



19 ES	11 21	NUMERO <b>439.068</b>	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION <b>2 JUL. 1975</b>	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
<b>485.399</b>	<b>3 Julio 1974</b>	<b>U.S.A.</b>

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA - - -
------------------------	--------------------------------	-----------------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

**"Procedimiento para la producción de cuero artificial y similares"**

71 SOLICITANTE (ES)

**ROHM AND HAAS COMPANY**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.**

72 INVENTOR (ES)

**Charles Thomas Arkena**

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

**M. Curall Suñol**

~~U.S. Serial 485.399 Docket No. 74-21-SFA~~  
~~EX-GB-II~~

**BAD ORIGINAL**

nº 439.069

P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N

Por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Hall West, Filadelfia, U.S.A., por "Procedimiento para la producción de cuero artificial y similares", con prioridad de la solicitud norteamericana 485.399 de fecha 3 julio 1974. - - - - -

DESCRIPCIÓN

Esta invención se refiere a la fabricación de materiales compuestos, formados por una pluralidad de capas de espuma aplastada/tela, teniendo el material compuesto un recubrimiento superficial de acabado. El recubrimiento puede ser por ejemplo de una película transparente, la cual película puede estar adecuadamente recubierta o impresa con un dibujo, o puede ser otro tipo de recubrimiento, por ejemplo un recubrimiento de resina de melamina, condensado de urea-formaldehído, nitrocelulosa, uretano, cloruros de polivinilo, acrílicos, butirato de acetato de celulosa, nitrocelulosa, uretano modificado o una mezcla de los mismos. Los

materiales compuestos pueden simular cuero y pueden utilizar se prácticamente en todos los campos en que puede utilizarse el cuero verdadero, por ejemplo en tapicería, prendas de vestir, bolsos, maletas y calzado. - - - - -

5. Existen tres componentes esenciales en el estratificado. El primero es la tela, el segundo es la espuma aplastada y el tercero es el acabado superficial que se aplica a un estratificado de una pluralidad de capas de la tela recubierta con espuma aplastada. Variando la composición de estos tres componentes, es posible preparar productos que varían por lo que se refiere al tacto, a la elasticidad y al estirado. - - - - -

15. Pueden emplearse cualesquiera de las numerosas telas conocidas para el uso en la fabricación de substitutos de cuero según esta invención y la elección de las telas depende en gran manera del uso final previsto del producto. Las telas típicas son: sarga de algodón, paño fino ancho, crepón de acetato o poliéster, chali de rayón, género de punto de poliéster, género de punto doble, tafetán y tejidos jersey de nylon. Además de estos materiales, pueden también emplearse fibras de vidrio, géneros de punto Spandex, telas de lana y de estambre, telas flocaadas, telas de rayón y mezclas de fibras naturales y sintéticas. La expresión "tela" tal como se emplea aquí no está limitada a los materiales textiles e incluye también los materiales porométricos. El
- 20.
25. textil puede ser simplemente un sustrato funcional de so-

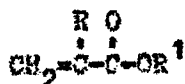
- porte o un textil que tenga una "cara" precabada para servir de superficie exterior del material compuesto o como fondo. Un ejemplo de ello es una tela sintética de piel peluda, cuyo reverso puede actuar como sustrato de soporte de la
5. espuma/película de modo que el material compuesto final tiene dos superficies funcionales y estéticamente adecuadas. Tal material compuesto puede utilizarse para realizar un recubrimiento reversible que puede tener una textura de tipo cuero en una cara y una textura de tipo piel en la otra. Después de luego, la naturaleza de la tela particular empleada tendrá un efecto pronunciado sobre el tacto del estratificado. Por ejemplo, puede utilizarse crepón de acetato para dar un
10. estratificado con un marcado tacto elástico. Puede utilizarse una sarga de algodón, por otra parte, para dar un estratificado con menos tacto elástico pero con más drapeado o caída. Además, para proporcionar productos que tengan diferentes características de tacto y de elasticidad, esta invención permite también el control de la elasticidad y del tacto por variación de la orientación de la tela entre una y
15. otra capa de tela recubierta con espuma aplastada. Es bien conocido que la mayor parte de las telas tienen un mayor grado de capacidad de estirado en la dirección de la trama que en la dirección de la urdimbre. Así, en la fabricación de los artículos según esta invención si las dos capas de tela
20. están orientadas en la misma dirección el estratificado tendrá más capacidad de estirado en una dirección que en la otra. Si las telas están orientadas con ángulos variables,
- 25.

el estratificado final de tela recubierta con espuma aplastada puede dar un estirado más uniforme en diferentes direcciones. - - - - -

5. Las composiciones de látex empleadas para producir la espuma pueden prepararse a partir de por lo menos dos de los siguientes monómeros uno de los cuales, por lo menos, es un monómero que contiene grupos funcionales capaces de reticulación: - - - - -

10. (a) ácido alfa,beta-etilénicamente insaturado que incluye ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido estacrílico, ácido itacónico, ácido acenítico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido malaico, ácido fumárico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido cianámico y ácido mesacónico; - - - - -

(b) monómero de la fórmula - - - - -

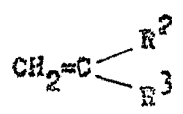


15. en la cual R es hidrógeno o alquilo, por ejemplo alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y R<sup>1</sup> es un radical alquilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo recto, ramificado o cíclico, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (teniendo, en el caso del cicloalquilo, 5 ó 6 átomos de carbono) tal como metilo, etilo, propilo, n-butilo, 2-etilhexilo, heptilo, hexilo, octilo, 2-metilbutilo, 1-metilbutilo, butoxibutilo, 2-metilpentilo, metoximetilo, etoxietilo, ciclopentilo, ci-

20.

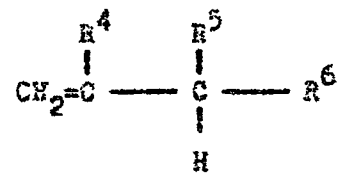
clohexilo, isebutilo, etiltioetilo, metiltioetilo, etiltiopropilo, 6-metilnonilo, decilo, dedecilo, tetradecilo, y pentadecilo; R' es también ureído, hidroxialquilo inferior de 1 a 5 átomos de carbono, tal como hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo y similares, 2,3-epoxipropilo, aminoalquilo inferior, mono- o diaminoalquilo inferior substituido con alquilo inferior o hidroxialquilo inferior; - - - - -

(c) monómero de la fórmula - - - - -



10. en la cual R<sup>2</sup> es hidrógeno o metilo y R<sup>3</sup> es halo, tal como cloro y similares; alcanciloxi inferior, tal como acetoxi, ciano, formilo, fenilo, carbamilo, N-hidroximetilcarbamilo, tolimetoxietilo, 2,4-diamino-s-triacetilalquilo inferior o epoxi, y - - - - -

(d)



15. en la cual R<sup>4</sup> es hidrógeno o metilo; R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son alcoxi inferior, tal como metoxi y etoxi, o alcanciloxi inferior, tal como acetoxi. - - - - -

Son ejemplos de los monómeros específicos (b),

- (c) y (d) que pueden emplearse: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo,
5. metacrilato de pentilo, metacrilato de isopentilo, metacrilato de terc-pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de miristilo, metacrilato de estilo, metacrilato de estearilo, acrilato de metilo,
10. acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de terc-amilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acetato de vinilo, acrilato de tetradecilo, acrilamida, acrilato de pentadecilo, estireno, metacrilato de pentadecilo, vinil tolueno, metacrilamida, N-metilolacrilamida y similares, metacrilato de glicídilo, metacrilato de metilaminoetilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo, 6-(3-butenil)-2,4-diamino-s-triacina, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilonitrilo, metacrilamida de metoximetilo, metacrilamida de N-metilol, acroleína, metacroleína, 3,4-epoxi-1-buteno, dietilacetal de acroleína, dimetilacetal de acroleína, diacetato de alilideno, diacetato de metilideno, los análogos de los anteriores derivados de ácido metacrílico con otros ácidos insaturados, tales como
- 15.
- 20.
- 25.

