

416790



P. - 55.464

U.S. Ser.
Nº 292.330;
File 909.176

Int. Cl.: D06N

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar: PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de: MINNESOTA MINING & MANUFACTURING COMPANY

Entidad: norteamericana

Establecida en: 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101,
Estados Unidos de América.

Por: "UN METODO PARA FABRICAR UNA LAMINA DEPOSITADA EN HUMEDO".

(Clase Internacional D06n)



Esta invención se refiere a láminas depositadas en húmedo que comprenden sólidos depositados en húmedo unidos juntamente con sólidos de látex de poliuretano elastómeros en partículas, cuyas láminas son útiles como sustitutivos del cuero y a métodos usados para prepararlas. Un aspecto de esta invención se refiere a láminas semejantes a cuero depositadas en húmedo preparadas partiendo de un material fibroso, un sustitutivo parcial del material fibroso, y un aglutinante polímero. Otro aspecto de esta invención se refiere a láminas depositadas en húmedo preparadas a partir de una mezcla o suspensión que comprende fibras de cuero y un látex de poliuretano aniónico, se secan las láminas y, si se desea, se prensan en caliente después de conformarlas sobre el tamiz empleado en la fabricación de papel.

La tecnología de la fabricación del papel puede proporcionar medios bien controlados de gran producción para fabricar láminas semejantes a cuero depositadas en húmedo a partir de materiales fibrosos y aglutinantes polímeros. Las láminas pueden fabricarse al espesor deseado o en capas delgadas que pueden ser estratificadas. Véase la Patente de EE.UU. 3.436.303 (Raymond y otros), expedida el 1 de Abril de 1969. Como se demuestra por la patente de Raymond y otros, las láminas semejantes a cuero preparadas de este modo pueden tener las propiedades de materiales para palas de calzado, porosos, así como también de materiales de suelas de calzado (inoluyendo plantillas), lo que depende de una diversidad de factores tales como proporciones de polímero a fi-



bra (véase el Ejemplo II de Raymond y otros) y de la cantidad de presión usada al tratar por calor o densificar la lámina (véanse los Ejemplos VII(d) y VIII(B)(c) de Raymond y otros).

5 Se ha encontrado que, en grados diversos de porosidad y de formulaciones de láminas o mezclas, las láminas depositadas en húmedo de aglutinantes de látex de poliuretano y fibras de cuero, tienen propiedades de desgaste notables, en particular cuando se usan fibras de cuero curtidas al cromo. Desgraciadamente, los agentes de curtición al cromo introducidos en tales láminas por
10 las fibras curtidas al cromo pueden hacer disminuir la capacidad de las láminas para ser adaptadas a procedimientos convencionales de fabricación de palas de calzado, plantillas, pisos y suelas intermedias. Estos procedimientos exigen diversas operaciones de trabajo a máquina y coloración; por ejemplo, en la fabricación de pisos de calzado, las láminas se repasan por los bordes, se limpian
15 en los tacones, se entintan por los bordes, etc. Las láminas depositadas en húmedo de cuero curtido al cromo uretano, preparadas conforme a la patente de Raymond y otros y prensadas en caliente hasta obtener un material denso, sustancialmente impermeable al
20 aire, semejante a pisos de calzado (véanse los Ejemplos VII(d) y VIII(B)(c) de la patente de Raymond y otros) generan un calor considerable (60-65°C) durante el cortado o repaso por los bordes con las cuchillas convencionales. Una gran parte de este calor parece ser debido a los agentes curtientes de cromo presentes en las
25 bras de cuero. En una menor extensión, el calor puede generarse



también por las propiedades excelentes de desgaste de la lámina que interfieren con la facilidad de cortado, repasado y limpieza de tacones.

5 Este desprendimiento de calor hasta 60 - 65°C puede tener lugar en unos pocos segundos y puede embotar las cuchillas, degradar el polímero existente en la lámina y, en general, aumentar el tiempo de producción. El reemplazar la totalidad o parte de las fibras de cuero curtidas al cromo por otras fibras tales como fibras de resinas sintéticas, fibras de madera o fibras de
10 cuero curtidas con productos vegetales, altera significativamente las propiedades de la lámina depositada en húmedo, secada y tratada por calor, lo que hace necesario una reforma completa de la mezcla para la obtención de los productos deseados e incluso el volver a diseñar las etapas de fabricación. Aún después de vol-
15 ver a formular la mezcla y de ajustar las etapas del procedimiento de fabricación de papel, es muy difícil todavía igualar las propiedades de las láminas depositadas en húmedo preparadas con cuero curtido al cromo y sólidos de látex de poliuretano.

20 El problema anterior se resuelve proporcionando una lámina depositada en húmedo caracterizada porque la lámina comprende sólidos catiónicos depositados en húmedo y sólidos de látex de poliuretano, elastómeros, en partículas, en donde dicha lámina comprende de 20 a 70% en peso de dichos sólidos catiónicos y de
25 80 a 30% en peso de dichos sólidos aniónicos, y aproximadamente de 30 a 90% en peso de dichos sólidos catiónicos depositados en



húmedo y fibras de cuero curtidas al cromo, de longitud de fabricación de papel, y aproximadamente de 10 a 70% en peso de dichos sólidos catiónicos depositados en húmedo son partículas de polvo de madera hechas catiónicas por lo menos en su superficie, teniendo la mayor parte en peso de dichas partículas de polvo de madera, un tamaño comprendido entre 50 y 425 micras. Estas láminas pueden adaptarse a procedimientos de fabricación de pisos o palas de calzado, sin disminución de las propiedades físicas deseadas del piso o pala resultante.

Se ha encontrado ahora que puede prepararse una lámina depositada en húmedo que comprende sólidos catiónicos depositados en húmedo unidos, juntamente con sólidos de látex de poliuretano, elastómeros, aniónicos, en partículas, mediante la tecnología de la fabricación de papel anteriormente descrita, en donde los sólidos catiónicos comprenden fibras de cuero curtidas al cromo, pero la lámina depositada en húmedo que resulta no sufre las desventajas antes mencionadas de desprendimiento de calor durante las etapas de trabajo a máquina. Las desventajas (por ejemplo el desprendimiento de calor) de usar fibras de cuero curtidas al cromo se disminuyen o eliminan sustancialmente reemplazando hasta el 70% de las fibras de cuero curtidas al cromo con un tipo especial de polvo de madera cationizado. Esta sustitución con polvo de madera puede hacer disminuir la densidad de la lámina y hacer mejorar el repasado de los bordes, la limpieza de tacones, el entintado de los bordes y la colocación de suelas de la lámina depositada

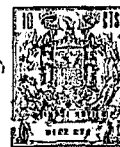


da en húmedo sin sacrificio significativo alguno de las propiedades físicas que fueron obtenidas cuando no se reemplazó ninguna de las fibras curtidas al cromo. La capacidad de proporcionar estas ventajas sin pérdida de las propiedades de la lámina es difícil de explicar a la vista de las características de manojos de fibras truncadas del polvo de madera. Otros tipos de madera en partículas, tales como pulpa de madera o madera molida son relativamente más fibrosos, todavía estos materiales más fibrosos aumentan significativamente la rigidez del material para pisos o palas obtenido en último lugar y/o reducen significativamente la resistencia interna del material. Sorprendentemente, el uso de polvo de madera cationizado conforme a esta invención, pone de manifiesto realmente que mejora algunas de las propiedades del material para pisos de calzado que resulta, por ejemplo, ejecución manual mejorada, propagación de humedad y arqueado reducidos y menos transmisión de defectos bajo el piso de un calzado tratado con adhesivos.

