

406807 -9 SEP



Int. Cl.: B32B, D06N//A43D,  
B68F, A41D

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

a favor de Doña Ana María MUÑOZ LIBORI, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Mariano Aguiló, 112, por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención concierne a un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos flexibles, permeables al aire y al vapor de agua, no permeables al agua líquida, que simula el cuero.

5. Es ya conocido preparar materiales que comprendan dos capas enlazadas, una con aspecto del lado carne de un cuero y la otra con aspecto del lado flor.

- En este caso, el lado carne está constituido por ejemplo por un tejido, tricot, tejido de fibra o materia no tejida; el lado flor por ejemplo, está constituido por una
- 10.

406807 - 9 SEP



película de materia polimérica, como cloruro de polivinilo o poliuretanos, llevada sobre el lado citado por encolado o por impregnación: esta puede tener lugar sobre la misma sustancia, o bien sobre un soporte provisional por transmisión.

5. Cuando se desea obtener una cierta porosidad, esta se obtiene por tratamientos químicos ulteriores, por ejemplo mediante tratamiento por medio de un líquido no disolvente del polímero parcialmente gelificado pero mezclable con el disolvente utilizado para la solución de impregnación.

10. Esta porosidad también puede obtenerse por tratamientos mecánicos, por ejemplo, por perforación, después de cortar el material, por medio de un sistema de agujas finas, lo que disminuye notablemente las propiedades mecánicas.

15. Es también conocido aglomerar por medio de aglutinantes 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 la madera a las del cuero, pero que no presentan todas las cualidades propias de los materiales que estas placas reemplazan.

20. Para la realización de un material en hoja flexible que tenga algunos de los empleos del cuero, se aglomera, particularmente con la ayuda de emulsiones o de soluciones de aglutinantes plásticos, desperdicios de cuero desmenuzados, transformados después en pastas fluidas que son escurridas, coaguladas, calandradas, secadas y tundidas.

25. La presente invención, realizada en los servicios de la FRANÇAISE DES MATIÈRES COLORANTES, S.A., concierne a

406807



- un procedimiento para la fabricación, en continuo o discontinuo, de productos flexibles en hojas, impermeables al agua y que pueden presentar a voluntad cualidades de permeabilidad al aire y al vapor de agua que les permiten tener los
5. aspectos exteriores y las utilizaciones del cuero en sus principales dominios: calzados (cortes y suelas) marroquinería, mobiliario, carrocerías, vestido.

- El procedimiento según la invención consiste en aplicar, sobre un soporte no adherente, simultaneamente un policondensado líquido que contiene grupos NCO libres y un endurecedor líquido o en solución en un disolvente inerte, en aplicar una capa de fibras sobre la capa así obtenida antes de su reticulación completa, en aplicar sobre la capa de fibras, de nuevo simultaneamente, un policondensado líquido que contiene grupos NCO libres y un endurecedor líquido o en solución
10. en un disolvente orgánico inerte, en aplicar una segunda capa de fibras sobre la capa así obtenida antes de su reticulación completa, en repetir eventualmente estas operaciones hasta la obtención del espesor deseado y en separar el material así
15. obtenido del soporte no adherente.
- 20.

- Según la invención se hacen adherir entre si, fibras animales, vegetales o sintéticas, totalmente separadas o naturalmente entrelazadas, o artificialmente entrelazadas previamente, aplicando capas sucesivas de un aglutinante a
25. base de poliuretano y de las fibras mencionadas, de tal suerte que estas aumentan, por las perforaciones que provocan sobre las películas de aglutinante, la permeabilidad al vapor de agua de éstas.



La materia fibrosa está constituida ventajosamente por cuero, particularmente a causa de su permeabilidad al vapor de agua, su facultad de absorber la humedad y el sudor, su buena resistencia al plegado repetido, a la clavazón, a

5. la rotura, sus variaciones dimensionales en función de su humedad y las acciones mecánicas que sufre. Por consideraciones económicas, se utilizan pieles impropias para una comercialización normal y desperdicios de cuero de todas clases: recortes diversos, costras de primera, segunda y tercera hendidura de la sierra, costras de hendidura en seco etc. La invención

10. permite utilizar esta materia fibrosa, sea en su estado que la hace así comercializable, o bien después de desmenuzada para recuperar las fibras y aglomerarlas de nuevo.

