

10	ES	11	NUMERO	10	A3
		21	<b>453.760</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			1976		



ESPAÑA

**PATENTE DE INTRODUCCION**

**A3 453.760-77**

**7B.0101**

**C14C 11/00**

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			<b>C14C</b>

24	TITULO DE LA INVENCIÓN
<b>"PROCEDIMIENTO PARA EL ACABADO DE CUEROS Y DE SUS IMITACIONES"</b>	

60	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
<b>PATENTE 2.236.941 FRANCIA</b>	

71	SOLICITANTE (ES)
<b>K. J. QUINN IBERICA, S.A.</b>	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
<b>MONTMELO (Barcelona), Gran Vial 17 (Polígono Industrial)</b>	

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
<b>D, MANUEL DE RAFAEL GARCIA</b>	

## MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente patente, practicada con éxito en el extranjero, se refiere a un procedimiento para el acabado de serrajes (cueros cortados en capas), cueros a pleno grano y cueros de baja  
5 calidad regenerados, de hojas continuas no tejidas y otras hojas continuas artificiales aplicables a la fabricación de cueros sintéticos destinados más especialmente a la producción de palas de zapatos,  
10 de pieles porcinas, de pieles ovinas y otros materiales análogos al cuero que conducen a un producto acabado con las cualidades estéticas exigidas por la industria del cuero disminuyendo considerablemente el número de operaciones elementales necesarias para llegar al  
15 producto acabado. Además, el producto resultante está dotado de propiedades tan buenas sino mejores que las exigidas a un cuero o imitación de cuero utilizado para la fabricación de zapatos, monederos, vestidos, cinturones, correas, forros de muebles, maletines,  
20 carteras, bolsas y análogos; estas propiedades son especialmente la flexibilidad, la resistencia a la abrasión, la adherencia, la permeabilidad al vapor de agua, la resistencia a la rozadura, la impresión al tacto, la belleza estética del cuero, y este  
25 conjunto de propiedades no puede ser obtenido mediante otros procedimientos conocidos de aplicación de revestimientos.

La invención es aplicable especialmente al acabado de los cueros y sus imitaciones con defectos  
30 superficiales que dan una imagen de superficie

irregular, o con un aspecto inicial que les impide parecerse a una pieza de cuero acabada; realmente, el procedimiento según la invención confiere al substrato una superficie uniforme con el grano de un cuero artificial.

En la técnica del acabado de los cueros y sus imitaciones, los especialistas siguen investigando todavía los medios que permitan mejorar la calidad de los materiales deteriorados o de calidad mediocre. La investigación prosigue con vistas a poner a punto otros materiales atractivos y económicos capaces de sustituir el estratificado de uretano microporoso actualmente utilizado para constituir la superficie de hojas continuas de base esencialmente no tejidas en los materiales llamados porómeros.

Se han revestido con éxito tejidos de materias textiles con la ayuda de composiciones poliméricas, susceptibles eventualmente de ser puestas en forma, que se esponjan sobre el textil. La modalidad funcional no ha podido ser adaptada con éxito en vista de su aplicación a los substratos no tejidos, como para el acabado de los cueros, en razón al conjunto de propiedades necesarias a los cueros y sus imitaciones, cuyo conjunto es diferente y más difícil de obtener que el conjunto de propiedades que han tenido éxito con los tejidos de materiales textiles clásicos.

Se ha descubierto que las propiedades de los serrajes cuya cara lado grano o lado carne ha sido revestida de espuma triturada preparada conforme a la presente invención confieren a estos productos

un mejor aspecto que el de los cueros preparados por las técnicas clásicas. La suavidad al tacto de los cueros e imitaciones de los cueros preparados conforme a la invención se mejora enormemente en comparación con un material que ha sido tratado con los acabados clásicos. Con la puesta en práctica de este procedimiento queda asegurada una notable imagen, tapando y ocultando con la aplicación de una sola y única capa mientras que después de la puesta en práctica de las técnicas clásicas, la aplicación de una sola y única capa no oculta habitualmente de un modo correcto las imperfecciones superficiales ni los detalles del sustrato.

Además, el procedimiento según la invención elimina numerosas operaciones elementales de los procedimientos clásicos, permitiendo también realizar económicamente la mejora de la calidad de los cueros y de sus imitaciones. Y todavía existe otra ventaja por la posibilidad de dominar la acumulación de espesor del revestimiento que elimina la "fotografía" del sustrato subyacente.

Gracias a la puesta en práctica del procedimiento en cuestión, es posible utilizar no solamente las imitaciones corrientes del cuero, sino también los cueros de calidad mediocre que hasta ahora no se han considerado como recuperables para las operaciones de acabado. Todo cuero que contenga folículos pilosos pronunciados u otras particularidades indeseables de la piel como son marcas de hierro caliente, cicatrices, manchas de

parásitos y análogas, puede ser desde ahora convertido por la puesta en práctica de la invención, en un material utilizable y ventajoso. Por ejemplo, un pellejo porcino curtido puede ser revestido, por  
5 la puesta en práctica del procedimiento según la invención, para ofrecer un excelente cuero acabado. El procedimiento en cuestión es aplicable más especialmente a los serrajes. Los cueros recortados tratados por la puesta en práctica de este  
10 procedimiento consiguen un nivel más elevado de calidades estéticas y propiedades físicas que las realizables corrientemente con las técnicas clásicas de acabado de los cueros y pieles cortados (serrajes).

Este procedimiento elimina también la  
15 necesidad de impregnar el substrato de cuero, habiéndose podido constatar que en ciertos casos, es posible obtener un mejor producto efectuando sin embargo esta impregnación. Pueden dominarse las propiedades globales del sistema actuando sobre las  
20 propiedades del látex transformable en espuma permitiendo obtener un revestimiento dulce y suave, flexible, permeable al vapor de agua y conjuntamente con una capa de acabado realizada con la ayuda de un sistema resinoso que posea una mayor duración  
25 de servicio útil, se obtienen las propiedades deseadas de resistencia a la fricción y abrasión sin perjudicar las propiedades de flexibilidad y permeabilidad al vapor de agua que son características de la capa granulada de látex que ha sido aplicada como capa  
30 de espuma. La capa de espuma y la capa de acabado

determinan ambas las propiedades finales y las características de comportamiento del sistema.

El alcance de esta patente se extiende también a la aplicación de revestimientos a las imitaciones del cuerpo para llegar a la obtención de un material capaz de rivalizar con un cuero de alta calidad.

La expresión "revestimientos de espuma triturada" debe entenderse como designando un revestimiento que, después de haber adquirido una estructura celular, se halla comprimido por trituración o estampado.

La presente patente tiene por objeto principal un nuevo procedimiento para preparar los cueros acabados y las imitaciones de cuero acabadas que consiste esencialmente en tratar diferentes substratos comprendido el cuero granulado, cuero para empeines de zapatos, serrajes, cueros reconstruidos, imitaciones de cuero, hojas continuas no tejidas con las propiedades de extensibilidad, elasticidad y otras parecidas a las de los cueros y análogos, trabajando de la manera siguientes: (a) se aplica un revestimiento de látex polímero que contiene un agente porógeno, a un cuero o a las imitaciones de cuero, cuyo revestimiento se transforma en espuma sobre los substratos por medio de un agente porógeno escogido entre (I) un disolvente que tenga un punto de ebullición comprendido entre  $46^{\circ}\text{C}$  y  $104^{\circ}\text{C}$  en el cual el polímero no reticulado transversalmente manifieste una relación de inflado

comprendida entre 1 y 7 aproximadamente, o bien (II) un agente porógeno químico; (b) se seca y se hace espuma el substrato, revestido de látex, a una temperatura comprendida entre 49°C y 204°C aproximadamente; (c) se tritura, se estampa y se endurece el substrato revestido bajo una presión comprendida entre 0.35 y 175 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente a una temperatura comprendida entre unos 65°C y unos 204°C y (d) se aplica un revestimiento de acabado al substrato revestido de espuma triturada.