ácidos acrílicos y ácido itacónico, tales ácidos en sí, ácidos bicarboxílicos, tales como ácido maleico, y semiésteres y semiamidas de los mismos y éteres de vinilo de glicoles, tales como etilenglicol. - - - - -

5. Los monómeros insaturados polimerizables por adición y reticulables pueden tener los grupos polares reactivos elegidos entre -OH, -SH, > NH,  $\begin{matrix} -C-N < \\ | \\ O \end{matrix}$ , -N=C=O, > C=O, -CHO, -COOH y  $\begin{matrix} & O & \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ C & & C \end{matrix}$ . - - - - -

10. Tales grupos pueden incluirse en cuanto sean mutuamente o autorreticulables o pueden añadirse compuestos independientes de reticulación, tales como resinas de triacina formaldehído. - - - - -

15. Desde luego, no deben utilizarse materiales sensibles al agua, tales como los isocianatos, en sistemas acuosos a menos que sean bloqueados por reacción con un grupo fenol que proteja a los grupos isocianato hasta el subsiguiente calentamiento o por el uso de otros mecanismos de reacción, tal como el uso de catalizador a base de compuestos de calcio, de zinc o de estaño, convencional en la técnica. - -

20. Los copolímeros de emulsión preferidos tienen un peso molecular de entre 77.000 y 2.000.000 y, preferentemente, de entre 250.000 y 1.000.000 y se preparan por copolimerización en emulsión de varios monómeros en las proporciones adecuadas. En las patentes norteamericanas 2.754.230 y

- 2.795.654 se describen técnicas convencionales de polimerización en emulsión. Así, los monómeros pueden emulsionarse con un agente dispersante aniónico, catiónico o no iónico, utilizándose normalmente unos 0,05 a 10 por ciento en peso del mismo respecto al peso de los monómeros totales. En monómero ácido y muchos de los otros monómeros funcionales o polares pueden ser solubles en agua, de modo que el agente dispersante sirve para emulsionar el otro monómero o los otros monómeros. Puede utilizarse un iniciador de polimerización del tipo de radicales libres, tal como persulfato amónico o potásico, ya sea solo o conjuntamente con un acelerador, tal como metabisulfito potásico o tiosulfato sódico. Los peróxidos orgánicos, tales como el peróxido de benzofilo y el hidroperóxido de terc-butilo, son también iniciadores útiles. El iniciador y el acelerador, denominados comúnmente catalizador, pueden utilizarse en proporciones de 0,1 por ciento a 10 por ciento, cada uno, en base en el peso de monómeros a copolimerizar. La cantidad, como se ha indicado anteriormente, puede ajustarse para controlar la viscosidad intrínseca del polímero. La temperatura puede ser desde la ambiente a unos 760°C. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Sigue a continuación una lista de algunos de los copolímeros que pueden emulsionarse según esta invención. Los copolímeros tienen las siguientes composiciones monoméricas:

25. 96EA/3,5AE/0,5AA; 96EA/4E0A; 94EA/5,5ALACAC/0,5AA; 94,5EA/5E0EA/0,5AA; 66EA/3E,7E3EA/1,3EAA; 100EA; 83EA/15E0EA/2AA(Na);

83BA/15AN/1AC/1AA; 65EA/25,5BA/4,5AN/3,5AM/1,5IA; 86EA/10AN/  
4MOA; 83BA/14AN/1Ac/2AA; 96EA/1Ac/2AA; 68BA/28MMA/2Ac/2AN;  
30DA/35EA/10MMA/3,5AN/0,5Ac/1AA y 45BA/10AN/40EA/4MMA/1AA.

5. Las definiciones de las abreviaciones son: EA = acrilato de etilo; BA = acrilato de butilo; MMA = metacrilato de metilo; AA = ácido acrílico; MAA = ácido metacrílico; IA = ácido itacónico; HEMA = metacrilato de hidroxietilo; AN = acrilonitrilo; Ac = acroleína; ALACAC = acetoacetato de alilo; MOA = acrilamida/metilolacrilamida (1:1) y AM = acrilamida.

10. El uso de un surfactante soluble en agua o de una combinación de surfactantes aumenta la dispersión de la emulsión de látex y actúa como coadyuvante de espumación y estabilizante de la espuma. - - - - -

15. Estos surfactantes incluyen las sales de metales alcalinos, amónicos o amónicos, tales como mono-, di- o trietanolaminas de los ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 16 a 20 átomos de carbono, incluyendo el ácido celico y el ácido esteárico; por ejemplo, estearato sódico, potásico o amónico y oleato sódico, potásico y amónico.

20. Otros surfactantes que pueden emplearse conjuntamente con los descritos anteriormente incluyen las sales de metales alcalinos de ácidos alifáticos o alquilarilsulfónicos, tales como laurilsulfato sódico y dodecilsulfonato sódico, así como surfactantes no iónicos, tales como los condensados de óxido de polietileno de los fenoles alquílicos o de los alcoholes grasos superiores, por ejemplo terc-octilfenol
- 25.

condensado con de 5 a unas 40 unidades de óxido de etileno, alcohol laurílico condensado con de 5 a 50 unidades de óxido de etileno o condensados similares de óxido de etileno de mercaptanos de cadena larga, ácidos grasos y aminas. - - - - -

5. Aunque pueden emplearse tanto resinas termoendurecibles como termoplásticas, las resinas preferidas son las termoendurecibles dado que la espuma generada proporciona productos más deseables en la fabricación y en el uso subsiguiente de los substitutos de cuero simulado. - - - - -

10. Para reticular las resinas que contienen acrolaína o metacrolaína se emplean una amina bivalente, por ejemplo dietilentriamina, e hidracina. Las resinas del tipo melamina se utilizan para reticular los polímeros que contienen funciones hidroxil y amino. Pueden emplearse otros agentes reticulantes y dichos agentes son bien conocidos para los entendidos en la técnica. - - - - -

20. El látex, cuando se formula con el estabilizador de espuma y opcionalmente con pigmentos adecuados, puede hacerse pasar fácilmente al estado espumado. La composición polimérica es preferentemente tal que no se dé un espesamiento excesivo de la formulación bajo las condiciones ácidas o alcalinas empleadas para asegurar el trabajo más eficaz del agente estabilizante de la espuma. Además, el copolímero es preferentemente tal que la espuma aplastada mantenga su suavidad y su flexibilidad a bajas temperaturas, por ejemplo

25.

plio a una temperatura tan baja como de  $-20^{\circ}\text{C}$ , y que no sea pegajosa después del curado. Además, la espuma es resistente al lavado en detergentes normales utilizados para lavar textiles en general y géneros de tapicería en particular y es resistente al limpiado en seco. Si se proporciona una espuma duradera al limpiado en seco y al lavado, dicha espuma es muy útil para textiles que están frecuentemente sometidos a operaciones de limpiado en seco y de lavado. - - - -