Un uso preferido de las láminas depositadas en húmedo, producidas conforme a esta invención, es en la producción de materiales para calzado semejantes al cuero. Es una característica de esta invención que la selección apropiada de la formulación o de la mezcla, y las condiciones de tratamiento pueden proporcionar una lámina con densidad, longevidad a la flexión, resistencia al despellejado en seco, resistencia a la tracción, rigidez, resistencia a la abrasión, características de tolerancia a la hume-



dad, resistencia a la deformación por compresión y permeabilidad al vapor de agua, particularmente adecuada para aquellos usos en que se emplea en la actualidad el cuero natural o incluso preferida, como en la fabricación de materiales para suelas y palas de calzado. Las cantidades relativas de materiales de partida usadas en la preparación de láminas depositadas en húmedo de esta inversión, vienen determinadas en parte por el uso particular a que se destinan. Por ejemplo, una plantilla puede comprender una cantidad tan pequeña como 50 partes en peso de sólidos de látex de poliuretano, aniónicos, combinados con una cantidad tan grande como 100 partes de sólidos catiónicos, comprendiendo los sólidos catiónicos fibras de cuero curtidas al cromo y polvo de madera cationizado. (La expresión "polvo de madera" se define seguidamente). Los métodos de fabricación usados en este caso son sustancialmente semejantes a los de Raymond y otros antes mencionados (Patente de EE.UU. Nº 3.436.303), excepto por ciertas modificaciones que se han encontrado necesarias para adaptar este procedimiento al uso de polvo de madera cationizado como reemplazo parcial de fibras de cuero curtidas al cromo. Así se hacen catiónicas las partículas de polvo de madera, de preferencia antes de ser introducidas en la suspensión del tipo empleado en la fabricación de papel. Además, ya que los sólidos catiónicos se combinan con partículas de aglutinante de látex aniónico, se prefiere no usar agentes de floculación del tipo descrito por Raymond y otros. También dado que el material que resulta puede ser trabajado a máquina de la



misma manera que el material convencional para pisos de calzado, se prefiere en realidad en la práctica prensar en caliente la lámina depositada en húmedo desecada, como en el Ejemplo VII(D) u VIII(B)(c) de Raymond y otros.

5 La expresión "lámina depositada en húmedo" tiene un significado bien entendido en la técnica anterior (por ejemplo las Patentes de EE.UU. antes citadas 2.769.712 y 3.436.303). La expresión denota una lámina semejante al papel que tiene un espesor pequeño con relación a su superficie y que comprende sólidos
10 que han sido depositados a partir de una suspensión acuosa o similar, sobre una superficie foraminosa (con perforaciones), como por ejemplo sobre el tamiz de un molde de preparación de láminas a mano o de una máquina de fabricar papel. Las máquinas de fabricación de papel pueden ser del tipo Fourdrinier, del tipo de cilindro, o del tipo de cilindro modificado. También es conocido el
15 uso de un material semejante a fieltro como superficie foraminosa. Típicamente, con estos dispositivos, se mantiene en suspensión una papilla acuosa ("material" o "mezcla") y a una "consistencia" o contenido de sólidos deseado (0,5 - 5% en peso) en un recipiente adecuado (una caja de cabeza o cuba) de tal modo que los sólidos suspendidos en la papilla puedan ser depositados sobre la superficie foraminosa. La eliminación del agua mediante vacío y/o
20 gravedad proporciona una lámina depositada en húmedo, húmeda, que puede ser secada y tratada posteriormente.

25 La expresión "polvo de madera" es una expresión de la



técnica para un subproducto de la industria de la madera y se denomina también "polvo de lijado" o "harina de madera". Se diferencia del serrín de madera en que se produce mediante una operación de abrasión en vez de por corte o aserrado. Se diferencia de la

5 maderas molidas convencional o pulpa mecánica principalmente en que es menos fibroso y es un producto residual, en vez de una pieza de madera molidas en partículas, cuidadosamente seleccionada o tratada previamente. Así pues, ni el "polvo de madera" o su origen sin pulverizar, han sido sometidos a tratamiento alguno, como por

10 ejemplo blanqueo. El polvo de madera se presenta típicamente en tres grados de finura, siendo preferido para usar en esta invención grados finos medios (por ejemplo de 100 mallas (0,149 mm)) de madera dura, preferiblemente polvo de madera de arce. Los grados comerciales típicos de polvo de madera contienen un porcentaje

15 pequeño de partículas parecidas a polvo fino de un tamaño de 5 micras aproximadamente y una pequeña cantidad de partículas gruesas del orden de 400 a 500 micras de tamaño, siendo la mayor parte (en peso) de las partículas, fragmentos irregulares de tamaño comprendido entre 50 - 425 micras, que, al examinarles al microscopio,

20 parecen ser manojos de fibras truncadas. El polvo de madera carece en general de la naturaleza claramente fibrosa de la pulpa de madera mecánica o química.

La expresión "poliuretano" y la expresión "hidrógeno activo" se usan en esta Solicitud de patente sustancialmente en

25 la forma en que se emplean en la Patente de EE.UU. 3.436.303 de



Raymond y otros. Así, los "poliuretanos" usados en esta invención pueden contener enlaces de tiourea o urea además de, o en lugar de, enlaces uretano (carbamato).

5 La expresión "sólidos de látex aniónicos" denota partículas de tamaño inferior a unas 25 micras que pueden estar o no aglomeradas y en general tienen forma globular. Los sólidos de látex aniónicos de esta invención se encuentran preferiblemente en forma de partículas dispersoides individuales que tienen un tamaño numérico promedio inferior a 5 micras, pero en general mayores
10 de una décima de micra. Los sólidos de látex pueden ser aniónicos por el hecho de comprender moléculas de polímeros cargadas negativamente o pueden ser emulsionados con un tensoactivo aniónico. La carga aniónica (negativa) de las partículas de látex ayuda a mantenerles dispersados en agua (es decir en un "látex") mediante
15 la formación de una relación de fases característica de las emulsiones aceite en agua.

La expresión "sólidos catiónicos" denota partículas sólidas que, por lo menos en su superficie, están caracterizadas por una o más cargas positivas. Estas cargas positivas son proporcionadas típicamente por un tratamiento que altera la estructura
20 de los materiales en la partícula creando de este modo una carga positiva o que añade a las partículas un soporte de carga tal como una resina cargada positivamente. Un ensayo cualitativo para establecer la naturaleza catiónica de una suspensión de partículas
25 en agua será descrito seguidamente.