Una realización preferente del procedimiento según la invención consiste esencialmente: (a) en aplicar un revestimiento de látex polímero, estando este revestimiento transformado en espuma sobre el substrato como continuación de la utilización de un agente porógeno elegido entre (I) un disolvente con un punto de ebullición comprendido entre unos 24°C y unos 104°C y en el cual el polímero no reticulado transversalmente manifiesta una relación de inflado comprendida entre 1 y 7 aproximadamente o bien (II) bicarbonato amónico; (b) en secar y convertir en espuma el substrato revestido de látex a una temperatura comprendida entre unos 65°C y unos 200°C; (c) en triturar, estampar y endurecer el substrato revestido de espuma bajo una presión comprendida entre unos 0.35 y unos 175 kgs/cm<sup>2</sup> y a una temperatura comprendida entre unos 65°C y unos 163°C, y (d) aplicar un revestimiento de acabado sobre el substrato revestido de espuma triturada, habiéndose elegido este revestimiento de acabado entre las composiciones que contienen resinas de melamina,

5 productos de condensación de urea-formaldehído, nitrocelulosas, uretanos, policloruros de vinilo, derivados acrílicos, acetatos-butiratos de celulosa, uretanos modificados por la nitrocelulosa ó mezclas como mínimo de dos de estas sustancias.

En razón a las diferencias inherentes entre los cueros y las imitaciones de cuero, existe una ligera variación en lo que respecta a la realización preferente para conseguir el acabado de estos  
10 substratos particulares. . Por ejemplo, cuando un cuero como un cuero granulado completo, un serraje o un cuero reconstituído son el substrato deseado, el procedimiento preferente consiste esencialmente en:  
15 (a) aplicar, por pulverización y proyección, un revestimiento de látex polímero sobre el cuero, habiéndose transformado este revestimiento en espuma sobre el cuero por medio de un agente porógeno del tipo disolvente con un punto de ebullición comprendido entre unos 24°C y unos 104°C y en el cual el polímero  
20 no reticulado transversalmente manifiesta una relación de inflado comprendida entre 1 y 6 aproximadamente; (b) secar y dar espuma al cuero revestido de látex a una temperatura comprendida entre unos 82°C y unos 163°C; (c) aplastar, estampar y endurecer  
25 el cuero revestido de espuma bajo una presión comprendida entre 1 y unos 84 kgs/cm<sup>2</sup> a una temperatura generalmente comprendida entre unos 65°C y unos 150°C pero de preferencia comprendida entre unos 82°C y unos 132°C; y (d) aplicar sobre  
30 el cuero revestido de espuma aplastado, una composición

de revestimiento de acabado conteniendo nitrocelulosa y un prepolímero terminado por radicales de isocianato de un poli-isocianato orgánico con un poliéster o poliéter poliol o acetato-butirato de celulosa.

5 Cuando se desea revestir una imitación de cuero, se pone en práctica de preferencia el procedimiento siguiente, caracterizado porque consiste esencialmente: (a) en aplicar por pulverización y proyección un revestimiento de látex polímero sobre una imitación de cuero, cuyo revestimiento se transforma en espuma sobre la imitación de cuero por medio de un agente porógeno del tipo disolvente con un punto de ebullición comprendido entre unos 10 24°C y unos 104°C en el cual el polímero no reticulado transversalmente manifiesta una relación de hinchado comprendida entre 1 y unos 6; (b) en secar la imitación de cuero, también revestida de espuma, a una temperatura comprendida entre unos 49°C y unos 20 204°C; (c) en aplastar, estampar y endurecer la imitación de cuero, así revestida de espuma aplastada, una composición de revestimiento de acabado conteniendo nitrocelulosa y un prepolímero, terminado por radicales de isocianato, de un poli-isocianato orgánico con un poliéster o poliéter poliol o 25 acetato-butirato de celulosa.

Se prefiere la utilización de presiones más bajas y temperaturas más elevadas para las imitaciones de cuero, siendo que pueden tener como 30 resultado una mejor adherencia del revestimiento

en el substrato. Buen número de imitaciones artificiales y sintéticas del cuero parecen no necesitar la puesta en práctica de temperaturas elevadas y pueden ser producidas con temperaturas y bajo presiones inferiores.

5 Estas temperaturas y estas presiones se aplican con vistas a realizar un estampado con una prensa hidráulica o mecánica plana, en la cual la duración del tiempo de contacto con la mesa se determina fácilmente. Para el estampado con un equipo de estampación rotativo, es difícil de definir la duración de tiempo durante el cual el material está en contacto con el rodillo y la presión de contacto. Conviene pues tener en cuenta ciertas desviaciones a partir de estas condiciones, comprendiendo la temperatura de estampación. La duración de los períodos para la puesta en práctica de las operaciones de trituración, de estampación y endurecimiento pueden variar habitualmente desde medio segundo hasta 10 segundos. Para un cuero, la duración de este intervalo preferiblemente se halla comprendida entre unos 2 y unos 6 segundos. Para las imitaciones de cuero, los lapsos de tiempo preferidos están comprendidos entre medio segundo y dos segundos.

15  
20  
25 La aplicación de un revestimiento de espuma aplastada como se realiza normalmente en la industria textil toma una espuma engendrada mecánicamente que se aplica con cuchilla sobre un rodillo continuo de tela. La aplicación del revestimiento con cuchilla  
30 es una técnica inaceptable para el acabado del cuero,

5 puesto que tiene por resultado una merma excesiva de material de revestimiento; además, no permite aplicar un revestimiento sobre el cuero, material cuyo espesor no es siempre uniforme. La espuma engendrada mecánicamente puede ser aplicada por pulverización y proyección, pero, en el transcurso de esta operación, la espuma se abate, y el alto rendimiento volumétrico en espuma de densidad débil aparente necesario para realizar la acumulación de un revestimiento razonable deja decididamente esta solución sin atractivo alguno. La aplicación por pulverización y proyección de la mezcla que no tiene la forma de espuma ocasiona resultados inadecuados puesto que la facultad de tapar y disimular la superficie es insuficiente.

15 Según la volatilidad del agente porógeno, la formación de la espuma puede sobrevenir en el momento en que se eyecte la composición del revestimiento desde la pistola de pulverización, puesto que es posible utilizar como agentes porógenos disolventes con un punto de ebullición inferior a 20 la temperatura ambiente, o puede sobrevenir en la estufa donde se efectúa el secado del substrato revestido. Siendo que la penetración del revestimiento da como resultado generalmente una mejor adherencia, pero una sensación más rígida al tacto, desde ahora es posible ejercer un dominio adecuado sobre las propiedades finales del revestimiento gracias a la selección de agentes porógenos que 25 posean las características necesarias especificadas 30

a continuación.

Se sabe que puede engendrarse una estructura de espuma celular estable desde un copolímero acrílico del tipo látex, Sin embargo, se ha descubierto  
5 que es insuficiente con la sola volatilidad del disolvente para que se pueda dominar la calidad y la estructura de la espuma. Debe tenerse en cuenta igualmente la interacción del disolvente con el polímero, puesto que existe una relación mutua  
10 directa entre la relación de hinchado y el disolvente de que se dispone para transformar el polímero en espuma. Gracias a la utilización de disolventes, para los cuales la relación de hinchado cae entre los límites antes especificados para la relación  
15 de hinchado, desde ahora es posible producir de una manera constantemente reproducible la espuma deseada. Si el disolvente se encuentra disuelto en el polímero ya no puede estar disponible para espumar el látex.

20 Es concebible que el disolvente pueda ser capaz de transformar el polímero en espuma si se encuentra todavía en el polímero después de haber expulsado el agua y si se aplica más calor. Existe una distinción entre la formación de espuma  
25 a partir de látex y a partir de polímero. El proceso de elaboración de una estructura celular por la producción interna de gases o vapor en una fase continua de polímero es completamente diferente (y acompañado de exigencias diferentes)  
30 del proceso de elaboración de una espuma a partir de

un látex donde la fase continua (acuosa) es la estructura dilatada que debe ser estabilizada bajo la forma de una red celular por la fijación de partículas de látex que, sobre la superficie de las burbujas, forma películas o mallas del tipo  
5 tirante que subsisten después de la evaporación de la fase continua.