Una propiedad importante del polímero, tanto para la espuma como para la película transparente, es su temperatura de transición al estado vítreo ( $T_g$ ) y por consiguiente la selección de los monómeros y de sus proporciones depende de su influencia sobre la  $T_g$ . La  $T_g$  del polímero para la espuma es adecuadamente de entre  $-60^{\circ}\text{C}$  y  $35^{\circ}\text{C}$ . Para la película transparente es normalmente de entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ . " $T_g$ " es un criterio convencional de la dureza del polímero y es descrito por Flory, "Principles of Polymer Chemistry", páginas 56 y 57 (1953), Cornell University Press. Si bien se prefiere su medida real, la  $T_g$  puede calcularse como lo describe Fox, Bull. Am. Physics Soc. 1, 3 página 123 (1956). Los ejemplos de la  $T_g$  de homopolímeros y su  $T_g$  inherente que permite tales cálculos son como sigue: - - - - -

	<u>Homopolímero de</u>	<u><math>T_g</math></u>
	acrilato de <u>n</u> -octilo	$-20^{\circ}\text{C}$
25.	metacrilato de <u>n</u> -decilo	$-60^{\circ}\text{C}$
	acrilato de 2-etilhexilo	$-70^{\circ}\text{C}$

	metacrilato de octilo	-20°C
	metacrilato de <u>n</u> -tetradecilo	- 3°C
	acrilato de metilo	9°C
	acrilato de <u>n</u> -tetradecilo	20°C
5.	metacrilato de metilo	105°C
	ácido acrílico	106°C

10. Deben mezclarse estos u otros monómeros para dar la deseada Tg del copolímero. Como es conocido, para un número dado de átomos de carbono en la mitad alcohol, el grado y el tipo de ramificación influencia marcadamente la Tg, siendo los productos de cadena recta los que dan la Tg inferior. La mayor parte de los ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico que tienen una baja Tg son bien conocidos en la técnica. - - - - -

15. En esta invención pueden emplearse cualesquiera de las técnicas normales o no, útiles, para aplicar la espuma. - - - - -

20. El látex que debe formar la espuma se espuma preferentemente al principio a una densidad de espuma húmeda de unos 0,5 a 0,05 gramos por centímetro cúbico y entonces se aplica al sustrato con un espesor de 10 a 300 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm a 7,5 mm). La densidad variará, desde luego, con la presencia o la ausencia de pigmentos y cargas y con su identidad. La espuma puede entonces secarse  
25. sin provocar termoendurecido, reticulación o vulcanización,

- por ejemplo por calentamiento de la tela recubierta con espuma a una temperatura inferior a la que provoca el termoen-  
durado, la reticulación o la vulcanización, por ejemplo durante 1 a 10 minutos a una temperatura de 200° a 350°F
5. (aprox., 93 a 177°C) a lo que seguirá, preferentemente después de haber colocado conjuntamente el número deseado de substratos recubiertos con espuma, el aplastamiento de las varias capas recubiertas de espuma a un espesor de entre 5 por ciento y 25 por ciento del espesor original en seco. Es
10. to dará una densidad aproximada de la espuma aplastada de 0,2 a 3 g/cm<sup>3</sup>, y entonces es seguido por el curado de la espuma aplastada. En general, el espesor de la espuma seca antes del aplastado puede ser substancialmente inferior que el de la espuma húmeda, existiendo a veces cierta contrac-  
ción.
15. Esta contracción puede originar que hasta el 30 por ciento del espesor de la espuma húmeda se pierda durante el secado. Cuando se habla de espuma "seca" o "substancialmente seca" se designa que el contenido de humedad de la espuma será de 5 por ciento a 15-20 por ciento. Es suficiente
20. que la espuma sea lo bastante estable para autoadherirse a la película superior. En algunos casos, la reticulación puede lograrse por catálisis en vez de por aplicación de calor. Desde luego, la espuma puede aplastarse antes de que se autoadhera a la película superficial pero en este caso es deseable utilizar un rodillo de aplastamiento que tenga un recubrimiento que facilite el desprendimiento, tal como una silicona o Teflon. Normalmente, no se necesita adhesivo
- 25.

entre las capas cubiertas de espuma dado que se utiliza una espuma termoendurecible y que el curado final de la espuma provocará entonces una adhesión firme entre las capas. - - -

- Se considera que es esencial formar una espuma me  
5. nos densa y entonces aplastarla dado que si la espuma inicial se forma con la densidad final deseada por control de la cantidad de agente espumante o por medios tales como el uso de un agente espumante químico y limitación de la expansión a fin de lograr la densidad final, las paredes o nervios que conectan los espacios de aire son relativamente  
10. gruesos. Una espuma aplastada, por el contrario, que inicialmente se ha expandido a varias veces su espesor final, tiene paredes o nervios de conexión de naturaleza delgada y flexible. Se ha observado como resultado de ello que la espuma aplastada es mucho más flexible que una espuma expansión inicialmente sólo hasta la densidad final. Estas espumas son inherentemente opacas. - - - - -
- 15.

- Cuando se prevén composiciones pigmentadas, los ejemplos de los pigmentos que pueden emplearse incluyen arcillas, especialmente las de tipo caolín, carbonato cálcico,  
20. blanco fijo, talco, bióxido de titanio, lacas coloreadas y pigmentos orgánicos, ocre, negro de carbono, grafito, polvo o escamas de aluminio, amarillo de cromo, anaranjado de nolibato, rojo de toluidina, ftalocianinas de cobre, tales  
25. como las lacas azules y verdes "Monastrol". Si se requieren composiciones teñidas, los ejemplos de los tintes para la

película acrílica y la espuma incluyen tintes básicos y dispersados. Pueden fabricarse otros materiales compuestos de forma que sean teñibles si no están ya inherentemente teñidos, por medio del uso de aditivos tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa y similares. Otros tintes que podrían utilizarse incluyen los tintes ácidos, los tintes de tina, los tintes directos y los tintes que reaccionan con las fibras. - - - - -

El estratificado está formado por una pluralidad de capas de trozos de la tela recubierta con espuma, por ejemplo por de 2 a 7 capas de la tela recubierta con la espuma, colocadas una sobre la otra. Las telas se colocan en una orientación deliberadamente elegida de la trama y de la urdimbre de cada capa respecto a las de las otras capas para lograr las propiedades deseadas de estirado, como se ha indicado anteriormente. Ello no quiere decir que se excluya la colocación aleatoria; se puede elegir deliberadamente tal disposición o colocación aleatoria y se considera que la invención incluye esta posibilidad en contraposición a una disposición uniforme, que también se incluye. - - - - -

Debe observarse que no es necesario emplear adhesivos adicionales en la etapa de estratificación. Las telas recubiertas con espuma pueden estratificarse una con otra aplicando presiones de hasta 300 psi (aprox., 21 kg/cm<sup>2</sup>). Las gomas preferidas son de 10 a 300 psi (aprox., de 0,7 a 21 kg/cm<sup>2</sup>) preferentemente de 50 a 150 psi (aprox., 3,5 a

10,5 kg/cm<sup>2</sup>). Las temperaturas pueden ser de 150 a 300°C y, más preferentemente, de 200 a 250°C. - - - - -

5. La etapa final es la aplicación de algún tipo de recubrimiento de acabado que comprende una película transparente o una composición de recubrimiento de acabado. - - - - -

10. Las películas transparentes adecuadas incluyen las que se curan a partir de un solo látex acrílico (espumado, si es necesario) u otro látex adecuado tal como SBR (estireno-butadieno-caucho) carboxilado que contiene opcionalmente antioxidantes o estabilizantes de UV, poli(cloruro de vinilo), estilenpoli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), así como copolímeros de los monómeros de estos polímeros. Se puede hacer que estas películas tengan propiedades de cura retardado cuando existen necesidades severas de duración (resistencia a múltiples lavados y limpiados en seco).  
15.

