	total

30

384694



CT. 1970

1 Este material es utilizable en la industria del cal-
zado como cuero para partes superiores.

5 Puede utilizarse la combinación de fibras separadas
y fibras naturalmente entrelazadas; principalmente, cuando
se trata de una corta producción continua, se pueden lle-
nar los espacios entre las hojas discontinuas que son los
cueros utilizados en el presente ejemplo por la técnica
utilizada en el Ejemplo 2, lo que conduce a la obtención
de un material en lámina continúa que permite valorizar
10 todos los desechos de la industria del cuero.

EJEMPLO 5

15 En el procedimiento del Ejemplo 4 se hace preceder
la aplicación de la segunda de las cortezas de hendimiento
por la de un tejido de gasa, que presenta las caracterís-
ticas siguientes:

Tamaño de los hilos	140 a 160 micras
Hilos de trama	10 por cm
Hilos de urdimbre	10 por cm
Resistencia al desgarró	1 kg/probeta de 5 cm de longitud
20 Resistencia a la tracción	9,6 kg D°
Malla cuadrada de 1 mm apro- ximadamente.	

25 Aplicado sobre el elastómero antes de la corteza de
hendimiento, esta última se adhiere al elastómero a través
de los intersticios de la malla.

30 Después de desmoldeo, el material obtenido, resis-
tente a la exfoliación y cuyas capas son sucesivamente:
elastómero, cuero, elastómero, tejido, cuero, elastómero,
cuero, presenta todas las características del obtenido en



1 el Ejemplo 4, pero su solidez al desgarró es superior en
1 kg/mm y su solidez a la tracción ha mejorado en 3 kg/mm².

EJEMPLO 6

5 En el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se sus-
tituye la proyección de fibras de cuero por la de un flock
de poliamida, con las siguientes características:

3 a 5 deniers

0,5 a 2 mm de longitud

que ha sufrido un tratamiento antiestático.

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se proyec-
tan 445,5 g por m² de mezcla de prepolímero, pigmento, solu-
ción de metilendianilina, sobre una hoja de papel silico-
do. Esta aplicación va seguida de la de 200 g/m² del flock
antes citado, proyectado por tamizado electrostático. Se
15 repite la proyección de elastómero de poliuretano en las
mismas condiciones y después la de flock de poliamida. Quin-
ce minutos después de la última proyección de fibras, se
desmoldea el material. Este comprende dos capas de elastó-
mero y dos capas de fibras de poliamidas, sucesivamente al-
20 ternadas y resistentes a la exfoliación. Después de 24 ho-
ras de maduración, este material presenta las característi-
cas siguientes:

Esesor en la "medida de tenería" con compresión
de las fibras: 0,5 - 0,6 mm

25 Esesor sin compresión 2,2 - 2,4 mm

Resistencia al desgarró 2,5 Kg (probeta de 10 cm de lon-
gitud y 2 cm de anchura)

Resistencia a la tracción 17 Kg (probeta de 10 cm de
longitud y 2 cm de anchura)

Resistencia al flexómetro de BALLY 60.000

30 Permeabilidad al vapor de agua,
24 horas 84

Peso 800 g/m²

384694



1970

EJEMPLO 7

1 En el procedimiento del Ejemplo 6, la proyección del elastómero va seguida, 30 segundos después de dicha proyección, de la aplicación de la gasa utilizada en el Ejemplo 5.

5 Sobre esta gasa se aplican, 30 segundos después, 300 g/m² de la mezcla de elastómero y después, al cabo de 20 segundos, se procede a la proyección de 200 g de fibras de flock por metro cuadrado y, al cabo de 20 segundos, de nuevo a la de 300 g por m² de la mezcla de elastómero y después,

10 20 segundos más tarde, a la de 200 g por m² de fibras. El material comprende, en el orden citado, las capas siguientes: elastómero, tejido, elastómero, fibras de poliamidas, elastómero, fibras y es resistente a la exfoliación.

15 Diez minutos después de la última proyección, se desmoldea el material; presenta las características siguientes:

	Espesor bajo compresión	0,6 mm
	Espesor sin compresión	2,2 mm
20	Resistencia a la tracción	10 kg (probeta de 10 cm de longitud y 2 cm de anchura)
	Resistencia al desgarro	3,5 kg (probeta de 10 cm de longitud y 2 cm de anchura)
	Resistencia al flexómetro de BALLY	60.000
25	Peso	900 g/m ²
	Permeabilidad al vapor de agua	78
	Impermeabilidad al agua (bajo una columna de agua de 1 m)	más de 24 horas.

30 Los materiales obtenidos en los Ejemplos 6 y 7, presentan, en su lado fibras, un aspecto de "moqueta". Son

384694



1 utilizables para la fabricación de zapatillas.