La materia fibrosa no es preciso que sea cuero. Se

15. puede utilizar exclusivamente o en parte fibras textiles naturales o sintéticas. Una capa de espuma de elastómero o de plástico puede ser incorporada en el material compuesto de la invención.

El aglutinante de base es elegido ventajosamente

20. entre los elastómeros de poliuretano-poliurado por las razones siguientes: a) las agrupaciones urea repartidas en la cadena confieren al elastómero excelentes propiedades mecánicas, particularmente en lo que concierne a la resistencia a la tracción y al desgaje y permiten variar las propiedades mecánicas

25. de los elastómeros dentro de una zona muy amplia: resistencia a la tracción: de 70 a 350 kg/cm<sup>2</sup>; resistencia al desgaje: de 20 a 130 kg/cm<sup>2</sup>; b) para una misma relación: urea: uretano, el aumento de peso molecular del poliol utilizado permite me-

406807



5. jorar el alargamiento; c) su resistencia al agua fría o caliente es total. Por otra parte, resisten muy bien a los ácidos y bases diluidos así como a los disolventes. Solamente los disolventes fuertemente polares y apróticos (dimetil-formamida, dietilsulfoxido, dimetilsulfoxido, etc.) cuyo empleo no es corriente en la industria del cuero pueden hacerles hincharse.
- d) su resistencia al envejecimiento incluso húmedo es excelente; e) finalmente y sobre todo, su realización puede obtenerse a la temperatura ambiente en algunos minutos sin necesidad de cocción o de tratamiento químico ulterior.
- 10.

Para la realización de la invención se puede proceder 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, o polietileno, por ejemplo) que puede ser liso o graneado artificialmente, o constituido por un moldeo de la flor de un verdadero cuero, una capa de poliuretano, preferentemente permeable al vapor de agua (con preferencia un poliuretano-poliurado) e inmediatamente después de esta aplicación esparcir por cualquier medio apropiado una capa de fibras (preferentemente de cuero reducido a fibras) de tal suerte que las fibras aseguren a la vez perforación de la capa precedente y unión con la cara siguiente; la operación puede ser repetida a continuación varias veces hasta la obtención del espesor deseado y terminar con la distribución de fibras con el fin de dar al material sobre su cara externa el aspecto del lado carne del cuero.
- 15.
- 20.
- 25.

2. Reemplazar la operación de distribución preceden-



- te por la aplicación de cualquier substancia en hoja, por ejemplo, cuero impropio para una comercialización normal a causa de su falta de espesor o de cualidades mecánicas, aplicar a continuación una capa delgada de poliuretano, preferentemente permeable al vapor de agua e inmediatamente después de la aplicación, aplicar una segunda capa de un material en hoja idéntico o no a la precedente; la operación puede ser repetida a continuación hasta obtener el espesor deseado, y terminar por la aplicación de un material en hoja, o bien aquella de fibras.
- 5.
- 10.

3.- Combinar total o parcialmente los procedimientos definidos en 1 y 2.

- En los tres casos la operación tiene lugar a temperatura ambiente, sin tratamiento químico ulterior, sin cocción, sin operación de gelificación, sin tratamiento mecánico ulterior; puede ser muy rápida y durar tan solo algunos minutos.
- 15.

Los materiales en hoja según la invención presentan ventajas sobre los materiales en hoja conocidos:

- Con relación a las materias plásticas homogéneas, presentan una permeabilidad al vapor de agua debida en parte a las cualidades de los poliuretanos, y por otra a las perforaciones automáticamente obtenidas por el procedimiento, y una posibilidad de absorción de la humedad debida a la presencia de fibras del complejo fibras-poliuretano.
- 20.
- 25.

Con relación a las ensambladuras hojas-materias plásticas o a los materiales de hojas impregnadas, tienen una porosidad más elevada.



Con relación al cuero, son homogéneos en todas sus partes y presentados en hojas continuas o discontinuas, aseguran un máximo rendimiento al corte, permitiendo éste en varios espesores sin desperdicio (corte llamado en colchón).