20. Por otra parte, la película puede colarse a partir de dos o más látex para lograr efectos específicos. Por ejemplo, el látex del recubrimiento de base, "depositado primero", puede elegirse en función de su resistencia y de su exención de pegajosidad residual. El recubrimiento superior "depositado en segundo lugar" puede ser un material más blando que proporcione más fluencia plástica bajo calor y presión para lograr repujado, laminación y termosoldadura cuando sea necesario. - - - - -  
25.

La película de transferencia puede coger un acaba  
do dispuesto sobre papel que facilite el desprendimiento (u  
otro medio adecuado de desprendimiento) cuando es estirada  
del medio de desprendimiento para proporcionar un acabado  
5. superficial para otros efectos específicos. Por ejemplo,  
puede preverse papel que facilite el desprendimiento con su  
perficie de siliconas de modo que una parte de las silico-  
nas pase a la película cuando es estirada del papel de des-  
prendimiento para proporcionar repelencia al agua. - - - - -

10. Pueden utilizarse sistemas disolventes en vez de  
los látex solos o en combinación con sistemas acuosos cuan-  
do se preparan películas con varias capas como se ha descri-  
to anteriormente. Por ejemplo, un revestimiento "depositado  
primero" de saras con disolvente puede recubrirse con un re-  
15. cubrimiento acuoso de modo que la película compuesta, cuan-  
do se estire del papel de desprendimiento y se invierta, de-  
je expuesta una superficie exterior de saras libre de pega-  
jidad. - - - - -

Las películas pueden hacerse transpirables espu-  
mando mecánicamente el látex antes del colado, punzonando  
20. mecánicamente la película, utilizando agentes químicos de  
espumado o disolviendo o digiriendo las cargas temporales  
colocadas en el látex antes de que se cuele. Un ejemplo del  
último método sería el uso de gránulos de almidón en la mez-  
25. cla antes del colado y la digestión subsiguiente de los grá-  
nulos del almidón con una enzima que dejara poros en la pe-

lícula. - - - - -

- Para efectos especiales, la película puede colorearse por pigmentación del medio líquido antes del colado, por adición de tintes al medio líquido antes del colado, por postefido del material compuesto o por metalización al vacío de la película después del colado o impresión de la película seca. Pueden lograrse otros efectos por impresión o recubrimiento del medio de desprendimiento con pigmentos o tintos que puedan transferirse a la película después de su secado y arrancarse del medio de desprendimiento. - - -
- 5.
  - 10.

- Se prefiere una película acrílica de curación retardada puesto que puede proporcionar exención de plastificante a fin de minimizar la polución así como para evitar la posibilidad de la emigración del plastificante que hará que la espuma y la película queden finalmente separadas. Además, existe una clara posibilidad de que la presencia de plastificantes en la película o en la espuma hagan que las tintas de impresión rezumen, distorsionando los efectos decorativos. - - - - -
- 15.

- Si bien la película transparente preferida (substantivamente transparente) es la obtenida a partir de un látex acrílico reticulable como se sugiere en la presente, son útiles como películas preconfiguradas otros látex reticulables. Son ejemplos de otros látex el caucho crudo en el que el 3 por ciento del polímero es en forma de anhídrido
- 20.
  - 25.

- maleico combinado, polímeros de butadieno-estireno y polímeros de butadieno-acrilonitrilo que contienen de 3 por ciento a 5 por ciento de grupos carboxilados, poliisopreno carboxilado y otros polímeros naturales y artificiales modificados de modo que tengan funcionalidad reticulable o termoendurecible. En cada caso, se utilizan reticulantes externos, tales como resinas epoxi. Tal como viene queda implícito en lo anterior, tanto para la película transparente como para la espuma son útiles o utilizables los mismos tipos generales de polímeros reticulables. - - - - -
- 5.
- 10.

- Las películas termoplásticas que pueden utilizarse incluyen películas de cloruro de polivinilo, copolímero de etileno-cloruro de vinilo, cloruro de polivinilideno, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico y sus copolímeros, saran, poliuretano, Mylar, fluoruro de polivinilo y acetato de etileno-vinilo. Pueden realizarse películas preconstituidas útiles similares a partir de etileno-acetato de vinilo, etileno-acrilato de metilo, etileno-acrilato de etilo, ionómeros, cloruro de vinilo-propileno, cloruro de vinilo-etileno, cloruro de vinilo-acrilato, polietileno, nylons y clorotrifluoroetileno, poliéster y policarbonato. Si bien son útiles muchas de las películas termoplásticas transparentes, no serán usualmente tan deseables como la película termoendurecible transparente depositada a partir de látex o, menos deseablemente, de una disolución de disolvente orgánico. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

- Si no se desea una superficie texturada gofrada o repujada, el material compuesto puede realizarse por laminación con una superficie prensadora plana. Puede lograrse un efecto tridimensional utilizando rodillos o placas grabados, haciendo pasar el material compuesto a través de rodillos o placas al mismo tiempo que se hace pasar papel gofrado a través de la zona de contacto o colando alternativamente la película sobre papel que facilite el desprendimiento y que ha sido previamente gofrado a una profundidad tal que se logra una superficie plana de película para la impresión, si es necesario. Subsiguientemente, la película sobre papel gofrado de desprendimiento y la espuma sobre el sustrato de soporte pueden hacerse pasar sobre el material compuesto por medio del papel gofrado de desprendimiento sobre el que se coló originalmente la película. Después del casado, el papel gofrado de desprendimiento puede desprenderse del material compuesto y reutilizarse. Después de aplastada la espuma y del gofrado, si es que se utiliza, el estratificado se cura (termoendurece, reticula) a una temperatura adecuada, por ejemplo por calentamiento durante, por ejemplo, de 1 a 5 minutos a una temperatura preferida del orden de 135 a unos 190°F aproximadamente (aprox., 57 a 88°C). - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Una ventaja importante en el uso de una espuma secada pero no curada de un polímero reticulable y de una película transparente secada pero no curada, impresa o de otra forma, es que los dos elementos pueden hacerse pasar a
- 25.

- través de la zona de presión de un par de rodillos, cuya distancia entre ambos es suficientemente pequeña para "casar" las dos pero insuficiente para aplastar la espuma secada, todo ello sin utilizar adhesivo para adherir la espuma a la tela u otro sustrato y para adherir la espuma a la película transparente impresa o no impresa. Desde luego, la adhesión de la espuma seca y de la película transparente puede realizarse a una presión suficiente para aplastar la espuma con o sin gofrado. Incluso después del aplastamiento, la espuma tiene una elasticidad suficiente para ser gofrada con un rodillo provisto de dibujos. Si se desea, el rodillo de gofrado puede calentarse a la temperatura de curado de la película termoendurecible y de la espuma, aunque normalmente se requiere un período de tiempo que se necesita para hacer pasar el estratificado a través de un horno o estufa. - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Para la descripción de los procesos convencionales adecuados de espumación y de los estabilizantes de la espuma y agentes espumantes puede consultarse Hedger, E. W., "Latex Foam Rubber", John Wiley and Sons, New York (1962) y Rogers, T.H. "Plastic Foams", Artículo, Reg. Tech. Conf., Palisades Sect., Soc. Plastics Engrs., New York, Noviembre 1964. Los agentes estabilizantes y espumantes más comúnmente utilizados son los jabones de metales alcalinos, de amoníaco y de aminas de ácidos saturados o insaturados que tienen, por ejemplo, de unos 12 a unos 22 átomos de carbono.
- 20.
- 25.
- Los ejemplos de los jabones adecuados incluyen jabones de se

bo y jabones de aceite de coco, preferentemente jabones de aminas volátiles o de amoníaco, de modo que la porción volátil se vaporice de la espuma. Otros agentes espumantes/estabilizantes de la espuma incluyen sulfato laurílico-alcohol laurílico, sulfato laurílico-ácido láurico y sulfato lauril sódico. - - - - -