Las "Fibras de cuero curtidas al cromo" constituyen una materia prima que puede adquirirse con facilidad, preparadas típicamente a partir de fragmentos de cuero curtidos al cromo. Los fragmentos pueden ser triturados o tratados de otro modo para proporcionar
5 fibras de la longitud empleada en la fabricación de papel. La cur-
tición al cromo es una expresión de la técnica del curtido que se
refiere al tratamiento con agentes curtientes al cromo convencio-
nales, que son sales o complejos, por ejemplo, de cromo trivalen-
te.

10 La expresión "elastómero" denota la capacidad de un
artículo, por ejemplo, una pieza de polímero moldeada, que se a-
larga por lo menos 100% de su longitud y vuelve con fuerza sustan-
cialmente a su longitud primitiva. Sólidos de látex "elastómeros"
son aquéllos que pueden proporcionar un artículo elastómero cuan-
do se moldea en forma de una capa de dispersión acuosa, secada y
15 coalescida en una película coherente.

Como se ha indicado anteriormente, los látices de po-
liuretano aniónicos usados en la formulación de la mezcla o sus-
pensión del tipo de la empleada en la fabricación de papel, de es-
20 ta invención, pueden ser los productos de reacción de poliisocia-
nato/poliol y/o poliamina, descritos en la patente de Raymond y
otros (Nº 3.436.303). El carácter aniónico de los sólidos de lá-
tex de poliuretano puede ser proporcionado por emulgentes anióni-
cos externos o tensoactivos (por ejemplo aniones de ácidos carbo-
25 xílico, sulfónico o fosfónico externos a la molécula de polímero).



Alternativamente, látices aniónicos auto-emulsionados en los que un anión de un ácido carboxílico, un sulfonato, sulfato, fosfonato, fosfato, o semejante es parte de la molécula de polímero o está sustituido en ella. Véanse las Patentes de EE.UU. 3.539.483 (Keberle y otros), expedida en Noviembre de 1970, y 3.479.310 (Dieterich y otros), expedida en Noviembre de 1969, Memoria Descriptiva Británica Nº 1.076.688, publicada en Julio de 1967, y la Memoria Descriptiva de la Patente Alemana Nº 2.053.900 (Carlson) publicada el 29 de abril de 1971, para ejemplos de látices aniónicos auto-emulsionados del tipo de poliuretano.

Estos sólidos de látex de poliuretano aniónicos, cuando se configuran en una película, muestran las propiedades de los elastómeros descritos en la patente 3.436.303 antes mencionada. Como se ha indicado anteriormente, la expresión "poliuretano" se usa en el sentido más amplio para incluir poliuretanos, poliuretano-poliureas, y otras poliureas del tipo de poliuretano, que son elastómeros y contienen unidades $-NH-R-NH-CO-$ y $-X-Z^1-X-CO-$, y de preferencia unidades $-X-Z^2-X-CO-$ en la cadena de polímero, en donde R es un grupo divalente alifático, aralcohileno o aromático tal como un radical alcohileno de 4-10 átomos de carbono o un núcleo monocíclico o policíclico aromático o aralcohilo tal como benceno tolueno, xileno, difenilmetano y naftaleno. X es O, S, NH, N-alifático o semejante; Z^1 es una cadena de polioxialcohileno o poliéster; y Z^2 es un radical divalente alifático, cicloalifático o aromático. Aun cuando estas unidades se muestran como



estructura divalente, debe comprenderse que, si se desea, un poliuretano reticulado, reticulable o de "cadena ramificada", los grupos "Z¹", "Z²" o "R" pueden tener uno o más substituyentes adicionales. El radical Z² procede de un compuesto que tiene la fórmula Z²(XH)_m en la que Z² y X son como se ha definido anteriormente, m es 1 - 5, de preferencia 2 ó 3, y H es un "hidrógeno activo" como se ha definido anteriormente; Z²(ZH)_m puede ser piperacina y semejante. En los polímeros preferidos, X es oxígeno ó NH. Si las cadenas Z¹ en la molécula no son iguales, es decir, el polímero contiene más de un tipo de cadena polioxialcoholénica y/o poliéster, por lo menos una cadena Z¹ tiene preferiblemente un peso molecular de 400 por lo menos pero inferior a 5.000.

Cuando Z¹ es una cadena de poliéster, las unidades de poliéster son preferiblemente de la fórmula que se repite -O-A¹-CO-A²-CO-, en la que A¹ y A² son grupos alifáticos divalentes tales como radicales alcoholeno. Estas unidades de poliéster pueden proceder de la interacción de un iniciador bifuncional con una o más lactonas, por ejemplo, como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 2.933.477, o mediante una reacción de esterificación o de intercambio de éster que lleva consigo un ácido dicarboxílico o un anhídrido o éster del mismo, con un alcoholen-poliol, de preferencia un alcoholen-glicol.

Cuando se preparan poliésteres a partir de ácidos dicarboxílicos, anhídridos o ésteres, y alcoholen-glicoles, el ácido, anhídrido o éster preferido puede seleccionarse de una exten-



sa variedad de ácidos polibásicos (preferiblemente dibásicos).

Se prefiere usar ácidos grasos dibásicos tales como los ácidos má-
lónico, succínico o adípico. Son ejemplos de alcoholen-glicoles
útiles el etilenglicol el 1,3-propanodiol y el 1,4-butanodiol.

5

La rigidez del polímero puede ser modificada introdu-
ciendo en la reacción de formación de poliuretano diversos agentes
de extensión de cadena, ramificación de cadena o de terminación de
cadena, como por ejemplo agentes de extensión de cadena de arilen-
diamina. Una ventaja de esta invención es la facilidad de usar ma-

10

teriales trifuncionales o de mayor funcionalidad para conseguir
reticulación en el material laminar terminado que resulta. Los a-
gentes de ramificación de cadena preferidos son los trioles y las
triaminas comunmente usadas en la técnica del poliuretano. La pro-
pagación de cadena puede llevarse a cabo de cualquier manera ade-

15

cuada conocida en la técnica. Preferiblemente, los prepolímeros
son extendidos en la cadena con polioles, poliaminas y/o agua. La
propagación de cadena y la emulsificación del polímero pueden es-
tar reunidas en una sólo etapa. De preferencia, los prepolímeros se
preparan a partir de un diisocianato aromático, un componente de

20

"hidrógeno activo" que comprende un polioxialcoholen-glicol y una
diamina aromática, y, opcionalmente, uno o más compuestos que tie-
nen 3-5 sustituyentes que soportan hidrógeno activo (por ejemplo un
triol), y, si se desea, un catalizador adecuado, por ejemplo un com-
puesto organometálico tal como octoato estannoso, acetato mercúrico

25

o acetato de fenilmercurio. El polioxialcoholen-glicol puede ser



sustituido por polioxi-alcoholes-diaminas con buenos resultados. Una ventaja de esta sustitución es que el "poliuretano" que resulta (que es en realidad una poliurea) puede ser más resistente a la degradación. Pueden usarse en el componente de "hidrógeno activo" compuestos que contienen carboxilo, pero tal uso no es preferido.