5. Las dos reacciones principales a las que se recurre para la preparación de elastómeros son las del grupo isocianato sobre una función OH que conduce a un grupo uretano y la del grupo isocianato sobre una función  $\text{NH}_2$  que conduce a un grupo urea. Los elastómeros resultan de la policondensación
10. de un poliol y de un poli-isocianato en lo que concierne a los elastómeros de poliuretanos simples, y de un poliol, de un poli-isocianato y de una poliamina en lo que concierne a los elastómeros de poliuretano poliurado. Los polioles pueden ser poliéteres o poliésteres.
15. Para una manipulación mas cómoda y para un control más facil de la reacción de alargamiento de las cadenas es ventajoso utilizar prepolímeros que son productos resultantes de la poli-adición de polioles sobre los poli-isocianatos en exceso y se caracterizan por su proporción de grupos isocianatos
20. libres.
- Según el destino del material que se desea realizar, se pueden utilizar diversos tipos de prepolímeros y diversos tipos de endurecedores. Los prepolímeros se diferencian por la longitud de las cadenas de polioles o mezclas de polioles que
25. entran en su composición y por su proporción en grupos isocianatos libres.
- Condensados con los endurecedores conducen a los elastómeros de poliuretanos o de poliuretanos-poliurados. Los

406807-9 SEP 1954



endurecedores (agua, polioles, poliésteres, poliéteres, poliaminas) se diferencian por sus facultades de actuar más o menos rápidamente con losprepolímeros.

Se puede obtener los valores siguientes de las pro-

5. propiedades mecánicas de los elastómeros:

Carga de ruptura . . . . .	70 a 350 kg/cm <sup>2</sup>
Alargamiento . . . . .	100 a 800 %
Módulo 100% . . . . .	30 a 160 kg/cm <sup>2</sup>
Desgaje . . . . .	20 a 135 kg/cm <sup>2</sup>
Dureza Shore A . . . . .	60 a 98
Compresión máxima . . . . .	600 a 1.500 kg/cm <sup>2</sup>
Capacidad a 25% de hundimiento . . . . .	30 a 90 kg/cm <sup>2</sup>

lo que permite elegir el prepolímero en función del destino final del artículo deseado: muy flexible para el vestido, duro para las suelas, etc.

10. Algunas composiciones ya utilizadas para las coladas de elastómeros o su proyección son reveladas propias de la presente aplicación. Pueden obtenerse, por ejemplo, poniendo en contacto un poliéter-poliuretano preparado previamente por reacción de poliéteres polioles y de poliisocianatos en exceso, de manera que la relación NCO/OH esté comprendida

15. entre 1,5 y 3 y preferentemente por lo menos igual a 2, con una diamina aromática en solución en un disolvente.

Las proporciones del prepolímero poliéter-poliuretano y de la diamina pueden ser ventajosamente tales que la relación  $NH_2/OH+NH_2$  esté comprendida entre 0,95 y 1,6 aproximadamente.

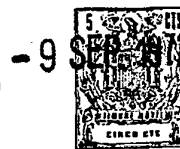
20.

406807-9



- El prepolímero puede ser, por ejemplo, preparado a partir de poliglicoles mezclados de tal suerte que el peso molecular medio esté comprendido entre 400 y 4000, se le añade tolueno di-isocianato de tal suerte que la relación NCO/OH sea superior a 1,5 y preferentemente igual a 2, y calentado a 50-150° C aproximadamente durante 1 a 5 horas bajo atmósfera de gas inerte. Se puede obtener así un prepolímero de una viscosidad comprendida entre 4000 y 20.000 centipoises a 25° C.
- 5.
10. Las diaminas utilizadas como endurecedores pueden ser de reacción lenta o rápida según las condiciones industriales de trabajo deseadas. Se utiliza, por ejemplo, la diamina-4,4'-dicloro-3,3'-difenilo-metano, la dicloro-3,3'-bencidina, la diamino-digenil-metano, el o-tolidino, las polieno-diaminas; las diaminas pueden ser puestas en disolución en disolventes cetónicos, hidrocarburos clorados u otros análogos.
- 15.
20. En un principio todas las fibras o tejidos de fibras de cuero curtido o no, convienen para la realización de la invención. No obstante, es posible apelar a sus variaciones dimensionales en función de su humedad. Así, un cuero de vaca curtido al cromo con 3% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y recurtido con 7% de tanino vegetal (Mimosa) presenta la particularidad de tener una variación de superficie comprendida entre 16 y 7% aproximadamente cuando su humedad pasa de 35% a 16% aproximadamente. El mismo cuero desfibrado se contrae en sus fibras, según tamaño de éstas, de 5 a 15% en longitud y de 2 a 10% en diametro cuando su humedad pasa de 30% a 18%.
- 25.

406807



Para la realización industrial de la invención se puede recurrir a una máquina de colar, llamada "de cortina", o una máquina de proyección de dos componentes del tipo pistola y de mezcla externa. Para beneficiarse de todas las ventajas de la nueva técnica, es importante que la formación del elastómero sea rápida y no necesita ninguna operación química complementaria.