EJEMPLO 8

5 En un primer tiempo, se proyecta con la máquina del Ejemplo 1, directamente sobre un soporte textil tejido con hilos de lino, desenrollándose a 1,20 m/minuto, una película de 3/10 mm de espesor del elastómero utilizado en el ejemplo citado.

Las características del soporte textil empleado son las siguientes:

- 10 Espesor 0,5 mm
- Resistencia al desgarro 5 kg (probeta de 5 cm de longitud)
- Resistencia a la tracción 13 kg (D°)

15 Esta aplicación va seguida de la de flock de poli-amida, descrito en el Ejemplo 6. Diez minutos después de esta proyección, el material flocado es enrollado en bobinas.

20 En un segundo tiempo, se proyecta en forma continua el mismo elastómero, siguiendo la misma técnica, sobre un papel siliconado a 1,20 m/minuto, de tal forma que se obtiene una película de 3/10 mm de espesor. Inmediatamente después de esta proyección, se monta en continuo el material producido en el primer tiempo (flock en contacto con el elastómero blando) por paso de dos láminas, a saber: papel revestido de elastómero y material flocado, que se desenrolla de su bobina a la misma velocidad, entre dos cilindros que ejercen una presión de 50 g/cm². Las fibras del material flocado penetran en el elastómero y se vuelven hacia atrás al ponerse en contacto con el papel, creando corchetes que mejoran la adherencia. El sistema se enrolla 25 10 minutos después de montado, comprendido el papel.

30 El rollo del material obtenido es entonces flocado

384694



PAT. 1970

1 de nuevo en forma continua eventualmente, sobre la cara opuesta del papel, en las mismas condiciones que para el primer tiempo de esta operación, con el fin de crear un aspecto carne.

5 El conjunto desmoldeado posee las características siguientes:

Espesor	1,4 mm
Resistencia al desgarró	5,5 kg (probeta de 5 cm de longitud)
Resistencia a la tracción	13 kg d°

10 y es utilizable para el revestimiento de asientos, en marroquinería y en la industria del calzado.

EJEMPLO 9

15 En las mismas condiciones que en el Ejemplo 3 y con la misma máquina, se aplican sobre un papel siliconado 400 g/m² de la mezcla compuesta de los elementos siguientes:

Prepolímero de poliuretano NCO/OH = 1,2	1218 partes
Poliéter	505
Acetobutirato de celulosa	20
Octoato estannoso	30
Acetato de butilo	200
Acetato de etilo	340
Tolueno	960

25 Transcurridos 20 minutos, se procede a las operaciones descritas en el Ejemplo 3, sustituyendo el elastómero de dicho ejemplo por la mezcla antes citada.

30 Después de 48 horas de envejecimiento, el material así obtenido (cuatro capas) presenta la mayor parte de las características del material del Ejemplo 3.



1970

384694

EJEMPLO 10

1 Siguiendo la técnica del Ejemplo 1, con el mismo elastómero de poliuretano y los mismos productos, se proyectan 300 g/m² de elastómero de poliuretano sobre el molde de un cuero "arrugado" natural de bella calidad, tomado mediante un elastómero de silicona y reproduciendo la huella del cuero en negativo.

5 Sobre el elastómero, 45 segundos después de la proyección, se aplica una lámina realizada con fibras largas (3 a 7 cm) de celulosa (70 %) y poliamida (30 %), parcialmente ligadas con anterioridad para comodidad de las manipulaciones con 7 g/m² de una emulsión de resina acrílica que da una napa sin propiedades mecánicas y sin utilización comercializable. (La naturaleza de esta emulsión no ejerce influencia sobre el material final).

15 La lámina así obtenida tiene un peso de 45 g/m² y su espesor es de 15/100 mm.

20 A continuación se proyectan 300 g/m² de elastómero de poliuretano sobre la napa fibrosa, de tal forma que este elastómero la impregna en toda su superficie y 40 segundos después de esta segunda producción se monta una segunda napa de la lámina de fibras anterior, haciendo pasar el conjunto entre dos cilindros cauchutados bajo pequeña presión (5 a 30 g/cm²); de nuevo se repite esta operación una tercera vez.

25 Después de desmoldeo, el material está constituido por una capa de superficie de poliuretano que reproduce fielmente el diseño del cuero de modelo (1), una capa de fibras (2), unidas a esta capa superficial y ligadas sólidamente entre sí mediante una segunda capa de poliuretano (3), una