5

El peso molecular, densidad de reticulación (si la hay), cantidad de contenido aromático (si le hay), cantidad de urea y/o enlaces de uretano de los sólidos de látex de poliuretano, se seleccionan de tal modo que los sólidos son "elastómeros" como se ha indicado anteriormente. Los polímeros elastómeros adecuados para usar en esta invención tienen un peso molecular superior a 10.000 y forman películas con las propiedades físicas siguientes:

10

(ensayadas libres de cargas y semejantes, a 23°C y 50% de humedad relativa), una resistencia a la tracción de 21,1 kgs/cm² por lo menos, de preferencia 53 kgs/cm² por lo menos, una tensión a un alargamiento de 100% de 3,5 kgs/cm² por lo menos, de preferencia 10,5 kgs/cm² por lo menos, y un alargamiento a la rotura de 300% por lo menos, de preferencia 500% por lo menos. Para evitar la rigidez indebida la tensión a un alargamiento de 100% no debe exceder de 70 kgs/cm². Para evitar el cauchotado, el alargamiento a rotura no debe exceder del 1500%.

15

20

Como se ha indicado en la Patente de EE.UU. N° 3.436.303 antes mencionada, se ha encontrado que los poliuretanos útiles en esta invención tienen, en general, una temperatura de fragilidad de unos -10°C o inferior, y de preferencia menos 30°C o inferior.

25



La temperatura de distorsión térmica se ha encontrado que es, por lo menos de +40°C o preferiblemente de + 75°C por lo menos.

5 Siguiendo las enseñanzas de la técnica de látex de poliuretano auto-emulsionados, pueden proporcionarse con facilidad látices que comprenden partículas de tamaño inferior a algunas micras. Sin embargo, es difícil, incluso con equipo especial de mezclado y homogeneización, reducir todas las partículas a la zona de tamaño coloidal. Esto no presenta, sin embargo, un problema grave, ya que las partículas de látex de poliuretano cargadas de tamaño mayor de 0,1 micras, forman emulsiones estables aceite en agua. 10 Las partículas de poliuretano sin cargar comprendidas en este intervalo de tamaño pueden emulsionarse de forma estable con el uso de tensoactivos aniónicos adecuados. En cualquier caso, los sólidos de látex aniónicos usados en esta invención sirven como aglutinante para los sólidos catiónicos descritos seguidamente. 15

Los "sólidos catiónicos" de esta invención comprenden una mezcla de fibras de cuero curtidas y partículas adecuadas de polvo de madera que han sido hechas catiónicas, preferiblemente con una resina catiónica compatible. Puede usarse un ensayo cualitativo sencillo para determinar si una muestra dada de material en 20 partículas es "catiónica" o no en el sentido de esta invención. Es sabido que puede dispersarse en agua con ayuda de un agente dispersante arcilla aniónica muy finamente dividida, proporcionando una suspensión lechosa con un grado de sedimentación bajo. Puede 25 usarse un pH ligeramente situado en la zona alcalina para asegurar

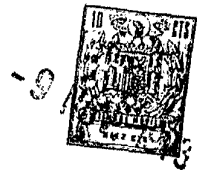


que las partículas de arcilla permanecen aniónicas. Si se añade un material sustancialmente neutro o aniónico a la suspensión acuosa de arcilla, el grado de sedimentación de la arcilla no se afecta significativamente, incluso si las propias partículas aniónicas
5 o sustancialmente neutras sedimentan rápidamente. Por otra parte, si se añade a la suspensión acuosa de arcilla una muestra de partículas catiónicas lo suficientemente grandes para sedimentar en agua, las partículas catiónicas que sedimentan con rapidez hacen sedimentar con ellas las partículas aniónicas de arcilla, aumentando significativamente de este modo el grado de sedimentación de la
10 arcilla. Las condiciones del ensayo serán descritas con detalle en los Ejemplos que siguen.

El polvo de madera usado en esta invención ha sido definido anteriormente en términos generales. Este material es el
15 subproducto de una operación de abrasión —típicamente una operación del tipo en que una pieza de madera sin configurar es lijada, en vez de cortada o cepillada, a la forma deseada. El polvo de madera que puede adquirirse comercialmente se clasifica en tres calidades amplias: "40 mallas", "100 mallas", y "140 mallas". Refiriéndose los tamaños de malla o bien a las de EE.UU. o a los Tyler.
20 La calidad de "40 mallas" es rica en partículas relativamente grandes (tamaño comprendido entre 250 - 425 micras), que pasan escasamente a través de un tamiz de 40 mallas (0,42 mm) y serían retenidas ordinariamente sobre un tamiz de 60 mallas (0,25 mm). La calidad
25 de "100 mallas" es una expresión aproximada, ya que incluye



partículas comprendidas entre 225 - 425 micras y no excluye por completo todas las partículas retenidas sobre un tamiz de 100 mallas (0,149 mm) (teóricamente todas las partículas mayores de 150 micras aproximadamente, son retenidas sobre un tamiz de 100 mallas de la escala Tyler o de la escala de tamices de EE.UU.). Sin embargo, la calidad de "100 mallas" es considerablemente más rica en partículas de tamaño comprendido entre 50 - 225 micras, siendo esta fracción la cantidad mayor, por ejemplo 75% en peso, del polvo de madera. La calidad de "140 mallas" es especialmente rica en las partículas de polvo de madera semejantes a polvo, muy finas, de tamaño comprendido entre 5 - 110 micras, habiendo sido separadas por tamizado las partículas mayores. Se ha encontrado que los finos de polvo de madera, es decir las partículas semejantes a polvo de tamaño tan pequeño como 5 micras, tienden a alterar las propiedades de las láminas depositadas en húmedo, preparadas con fibras de cuero curtidas al cromo y sólidos de látex de poliuretano aniónicos. Las partículas más gruesas, si se han hecho apropiadamente catiónicas, no interfieren con las propiedades de las láminas preparadas conforme a esta invención. Sin embargo, las partículas lo bastante grandes para ser retenidas sobre un tamiz de 40 mallas (0,42 mm) o incluso partículas de tamaño mayor de 250 micras tienden a falsear el aspecto y el tacto de láminas preparadas conforme a la invención. Por consiguiente se prefiere que estas partículas más gruesas se encuentren presentes en cantidades pequeñas en el polvo de madera cationizado usado en materiales para suelas o palas de