Por ejemplo, se puede proceder, de la siguiente forma:

10. Con la ayuda de una u otra de las máquinas citadas o de cualquier otra máquina, se esparce una delgada capa ( de 1 a 5/10 mm) de poliuretano sobre un soporte no adherente. Se proyectan inmediatamente sobre esta capa fibras de cuero, que tengan por ejemplo, una longitud comprendida entre 1/10 mm y 7/10 mm y una humedad del 6% a 35%. Estas fibras fijadas
15. en el elastómero aún blando perforan algunas partes de sus superficie y contribuyen a mejorar su porosidad. Estas fibras son tratadas por una nueva capa de poliuretanos, después por otra capa de fibras, después se aplican eventualmente otras capas alternadas de poliuretanos y de fibras. Las fibras de
20. las capas intermedias tienen por ejemplo de 2/10 a 8/10 mm de longitud, las de la última capa tienen por ejemplo, de 3/10 a 5/10 mm, 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 al secado aumenta la porosidad del material.
- 25.

Aunque en general no sea necesario terminar la fabricación del material calentándolo o por un tratamiento bajo presión, se puede recurrir a una u otra de estas medidas o a ambas,

406807

9 SEP 1974



con vistas a obtener resultados particulares.

Se puede reemplazar la aplicación de las fibras por tejidos fibrosos de cuero y particularmente por costras de cuero hundidas de tal suerte que su superficie presente largas fibras de 1/10 mm a varios mm.

5.

Los ejemplos siguientes, en los cuales las partes, se cuentan en peso, son dados a título de ejemplo, no limitativo.

E J E M P L O 1.

10.

Una fabricación de imitación de cuero de carnero terminado se realiza de la siguiente forma:

a) Máquina utilizada:

15.

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 de 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 y una pistola neumática para la proyección de las fibras o un tamiz esparcidos de fibras.

20.

b) Propolímero utilizado:

25.

Se utiliza un prepolímero que conduce a un elastomero flexible y que responde, después de regular la reacción a las características siguientes:

- Viscosidad . . . . . 12.500 centipoises
- NCO litros% . . . . . 4,2 ± 0,25
- NCO/kg . . . . . 1,1 aproximadamente

406807



5. y preparado por reacción de 3,21 partes en un prepolímero de glicol de peso medio 2.000, deshidratado, de 1,28 partes de poli-propilen-glicol de peso medio 400 deshidratado y de 1,5 partes de tolueno diisocianato calentados juntos a 80°C durante tres hojas.

c) Endurecedor utilizado:

10. Se utiliza como endurecedor una solución de diamino-4,4'-difenilmetano en metil-etil-cetona, de tal suerte que la relación que se obtenga por la reacción sea de 27 partes de endurecedor diluido para 100 partes de prepolímero, correspondiente a 11 partes de diamino-4,4'-difenilmetano.

d) Formación del elastómero:

15. El prepolímero citado es situado en una cuba destinada a su almacenamiento con un 4% de una dispersión de Negro de humo al 20% en ftalato de butilo. El conjunto es calentado a 40°C. La solución de endurecedor está situada en una cuba destinada a su almacenamiento. Por mediación del grupo de dosificación cuyos caudales han sido regulados de tal forma que la relación prepolímero/endurecedor sea de 3,7 se envían a la 20. pistola de mezcla externa y pulverización de los productos por chorros concéntricos que comprenden un canal para el aire comprimido, un canal para el prepolímero y un canal para el endurecedor, por mediación de su canal, el endurecedor, y por mediación de su canal calentado a 110°C el prepolímero mencionado 25. antes con el fin de disminuir la viscosidad.

A la salida de la pistola, los dos componentes son mezclados por el torbellino de aire establecido con el aire comprimido a una presión de funcionamiento de 4,5 kg/cm<sup>2</sup>. La

406807-9S



pistola está animada de un movimiento de barrido alternado de 95 cm de ancho y 34 idas y venidas por minuto.