Se ha observado que los disolventes clasificados en un intervalo limitado de la relación de hinchado proporciona un producto que tiene un revestimiento  
10 uniforme de espuma aplastada y que, gracias a este aplastado, puede ocultar todos los defectos indeseables. Se define la relación de hinchado como el volumen de red de polímero hinchado en un disolvente dado  
15 dividido por el volumen de la muestra de polímero antes del tratamiento con el disolvente. Pueden obtenerse fácilmente estos resultados en el laboratorio con la puesta en práctica de numerosos métodos, de los cuales el más rápido es un método gravimétrico  
20 que consiste en pesar el polímero antes y después del tratamiento de puesta en equilibrio con los disolventes de que se trata, después de lo cual, utilizando las densidades apropiadas del polímero y del disolvente, es posible calcular la relación  
25 volumétrica de hinchado. Como ejemplos de estos disolventes utilizables, podemos citar especialmente: el diclorodifluormetano, el tetrafluoruro de carbono, el triclorotrifluoretano, el pentano, el hexano, el ciclohexano, el triclorofluormetano el monoclorotri-  
30 fluormetano, el monobromotrifluormetano, el

monoclorodifluormetano, el octafluorciclobutano y los isómeros de estos compuestos.

La proporción en peso del disolvente que sirve de agente porógeno utilizado puede variar de un 3 a un 20% sobre la base del peso total de la composición; en general, el disolvente elegido representa de un 7 al 12% del peso total de la composición.

Además de la utilización de los disolventes como agentes porógenos se pueden utilizar también agentes porógenos químicos comprendidos los agentes porógenos químicos orgánicos y minerales. Como ejemplo de agentes porógenos químicos, pueden citarse especialmente los compuestos azóicos, como el azobisformamida, el azobisisobutironitrilo, el diazoaminobenceno y análogos, los compuestos nitrosados con el nitrógeno como son la N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, la N,N'-dinitrosopentametileno tetramina y análogas y las sulfonilhidrazidas como son la bencenosulfonilhidrazida, la para-tolueno-sulfonilhidrazida, 4,4'-oxibis (bencenosulfonilhidrazida) y análogas. Como ejemplos de agentes porógenos químicos minerales podemos citar especialmente: el bicarbonato amónico, el bicarbonato sódico, el carbonato sódico, el peróxido de hidrógeno, el nitrato amónico, el ácido malónico y análogos, el bicarbonato amónico es el agente porógeno químico preferido.

La cantidad de espuma que conviene aplicar depende de la naturaleza del sustrato y

del tipo de impresión deseado. Interesa recomendar la aplicación de 160 a 330 g. de espuma húmeda por metro cuadrado sobre un serraje (de piel) impregnada, frotada suavemente (por pulido) utilizando una  
5 impresión por célula de cabello, teniendo en cuenta que la impregnación contribuye a que la superficie sea impermeable y mantener en el exterior el sistema de espuma, Puede ser necesaria la aplicación de  
10 330 a 650 g. de espuma húmeda por metro cuadrado sobre un serraje (de piel) peluda o deshilachada, no impregnada, con una impresión profunda imitando el grano de lagarto. Deben evitarse generalmente las aplicaciones en las cercanías de los  $650 \text{ g/m}^2$ , salvo para las impresiones excepcionalmente  
15 profundas. Las relaciones antes especificadas en estado húmedo deben entenderse para una espuma aplicada a partir de una espuma aplicada a partir de una composición conteniendo aproximadamente de 50 a 55% de polímero, y puede variarse claro está  
20 según el contenido de polímero.

La operación elemental de secado se produce a una temperatura comprendida entre unos  $49^{\circ}\text{C}$  y unos  $204^{\circ}\text{C}$ . En el curso de esta operación interviene un grado notable de reticulación transversal, y es  
25 necesario evitar un mayor grado de reticulación transversal que, de intervenir en esta fase, podría originar el estampado o la impresión de un grano. Se determina generalmente la temperatura y la duración del secado haciendo variar primero una y después la  
30 otra hasta que se obtengan las propiedades deseadas.

La duración del tiempo de secado depende de numerosos factores, pero en general la duración del tiempo de permanencia en una estufa está comprendido entre 2 y 8 minutos. Lo más importante en lo que se refiere a la operación de secado es dominar las condiciones de secado para evitar la formación excesiva de una piel sobre la espuma que conduciría a resultados más mediocres, y precisaría también de tiempos de secado más largos, siendo que la presencia de esta piel aísla y tapona la espuma húmeda subyacente. Las variables importantes que intervienen en el secado son la temperatura, la duración del tiempo de secado, la cantidad de espuma agragada, y la circulación de aire en la estufa. La circulación de aire en la estufa es una variable importante con la cual se puede asegurar la regulación ajustando las separaciones o pasos interiores de la mayoría de las estufas, y en ciertas estufas variando la velocidad del ventilador. Se recomienda evitar que del aire circulando a grandes velocidades, ventajosas para asegurar un secado rápido se perjudique directamente la espuma, puesto que esto podría provocar una turbulencia grave y promover problemas de formación de pieles. El grado exacto de secado se determina subjetivamente. Conviene que el producto sea bastante seco para que, cuando se desplace un dedo la longitud de la espuma, no se experimente al tacto una impresión de empapado; no debe ser tampoco demasiado seco, puesto que entonces no aceptaría una buena impresión de un dibujo de grano.

Los datos obtenidos en el laboratorio indican la existencia de una gran latitud en la duración del tiempo de secado entre un sub-secado y un super-secado. Por ejemplo, si se cree la duración de

5 3 minutos como la mejor duración del tiempo de secado para un producto determinado, la duración de 1.5 minutos ofrecería probablemente un resultado aceptable, el único inconveniente podría ser

10 de la placa de impresión después del estampado o granulado mientras que la duración de secado de cinco minutos no tendría probablemente otra consecuencia que una definición un poco menos buena de la impresión, pero permitiría además obtener unos

15 resultados aceptables. La definición de la impresión es una característica extraordinariamente importante, puesto que sin la misma el producto acabado no tendría la presentación auténtica del cuero.

La operación elemental siguiente consiste

20 en realizar conjuntamente el aplastado, el hinchado o la impresión de un grano y el endurecimiento del substrato revestido de espuma. Al someter el substrato revestido de espuma a una presión comprendida entre unos 0.35 y unos 175 kg/cm<sup>2</sup>, y de

25 preferencia entre 1 y 84 kg/cm<sup>2</sup>, a una temperatura comprendida entre unos 65°C y unos 204°C, preferiblemente entre unos 65°C y unos 163°C, se elimina la necesidad de poner en práctica operaciones elementales separadas y distintas de aplastado,

30 hinchado y endurecido.

Después de la operación de secado, puede someterse el substrato revestido a una cierta presión mínima (por ejemplo de 0.35 kg/cm<sup>2</sup>) si es necesario preparar los substratos revestidos. En esta fase de puesta en práctica del procedimiento, el revestimiento está ligeramente pegajoso y puede destratificarse si se pone en contacto con otro material o si se amontona cara a cara con otros substratos revestidos de espuma; sin embargo, una presión mínima asegura igualmente la adherencia suficiente de los revestimientos.

La operación elemental final del procedimiento para preparar un cuero acabado e imitaciones de cuero acabadas, consiste esencialmente en aplicar a las imitaciones de cuero revestidas de espuma aplastada una composición de revestimiento de acabado que sea extensible y flexible y contenga alguno de los ingredientes siguientes: nitrocelulosa, uretanos, cloruros de polivinilo, acrílico, acetato-butiratos de celulosa o una composición que contenga nitrocelulosa y un prepolímero, terminado en radicales de isocianato, de un poli-isocianato orgánico con un poliéster o un poliéter poliol o una mezcla como mínimo de dos de estas sustancias con o sin plastificantes. Los revestimientos de acabado preferentes son las composiciones de revestimiento que contienen la nitrocelulosa y un prepolímero terminado en radicales de isocianato, de un poli-isocianato orgánico con un poliéster o poliéter poliol o que contengan acetato-butirato de celulosa. Estas

composiciones de revestimiento preferentes aportan a los revestimientos de acabado de los cueros e imitaciones de cueros una mejor flexibilidad y mejores propiedades de resistencia al desgaste que las observables anteriormente a continuación del empleo de otros revestimientos de acabado.