Pueden emplearse, como composiciones de recubrimiento de acabado, las que son extensibles y flexibles y contienen uno o más de los siguientes ingredientes: nitrocelulosa, uretano, cloruro de polivinilo, acrílicos, butirato de acetato de celulosa o una composición que contenga nitrocelulosa y un prepolímero acabado en isocianato de un poliisocianato orgánico con un poliéster de polieterepoliol o mezclas de los mismos con o sin plastificantes. Los recubrimientos preferidos de acabado son las composiciones de recubrimiento que contienen nitrocelulosa y un prepolímero acabado en isocianato de un poliisocianato orgánico con un poliéster de polieterepoliol o que contienen butirato de acetato de celulosa. Estas composiciones preferidas de recubrimiento pueden proporcionar recubrimientos de acabado que tienen mejor flexibilidad y mejores propiedades de desgaste que los obtenibles previamente utilizando otros acabados. Los butiratos de acetato de celulosa se describen en la patente U.S. 3.574.154. - - - - -

La cantidad de nitrocelulosa presente en una de las composiciones preferidas de recubrimiento es de 15% a

55% basado en los sólidos totales de la composición. - - - -

Estas composiciones preferidas de recubrimiento se describen adicionalmente en la patente U.S. 3.763.061. El recubrimiento de acabado debe aplicarse preferentemente de modo que exista 1,0 g aproximadamente de recubrimiento superior sólido por pie cuadrado (aprox., 9,1 dm<sup>2</sup>) de sustrato a fin de proporcionar un buen equilibrio de flexibilidad y resistencia a la abrasión. La adición del recubrimiento de acabado puede controlarse por medio de los sólidos de la formulación, los ajustes de las máquinas, las velocidades de los transportadores y el número de recubrimientos aplicados. El recubrimiento superior debe formularse a una relación de uretano/nitrocelulosa de 55/45 en peso para dar el mejor equilibrio de propiedades por lo que se refiere a la flexibilidad, resistencia a la abrasión y a la pegajosidad. Esta relación de uretano/nitrocelulosa puede hacerse variar, si es necesario, entre 50/50 y 65/35 en peso para obtener un resultado particular en un cuero específico pero, si se realizan cambios, variarán la flexibilidad, la resistencia a la abrasión y la pegajosidad. De manera general, los recubrimientos de látex empleados deben contener polímero de látex, arcilla, bióxido de titanio u otras cargas y estabilizantes de espuma inertes y pueden contener aditivo para la reticulación del polímero. - - - - -

25. Las composiciones de acabado pueden ser transparentes y pueden contener agentes deslustrantes, pigmentos o

- tintes según el uso particular o las cualidades estéticas que se deseen. Los ejemplos de pigmentos que pueden utilizarse incluyen arcilla, bióxido de titanio, carbonato cálcico, blanco fijo, metales finamente divididos, tales como aluminio y similares, lacas coloreadas y óxidos tintóreos.
5. Otros aditivos convencionales que pueden utilizarse incluyen cargas, agentes de suspensión y lubricantes. Las composiciones de recubrimiento de acabado contienen también preferentemente polímero de caucho siliconado, tales como los vendidos por Dow Corning e identificados como DC-160, FC-227 y Syl-Off-291, junto con un catalizador de sal orgánica de metal, por ejemplo laurato de dibutilestaño, octoato de zinc y similares. Estos dos productos químicos mejoran adicionalmente la resistencia a la abrasión y el tacto. - - - - -
- 10.
15. Las composiciones de recubrimiento de acabado pueden aplicarse a los substratos recubiertos de espuma aplastada por cualesquiera de las técnicas bien conocidas en la materia, incluyendo aplicación con cepillo y con escobillas, pulverización, recubrimiento por cortina (recubrimiento en circulación) o recubrimiento por inmersión. Entre las técnicas útiles se hallan las que se describen en las patentes U.S. 2.126.321 y 2.884.340. Si se desea, pueden aplicarse uno o más recubrimientos. El espesor del recubrimiento puede hacerse variar según los objetivos particulares que debe lograr el recubrimiento. La cantidad aplicada de recubrimiento de acabado varía según el tipo del material que se recu
- 20.
- 25.

- bre y del acabado final deseado. De manera general, el recubrimiento de acabado puede aplicarse útilmente de modo que proporcione un depósito de 0,1 a 8 milésimas de pulgada (aprox., 0,002 a 0,2 mm) aproximadamente de espesor de película seca y, preferentemente, de 0,3 a 0,5 milésimas de pulgada (aprox., 0,006 a 0,012) aproximadamente de espesor de película seca. Después de la aplicación, el recubrimiento puede curarse por secado hasta lograrse un estado libre de pegajosidad a temperatura ambiente, durante unos 30 minutos a una hora, o por calentamiento a una temperatura de hasta unos 100°C hasta que se logra el grado deseado de curado. -
- 5.
- 10.

- Una ventaja del recubrimiento de acabado de nitrocelulosa/uretano es que forma un recubrimiento que tiene una recuperación elástica y una flexibilidad excelentes y que es suficientemente resistente para utilizarlo como capa de desgaste cuando se aplica a los estratificados. Estas características de flexibilidad y de recuperación elástica hacen que las composiciones de recubrimiento de acabado a base de nitrocelulosa y uretano sean altamente valiosas en el recubrimiento de sustratos gruesos flexibles sometidos a fuerte acción de doblado. - - - - -
- 15.
- 20.

Las siguientes formulaciones ilustran las típicas que pueden emplearse (Primal es una marca registrada): - - - - -

	<u>FORMULACION 1</u>	<u>Partes en peso</u>
	Copolimero de 83BA/14AN/1Ac/2AA -----	100
	Arcilla caolín -----	15
	Estearato amónico (33%) -----	7,0
5.	Dietilentriamina -----	0,6
	Hidróxido amónico -----	2,0
	Colorante rojo Primal no exudante -----	15,0

	<u>FORMULACION 2</u>	<u>Partes en peso</u>
	Copolimero de 82,5BA/14AN/1,5Ac/2AA -----	500,0
10.	Arcilla -----	75,0
	Estearato amónico -----	35,0
	Dietilentriamina -----	3,5
	Amoníaco (28%) -----	10,0
	Colorante pardo Primal -----	75,0
15.	Agua -----	65,0

	<u>FORMULACION 3</u>	<u>Partes en peso</u>
	Copolimero de 86BA/10AN/4OROA -----	565,5
	Arcilla -----	75,0
	Estearato amónico -----	35,0
20.	Resina acuosa de melamina-formaldehído -----	11,5
	Amoníaco (28%) -----	10,0
	Colorante blanco Primal 264 -----	75,0

	<u>FORMULACION 4</u>	<u>Partes en peso</u>
	H <sub>2</sub> O -----	65,5

	NH <sub>3</sub> (28%) -----	10,0
	Arcilla -----	75,0
	Negro Primal 110 -----	75,0
	Copolimero de 96EA/3,5AM/0,5AA -----	500,0
5.	Estearato amónico -----	35,0

FORMULACION 5

Partes en peso

	Negro primal 110 -----	75,0
	NH <sub>3</sub> (28%) -----	10,0
	Arcilla -----	75,0
10.	Copolimero de 96EA/3,5AM/0,5AA -----	565,5
	Estearato amónico -----	35,0
	Resina acuosa de melamina-formaldehído -	11,5