Un molde de elastómero de silicona, obtenido por moldeo de una piel de carnero es conducido bajo la pistola

5. a una velocidad de 1 metro por minuto; se obtiene así sobre el molde una película de 2/10 mm de espesor.

e) Fibras utilizadas:

10. Por cardado de una costra de terciopelo negra se obtiene por Kg de costra seca, 700 g de fibras teñidas que tienen dimensiones comprendidas entre 1,5 cm y 2/10 mm. Por trituración y desmenuzado en una máquina de 4 cuchillas de los 300 g restantes, se obtienen 250 g de fibras de 2/10 a 5/10 mm. El primer lote de fibras escogido por gravedad bajo aspiración y filtración dá 150 g de fibras cortas de 2/10 a 6/10
15. mm que son mezcladas con las fibras cortas del segundo lote y 440 fibras largas superiores de 6/10 mm. El conjunto de estas fibras separadas es condicionado al 26% de humedad.

f) Formación del nuevo material:

20. Desde la salida del molde de proyección de elastómero, 30 segundos después de comenzar la aplicación, se proyecta por pistola neumática a 5 kg/cm<sup>2</sup> 100 g de fibras cortas elegidas anteriormente y acondicionadas por metro cuadrado de superficie de elastómero.

25. Se hace pasar de nuevo el molde bajo la proyección del elastómero, 45 segundos después de terminar la proyección de fibras y se proyecta de nuevo fibras cortas en las mismas condiciones, después vuelve a pasar el molde bajo la proyección del elastómero y termina con la proyección de 200 g de

406807



fibras largas anteriormente escogidas por m<sup>2</sup>.

10 minutos después de la última proyección se desmolda de su soporte no adherente el nuevo material y se le hace sufrir un envejecimiento de 48 horas a una temperatura ambiente de 18°C, lo que permite el secado completo del elastómero y la posible retracción de las fibras de cuero

5.

El material así obtenido es aterciopelado sobre su lado carne con una máquina lijadora revestida de un papel abrasivo.

10.

El material obtenido presente en su lado flor, el dibujo exacto de la flor del cuero de carnero de origen, está revestido de lo que se llama acabado del cuero, presenta un lado carne aterciopelado y posee las propiedades siguientes:

Espesor . . . . .	1 mm homogéneo
Peso . . . . .	1,100 kg
Resistencia a la tracción . . . .	1,8 kg/mm <sup>2</sup> de superficie
Resistencia al desgarre . . .	1,4 kg/mm de espesor
Permeabilidad al vapor de agua en 24 h. . . . .	43,00
Resistencia al flexómetro de BALLY . . . . .	100.000

15.

E J E M P L O 2.

En condiciones análogas a las utilizadas en el ejemplo 1 se aplica, para una producción continua de un material que tiende a imitar la vaqueta flor corregida, utilizado en la industria del calzado, sobre un papel siliconado se desarrollan en continuo a 1 m/mm, de minuto en minuto, o bien de me-



406807

tro en metro, 290 g de una mezcla de un prepolímero prepara-  
do como indica el ejemplo 1, pero presentando las caracterís-  
ticas siguientes:

Viscosidad a 50°C . . . . . 580 centipoises

% NCO libres . . . . . 7,4 ± 0,3

NCO/kg . . . . . 1,75 ± 0,07

- 5. y de diamina-4,4'-difenilmetano disuelto en metil-etil-cetona (100 partes de endurecedor para 150 partes de disolvente) de tal suerte que se tiene 50 g de endurecedor diluido para 100 g de prepolímero.

- 10. Después, se hace continuar esta aplicación a 1 m de la de fibras desmenuzadas que tienen 2/10 a 1 mm de longitud y realizadas a partir de rayados de cueros curtidos al cromo y de desperdicios de diversos cueros de curtición vegetal a razón del 35% de fibras cromadas para 65% de fibras vegetales, la humedad media de esta mezcla de fibras se encuentra en el momento de la aplicación a 16%; se aplica 150 g por m<sup>2</sup> de estas fibras.

- 15. Se hace continuar 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, no escogidas y no acondicionadas, que tienen dimensiones que van de 1/10 de mm a 1 cm y a razón esta vez de 300 g/m<sup>2</sup>.

- 20. Se enrolla conjuntamente el soporte papel y el material 5 metros o bien 5 minutos, después de la última proyección de fibras.

- 25. Después de 12 horas de envejecimiento a temperatura

406807



ambiente, el material es separado del papel siliconado. La hoja obtenida es rascada por el lado carne con una máquina lijadora de curtición revestida con un papel abrasivo de grano 180 internacional.

5. El lado carne es teñido aplicando por pulverización una solución de 30 g/l de un colorante marrón ácido en agua adicionada con 50 g/l de producto humectante no iónico.