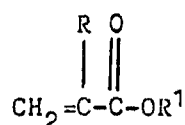
La proporción de nitrocelulosa contenida en una de las composiciones preferidas se halla contenida preferiblemente entre un 15% y un 55% sobre la base de los sólidos totales de la composición. Conviene que el revestimiento de acabado sea aplicado de modo que constituya un revestimiento externo sólido que pesa aproximadamente 10 a 11 g. por metro cuadrado de substrato, al objeto de conseguir un conjunto mejor de propiedades físicas con respecto a la flexibilidad y resistencia a la abrasión. Se puede ajustar la cantidad aplicada de revestimiento de acabado actuando sobre el contenido del sólidos de la composición, sobre los reglajes de la máquina, sobre las velocidades de los transportadores y sobre el número de capas aplicadas. Conviene que la fórmula de la composición constituyente de la capa de revestimiento externa contenga una relación uretano/nitrocelulosa de 55/45 para obtener el mejor conjunto de propiedades en lo que respecta a flexibilidad, resistencia a la abrasión, y pegajosidad. Se puede, si así conviniera, alterar esta relación uretano/nitrocelulosa desde 50/50 a 65/35 para obtener un determinado resultado sobre

un determinado cuero, pero si se acude a estas modificaciones, conviene vigilar las características de flexibilidad, resistencia a la abrasión y pegajosidad. Generalmente, conviene que los revestimientos de látex utilizados durante la puesta en práctica de la presente invención contengan un polímero del tipo látex, arcilla, bióxido de titanio u otras cargas inertes y un estabilizante de espuma; pueden contener un agente aditivo para provocar una reticulación transversal del polímero.

Las composiciones del tipo látex que producen las espumas utilizadas durante la puesta en práctica de la invención se preparan cuando menos con dos de los monómeros siguientes, entre los cuales cuando menos uno es un monómero que contiene radicales funcionales capaces de participar en la reticulación transversal.

(a) un ácido  $\alpha, \beta$  -etilénicamente no saturado escogido entre los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, itacónico, aconítico, crotónico, citracónico, maleico, fumárico,  $\alpha$ -cloroacrílico, cinámico, mesacónico y análogos. También pueden utilizarse mezclas cuando menos de dos de estos ácidos:

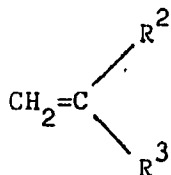
(b) Un monómero representable por la fórmula:



en la cual R es un hidrógeno ó alcoilo, por ejemplo,

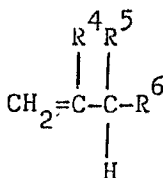
un alcoilo inferior conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono; y  $R^1$  es una radial alcoilo, alcoialcoilo, o alcoiltioalcoilo en cadena recta, ramificada o cíclica que contiene 5 o 6 átomos de carbono, tales como: metilo, etilo, propilo, n-butilo, 2-etilhexilo, heptilo, hexilo, octilo, 2-metilbutilo, 1-metilbutilo, butoxibutilo, 2-metilpentilo, metoximetilo, etoxietilo, ciclopentilo, ciclohexilo, isobutilo, etiltioetilo, metiltioetilo, etiltiopropilo, 6-metilnonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo y análogos;  $R^1$  puede ser también ureido, hidroxialcoilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono tales como hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo, y análogos; 2,3-epoxipropilo, aminoalcoilo inferior o aminoalcoilo inferior mono- o di-alcoil-(inferior)-sustituido o hidroxialcoil(inferior)-sustituido;

(c) un monómetro representable por la fórmula:



en la cual  $R^2$  es el hidrógeno o metilo; y  $R^3$  es un halógeno como el cloro y análogos; alcanoiloxi inferior como el acetoxi y análogos; ciano, formilo, felino, carbamoilo, N-hidroximetilcarbamoilo, tolilo, metoximetilo, 2,4-diamino-s-triacinilalcoilo inferior, y epoxi:

(d) un monómero representable por la fórmula:



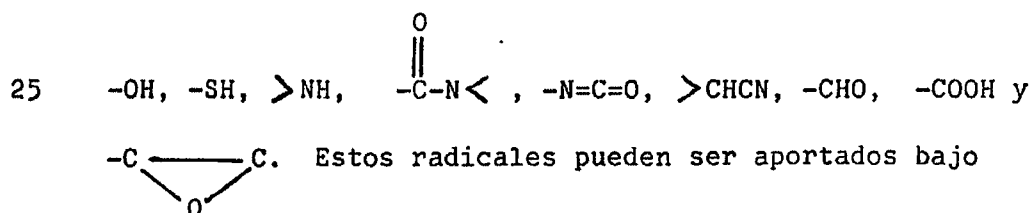
5 en la cual R<sup>4</sup> es un hidrógeno o metilo; R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son alcoxi inferior como el metoxi, etoxi y análogos o alcanoiloxi inferior como el acetoxi y análogos.

10 Como ejemplos de los monómeros particulares utilizables entre los descritos en los sub-párrafos (b), (c) y (d) se pueden citar especialmente: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de butilo secundario, metacrilato de butilo terciario, metacrilato de pentilo, metacrilato de isopentilo, metacrilato de pentilo terciario, 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 cetilo, metacrilato de estearilo, acrelato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de butilo secundario, acrilato de butilo terciario, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de amilo terciario, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de

15  
20  
25  
30

2-etilhexilo, acetato de vinilo, acrilato de tetra-  
decilo, acrilamida, acrilato de pentadecilo, estireno,  
metacrilato de pentadecilo, viniltolueno, metacrilamida,  
N-metilolacrilamida y análogos, metacrilato de  
5 glicidilo, metacrilato de metilaminoetilo, metacrilato  
de tert-butilaminoetilo, 6-(3-butenil)-2,4-diamino-s-  
-triacina, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato  
de hidroxietilo, metacrilonitrilo, metoximetilmeta-  
crlamida, N-metilol-metacrilamida, acroleina,  
10 metacroleina, 3,4-epoxi-1-buteno, dietilacetal de  
acroleina, dimetilacetal de acroleina, diacetato de  
alilideno, diacetato de metalilidenó, los análogos de  
los derivados del ácido metacrílico arriba especi-  
ficados con otros ácidos no saturados tales como el  
15 ácido acrílico y el ácido itacónico, los mismos  
ácidos, los ácidos dicarboxílicos, como el ácido  
maleico y sus semi-ésteres y semi-amidas, los éteres  
vinílicos de los glicoles como el etilenglicol que  
también se incluyen.

20 Como puede observarse, los monómeros  
transversalmente reticulables polimerizables por  
adición contienen unos radicales polares dotados  
de reactividad elegidos entre:



la forma de compuestos mutuamente reticulables o  
auto-reticulables transversalmente o bien se pueden  
30 juntar compuestos separados que sirvan de agentes

de reticulación transversal como una resina de triazina-formaldehído.

Por supuesto, conviene que las materias sensibles al agua como son los isocianatos no sean  
5 utilizadas en los sistemas acuosos, a no ser que estuvieren bloqueados por la reacción con un radical fenólico que proteja los radicales isocianatos hasta un calentamiento posterior, o bien por utilización de otros mecanismos de reacción de un catalizador  
10 constituido por un compuesto de calcio, de zinc o estaño, de una forma clásica en la técnica.

Los copolímeros preferentes formados en emulsión poseen un peso molecular comprendido entre unos 70.000 y 2.000.000 y de preferencia entre unos  
15 250.000 y 1.000.000; se preparan por la copolimerización en emulsión de distintos monómeros en las proporciones adecuadas. Asimismo, los monómeros pueden ser emulsionados con la ayuda de un agente dispersante aniónico, catiónico o no iónico puesto  
20 en práctica generalmente a razón de un 0.05 a 10% de dicho agente sobre la base del peso total de los monómeros. El monómero ácido y un gran número de otros monómeros funcionales o polares pueden ser solubles en el agua, de modo que el agente dispersante  
25 sirva para emulsionar el otro monómero o los otros monómeros. Se puede emplear un iniciador de polimerización del tipo generador de radicales libres, como el persulfato amónico o potásico, solo o en combinación con un acelerador como el metabisulfito  
30 de potasio o el tiosulfato de sodio. Los peróxidos

orgánicos, como el peróxido de benzoilo y el hidroperóxido de butilo terciario, son también introductores interesantes utilizables. El iniciador y el acelerador, corrientemente designados 5 bajo la denominación de catalizador, son utilizables en las proporciones de 0.1 a 10% de cada sobre la base del peso de los monómeros a copolimerizar. La proporción, como ya se ha indicado anteriormente, puede ajustarse para dominar la viscosidad intrínseca 10 del polímero. La temperatura puede estar comprendida entre la temperatura ambiente general y cerca de 760°C.