FORMULACION 6

Partes en peso

	Amarillo ocre Primal -----	75,0
15.	NH <sub>3</sub> (28%) -----	10,0
	Arcilla -----	75,0
	Copolimero de 96EA/3,5AM/0,5AA -----	565,0
	Estearato amónico -----	35,0
	Melamina -----	11,5

20. Los componentes de las Formulaciones 1 a 6 pueden añadirse a la mezcla en el orden dado (excepto por lo que se refiere al NH<sub>3</sub> que se divide en dos cargas; la mitad se reserva hasta después de que se ha añadido la resina de melamina, Aerotex 2W) y se agita cuidadosamente (mezcladora

Lightning, mezcladora Talboys o disolvedora Cowles). Puede emplearse cualquier otra resina de melamina, tal como las vendidas como Aerotex K-3, melamina-formaldehído-metanol y melamina metoxidada-formaldehído. Después del mezclado, la mezcla formulada se recubre para impedir la formación de piel. -----

	<u>FORMULACION 7</u>	<u>Partes en peso</u>
	Copolimero de S3BA/14AN/1Ac/2AA -----	420,5
	Estearato amónico -----	25,8
10.	Octilfenoxipolietoxietanol -----	21,5
	Arcilla Acme FW -----	57,5
	Negro Primal 110 -----	41,7
	NH <sub>3</sub> (25%) -----	7,0
	Cera de polietileno -----	23,9
15.	Distilentriamina -----	2,1
		600,0

A esta formulación se añaden látex y surfactantes no iónicos en una disolvedora Cowles y se agitan lentamente. Se añade a ello el estearato amónico. La agitación aumenta mientras se añaden lentamente los restantes ingredientes en el orden dado. Después de obtener una suspensión uniforme, la formulación se filtra por medio de una tela de gasa o de un tamiz (malla 40). Este material está entonces listo para emplearse con un agente adecuado de espumación. Substituyen de el colorante negro Primal 110 por otros colorantes ade-

cuados, pueden prepararse otras formulaciones, substancialmente de la misma manera. - - - - -

Se describirán ahora algunos ejemplos preferidos de la invención, sólo con fines de ilustración. - - - - -

5. EJEMPLO 1 - Tela de crepón doblada con espuma aplastada que tiene una capa superior de una película acrílica

Una dispersión copolimérica de emulsión preparada a partir de 48,25 partes de acrilato de butilo, 48,25 partes de acrilato de estilo, 3 partes de metilacrilamida y 0,5 partes de ácido itacónico (100 g), se formula con bióxido de titanio (50%, 25g), una resina de melamina-formaldehído (2,3 g, Aeretax RW), estearato amónico (7,0 g), Acrycol ASE-60 (3,0 g) premezclada con agua (3,0 g) e hidróxido amónico (2,0 g, 28%). Los ingredientes se mezclan y se espuman en una mezcladora auxiliar de cocina (Modelo C) a una densidad en húmedo de unos 0,2 g/cc. La espuma se aplica entonces a un crepón de poliéster con un espesor de 100  $\mu$ m (en húmedo) y entonces se seca durante 3 minutos a 138°C. El crepón recubierto de espuma secada se recubre entonces con otro crepón recubierto de espuma secada y entonces se recubre con una película preparada como sigue: Sobre un papel de desprendimiento de 5 milésimas de pulgada (aprox., 0,125 mm) recubierto con siliconas se cuele un látex (50% de sólido) de 72 partes de acrilato de butilo, 20 partes de acrilonitrilo, 3,5 partes de metilacrilamida y 3,5 partes de me

5. tilolacrilamida y 1 parte de ácido itacónico con un espesor que proporciona una película seca de un espesor de 2 milésimas de pulgada (aprox., 0,050 mm). Este papel recubierto se seca entonces a 95°C durante 3 minutos. El papel de desprendimiento se elimina para proporcionar la película deseada. Todo el estratificado doble de crepón recubierto con espuma aplastada recubierto con la película se somete a presión de unas 100 psi (aprox., 7 kg/cm<sup>2</sup>) durante 3 segundos a 121°C. El material compuesto recibe entonces un curado final a 150°C durante 5 minutos. El producto obtenido tiene un espesor de 41 milésimas de pulgada (aprox., 1,025 mm) y tiene un tacto blando, elástico y similar al cuero. - - - - -
- 10.

EJEMPLO 2 - Poliéster (60)/algodón (40) con espuma aplastada doble

15. Siguiendo substancialmente el proceso que se ha descrito en el Ejemplo 1 y substituyendo el crepón empleado en el mismo por un sustrato preparado a partir de poliéster (60) y algodón (40) se obtiene un material compuesto de un espesor de 25 milésimas de pulgada (aprox., 0,625 mm)
20. que es moderadamente elástico. - - - - -

EJEMPLO 3 - Material compuesto de película/espuma aplastada/crepón/espuma/algodón 80<sup>2</sup>

25. Siguiendo substancialmente el proceso descrito en el Ejemplo 1 y substituyendo una de las capas recubiertas de espuma aplastada por una capa de algodón 80<sup>2</sup> recubierto de

espuma aplastada se obtiene un material compuesto de película/espuma aplastada/crespón/espuma/algodón 80<sup>2</sup> de un espesor de 32 milésimas de pulgada (aprox., 0,8 mm) que es moderadamente elástico. - - - - -

5. EJEMPLO 4 - Material compuesto de película/espuma aplastada/chali de rayón/espuma aplastada/chali de rayón

10. Siguiendo substancialmente el proceso descrito en el Ejemplo 1 y substituyendo el crespón de poliéster mencionado en el mismo por chali de rayón se obtiene un compuesto de película/espuma aplastada/chali de rayón/espuma aplastada/chali de rayón de un espesor de 33 milésimas de pulgada (aprox., 0,95 mm). - - - - -

EJEMPLO 5 - Película/espuma aplastada/crespón/espuma aplastada/crespón

15. Una dispersión copolimérica de emulsión, preparada a partir de 65 partes de acrilato de etilo, 25,5 partes de acrilato de butilo, 4,5 partes de acrilonitrilo, 3,5 partes de acrilamida y 1,5 partes de ácido itacónico (T<sub>300</sub> = -12°C) se formula con ocre Primal (15 g), agua (10 g), una resina de melamina-formaldehído (2,3 g), Aerotex 88, estearato amónico (7,0 g, 33%) e hidróxido amónico (2,0 g). La mezcla se espuma hasta unos 0,2 g/cc y se aplica (100 ml, húmedo) a crespón pardo y se seca durante tres minutos a 120°C. Después del doblado, la espuma superior se recubre con una película acrílica preparada de la manera descrita en el Ejem

20.

25.

plio 1 que tiene la siguiente composición: 62% de acrilato de butilo, 30% de metacrilato de metilo, 3,5% de metilol-acrilamida, 3,5% de metilacrilamida y 1% de ácido itacónico. El material compuesto se aplasta y se cura como se ha descrito en el Ejemplo 1. En el aplastamiento se emplea una placa de gofrado para proporcionar un aspecto granular parecido al cuero. - - - - -

5.

EJEMPLO 6 - Orientación de la tela al bias

Siguiendo substancialmente el proceso descrito en el Ejemplo 1, excepto que en vez de colocar las telas orientadas con la dirección de la urdimbre paralela las telas recubiertas con espuma se orientan a un ángulo de 45°, y substituyendo la película descrita en el Ejemplo 1 por la película descrita en el Ejemplo 5 se obtiene un material compuesto con un estirado más isodireccional que el material compuesto del Ejemplo 1. - - - - -

10.

15.