calzado preparados conforme a esta invención. Cuando se usan lámi-
nas preparadas conforme a esta invención en productos en los que
el aspecto no es crítico, por ejemplo, almohadillas de respaldo
abrasivo, son aceptables cantidades mayores de las partículas más
5 gruesas. Microscópicamente, las partículas de polvo de madera ma-
yores usadas en esta invención, tienen el aspecto de manojos de
fibras truncadas. La naturaleza fibrosa de la madera es evidente
en estas partículas, pero debido a los efectos de abrasión, la ma-
dera se rompe en fragmentos irregulares en lugar de en fibras.
10 Una comparación microscópica de pulpa de madera mecánica o química
y polvo de madera revela, sorprendentemente, el carácter relativa-
mente no fibroso del polvo de madera. Así pues, es sorprendente
que el polvo de madera funcione mejor en los productos de esta in-
vención que la fibra de madera; sería de esperar el que las fibras
15 de cuero se reemplazaran con algún otro tipo de fibra en vez de
con un material parecido a una carga. Las partículas de polvo de
madera semejantes a polvo, finamente divididas, en particular aque-
llas de tamaño de unas 5 a unas 50 micras, muestran comportarse de
modo más parecido a las fibras de madera (y tienen los mismos efec-
20 tos perjudiciales sobre la lámina). Este fenómeno no tiene una ex-
plicación aparente fácil, pero, en cualquier caso, se prefiere eli-
minar o reducir al mínimo la cantidad de estos finos en el polvo
de madera de esta invención. Por consiguiente, la clasificación de
"140 mallas" no es preferida, es decir, la cantidad de finos de 5
25 - 50 micras se mantiene de preferencia inferior al 15% en peso.



Por consiguiente, la clasificación de "100 mallas" proporciona los resultados mejores en esta invención.

5 El polvo de madera preferido para usar en esta invención se hace preferiblemente catiónico con una resina catiónica o cationizable compatible con agua. Por "compatible con agua" se entiende una resina que puede formar una solución verdadera o una dispersión estable en agua. Se han usado resinas catiónicas compatibles con agua en la preparación de láminas depositadas en húmedo durante muchos años, y se describen resinas típicas de base nitrogenada, polifuncionales, solubles en agua, de dimetilol-urea seleccionadas para este propósito, en la patente de Wilson antes citada, 10 Patente de EE.UU. 2.769.712. La patente previamente mencionada de Wilson y otros, Patente de EE.UU. 2.601.671, describe productos de condensación de melamina-aldehído, catiónicos, asimismo útiles como resinas catiónicas que comunican una carga eléctrica positiva 15 al cuero cuando se absorben sobre la superficie de fibras de cuero. En la presente invención, se prefiere tratar el polvo de madera con una resina resistente en húmedo de poliamida-epiclorhidrina del tipo descrito en TAPPI, 52, páginas 1157-1161 y 1162-1168 (1969). 20 (TAPPI es la revista técnica de la American Pulp & Paper Industry). Como se ha indicado en los dos artículos de TAPPI, las resinas de poliamida-epiclorhidrina (PAE) que pueden adquirirse comercialmente, tales como "Kymene" 557 (marca registrada de la Compañía Hercules Powder), comprenden el producto de reacción de epiclorhidrina 25 con el polímero de condensación obtenido del ácido adípico y la



dietilentriammina. Los lugares catiónicos en la molécula de polí-
ro se forman principalmente por conversión de la amina secundaria
en nitrógeno cuaternario por alcoholación con la epíclorhidrina.
Algunas aminas terciarias y cantidades muy pequeñas de grupos ami-
5 no primarios y secundarios se encuentran presentes típicamente tam-
bién en la resina. En su aspecto, "Kymene" 557 (marca registrada)
es un líquido de color ámbar pálido con un contenido de sólidos,
en agua, de 9 - 11%. Según se fabrica, tiene una viscosidad a 25°C
de 40 - 65 centipoises y un pH de 4,6 - 4,9. Su punto de congela-
10 ción es -1°C y su contenido de nitrógeno (base seca, Kjeldahl) es
12,8%.

También pueden adquirirse comercialmente, como se in-
dica en los artículos de TAPPI, polímeros catiónicos de melamina-
-formaldehído y polietilenimina.

15 Para que sea útil en esta invención, se prefiere que
el polvo de madera de "100 mallas" (0,149 mm) se suspenda primera-
mente en agua y después se trate con la resina catiónica resisten-
te en húmedo antes de ser combinada con la fibra de cuero y/o el
látex aniónico de poliuretano existente en la mezcla.

20 Puede formarse una lámina depositada en húmedo de esta
invención a partir de una mezcla de los sólidos catiónicos, que
comprenden partículas de cuero catiónicas y polvo de madera catio-
nizado, y una cantidad apropiada de sólidos de látex de poliureta-
no, elastómeros, aniónicos. La cantidad de sólidos de látex anió-
25 nicos puede variar según el uso final de la lámina depositada en



húmedo y las propiedades necesarias para tal uso. Para materiales permeables para palas de calzado, la cantidad de sólidos de látex aniónicos debe ser por lo menos igual a la cantidad de sólidos catiónicos y puede ser tan alta como 80% en peso de los sólidos totales. En el otro extremo, puede prepararse un material poroso, suelto, para plantillas, a partir de una cantidad tan pequeña como treinta partes en peso de sólidos de látex aniónicos y 70 partes en peso de los sólidos catiónicos. Para material de pisos de calzado, las proporciones preferidas son similares a las del material para palas, siendo el material para palas, en efecto, un intermedio en la producción de material del tipo empleado para pisos de calzado. Como indican Raymond y otros, el prensado en caliente del material de palas reduce espectacularmente su porosidad y le densifica, proporcionando de este modo las características del material resistente, sustancialmente impermeable, a partir del cual se fabrican los pisos de calzado. Como se ha indicado anteriormente, la fibra de cuero es catiónica en virtud de la curtición al cromo y el polvo de madera puede hacerse catiónico con una resina catiónica adecuada. Está permitido incluir otros materiales en la mezcla para la fabricación de papel, tales como fibras cortadas de longitud de fabricación de papel y fibras de cuero curtida con productos vegetales. Las características de carga eléctrica de las fibras de cuero pueden ajustarse, si se desea, con resinas catiónicas adecuadas, como se indica en las patentes de Wilson y de Wilson y otros antes citadas. Sin embargo, para materiales para pisos y palas de calza-



do, se prefiere usar sustancialmente todas las fibras de cuero cur-
tidas al cromo que pueden obtenerse como subproducto de la curti-
ción al cromo de pieles y que no necesitan tratamiento adicional
especial para hacerles catiónicos.

5 Como en el caso de las proporciones globales de sólidos
catiónicos/sólidos aniónicos, las proporciones de fibras de
cuero curtidas al cromo a partículas de polvo de madera cationiza-
das, están sometidas a variación según sean las propiedades desea-
das para la lámina depositada en húmedo obtenida en último lugar.
10 Para materiales para pisos de calzado, la cantidad total de sólidos
catiónicos debe comprender menos de 55% aproximadamente de la
lámina depositada en húmedo, secada y prensada, y no más de 70% en
peso aproximadamente de este 55% debe ser polvo de madera, asegu-
rando con ello que por lo menos aproximadamente, una sexta parte
15 en peso del piso de calzado comprenderá fibras de cuero.