Se relaciona a continuación una lista de los copolímeros utilizables durante la puesta en 15 práctica de la invención. Los copolímeros corresponden a las composiciones siguientes de monómeros: 96EA/3,5AM/0,5AA ; 96EA/4MOA ; 94EA/5,5ALAC AC/0,5AA ; 94,5EA/5HEMA/0,5AA; 66EA/32,7MMA/1,3MAA ; 100EA ; 83EA/15MMA/2AA(Na), 83BA/15AN/1AC/1AA ; 65EA/25,5BA/4,5AN/3,5AM/ 20 1,5IA ; 86EA/10AN/4MOA ; 83BA/14AN/1Ac/2AA ; 97EA/1Ac/2AA ; 68BA/28MMA/2Ac/2AN ; 30BA/55EA/10MMA/3,5AN/0,5Ac/1AA ; 45BA/10AN/40EA/4HEMA/1AA y análogos. (Las definiciones de las abreviaciones se facilitan a continuación).

25 La utilización de un agente tensoactivo soluble en el agua o de una mezcla de dichos agentes aumenta la dispersión de la emulsión del tipo látex y actúa a la manera de un agente de formación y estabilización de una espuma.

30 Entre los agentes tensoactivos se encuentran

especialmente las sales de metal alcalino, de amonio, o aminas como la mono-, di- o -tri-etanolamina de los ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 16 a 20 átomos de carbono, comprendiendo el  
5 ácido oléico, el ácido estéarico y análogos; por ejemplo, el estearato sódico, potásico, o amónico; oleato sódico, potásico o amónico y análogos. Entre los demás agentes tensoactivos utilizables conjuntamente con los especificados anteriormente figuran  
10 especialmente las sales de metal alcalino de los ácidos alifáticos, o alquilarsulfónicos, como el laurilsulfato sódico, el dodecylbencenosulfonato sódico y análogos, así como los agentes tensoactivos no iónicos como los productos de condensación de  
15 poli (óxido de etileno) y alcoilfenoles o alcoholes grasos superiores, por ejemplo, el tert.-octilfenol condensado con 5 a unos 40 motivos de óxido etilénico, el alcohol laurílico condensado con 5 a 50 motivos de óxido etilénico o productos de condensación  
20 similares de óxido etilénico con aminas, ácidos grasos, mercaptanes de cadena larga y análogos.

Aun cuando se pueden utilizar resinas termoendurecibles, resinas termoplásticas durante la puesta en práctica del procedimiento según la  
25 invención, las resinas preferentes son las resinas termoendurecibles, puesto que la espuma engendrada favorece los productos de cuero e imitación de cuero más interesantes vista la fabricación y utilización posterior de los artículos de cuero y de imita-  
30 ción de cuero.

Para provocar la reticulación transversal de las resinas que contengan acroleína o metacroleína, se utiliza una amina dibásica como por ejemplo, la dietilenotriamina, la hidrazina y análogos. Las  
5 resinas del tipo melamina se utilizan para reticular transversalmente los polímeros que contengan las funciones hidroxil y amino. Se utilizan otros agentes de reticulación transversal que son muy conocidos por los especialistas.

10 Las composiciones de acabado pueden ser claras o contener agentes opacificantes, pigmentos o colorantes según las aplicaciones o calidades estéticas particulares que se deseen. Como ejemplos de pigmentos utilizables, podemos citar especialmente:  
15 arcilla, bióxido de titanio, carbonato cálcico, sulfato de bario, metales finamente divididos como el aluminio y análogos, lacas coloreadas y óxidos tintóreos. Entre los demás agentes de adición clásicos utilizables figuran las cargas, los agentes  
20 que mejoran el deslizamiento y los lubricantes. Las composiciones de revestimiento y acabado contienen también de preferencia un polímero del tipo de caucho de silicona, conjuntamente con un catalizador del tipo de sal orgánica de un metal, por ejemplo,  
25 laurato de dibutil-estaño, octoato de zinc y análogos. Estos dos productos químicos aumentan aun más la resistencia a la abrasión y las cualidades estéticas táctiles.

30 Las composiciones del revestimiento de acabado son aplicables a los sustratos revestidos

de espuma aplastada por la puesta en práctica de una cualquiera de las técnicas ya conocidas por los especialistas, comprendiendo la brocha, la esponja, la pulverización y la proyección, por  
5 revestimiento a pantalla, (o por circulación o chorro) o por inmersión. Se puede aplicar a voluntad una o varias capas. Se puede variar el espesor del revestimiento según los fines particulares que debe cumplir el revestimiento. La cantidad  
10 de materia constituyente del revestimiento de acabado aplicada varía según el tipo de material a revestir y según el destino final deseado. Generalmente, el revestimiento de acabado se aplica de modo que constituya finalmente un depósito presentado  
15 bajo la forma de película seca midiendo unos 0.0025 a unos 0.2 mm de espesor y de preferencia de 0.075 a unos 0.013 mm de espesor. Después de la aplicación, el revestimiento puede endurecerse por secado hasta una condición no pegajosa a la temperatura ambiente  
20 ordinaria durante de 30 minutos a una hora o por calentamiento a una temperatura que alcance hasta unos 100°C y hasta que el grado deseado de endurecimiento se obtenga.

Una de las ventajas del revestimiento de  
25 acabado nitrocelulosa/uretano consiste en que forma una capa superficial que posee una elasticidad y una flexibilidad muy notables manteniéndose todavía bastante tenaz para ser utilizable como capa resistente al desgaste cuando el revestimiento se  
30 aplica a un cuero o imitación de cuero para la

fabricación de maletas o mobiliarios y en las  
prendas de vestir como zapatos, chaquetas y  
análogos. Estas características de flexibilidad  
y de recuperación elástica hacen que las composiciones  
5 de las capas de acabado nitrocelulosa-urétano sean  
extraordinariamente interesantes para utilizar en  
el revestimiento de substratos flexibles gruesos  
y más especialmente como los substratos que miden  
de unos 0.75 a unos 2.5 mm de espesor y que se  
10 someten a rigurosos esfuerzos de flexión, como  
sucede por ejemplo en las capas de revestimiento  
de los cueros o imitaciones del cuero utilizadas  
en las maletas, mobiliarios y tapicería, zapatos  
y otras prendas de vestir.

15 Aun cuando se prefieran los polímeros  
formados por emulsión, también pueden utilizarse  
polímeros preparados en soluciones orgánicas, por  
ejemplo en disolventes como el etilenglicol, éter,  
xileno, éter monoetílico del etilenglicol y análogos,  
20 por medios clásicos como la iniciación por radicales  
libres con peróxido de benzoilo o análogos. Los  
polímeros preparados en solución e interesantes  
para utilizar durante la puesta en práctica de la  
invención poseen un peso molecular comprendido  
25 entre 10.000 y 1.000.000.

La composición del revestimiento en  
espuma aplastada puede sufrir grandes variaciones.  
La Tabla I siguiente ilustra las cantidades  
utilizables de los distintos compuestos.

Tabla I

	<u>Composiciones típicas</u>	<u>Partes por peso</u>
	Resina (contenido de 40 a 60% sólidos)	500-1000
	Estabilizante de espuma	5-80
5	Agentes tensoactivos	0-150
	Cargas	25-200
	Colorantes	0-150
	Ceras y otros auxiliares	0-100
	Amoniaco (al 28%)	0-15
10	Aminas dibásicas	0-25
	Resinas de melamina	0-25

Conviene tener en cuenta que pueden incorporarse otros ingredientes a la composición del revestimiento de espuma. En especial, se añaden cargas, colorantes y ceras a la composición en distintas proporciones para tener productos que posean características específicas deseadas. Como ejemplo de los tipos de cargas utilizables, podríamos citar especialmente: arcillas, mica, carbonato de calcio, bentonita, sílice y análogos. Como ejemplo de colorantes utilizables, podemos citar especialmente materias colorantes preparadas de pigmentos minerales y orgánicos, y más especialmente las dispersiones de pigmento en el agua con dispersante y un coloide protector. De estos pigmentos son por ejemplo el negro de carbón, el óxido de hierro, la anatasa, el bióxido de titanio y análogos. Se utilizan ceras o parafinas para facilitar la separación con la placa de aplicación de presión. Estas ceras son muy conocidas de los especialistas, y entre ellas

se cuentan las ceras de polietileno y análogas.