30

384694



CT. 1970

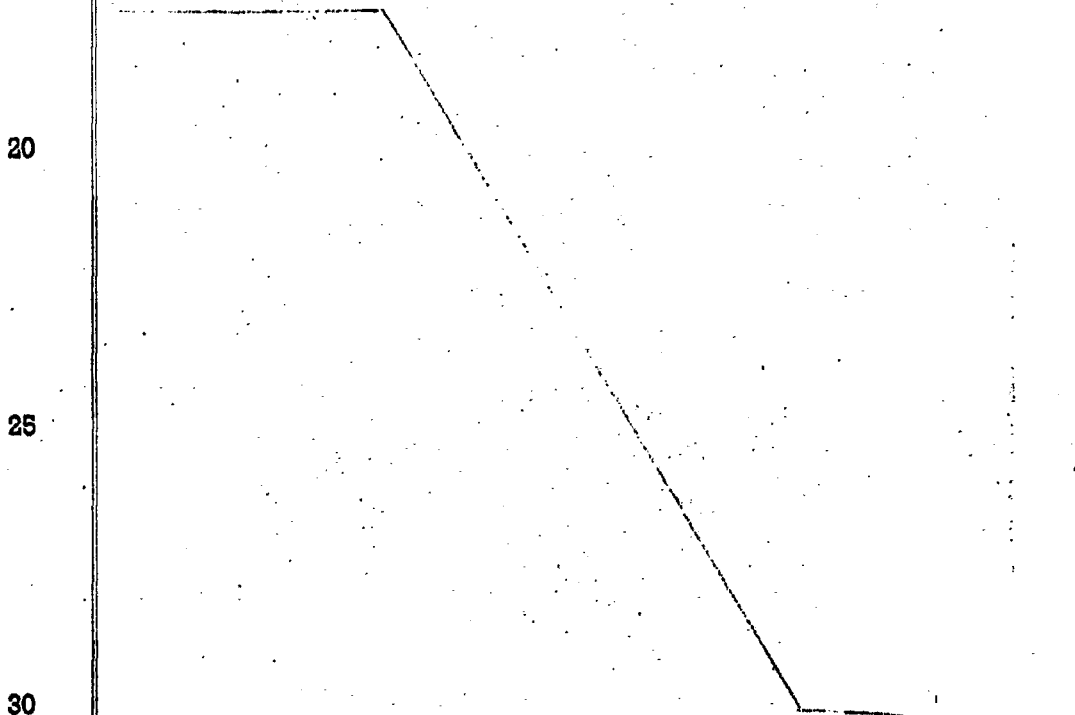
1 capa de fibras (4) ligadas entre sí y a la capa (2) por el
mismo poliuretano (3), una capa (5) de un complejo de fi-
bras-poliuretano y una capa (6) de fibras ligadas a la ca-
pa (5) por el poliuretano pero parcialmente libres sobre
5 su otra cara.

Este nuevo material presenta las características
siguientes:

Espesor	0,9 mm
Resistencia a la tracción	1,5 kg/mm ²
Resistencia al desgarro	1,5 kg/mm
Peso	950 g/m ²
Permeabilidad al vapor de agua	35

Resiste a la exfoliación y soporta más de 24 horas
de inmersión sin perjuicio.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:





OCT. 1970

384694

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento para la preparación de materiales combinados de capas múltiples, caracterizado por aplicar sobre un soporte no adherente, simultáneamente, un policondensado líquido que contiene grupos NCO libres y un endurecedor líquido o en solución en un disolvente inerte, aplicar una capa de fibras sobre la capa así obtenida antes del endurecimiento total, aplicar sobre la capa de fibras de nuevo simultáneamente un policondensado líquido conteniendo grupos NCO libres y un endurecedor líquido o en solución en un disolvente orgánico inerte, aplicar una segunda capa de fibras sobre la capa así obtenida antes del endurecimiento total, repetir eventualmente estas operaciones hasta la obtención del espesor deseado y separar el material así obtenido del soporte no adherente.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que las fibras de las capas fibrosas son fibras animales, vegetales o sintéticas.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que las fibras se encuentran en estado elemental o en estado natural o artificialmente entrelazado.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la capa fibrosa está constituida por fibras de cuero.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se incorpora una capa interna de espuma sintética.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el policondensado líquido y el endurecedor son aplicados por proyección.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el policondensado líquido y el endurecedor son apli-

ME

-30 384694



OCT. 1970

1 cados por esparcido.

5 8. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 6 y 7, en el que el policondensado líquido que contiene grupos NCO libres es un policondensado de poli^{ol} y di-iso cianato.

9. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 6 y 7, en el que el endurecedor es una diamina.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que las fibras tienen un grado de humedad superior al grado normal en el medio ambiente.

15 11. Un procedimiento para la preparación de materiales combinados de capas múltiples, caracterizado por preparar un material combinado intermedio que comprende por lo menos una capa de fibras previamente entrelazadas, una capa de elastómero y una capa de fibras, operando en las condiciones definidas en la Reivindicación 1 y aplicar sobre el material combinado intermedio así obtenido una capa de poliuretano.

20 12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES COMBINADOS DE CAPAS MULTIPLES".

25

30

ME

384604



19 OCT. 1970

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y una páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 19 de Octubre de 1970

BERNARDO UNGRIA
p.p.

10

15

20

25

30