 La introducción de polvo de madera en láminas prepara-
das conforme a esta invención no hace disminuir la longevidad a la
flexión, la resistencia al despellejado en seco, resistencia a la
tracción, rigidez, o resistencia a la dispersión en húmedo que la
20 lámina podría tener de otro modo si no se hubiera usado polvo de
madera. La densidad de la lámina disminuye ligeramente por el pol-
vo de madera, y esto puede resultar ventajoso en algunos contextos.
La resistencia a la abrasión disminuye asimismo, pero esto puede
ser una ventaja ya que ello facilita el trabajo a máquina del mate-
25 rial para pisos de calzado. Virtualmente no se aprecia disminución



en la densidad cuando menos del 10% del componente catiónico de los sólidos suspendidos en la mezcla es polvo de madera. Las diversas ventajas de introducir polvo de madera se hacen más evidentes a medida que el porcentaje aumenta hasta 20% en peso. Cuando más del 25% del peso del componente catiónico antes mencionado es polvo de madera, se alivian apreciablemente algunos de los problemas más difíciles del trabajo a máquina, tales como el desprendimiento de calor durante el repasado de bordes del material para pisos de calzado. No es necesario aumentar el contenido de polvo de madera de este componente catiónico más allá del 55% en peso aproximadamente de polvo de madera, para mitigar sustancialmente o eliminar los problemas del repasado de bordes. Como se ha indicado con anterioridad, el polvo de madera es más eficaz para eliminar los problemas del repasado de bordes cuando su origen es una madera dura, tal como arce. Como es conocido en la técnica, las maderas duras y las maderas blandas difieren en sus cantidades relativas de materiales celulósicos y ligninas, así como también en su estructura celular. Por ejemplo, las maderas duras tales como arce son generalmente más bajas en contenido de manán y galactán que las maderas blandas. Por otra parte las maderas duras tienden a tener contenidos más elevados de xilán. Las razones por las que el polvo de madera dura actúa mejor que el polvo de madera blanda en esta invención, no son conocidas, sin embargo.

Pueden prepararse conforme a esta invención materiales para pisos y palas de calzado con un valor de despellejamiento en



seco, determinado a un grado de despellejado a 180° de 30 cm por minuto, de 2 kg por centímetro lineal por lo menos, una densidad aparente comprendida entre 0,7 - 1,2 gramos por cc. preferiblemente de 0,9 a 1,1 g/cc. para material para pisos, y una longevidad a la flexión Ross (según se define más adelante) de 30.000 ciclos por lo menos, de preferencia de 50.000 ciclos por lo menos. La "longevidad a la flexión Ross" de las láminas de esta invención se determina cortando un orificio en una lámina de muestra y flexionándola en una "Máquina de flexión de caucho Ross" (Emerson Apparatus Company, Melrose, Mass.). Las muestras se acondicionan a una humedad relativa de 80% y 20 - 25°C antes del ensayo de flexión "Ross".

La resistencia al despellejamiento en seco antes mencionada debe ser por lo menos de 1,8 kg por centímetro lineal incluso para un material para pisos de calzado útil marginalmente. Un buen material para pisos de calzado debe tener una resistencia al despellejamiento en seco por lo menos de 0,8 kgs por centímetro lineal, de preferencia 1 kg por centímetro lineal. La expresión "resistencia al despellejamiento en seco" se denomina frecuentemente "resistencia a la unión interna".

Puede obtenerse una medida relativa sencilla de rigidez asegurando siete centímetros y medio de una muestra de quince centímetros de material sobre una superficie dura o en un juego de mandíbulas y aplicando pesos al extremo libre de la muestra. Mediante este ensayo, la mitad en peso de las fibras de cuero pueden ser



reemplazadas por polvo de madera conforme a las enseñanzas de esta invención, sin aumento o disminución indebido de rigidez. El tanto por ciento de dispersión de la lámina, cuando la lámina está húmeda, se reduce realmente usando polvo de madera conforme a esta invención. Esta reducción en la dispersión en húmedo es beneficiosa en pisos de calzado.

El método de fabricación de láminas depositadas en húmedo de esta invención es similar al método descrito en la patente 3.436.303 antes citada. Una diferencia es que el aditivo crítico de esta invención, polvo de madera, se hace catiónico antes de ser incluido en la suspensión del tipo empleado en la fabricación de papel. Además, ya que esta invención considera el usar principalmente fibras de cuero catiónicas, el polvo de madera catiónico antes mencionado, y sólidos de látex aniónicos, los sólidos del látex tiendena.flocular o precipitar sobre los sólidos catiónicos sin el uso de agente de floculación especial alguno, aun cuando el pH puede ser controlado mediante uno o más de los agentes descritos en la Patente de EE.UU. 3.436.303, columna 6, línea 51 y siguientes. La floculación de los sólidos de látex aniónicos sobre los sólidos catiónicos puede tener lugar en la caja de cabeza o cuba de la máquina de fabricación de papel. Para muestras de laboratorio hechas sobre moldes de láminas manuales, la suspensión puede prepararse y hacerse flocular en un vaso de precipitados. Un látex aniónico aceite en agua con un contenido de sólidos comprendido entre 1 y 70% en peso aproximadamente (o hasta justamente por debajo del punto de inversión), puede ser añadido directamente a



la suspensión con o sin dilución, siendo el contenido de sólidos preferido 10 a 50% en peso. Después del depósito de los sólidos sobre el tamiz y escurrido del agua, la lámina puede secarse en una estufa de aire caliente o con un elemento calentado tal como una placa o un rodillo calientes. La desecación de la lámina produce un material resistente, coherente, que puede ser endurecido adicionalmente por calentamiento a temperaturas superiores a 100°C. Como se ha indicado en la patente 3.436.303, una presión suave, incluso a temperaturas moderadamente elevadas, hace que el poliuretano de la lámina fluya, — procedimiento que es perjudicial para el material para palas de calzado, pero que puede ser ventajoso para pisos de calzado. Este flujo de poliuretano extingue la individualidad de las partículas de poliuretano floculadas o grupos de partículas y hace subir el valor del densímetro de Gurley bien por encima de 2.000 segundos, pero son deseables valores elevados de Gurley para pisos de calzado.

Las láminas pueden ser depositadas en húmedo a cualquier espesor deseado, comprendido entre 250 micras y 1 cm o más, que podría ser incluso más grueso que un piso de calzado de plancha del número 12. Cuando no es conveniente formar láminas de planchas del número 6, número 9 o número 12 para dimensionar en la máquina de fabricación de papel (una lámina de plancha del número 6 tiene 0,32 cm de espesor y una lámina de plancha del número 9 tiene 0,48 cm de espesor), pueden formarse láminas relativamente delgadas y estratificarse con calor y presión y/o adhesivos, según se describe



en la Patente de EE.UU. 3.436.303. El producto secado, calentado y/o prensado puede acabarse del modo convencional obteniéndose el aspecto acabado del material de palas o pisos de calzado.