A continuación damos algunos ejemplos, por supuesto no limitativos, ilustrando las composiciones típicas utilizables.

5 Ejemplo 1 - Composición según fórmula num. 1

	<u>Compuestos</u>	<u>Partes en peso</u>
	Copolímero compuesto de 83BA/14AN/1AC/2AA	100
	Arcilla de China (caolín)	15
10	Estearato de amonio (al 33%)	7.0
	Dietilenotriamina	0.6
	Hidróxido de amonio (al 26%)	2.0
	Colorante rojo "Primal" no secante	15.0

Ejemplo 2 - Composición según fórmula num. 2

15	<u>Compuestos</u>	
	Coplímero compuesto de 82.5BA/24AN/1,5Ac/2AA	500.0
	Arcilla	75.0
	Estearato amónico	35.0
	Dietilenotriamina	3.5
20	Amoniaco (al 28%)	10.0
	Colorante pardo "Primal"	75.0
	Agua	65.5

Ejemplo 3 - Composición según fórmula num. 3

25	Copolímero compuesto de 86EA/10AN/4MOA	565.5
	Arcilla	75.0
	Estearato amónico	35.0
	Resina acuosa de melamina-formaldehido	11.5
	Amoniaco (al 28%)	10.0
30	Colorante blanco "Primal White 264"	75.0

Ejemplo 4 - Composición según fórmula num. 4

	Agua	65.5
	Amoniaco (al 28%)	10.0
	Arcilla	75.0
5	Negro "Primal Blk. 110"	75.0
	Copolímero compuesto de 96EA/3MOA/0.5AA	500.0
	Estearato amónico	35.0

Ejemplo 5 - Composición según fórmula num. 5

	Negro "Primal Blk. 110"	75.0
10	Amoniaco (al 28%)	10.0
	Arcilla	75.0
	Copolímero compuesto de 96EA/3MOA/0.5AA	565.5
	Estearato amónico	35.0
	Resina acuosa de melamina-formaldehido	11.5

15 Ejemplo 6 - Composición según fórmula num. 6

	Colorante amarillo "Primal Ochre"	75.0
	Amoniaco (al 28%)	10.0
	Arcilla	75.0
	Copolímero compuesto de 96EA/3MOA/0.5AA	565.0
20	Estearato amónico	35.0
	Melamina	11.5

Los compuestos de los ejemplos 1 a 6 se incorporan a la mezcla en la secuencia indicada (el amoniaco se divide en dos partes, una mitad se pone de lado hasta después de la adición de la resina de melamina "Aerotex MW") y se mezclan enérgicamente. Pueden utilizarse cualesquiera otra clase de resinas de melamina, como una cualquiera de las vendidas con las marcas siguientes: "Aerotex M-3", melamina-formaldehido-metanol, melamina-formaldehido-metoxilada.

Después de la preparación de la mezcla, se recubre para impedir la formación de una piel sobre la composición.

Ejemplo 7 - Composición según fórmula num. 7

	<u>Compuestos</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Copolímero compuesto de 83BA/14AN/1Ac/2AA	420.5
	Estearato amónico	25.8
	Octilfenoxi-polietoxi-etanol	21.5
	Arcilla "Acme WW"	57.5
10	Colorante negro "Primal Black 110"	41.7
	Amoniaco (al 25%)	7.0
	Cera de polietileno	23.9
	Dietilenotriamina	2.1
		<hr/>
		600.0

15                    Se carga el látex y los agentes tensoactivos no iónicos en un solvador Cowles y se agitan lentamente. Se añade en seguida el estearato amónico. Se aumenta la agitación añadiendo lentamente los restantes ingredientes en el orden indicado. Después

20 de la obtención de una suspensión uniforme, se filtra la composición a través de una muselina abierta o de un tamiz de mallas cuadradas (aberturas de 0.42 mm de lado). La materia queda lista para ser utilizada con un agente porógeno apropiado. Cambiando el

25 colorante negro, "Primal Black 110" por otros colorantes adecuados, se pueden preparar otras composiciones sensiblemente de la misma forma.

Ejemplo -8 - Pulverización desde una bomba de aerosoles

Se cargan 70 g. de la composición del

ejemplo 3, 60 g. de triclorofluorometano y 40 g. de diclorodifluorometano en una bomba de aerosoles de 170 ml. equipada con un inyector simple (que no rompa el chorro). Se agita la bomba y se pulveriza  
5 el contenido sobre (1) el serraje y (2) sobre el papel. La materia pulverizada comienza a espumarse al sacarse el inyector de la bomba, siendo que el punto de ebullición del agente porógeno propulsor es inferior a la temperatura ambiente, y el revesti-  
10 miento continua espumando sobre el substrato. Después del secado, el revestimiento del cuero simultáneamente es aplastado, estampado y endurecido en una prensa Watson Stillman (88°C, 30 toneladas, 3 segundos). La densidad aparente de la espuma pulverizada es  
15 aproximadamente de  $0.007 \text{ g/cm}^3$ .

Cuando se utiliza en la bomba una carga de 70 g. de la composición del ejemplo 3, 50 g. de triclorometano y 50 g. de diclorodifluorometano, la espuma tiene una densidad aparente aproximadamente  
20 de  $0.012 \text{ g/cm}^3$  después de la trituración y estampado como se dice anteriormente.

#### Ejemplo 9 - Pulverización a pistola

Se mezcla la composición del ejemplo 7 con triclorotrifluoretano a la temperatura ambiente  
25 ordinaria. Se coloca la mezcla en un recipiente a presión (carga al vacío, presión de canalización  $4.2 \text{ kg/cm}^2$ , presión en el recipiente  $1 \text{ kg./cm}^2$ ). Se pulveriza y proyecta la mezcla sobre el cuero de manera que se aplique una capa húmeda de peso 400 a  
30  $450 \text{ gm/m}^2$ . La mezcla se espuma ligeramente a la

temperatura ambiente ordinaria, pero sólo después de un secado a 138°C el revestimiento se transforma en completamente en espuma. Se realiza simultáneamente el aplastado, el estampado y el endurecido en una  
5 prensa Watson Stillman a 88°C bajo 30 tons. durante 3 segundos.

Ejemplo 10 - Aplicación a pistola

Se repite la experiencia del ejemplo 9 utilizando triclorotrifluoretano, con la excepción  
10 de que el cuero recortado utilizado se calienta durante algunos minutos a 138°C antes de la aplicación del revestimiento. Cuando el revestimiento se aplica sobre el cuero calentado, se espuma inmediatamente y sigue espumando durante el secado. El aplastado, el  
15 estampado y el endurecido efectuados como en el ejemplo 9, procuran un cuero con un excelente dibujo de grano.

Ejemplo 11 - Propiedades de formación de espuma, por la utilización de triclorotrifluoretano, de polímeros acrílicos formados en emulsión.  
20

Se efectúan ensayos sobre las propiedades de formación de espuma bajo distintas emulsiones acrílicas utilizando una composición establecida según la fórmula siguiente: látex 307.5 g; amoníaco  
25 (al 28%) 5.0 g.; colorante 537.5 g. y triclorotrifluoretano 35 g. Las composiciones se pulverizan con la ayuda de un equipo que funciona bajo una presión de 1 kg/cm<sup>2</sup> en el recipiente y 5.6 kg/cm<sup>2</sup> en el conducto bajo presión. El substrato utilizado es un panel de papel  
30 cartón blanco que mide 368 mm x 292 mm. Después de la

pulverización, el revestimiento se seca al aire durante un minuto, después se seca durante cinco minutos en una estufa de circulación de aire forzado a 138°C.