10. El lado flor del material es tratado con 70 g por m<sup>2</sup> por una solución de 30 g/l de un colorante marrón en metilglicol, adicionado con 100 g/l de acetato de etilo, de 100 g/l de dimetilformamida y de 50 g/l de una solución de nitrocelulosa plastificada al 20% de extracto seco. Después del secado se aplican 70 g por m<sup>2</sup> de un fijador celulósico habitualmente utilizado en el curtido.

15. Se obtiene así un material análogo a una vaqueta flor corregida marrón y que presenta las características siguientes en comparación con una vaqueta flor corregida clásica del mismo espesor:

	<u>Material sintético</u>	<u>Vaqueta flor corregida</u>
Espesor	1,3 mm	1,5 mm
Resistencia al desgarre	3 kg/mm de espesor	2,55 kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la tracción	2,1 kg/mm <sup>2</sup> de superficie	2,6 kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia al eclatómero	(Flecha 12 (Presión 60 kg	(Flecha 12 (Presión 55 kg
Permeabilidad al vapor de agua (24 h)	48,3	63,2
Resistencia al flexómetro de BALLY	100.000	100.000



406807

Resistencia a la a- )		
bración (Crokmeter )		
revestido de un pa- )	1000 A.R.	200 A.R.
pel abrasivo de gra- )		
no nº 250 )		

Se puede proceder también colocando en el agua durante 4 horas la hoja obtenida, teñida por otra parte con 300% de agua a 60% durante 1 hora en batán de curtido con un 5% de un colorante aniónico rojo. Después de secado sobre marco y aterciopelado con un papel abrasivo del lado carne, se obtiene un material del genero cuero "Hunting" que presenta las características precedentes.

E J E M P L O 3.

10. Con la ayuda de una máquina de cortina del tipo Burkle que comprende un sistema de labios de separación variable, una bomba de reciclado, una cinta transportadora acelerable de 20 a 110 m/minuto, se aplica sobre un papel siliconado 200 g por m<sup>2</sup> de la mezcla de prepolímero y de endurecedor utilizado en el ejemplo 2.

15. Se aplica 10 minutos después el lado flor de un cuero de vaca de curtido vegetal, dividido en dos en seco según su espesor, después sobre el lado sierra una mezcla obtenida disolviendo 1 kg del prepolímero utilizado en el ejemplo 1 y 1 kg de un prepolímero preparado en las mismas condiciones, pero que posee las características siguientes:

Viscosidad . . . . .	670 centipoises
NCO litro . . . . .	8,4
NCO/kg . . . . .	2

en 5kg de metiletilcetona adicionada de 0,4 kg de dicloro-3,3'-diamino-4,4'-difenilmetano.

406807



Después de haber aplicado 300 g por m<sup>2</sup> de la mezcla así compuesta sobre el lado sierra del cuero, se aplica la segunda mitad previamente lijada con un papel abrasivo sobre la otra cara sierra de su hendidura, sin otra presión que la presión manual al borde de la alfombra 25 segundos después del derramamiento del elastómero. Después de 48 horas de envejecimiento los ensayos comparativos entre el cuero y el complejo cuero poliuretano son los siguientes:

	<u>Cuero tratado</u>	<u>Cuero normal</u>
Espesor . . . . .	6,2 mm	6mm
Permeabilidad al agua. Columna de agua (bajo 1 metro) + de 48 horas		2 horas
Permeabilidad al vapor de agua . . . . .	58,7	63,2
Resistencia a la clavazón . . . . .	muy buena	mediana
Resistencia al desgarrar . . . . .	12 kg/mm de espesor	8 kg/mm de espesor
Resistencia a la tracción . . . . .	2,8 kg/mm <sup>2</sup> de superficie	2,2 kg/mm <sup>2</sup> de superficie

E J E M P L O 4.

10. Según la técnica utilizada en el ejemplo 1 y con las mismas composiciones de elastómero, se aplica sobre un papel siliconado previamente calandrado artificialmente a 60°C bajo 200 kg/cm<sup>2</sup>, 320 g por m<sup>2</sup> de la composición de elastómero.

15. Se aplica inmediatamente después de esta aplicación, una costra llamada de "tercera hendidura" de curtido impropia para toda comercialización y que presenta las siguientes características:

406807.



Resistencia a la tracción . . . . . 0,3 kg/mm<sup>2</sup>  
 Resistencia al desgarre . . . . . 0,1 kg/mm  
 Espesor . . . . . 0,15 mm  
 Longitud media de las fibras del terciopelo . . . . . 1/10 mm aproximadamente.