5 Para material de pisos de calzado, por lo menos el 40% en peso de la fibra de cuero catiónica puede ser reemplazado por polvo de madera catiónico de la calidad de finura adecuada.

 Aun cuando la descripción anterior ha sido dirigida principalmente hacia el uso de las láminas depositadas en húmedo de esta invención como elementos de calzado, a los técnicos en la materia se les ocurrirán otros usos. En general, constituye una zona de utilidad de los productos de esta invención cualquier uso en que se necesite una lámina resistente, semejante al cuero. Ejemplos de tales usos incluyen almohadillas para discos con superficie abrasiva, capas de sostenimiento para cortado a troquel, juntas, muebles, cintas transportadoras, y semejantes. Como elementos de calzado (por ejemplo zapatos y botas), con el material producido conforme a esta invención pueden prepararse pisos intermedios y tacones así como también plantillas, pisos exteriores y palas.

10

15

 Cuando se usan resinas catiónicas de poliamida-epiclorhidrina para hacer catiónico el polvo de madera, se han obtenido niveles de cationización aceptables con 0,3% en peso de los sólidos de la resina, basado en el peso de polvo de madera. Se prefiere usar por lo menos 0,5% en peso de la resina catiónica y son útiles cantidades hasta 2%. Las cantidades de resina catiónica soluble en agua superiores a dos por ciento en peso no mejoran los resulta-

20

25



dos de la lámina depositada en húmedo que resulta y pueden actuar como un diluyente innecesario. Sin embargo pueden usarse cantidades mayores de resinas catiónicas dispersables en agua.

5 En los Ejemplos siguientes no limitativos, todas las partes y todos los tantos por ciento se expresan en peso, a menos que se especifique de otro modo.

Ejemplo 1

10 Tratamiento catiónico de polvo de madera

(A) Se encontró que el polvo de madera del denominado de calidad de 100 mallas obtenido por lijado de madera de arce, estaba constituido por partículas pequeñas semejantes a polvo con aglomerados de fibras truncadas hasta de 425 micras. La distribución del tamaño de partícula fue la siguiente:

10% en peso menor de 57 micras
50% en peso menor de 142 micras, y
90% en peso menor de 225 micras.

20 Se suspendieron en 100 ml de agua cinco partes en peso del polvo de madera y se añadieron 5 ml de una solución acuosa al 1% en peso de resina catiónica de poliamida-epiclorhidrina (PAE) ("Kymene" 557, marca registrada de Hercules Powder Co.). El polvo
25 de madera se hizo catiónico como se demostró en el ensayo de sedi-



mentación de arcilla.

(B) Se preparó un patrón de sedimentación de arcilla a partir de 150 ml de agua desionizada y 0,5 gramos de arcilla del tipo caolín (Huber's "Hi Witw" R (marca registrada)). La marca registrada "Hi-Wite" se sabe que es aniónica a lo largo del intervalo de pH de 4,5-8,0 y que tiene un tamaño de partícula promedio de 1,5 micras. La suspensión acuosa de arcilla que resulta, agitado suavemente, era una suspensión lechosa con un grado de sedimentación bajo.

La muestra a ensayar estaba constituida por 1,0 gramo de material, que se suspendió en 150 ml de agua desionizada. El intervalo de tamaño de partícula de la muestra de ensayo era en primer lugar superior a 50 micras asegurando de este modo una sedimentación rápida de las partículas de la muestra, y estas partículas relativamente grandes se mantuvieron en suspensión con agitación. A esta suspensión se añadieron 0,5 gramos de la arcilla del tipo caolín anteriormente descrita. La agitación de la muestra se paró poco tiempo después de haber añadido la arcilla. Si la muestra era catiónica, el grado de sedimentación era apreciablemente más rápido que el del patrón, viniendo multiplicado por un factor de 100 aproximadamente. Si la muestra no era catiónica, el grado de sedimentación de la arcilla era semejante al del patrón.

Se encontró que una muestra del polvo de madera tratado con PAE, de este Ejemplo, era catiónico mediante el ensayo de



sedimentación de arcilla anteriormente descrito. Se encontró que una muestra del polvo de madera de arce denominado de calidad de 100 mallas, sin tratar con la resina PAE, no tenía efecto visible sobre el grado de sedimentación de arcilla, a pesar del hecho de que las partículas de calidad de 100 mallas sedimentaban rápidamente en agua. Se observaron también diferencias en el carácter de sedimentación. El examen microscópico de las partículas de polvo de madera tratada con PAE reveló motas de arcilla sobre las partículas. Un examen similar del polvo de madera sin tratar reveló que este material no tenía atracción observable alguna para las partículas de arcilla aniónica. Así pues, el polvo de madera hecho catiónico conforme a la Parte (A) de este Ejemplo estaba listo para usar en una mezcla para obtener una lámina depositada en húmedo de cuero/polímero de esta invención.

Ejemplo 2

Láminas depositadas en húmedo

(A) Con fines de comparación, se preparó una lámina depositada en húmedo sustancialmente conforme a Raymond y otros, Patente de EE.UU. 3.436.303, excepto que el látex usado era un látex de poliuretano sulfonado preparado sustancialmente conforme a la Memoria Descriptiva de la Patente Alemana N° 2.053.900 (Carlson), publicada el 29 de Abril de 1971. La formulación de los sólidos usados en la suspensión del tipo empleado en la fabricación de papel



era:

	<u>Partes en peso</u>	
5	100 *	Fibra de cuero curtida al cromo (véase ejemplo I de la Patente de EE.UU. 3.436.303)
10	100	Sólidos de poliuretano sulfonado-urea (véase Memoria Descriptiva de la Patente Alemana 2.053.900), 40% en peso de sólidos.

* Basado en cuero puro con solubles, etc, lixiviadas.

15 Se permitió que los sólidos de látex se agotaran o floccularan sobre las fibras de cuero curtidas al cromo en virtud de la diferencia de carga eléctrica.

20 La lámina depositada en húmedo que resultó calibraba 0,76 cm. Después de secar en una estufa con circulación forzada de aire a 90-120°C se obtuvo una lámina permeable. La lámina permeable se densificó con 160°C de calor y presión de 8,5-10 kg/cm² durante 3,5 minutos. (la lámina soportó 160°C durante varios minutos sin sufrir degradación alguna del polímero, cuero o polvo de madera). Se obtuvo un material semejante al empleado en pisos exteriores de calzado de 0,48 cm (aproximadamente plancha del número 9),

25



que, después de acondicionamiento adecuado, se encontró tenía una densidad de 0,96 g/cc, una resistencia al despellejado en seco de 180° de 2,7 kg por cm lineal. En el ensayo de longevidad a la flexión de Ross, no se apreció fallo a 50.000 ciclos, siendo la propagación de desgarre de 0,25 cm a 0,5 cm.