5 Los polímeros utilizados se han preparado a partir de las proporciones siguientes de los monómeros:

1. 96EA/3,5AM/0,5AA
2. 96EA/4 MOA
- 10 3. 94EA/5,5ALACAC/0,5AA
4. 94,5EA/5HEMA/0,5AA
5. 66EA/32,7MMA/1,3MAA
6. 100EA
7. 83EA/15MMA/2AA(Na)
- 15 8. 83BA/15AN/1Ac/1AA
9. 65EA/25,5BA/4,5AN/3,5AN/1,5IA
10. 86EA/10AN/4MOA
11. Caucho de butadieno ("Hycar 1571")

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); AM = acrilamida.

R E S U L T A D O S

	Calificación	Cantidad	Sólidos	Viscosidad	Tono	
Polímero	de la espuma	de espuma	aplica- pH	Brook-		
	aplicada	dos	dos	field		
	(g/m <sup>2</sup> )			(cp)		
5	1	buena	-	44,3	9,4	alta negro azulado
	2	bastante buena	155	44,3	9,9	336 " "
	3	"	" 155	44,3	8,6	268 " "
	4	"	" 233	44,3	9,8	648 " "
10	5	buena-muy buena	155	43,5	10,1	660 " "
	6	bastante buena	175	44,3	10,0	48 imagen verdosa
	7	"	" 116	37,5	10,2	1636 negro azul
	8	"	" 130	44,3	9,7	88 verde
15	9	buena	151	44,3	9,7	11300 verde
10	10	"	213	44,3	9,4	860 azulado
	11	muy buena	92	38,3	10,1	40 negro azulado

Ejemplo 12. - Valoración de los agentes porógenos del tipo disolvente.

20 Se valoran distintos agentes porógenos del tipo disolvente utilizando un polímero acrílico que tiene por composición 96 acrilato de étilo/3.5 acrilamida/0,5 ácido acrílico, de la cual se mezclan 87.8 partes en peso con

25 10.7 partes en peso de colorante negro "Primal Black 110" y 1.5 partes de peso de amoníaco (al 28%). Se pulveriza la composición sobre papel cartón y se seca a 180°C durante cinco minutos. La calidad de la espuma y la relación de hinchado para el disolvente particular

30 utilizado se expresa en la tabla siguiente:

	Disolvente	P.E. (°C)	%disolvente en 100 par- tes de com- posición	Espuma	Relación de hinchado
5	1. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	39,7	5	sin espuma	19,61
	"	"	10	" "	"
	2. CHCl <sub>3</sub>	62,1	5	" "	44,74
	"	"	10	espuma ligera	"
	3. CCl <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	47,3	5	espuma uniforme	2,53
10	"	"	10	" "	"
	4. CCl <sub>3</sub> F	23,8	5	" "	5,57
	"	"	10	" "	"
	5. Pentano	36,1	5	" "	1,21
	"	"	10	" "	"
15	6. Exano	68,7	5	" "	1,07
	"	"	10	" "	"

Ejemplo 13.- Capa de acabado y aplicación

Operación A: Preparación del prepolímero

20 En un matraz de tres cuellos y de dos litros  
equipado con un agitador mecánico, un termómetro, una  
cabeza de destilación, un refrigerante-condensador,  
una válvula de escape de nitrógeno y de un generador de  
vacío, se cargan 500,5 g, de polietertriol (peso  
25 molecular 1540). Se baja la presión hasta 51 mm de Hg  
y se sube la temperatura hasta 70°C mientras se agita  
la mezcla. Se recogen 45.5 g. de destilado y se baja  
la temperatura hasta 30°C poniendo la presión a 760 mm  
de Hg. con un retorno de nitrógeno. Se añaden 305 g  
30 de toluenodi-isocianato en la mezcla reactiva, después

se eleva la temperatura hasta 75°C durante 16 horas..  
Se determina el contenido de isocianato y se enfría  
el producto hasta la temperatura de ambiente ordinario.  
El prepolímero posee las propiedades siguientes: sólidos  
5 74.21%, miliequivalentes de NCO por gramo de solución  
0.834; viscosidad Gardner Holdt T+; toluendi-isocianato  
residual 1,17.

Operación B.- Preparación de la composición para la capa  
de acabado.

10 Se prepara la composición para la capa de acabado  
mezclando los ingredientes siguientes (cantidades en partes  
por peso): 110 de prepolímero de la operación A; 177 de  
nitrocelulosa; 100 de nitrocelulosa más un agente deslus-  
trante; 200 de pigmento negro, plastificante y nitroce-  
15 lulosa; 413 de acetato de butilo, xileno y acetato de  
2-etoxietilo (según la relación 50:40:10); 25 de un caucho  
de silicona "Dow Corning -160"; y 50 de laurato de  
dibutil-estaño.

Operación C: Aplicación: Se aplica la composición de la  
20 operación B sobre un cuero o una imitación de cuero  
utilizando un equipo clásico de pulverización de modo  
que se obtenga una capa de unos 10.7 g. de sólidos por  
metro cuadrado de substrato.

Utilizando otros prepolímeros en lugar del  
25 prepolímero especificado para la operación B del ejemplo  
13, utilizando otros pigmentos o colorantes, otros cauchos  
de silicona, otros catalizadores, se pueden preparar  
composiciones similares para capa de acabado.

Ejemplo 14.- Capa de acabado y aplicación de acetato-  
30 -butirato de celulosa.

Operación A : Se deshidrata con cuidado, por borboteo de un flujo de nitrógeno finamente dividido y a una temperatura de 130 a 140°C, 97.5 partes de un poli (adipato de 1.3-butileno) obtenido por la puesta en  
5 práctica de un procedimiento clásico, con un peso molecular de 5,000 y un índice de hidroxilo de 20. Se enfría en seguida el poliéster hasta 106-108°C y se añaden durante un período de 15 minutos, 4,6 partes de metileno-bis (4-fenil-isocianato). Se eleva la  
10 temperatura de la mezcla reactiva hasta 110-115°C y se continua mezclando bajo una presión positiva de nitrógeno durante 30 horas. El producto enfriado posee una viscosidad de un millón de poises aproximadamente y es un caucho rígido de color claro. La solución al 50% en el  
15 xileno tiene una viscosidad Gardner Holdt de Z<sub>6</sub>.

Operación B: Composición de una solución limpia de acetato-butirato de celulosa plastificado : se prepara un disolvente compuesto mezclando 510 partes de toueno, 170 partes de metil-estilcetona y 320 partes de etanol.  
20 A 69 partes de esta mezcla disolvente, se añaden 15.1 partes de un acetato-butirato de celulosa con una viscosidad de 3 segundos y con un contenido de butirilo del 20% y un contenido de acetilo del 25%, después 3.8 partes de un poliéster lineal, a saber un sebacato de  
25 propileno-glicol con un peso molecular de 8,660 y 12.1 partes de una solución xilénica al 50% de poliéster de la operación A. Se agita la mezcla hasta la obtención de una solución homogénea que es de un color amarillo pálido claro y posee una viscosidad de 2.100 centipoises.

30 Operación C.- Aplicación: se mezclan 20 partes de la

composición limpia de acabado, obtenida por la puesta en práctica de la operación B, con 80 partes de metil-etil-cetona y 1 parte de un colorante rojo soluble en la gasolina. Se aplica esta mezcla por pulverización, sobre una pieza de imitación de cuero revestido de una espuma aplastada, a razón de 10.7 g. de sólidos por metro cuadrado de imitación de cuero. La capa de acabado se seca al aire, después toma grano (estampado) por compresión bajo 1.4 kg/cm<sup>2</sup> y a 160° durante 60 segundos con una placa limpiada al chorro de arena. El acabado final posee un brillo color pardo y es notablemente resistente a la fisura y al empañamiento por flexión.