Se repite la aplicación de elastómero, después la aplicación de una costra idéntica dos veces, la operación termina por la de dicha costra. Transcurre entre la aplicación del elastómero y la de la costra un minuto 30 segundos por cada operación. 5 minutos después de la segunda aplicación de la costra, se desmoldea el conjunto de su papel soporte.

5.

El material así obtenido presenta todos los aspectos exteriores de una costra pigmentada, graneada con bella calidad. Posee las características siguientes después de 24 horas de almacenamiento:

10.

Espesor . . . . . 1,1 mm  
 Solidez al desgarre . . . . . 1,5 kg/mm  
 Solidez a la tracción . . . . . 1,3 kg/mm<sup>2</sup>  
 Solidez al flexometro de BALLY. . 60.000 Flexiones  
 Permeabilidad al vapor de agua. . 96,2  
 Impermeabilidad al agua líquida . total

Este material es utilizable en la industria del calzado como cuero para cortes.

La combinación de fibras separadas y de fibras naturalmente entrelazadas puede ser utilizada: Particularmente, en una corta producción en continuo, se puede ocupar los espacios entre las hojas discontinuas que son los cueros utilizados en el presente ejemplo para la técnica utilizada en el e-

15.

406807-9 SEP 1942



jemplo 2, lo que conduce a la obtención de un material en hoja continua que permite valorizar todos los desperdicios de la industria del cuero.

E J E M P L O 5.

5. En el procedimiento del ejemplo 4 se hace preceder la aplicación de la segunda de las costras de hendidura, por un tejido de gasa, que presenta las características siguientes:

- Corte de los hilos . . . . . 140 a 160 micras
- Hilos de trama . . . . . 10 por cm
- Hilos de urdimbre . . . . . 10 por cm
- Resistencia al desgarre . . . . . 1 kg/ probeta de 5 cm de longitud
- Resistencia a la tracción . . . . . 9,6 kg. idem
- Malla cuadrada de 1 mm aproximadamente.

10. Aplicada sobre el elastómero antes de la costra de hendidura, ésta se ahiera al elastómero por los insterticios de la malla.

15. Después del desmoldeo, el material obtenido presenta todas las características del obtenido en el ejemplo 4, pero su solidez al desgarre mejora 1 kg/mm y su solidez a la tracción mejora 3 kg/mm<sup>2</sup>.

E J E M P L O 6.

En el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se reemplaza la proyección de las fibras de cuero por la de una floca de poliamida que tiene las siguientes características:

- 3 a 5 denier
- 0,5 a 2 mm de longitud.

406807



y que ha sufrido un tratamiento antiestático.

Se proyecta, según el procedimiento del ejemplo 1, 445,5 g por metro cuadrado de mezcla prepolímero, pigmento y solución de metileno-dianilina, sobre una hoja de papel siliconado. Se hace seguir esta aplicación por la de 200 g/m<sup>2</sup> de la floca precitada, proyectada por tamizado electrostático. Se repite la proyección del elastómero de poliuretano en las mismas condiciones, después la de floca de poliamida. 15 minutos después de la proyección de fibras, se desmoldea el material. Después de 24 horas de maduración, este material presenta las siguientes características:

Espesor a la "regla de curtido" con compresión de fibras . . . . .	0,5-0,6 mm
Espesor sin compresión . . . . .	2,2-2,4 mm
Resistencia al desgarre. . . . .	2,5 kg (probeta de 10 cm longitud 2 cm de ancha)
Resistencia a la tracción . . . . .	17 kg (probeta de 10 cm de longitud 2 cm de ancha)
Resistencia al flexómetro de BALLY .	60.000
Permeabilidad al vapor de agua 24 h.	84
Peso . . . . .	8.000 g/m <sup>2</sup>

E J E M P L O 7.

En el procedimiento del ejemplo 6, se hace seguir la proyección del elastómero, 30 segundos después de la proyección, por aplicación de la gasa utilizada en el ejemplo 5. Se aplican 30 segundos después, sobre esta gasa 300 g por metro cuadrado de mezcla de elastómero después se procede al cabo de 20 segundos, a la proyección de 200 g de fibras de flo-

406807

-9 SEP 1972



ca por metro cuadrado y, después de 20 segundos, de nuevo a la de 300 g por m<sup>2</sup> de la mezcla de elastómero, finalmente, 20 segundos después a la de 200 g por metro cuadrado de fibras.