EJEMPLO 7 - Película/espuma aplastada/tricot de acetato/espuma aplastada/tricot de acetato

Siguiendo substancialmente el proceso del Ejemplo 1, empleando, en vez de la tela de crepón de poliéster empleada en aquél, tricot de acetato y estratificando las telas recubiertas de espuma se obtiene una tela doble de tricot de acetato recubierto con espuma aplastada que tiene una capa superior de una película acrílica. La elasticidad del compuesto es inferior que la del producto del Ejemplo 1

20.

25.

pero tiene mejor caída que el producto del Ejemplo 1. - - -

EJEMPLO 8 - Espuma aplastada/crespón/espuma aplastada/crespón/capa superior de uretano

Siguiendo substancialmente el proceso del Ejemplo

5. 5 y substituyendo la composición de espuma de látex descrita en el mismo se prepara una formulación a partir del mismo co polimero en emulsión empleado en el Ejemplo 5 (100 g) junto con pardo negro Primal (15 g), ocre Prima (6 g), pasta de pigmento rojo (3 g), agua (10 g) estearato amónico (7 g) e hidróxido amónico (2 g). Se preparan capas de crespón recubiertas con espuma como en el Ejemplo 5. Estas capas se aplastan entonces empleando una placa de gofrado para proporcionar un material compuesto que tiene un dibujo. La capa superior de la espuma aplastada se rocía con una disolución de uretano, se seca y el material compuesto se cura a 100°C durante 5 minutos. - - - - -
- 10.
- 15.

EJEMPLO 9 - Película/espuma aplastada/crespón/espuma aplastada/crespón

Siguiendo substancialmente el proceso del Ejemplo

20. 7 y empleando como copolímero de emulsión para la espuma la emulsión descrita en el Ejemplo 1, se obtiene un compuesto de película/espuma aplastada/crespón/espuma aplastada/crespón con un tacto elástico. - - - - -

EJEMPLO 10 - Espuma aplastada/crespón/espuma aplastada/sarga de algodón/recubrimiento de uretano

25.

Siguiendo substancialmente el proceso descrito en

el Ejemplo 9 y substituyendo uno de los substratos de crepón por una sarga de algodón recubierta con espuma aplastada se proporciona un complejo de espuma aplastada/crepón/ espuma aplastada/sarga de algodón/recubrimiento de uretano.

5. EJEMPLO 11 - Complejo de tres capas de tela/espuma

Se aplica espuma, como se prepara en el Ejemplo 1, a crepón de poliéster, con 100 milésimas de pulgada (aprox., 2,5 mm) de espuma húmeda, y se seca durante 3 minutos a 133°C. Tres trozos de este crepón/espuma se apilan uno sobre otro con la espuma vuelta hacia arriba. Se coloca en la parte superior de la triple pila de espuma/crepón una película de látex seco de una composición de 72 partes de acrilato de butilo, 20 partes de acrilonitrilo, 3,5 partes de metilacrilamida, 3,5 partes de metilolacrilamida y 1 parte de ácido itacónico, preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1. Toda la pila se aplasta a 100 psi (aprox., 7 kg/cm<sup>2</sup>) con una placa de gofrado calentada a 115°C durante 5 segundos. El material compuesto aplastado se cura durante 5 minutos a 150°C. Este material compuesto curado final tiene un tacto elástico, moderadamente firme y similar al del cuero. - - - - -

Empleando substancialmente el proceso descrito en el Ejemplo 11 y empleando 5, 6 ó 7 capas de espuma/crepón, se preparan materiales compuestos de 5, 6 y 7 capas de tela/espuma. Estos materiales pueden acabarse con un recu-

brimiento superior o con una película como se describe en los siguientes ejemplos: - - - - -

EJEMPLO 12 - Material compuesto de tela/espuma con cuatro capas

5. Este material compuesto se prepara substancialmente por el proceso del Ejemplo 11 empleando cuatro capas de la espuma/crepón apiladas una sobre la parte superior de la otra y recubiertas con la película antes de realizar el aplastamiento. - - - - -

10. EJEMPLO 13 - Recubrimiento de acabado y su aplicación  
Etapas A - Preparación del prepolimero

15. A un matraz de dos litros y tres cuellos, provisto de agitador mecánico, termómetro, cabezal de destilación, condensador, válvula de introducción de nitrógeno y fuente de vacío, se le introducen 500,5 g de poliéster triol (P.M. = 1540). La presión se reduce a 51 mm de Hg y la temperatura se eleva a 70°C mientras se agita la mezcla. Se recoge el destilado, 45,5 g, y la temperatura se reduce a 30°C mientras la presión se lleva a 760 mm de Hg con una introducción de nitrógeno. Se añaden 395 g de diisocianato de tolueno a la mezcla de reacción y la temperatura se eleva a 75°C durante 16 horas. Se determina el contenido de isocianato y el producto se enfría a temperatura ambiente. El prepolimero tiene las siguientes propiedades: % de sólidos.

74,21; Eq. NCO/g en disolución, 0,834; Viscosidad G.H.,  
T+; TDI residual, 1,17. - - - - -

Etapa B - Preparación de la composición de re-  
cubrimiento de acabado

5. La composición de recubrimiento de acabado se prepara mezclando los siguientes ingredientes (partes en peso): prepolímero de la Etapa A (110), nitrocelulosa más un agente deslustrante (100), pigmento negro, plastificante y nitrocelulosa (200), acetato de butilo, xileno y acetato de 2-etoxietilo (413 partes en una relación de 50:40:10), un polímero de caucho de siliconas (25, "Dow Corning - 160") y laurato de dibutilestaño (50). - - - - -
- 10.

Etapa C - Aplicación

15. La composición de la Etapa B se aplica al cuero o al sustituto de cuero utilizando un equipo normal de atomización tal que se obtenga aproximadamente 1,0 g de sólidos por pie cuadrado (aprox., 9,1 dm<sup>2</sup>) de sustrato. - - -

EJEMPLO 14 - Recubrimiento de acabado de butiratos de acetato de celulosa y su aplicación

20. Etapa A

Por medio de un proceso convencional, se obtiene poli(1,3-butilenadieno) (97,5 partes) que tiene un peso molecular de 5.000 y un número de hidroxil de 20 y se deshidrata cuidadosamente purgando con nitrógeno a 130°-140°C. El

poliéster se enfría entonces a 106°-108°C y se añaden 4,6 partes de metilen-bis(4-fenilisocianato) en un período de 15 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 110°-115°C y el mezclado se prosigue bajo una presión positiva de nitrógeno durante 30 horas. El producto enfriado tiene una viscosidad de aproximadamente un millón de poises y es una goma rígida ligeramente coloreada. Una disolución al 50% en xileno tiene una viscosidad Gardner-Holdt de 2-6. - - - - -