(B) Se preparó una lámina depositada en húmedo conforme a esta invención, tratando previamente polvo de madera de arce conforme al Ejemplo 1 (A) con 0,5% en peso del polvo de madera, de sólidos de resina PAE ("Kymene" 557). Se añadió una suspensión acuosa al 5% en peso del polvo de madera cationizado a una suspensión acuosa al 5% en peso de fibras de cuero curtidas al cromo y las dos suspensiones se mezclaron a fondo. Se añadió a las suspensiones reunidas el látex del Ejemplo 2 (A) y la reunión final resultante de las suspensiones se diluyó a una consistencia semejante a la empleada en la fabricación de papel (2% de sólidos en peso). Las cantidades de las diversas suspensiones fueron controladas de modo que proporcionaran una mezcla que contuviera las cantidades de sólidos siguientes:

20

<u>Partes en peso</u>	<u>Componente</u> (Véase Parte A de este Ejemplo)
55	Fibra de cuero curtida al cromo
45	Polvo de madera cationizado
100	Sólidos de poliuretano-urea

25



Pueden añadirse agentes anti-espumantes de tipo tenso-activo, convencionales para reducir la formación de espuma en la caja de cabeza.

5 La lámina depositada en húmedo que resulta se secó y prensó en caliente para obtener un material para pisos de calzado de 0,48 cm como en el Ejemplo 2 (A). Las propiedades del material para pisos de calzado eran:

10	Densidad	0,96 g/cc
	Resistencia al despellejamiento en seco:	2,7 kg/cm lineal
	Longevidad a la flexión, Ross:	50.000 ciclos *

15 * La propagación de desgarre observada fué de 0,25 cm a 1,25 cm, pero la muestra no había fallado.

20 En ambas Partes A y B de este Ejemplo, las láminas calentadas y prensadas eran sustancialmente impermeables al aire. Como se pone de manifiesto en la patente 3.436.303, Ejemplo VII(d), el valor del densímetro de Gurley para una lámina calentada y prensada es superior a 2.000 segundos por 400 cc de aire por 0,15 cm de espesor. El examen microscópico de las láminas calentadas y prensadas reveló que la estructura en partículas de los sólidos de látex de poliuretano había sido extinguida.

25



Ejemplo 3

Material para plantillas depositado
en húmedo

5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 (B) excepto que la formulación de los sólidos para la mezcla era la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>	<u>Componente</u> (Véase Ejemplo 2)
	50	Fibra de cuero curtida al cromo
10	50	Polvo de madera cationizado
	50	Sólidos de poliuretano-urea

La lámina resultante era útil en la fabricación de plantilla para zapatos y botas de tipo Oxford.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de septiembre de 1972, bajo el Nº 292.330, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:



1^a.- Un método para fabricar una lámina depositada en húmedo, caracterizado porque dicho método comprende las etapas de:

(1) suspender de 10 a 70 partes en peso aproximadamente de dichas partículas de polvo de madera catiónicas y de 30 a 90 partes en peso, aproximadamente, de dichas fibras de cuero catiónicas en una cantidad de agua mayor para formar una suspensión acuosa, (2) añadir a dicha suspensión una cantidad de látex de poliuretano elastómero, aniónico, acuoso, suficiente para hacer que el contenido de sólidos de dicha suspensión resultante sea 30-80% en peso de sólidos de látex de poliuretano elastómeros, aniónicos, en partículas,

(3) hacer flocular dichos sólidos de látex de poliuretano elastómeros, aniónicos, sobre las superficies de dichas partículas de polvo de madera catiónicas y dichas fibras de cuero catiónicas, mientras dichas partículas de polvo de madera y dichas fibras de cuero se mantienen en suspensión en dicha suspensión acuosa, (4) depositar la suspensión acuosa de la etapa (3) sobre una superficie foraminosa que retiene los sólidos de dicha suspensión mientras permite que escurra el agua de dicha suspensión separándose de dichos sólidos, y (5) secar la lámina depositada en húmedo que resulta.

2^a.- Un método según la reivindicación 1^a, en el que dichas partículas de polvo de madera se hacen catiónicas tratándolas con una resina catiónica mientras se mantienen las partículas de polvo de madera suspendidas en agua; se lleva a cabo dicha etapa (1) de dicho método reuniendo una suspensión acuosa separada de polvo de madera con una suspensión acuosa separada de fibras de



cuero; se ajusta el contenido total de sólidos de la suspensión acuosa de dicha etapa (3) a 0,5 - 5% en peso, y la lámina depositada en húmedo obtenida de dicha etapa (5) se calienta a una temperatura superior a 100°C y se somete a una presión suficiente durante un periodo de tiempo suficiente para hacer que dichos sólidos de látex de poliuretano, elastómeros fluyan y que la naturaleza en partículas de dichos sólidos de látex se extinga.

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que dicha resina catiónica es un polímero que contiene nitrógeno cuaternario del tipo de poliamida-epiclorhidrina.

4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dichas partículas de polvo de madera son partículas de madera dura de unas 5 a unas 425 micras de tamaño, que tienen la distribución de tamaño de partícula siguiente: 10% en peso de tamaño de menos de 57 micras, 50% en peso de tamaño de menos de 142 micras, y 90% en peso de tamaño de menos de 225 micras.

5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que la lámina depositada en húmedo secada, obtenida de la etapa (5), se somete a calor y presión para hacer que las partículas de dichos sólidos de látex de poliuretano elastómeros, aniónicos, en partículas, fluyan y se reunan, extinguiendo los límites entre partículas, teniendo dichas láminas un valor en el densímetro de Gurley mayor de 2.000 segundos por 400 cc de aire por 0,15 cm de espesor de lámina, y teniendo dicha lámina depositada en húmedo un despellejamiento, determinado a una velocidad de despellejado de 180° de 30

ME



cm por minuto, de 2 kg por cm lineal, por lo menos, y una longevidad a la flexión de Ross de 30.000 ciclos por lo menos.

5 6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dichos sólidos catiónicos de la etapa (1) constituyen por lo menos una sexta parte del peso de dichas fibras de cuero, y dicha etapa (2) comprende:

añadir a dicha suspensión una cantidad de látex de poliuretano elastómero, aniónico, suficiente para hacer que el contenido de sólidos de dicha suspensión resultante sea por lo menos 45% en peso de sólidos de látex de poliuretano elastómeros, aniónicos, en partículas.

15 7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que la etapa (2) comprende añadir a dicha suspensión una cantidad de látex de poliuretano elastómero, aniónico, acuoso, suficiente para hacer que el contenido de sólidos de dicha suspensión resultante, sea 45-75% en peso de sólidos de látex de poliuretano elastómeros, aniónicos, en partículas.

20 8ª.- Un método para fabricar una lámina depositada en húmedo.

ME



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

Esta Memoria consta de 38 hojas y la presente, escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

-9 1973
[Handwritten signature]