5. 10 minutos después de la última proyección, se desmoldea el material; este presenta las siguientes características:

- Espesor bajo compresión . . . . . 0,6 mm
- Espesor sin compresión . . . . . 2,2 mm
- Resistencia a la tracción . . . . . 10 kg (probeta de 10 cm de largo y 2 cm de ancho)
- Resistencia al desgarre . . . . . 3,5 kg (probeta de 10 cm de longitud y 2 cm de ancho)
- Resistencia al flexómetro de BALLY. 60.000
- Peso . . . . . 900 g/m<sup>2</sup>
- Permeabilidad al vapor de agua . . 78

10. Aunque los materiales obtenidos en los ejemplos 6 y 7 presentan sobre su lado carne, un aspecto más de "moqueta" que el de la verdadera carne del cuero, no obstante son utilizables en las aplicaciones habituales del cuero y particularmente para zapatillas.

E J E M P L O 8.

15. En un primer tiempo se proyecta, con ayuda de la máquina del ejemplo 1, directamente sobre un soporte textil tejido con hilo de lino, que se desarrolla 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:

406807-9S



- Espesor . . . . . 0,5 mm
- Resistencia al desgarre . . 5 kg (probeta de 5 cm de longitud)
- Resistencia a la tracción . 13 kg (probeta de 5 cm de longitud)

Se hace seguir a esta aplicación de la floca de poli-  
 amida, descrita en el ejemplo 6. 10 minutos después de esta  
 proyección, el material flocado es enrollado en bobinas.

- 5. En un segundo tiempo se proyecta en continuo el mis-  
 mo elastómero, según la misma técnica, sobre un papel silico-  
 nado, a 1,20 m/minuto, de tal manera que se obtiene una pelí-  
 cula de 3/10 mm de espesor. Inmediatamente después de esta  
 proyección, se ensambla en continuo el material producido en el  
 primer tiempo (flocas en contacto con el elastómero blando) por
- 10. paso de dos hojas: papel revestido de elastómero y material  
 flocado, se desenrolla de su bobina a la misma velocidad en-  
 tre dos cilindros que ejercen una presión de 50 g/cm<sup>2</sup>. Las fi-  
 bras del material flocado penetran en el elastómero y se vuel-  
 ven al contacto con el papel, creando ganchos que mejoran la
- 15. adherencia. Se enrolla el conjunto 10 minutos después del en-  
 samblado, comprendido el papel.

El rollo de material obtenido x es, entonces, eventual-  
 mente flocado de nuevo en continuo, sobre la cara opuesta al pa-  
 pel, en las mismas condiciones que para el primer tiempo de  
 esta operación, con el fin de crear un aspecto carne.

- 20. El conjunto desmoldeado posee las siguientes caracte-  
 rísticas:

- Espesor . . . . . 1,4 mm
- Resistencia al desgarre . . . . 5,5 kg (probeta de 5 cm de longitud)

406807-9



Resistencia a la tracción . . 13 kg (probeta de 5 cm de longitud)

y es utilizable en revestimientos de asientos, en marroquinería y en calzado.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

5. 1. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos, caracterizado por el hecho de 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, en aplicar una capa de
10. fibras sobre la capa así obtenida, antes de su reticulación completa, en aplicar sobre la capa de fibras de nuevo simultáneamente un policondensado líquido que contiene grupos NCO libres y un endurecedor líquido o en solución en un disolvente inerte; en aplicar una segunda capa de fibras sobre la capa
15. así obtenida antes de su reticulación completa, en repetir eventualmente estas operaciones hasta obtener el espesor deseado y separar el material así obtenido del soporte no adherente.

20. 2. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos, según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos una de las capas de fibras está constituida por una len-



406807

-9

didura de cuero.

3. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque al menos una de las capas de fibras está constituida por tejido.
5. 4. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de incorporar una capa de espuma de elastómero o de plastómero en el material compuesto.
10. 5. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el policondensado líquido que contiene grupos NCO libres es un policondensado de polioli.
15. 6. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el endurecedor es una diamina.
20. 7. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el policondensado líquido y el endurecedor son aplicados por proyección.
25. 8. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el policondensado líquido y el endurecedor son aplicados por colada.
9. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos.

A

406807-9



La presente memoria descriptiva consta de veintiseis hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 9 de septiembre de 1.972

Ana María MUÑOZ LIBORI

p.a.  