10. Etapa B - Formulación de disolución transparente de butirato de acetato de celulosa plastificado

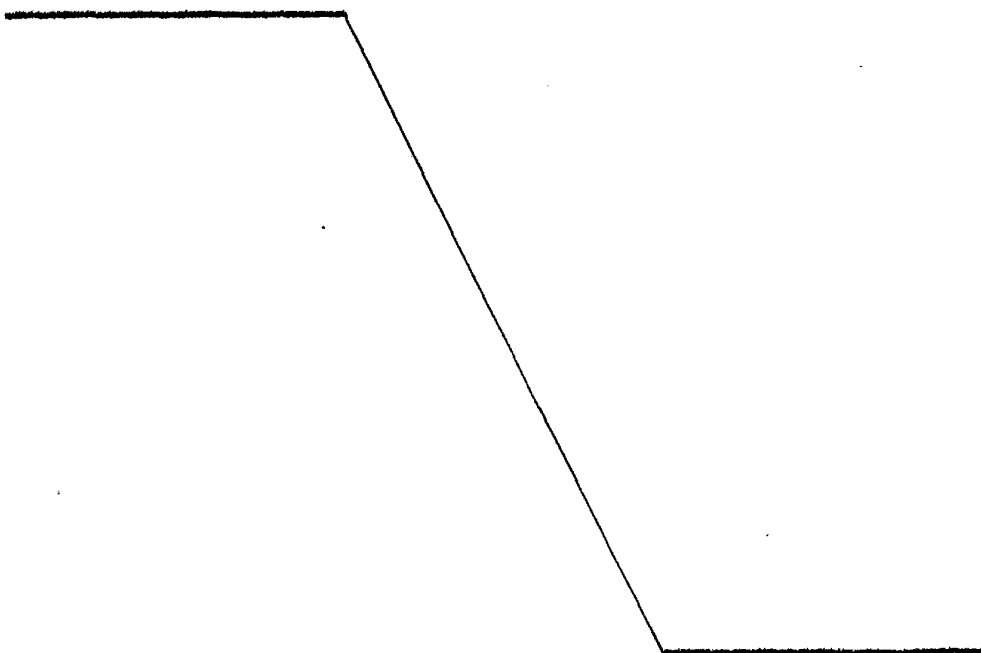
Se prepara una mezcla de disolventes mezclando 510 partes de tolueno, 170 partes de metiletilcetona y 320 partes de alcohol etílico. A 63 partes de esta mezcla de disolventes se les añaden 15,1 partes de un butirato de acetato de celulosa de una viscosidad de 3 segundos que comprende 20% de butirato y 25% de acetato, a lo que siguen 3,5 partes de un poliéster lineal, a saber sebacato de propilenglicol que tiene un peso molecular de 3.000, y 12,1 partes de una disolución al 50% en xileno del poliéster extendido de la Etapa A. La mezcla se agita hasta que se obtiene una disolución homogénea. La mezcla tiene un color pajizo pálido y tiene una viscosidad de 2.100 centipoises. - - - - -

25. Etapa C - Aplicación

Se mezclan 20 partes del acabado transparente de

- la etapa B con 80 partes de metiletilcetona y se añade 1 parte de un tinte rojo soluble en espíritu. La mezcla se aplica por recubrimiento de atomización a un trozo de un substituto de cuero recubierto con espuma aplastada en una cantidad de
5. 1,0 g de sólidos por pie cuadrado (aprox., 9,1 dm<sup>2</sup>) de substituto de cuero. El acabado se seca al aire y luego se gofra a 20 psi (aprox., 1,4 kg/cm<sup>2</sup>) y 160°F (aprox., 71°C) durante 60 segundos con una placa granallada. El acabado resultante tiene un color pardo fuerte y posee una considerable
10. resistencia al agrietado o al deslustrado cuando se flexiona. - - - - -

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la producción de cuero artificial y similares, caracterizado porque comprende formar, sobre material textil, una capa de espuma de látex polimérico, secar el material así recubierto hasta un contenido tal de humedad que por lo menos se estabilice la espuma, depositar dos o más trozos de textil recubierto con espuma uno sobre el otro, someter las capas superpuestas a calor y presión para aplastar y curar la espuma y aplicar un recubrimiento de acabado al material laminar resultante. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las capas superpuestas se someten a una presión de 10 a 300 psi (aprox., 0,7 a 21 kg/cm<sup>2</sup>) y a una temperatura de 150 a 300°C. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la espuma del textil recubierto con espuma se seca hasta un contenido de humedad no superior al 30 por ciento en peso. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la etapa de secado se realiza a una temperatura de 200 a 350°F (aprox., 93 a 177°C).

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza como recubrimiento de acabado una película preformada transparente

te o un recubrimiento transparente de uno o más de los siguientes: resina de melamina, condensado de urea-formaldehído, nitrocelulosa, uretano, cloruro de polivinilo, resina acrílica, butirato de acetato de celulosa y uretano modificado con nitrocelulosa. - - - - -

5.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 5, caracterizado porque se proveen de 2 a 7 capas de tela recubierta con espuma aplastada. - - - - -

10.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la tela comprende una o más de las siguientes: sarga de algodón, paño fino ancho, crepón de acetato o poliéster, chali de rayón, género de punto de poliéster, género de punto doble, tafetán y tejidos jersey de nylon, fibras de vidrio, géneros de punto spandex, telas de lana y de estambre, telas floreadas, telas de rayón, mezclas de fibras naturales y sintéticas o un pomérico. - - - - -

15.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las telas tienen trama y urdimbre y se colocan capas una sobre la otra con la trama y la urdimbre de cada capa en una orientación deliberadamente elegida con respecto a la otra u otras capas.

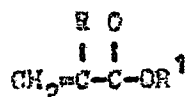
20.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la espuma com-

prende polímero de una mezcla de por lo menos dos de los siguientes monómeros, de los cuales por lo menos uno es un monómero que contiene grupos funcionales capaces de reticulación: - - - - -

5. (a) ácido alfa,beta-etilénicamente insaturado - -

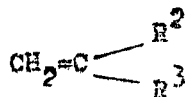
(b) monómero de la fórmula - - - - -



en la cual R es hidrógeno o alquilo y R<sup>1</sup> es un radical alquilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y, en el caso de cicloalquilo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono, ureído, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), 2,3-epoxipropilo, aminalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), mono- o dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) o aminalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) sustituido con hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), y - - - - -

10.

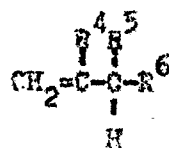
(c) monómero de la fórmula - - - - -



15.

en la cual R<sup>2</sup> es hidrógeno o metilo; y R<sup>3</sup> es halo, alcanoilgxi, ciano, fenilo, formilo, carbamilo, epoxi, 3-hidroximetilcarbamilo, toliio, metoximetilo, 2,4-diamino-o-triacetilalquilo inferior o - - - - -

(d) monómero de la fórmula - - - - -



en la cual R<sup>4</sup> es hidrógeno o metilo; R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son alcoxi inferior o alcooiloxi inferior. - - - - -

5. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque la película preformada comprende una película transparente de uno o más de los siguientes: un polímero de uno o más ésteres o ácidos acrílicos o metacrílicos, caucho carboxilado de estireno-butadieno, poli(cloruro de vinilo), stilenpoli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(acetato de vinilo) o poli(alcohol vinílico) y copolímeros de uno o más de los monómeros de estos polímeros. - - - - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la película es una película de un látex acrílico termoendurecible. - - - - -

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la película tiene un dibujo impreso en la misma. - - - - -

20. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque el recubrimiento de acabado contiene polímero acrílico o una composición que contiene nitrocelulosa y un prepolímero terminado en isocianato

de un poliisocianato orgánico con un poliéster o poliéster-poliol o una mezcla de los mismos. - - - - -

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, ca-  
racterizado porque el recubrimiento de acabado contiene ni-  
trocelulosa y un prepolimero terminado en isocianato de un  
poliisocianato orgánico con un poliéster o poliéster poliol.

15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, ca-  
racterizado porque el recubrimiento de acabado contiene de  
15 a 55% en peso de nitrocelulosa. - - - - -

10. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque el recubrimiento  
de acabado tiene un espesor de 0,1 a 8 milésimas de pulgada  
(aprox., 0,002 a 0,2 mm). - - - - -

15. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque el estratificado  
recibe la forma de cuero simulado. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-  
racterizado porque se dota al estratificado de las propieda-  
des deseables para un material de pala de zapato. - - - - -

20. 19.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CUERO  
ARTIFICIAL Y SIMILARES". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y cuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 2 JUL. 1975  
F.A. M. CORELL SUÑOL