Los especialistas comprenderán fácilmente que el procedimiento descrito anteriormente lo ha sido a título de simple ilustración, y que pueden ser imaginadas y utilizadas fácilmente numerosas variantes y modificaciones sin separarse por tanto del espíritu ni del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

5 1.- Procedimiento para preparar los cueros acabados y las imitaciones de los cueros acabados caracterizado porque consiste esencialmente: (a) en aplicar un revestimiento de un látex de polímero, conteniendo un agente porógeno, sobre un cuero o una imitación de cuero, transformándose dicho revestimiento  
10 en espuma sobre los substratos por dicho agente porógeno elegido entre (I) un disolvente que posee un punto de ebullición comprendido entre unos  $-46^{\circ}\text{C}$  y  $+104^{\circ}\text{C}$ , en el cual el polímero no reticulado transversalmente manifiesta una relación de hinchado comprendida entre 1 y aprox.  
15 7 o bien (II) un agente porógeno químico; (b) en secar y convertir en espuma el substrato, revestido de látex a una temperatura comprendida entre unos  $49^{\circ}\text{C}$  y unos  $204^{\circ}\text{C}$ ; (c) en aplastar, estampar y endurecer el substrato, así revestido, bajo una presión comprendida entre unos  
20  $0.35$  y unos  $175 \text{ kg/cm}^2$  a una temperatura comprendida entre unos  $65^{\circ}\text{C}$  y unos  $204^{\circ}\text{C}$ ; y (d) en aplicar una capa de acabado sobre el substrato revestido de espuma aplastada.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado en que consiste esencialmente: (a) en aplicar un revestimiento de un látex de polímero, estando este revestimiento transformado en espuma sobre el substrato por la utilización de un agente porógeno elegido entre (I) un disolvente que posee un punto de  
30 ebullición comprendido entre unos  $24^{\circ}\text{C}$  y unos  $93^{\circ}\text{C}$

y en el cual el polímero no reticulado transversalmente manifiesta una relación de hinchado comprendida entre 1 y aprox. 7 o bien (II) un agente porógeno químico elegido entre un compuesto azoico, un compuesto N-nitroso, un hidróxilo de sulfonilo, el bicarbonato amónico, el bicarbonato sódico, el carbonato sódico, el peróxido de hidrógeno, el nitrato amónico, o el ácido malónico; (b) en secar y espumar el substrato revestido de látex, a una temperatura comprendida entre unos 77°C y unos 199°C; (c) en aplastar, estampar y endurecer el substrato, revestido de espuma, bajo una presión comprendida entre unos 0.35 y unos 84 Kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura comprendida entre unos 65°C y 160°C; y (d) en aplicar una capa de acabado, sobre el substrato revestido de espuma aplastada, elegida entre las composiciones que contengan nitrocelulosa, uretano, policloruro de vinilo, o uretanos modificados por la nitrocelulosa, o combinaciones de dos de dichas sustancias por lo menos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2 para la preparación de un cuero acabado, cuyo procedimiento está caracterizado en que consiste esencialmente: (a) en formar por pulverización un revestimiento de un látex de polímero sobre un cuero, cuyo revestimiento se transforma en espuma sobre el cuero por un agente porógeno del tipo disolvente con un punto de ebullición comprendido entre unos 24°C y unos 93°C y en el cual el polímero no reticulado transversalmente manifiesta una relación de hinchado comprendida entre 1 y unos 6.0; (b) en secar y espumar el cuero, revestido de látex, a una temperatura comprendida entre unos 49°C

y unos 204°C; (c) en triturar, estampar y endurecer el cuero, revestido de espuma, bajo una presión comprendida entre aprox. 1 y aprox. 84 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura comprendida entre aprox. 65°C y aprox. 150°C; y (d)

5 en aplicar sobre el cuero revestido de espuma aplastada, una capa de acabado compuesta conteniendo nitrocelulosa y un polímero, terminado por radicales de isocianato, un poliisocianato orgánico con un poliéster o un poliéter poliol o un acetatobutirato de celulosa.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque se efectúa la operación (c) a una temperatura comprendida entre aprox. 82°C y 132°C:

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 2 para la preparación de las imitaciones de cuero acabadas, cuyo procedimiento se caracteriza porque consiste esencialmente en: (a) formar por pulverización un revestimiento de látex de polímero sobre una imitación de cuero, cuyo revestimiento se transforma en espuma sobre la imitación de cuero por medio de un agente

20 porógeno de tipo disolvente con punto de ebullición comprendido entre aprox. 24°C y aprox. 104°C y en el cual el polímero no reticulado transversalmente manifiesta una relación de hinchado comprendida entre 1 y aprox. 6.0; (b) secar y convertir en espuma

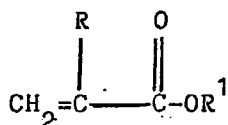
25 la imitación de cuero, revestido de látex a una temperatura comprendida entre aprox. 49°C y aprox. 204°C; (c) aplastar, estampar y endurecer la imitación de cuero, revestida de espuma, bajo una presión comprendida entre unos 0.35 y unos 175 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura comprendida

30 entre unos 65°C y unos 204°C; y (d) en aplicar una capa de

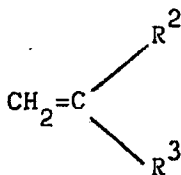
acabado sobre el substrato revestido de una espuma aplastada.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque se lleva a cabo la operación (c) bajo una presión comprendida entre unos 3.5 y 70 Kgs/cm<sup>2</sup> y a una temperatura comprendida entre unos 135°C y unos 163°C.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se utiliza un látex de polímero formado a partir como mínimo de dos de los monómeros siguientes, de los cuales al menos uno es un monómero que contiene un radical funcional capaz de llegar a una redícula transversal: (a) un ácido  $\alpha, \beta$ -etilénicamente no saturado; (b) un monómero representado por la fórmula:

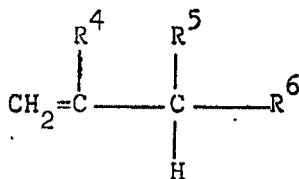


en la cual R es un hidrógeno o alcoilo; y R<sup>1</sup> es un radical alcoilo, alcoxialcoilo o alcoiltioalcoilo en cadena recta, ramificado o ciclido; (c) un monómero representable por la fórmula:



en la cual R<sup>2</sup> es hidrógeno o metilo; y R<sup>3</sup> es halógeno, alcanoiloxi, ciano, fenilo, formilo, carbomoilo, epoxi, N-hidroximetilcarbamoilo, tolilo, metoximetilo, 2,4-diamino-s-triazinilalcoilo inferior; o (d) un monómero

representable por la fórmula:



5

en la cual  $\text{R}^4$  es hidrógeno o metilo;  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  son alcoxi inferior o alcanoiloxi inferior.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7 caracterizado porque se utiliza un látex de polímero que  
10 contiene un monómero elegido entre por lo menos tres de los grupos siguientes: (a) acrilato de etilo, acrilato de butilo, o metacrilato de metilo; (b) acrilonitrilo; (c) acrílamida, metilolacrilamida, acetoacetato de alilo, metacrilato de hidroxietilo, acroleína o metacroleína o (d) ácido acrílico o ácido metacrílico.  
15

9.- Procedimiento según la reivindicación 8 caracterizado porque se utiliza un látex de polímero que contiene además una carga elegida entre arcilla, mica, carbonato de calcio, o sílice; un estabilizante  
20 de espuma; un colorante y un agente de reticulación transversal elegido entre el amoníaco, una amina dibásica o una resina de melamina.

10.- Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque se utiliza como agente porógeno del  
25 tipo disolvente, un compuesto elegido entre el grupo constituido por: diclorodifluormetano, tetrafluoruro de carbono, triclorotrifluoretano, triclorofluormetano, monoclorotrifluormetano, monobromotrifluormetano, monoclorodifluormetano, octafluorciclobutano, pentano,  
30 hexano, ciclohexano.

11.- Procedimiento según la reivindicación  
3 caracterizado porque se utiliza, como agente porógeno  
una substancia elegida entre el triclorofluormetano y  
el triclorotrifluoretano.

5                   12.- Procedimiento según la reivindicación  
2 caracterizado porque se utiliza como agente porógeno  
químico, el bicarbonato amónico.

13.- "PROCEDIMIENTO PARA EL ACABADO DE CUEROS  
Y DE SUS IMITACIONES".

10                   Consta la presente memoria descriptiva de  
cuarenta y seis hojas mecanografiadas.

Madrid, a 23 NOV. 1971.

K.J. QUINN IBERICA, S.A.  
p. a.

MANUEL DE RAFAEL  
P.F.

