

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria a junta.

19 ES	21	NUMERO	47 9835	20 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	23.4.79	

PATENTE DE INVENCION

479.835

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
940.389	7.9.78	EE. UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D06N 3/08	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA PREPARAR UN MATERIAL EN HOJA COMPUESTO"

71 SOLICITANTE (S)
WILMINGTON CHEMICAL CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 66, Pyles Lane, Wilmington, Delaware 19899, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Gordon M. Parker

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.527)

1

FUNDAMENTO DEL INVENTO1. Campo del invento

Este invento se refiere a material en hoja compuesto y más particularmente, a un método para preparar un material en hoja compuesto a partir de un polímero de poliuretano y material en hoja poroso.

5

2. Descripción de la técnica anterior

El cuero natural, apropiadamente acabado, es valioso por sus características de duración y estéticas en una pluralidad de usos. Debido a la escasez de cuero y al costo creciente del tratamiento del cuero para aplicaciones particulares, criterios económicos han exigido que los materiales sintéticos sean empleados como sustitutos en ciertas aplicaciones en las que han sido empleados artículos de cuero. Dichos materiales sintéticos han sido propuestos y empleados en los campos de las palas de zapatos, tapicería, vestidos, fabricación de maletas, encuadernación de libros y aplicaciones similares. Debido a que estas varias aplicaciones requieren cualidades físicas, químicas y estéticas variables, deben emplearse diferentes procedimientos que emplean diferentes materiales para obtener un producto aceptable que sea comparable al cuero natural; aunque en la mayor parte de los casos estos productos sintéticos son fácilmente distinguibles del cuero natural.

10

15

20

25

Un método para preparar un producto sintético como sustituto del cuero implica impregnar y/o revestir un material poroso, por ejemplo, tela, con un poliuretano, vinilo o un material similar. Los poliuretanos han encontrado una amplia aceptación como composición de revesti-

30

1 miento o impregnación debido a su capacidad de amplia va-  
riación en las propiedades químicas y físicas, particular-  
mente sus flexibilidad y resistencia química.

5 Los objetivos para preparar estos sustitutos  
sintéticos para el cuero son que proporcionan: (1) hojas  
especialmente adecuadas para empleo como similares al cue-  
ro y en tapicería; (2) hojas de anchura uniforme como  
las empleadas comúnmente en la industria textil (a dife-  
10 rencia de los productos naturales que sufren pérdidas sus-  
tanciales de peso y superficie en el corte y acabado);  
(3) versatilidad de empleo final, por ejemplo, bajo una  
variedad de condiciones de exposición en las que ciertos  
tratamientos químicos ayudarán al mantenimiento y a la du-  
ración útil de las propiedades; (4) y más importante, un  
15 producto con la resistencia, tacto, caída y suavidad com-  
parables al cuero natural.

Además, un material en hoja de tejido impregna-  
do cuando se emplea para palas de zapato, debe estar ca-  
racterizado por una apariencia similar a la del cuero,  
20 sin una transparencia del tejido indeseable, buena permea-  
ción al vapor de agua en el lado interior no revestido de  
la pala, y rotura de grano similar al cuero (arrugamiento  
grueso mínimo). La "rotura del grano similar al cuero",  
como se reconoce en las industrias del cuero y de tapice-  
25 ría, se manifiesta en el comportamiento del cuero bien  
acabado cuando se dobla o arruga. El cuero doblado se ca-  
racteriza por un contorno suave y curvado, frecuentemente  
con numerosos arrugamientos finos en la región comprimida  
del área doblada. Esto está en contraste con los arruga-  
30 mientos gruesos o pliegues agudos formados cuando se do-

1 - blan papeles o películas; esta clase de apariencia inde-  
seable es conocida como "arrugamiento de cabeza de alfi-  
ler".

5 En otra aplicación se desea proporcionar un te-  
jido reforzado que pueda ser tratado con arena o bruñido  
dando una superficie estéticamente agradable y luego ser  
usado sin revestimiento adicional, como material para ta-  
picería. En tapicería, las características importantes  
10 incluyen resistencia, alargamiento en diagonal reducido,  
y aspecto mejorado, es decir, un tejido bien cargado, sin  
transparencia del sustrato, que tiene suavidad, caída y  
conformabilidad. El alargamiento en diagonal es importan-  
te en palas de zapato así como en tapicería y refleja una  
resistencia deseable al estiramiento en las zonas más al-  
15 tamente tensadas del tejido en el uso final; el estira-  
miento excesivo en un tejido da como resultado un arruga-  
miento de cabeza de alfiler y transparencia.

En otra aplicación se desea proporcionar teji-  
dos revestidos con una resistencia aumentada y un aspecto  
20 mejorado. Estos tejidos revestidos muestran disposicio-  
nes de telas reales, al mismo tiempo que tienen propieda-  
des químicas y físicas mejoradas.

Se reconoce desde hace tiempo que los polímeros  
de poliuretano como revestimientos o impregnantes para te-  
25 jido proporcionan algunas de las características antes  
mencionadas. Por ejemplo, pueden prepararse poliuretanos  
que son altamente resistentes a los disolventes y a la  
abrasión, que confieren a los tejidos revestidos suscepti-  
bilidad de limpieza en seco y una durabilidad notable. La  
30 química básica de los poliuretanos, que implica reaccio-

1 - nes entre grupos isocianato y moléculas con múltiples hi-  
drógenos reactivos, tales como polioles y poliaminas, pro-  
porciona gran versatilidad y variabilidad en las propie-  
dades químicas y físicas finales mediante la selección de  
5 productos intermedios para conseguir la capacidad de tra-  
tamiento y el equilibrio deseado de requerimientos del  
comportamiento de uso final.

Existen varios métodos para aplicar soluciones  
de poliuretano u otros polímeros líquidos postcurables a  
10 sustratos porosos que son bien conocidos por los expertos  
en la técnica. Un artículo en Journal of Coated Fabrics,  
Vol. 7 (Julio 1977) páginas 43-57 describe algunos de los  
sistemas de revestimiento comerciales; por ejemplo revestimiento  
con rodillo inverso, revestidor alimentado en  
15 bandeja, grabado y similares. La aplicación por cepillo  
y la pulverización puede también emplearse para revestir  
poliuretanos sobre sustratos porosos. Estas soluciones  
de poliuretano, después de la impregnación o revestimien-  
to sobre el sustrato poroso, se secan o curan por métodos  
20 tales como aire calentado, radiación infrarroja y simila-  
res. Lo característico de estos procedimientos es la de-  
posición de un polímero y una capa similar a película que  
tiende a producir un tejido revestido que se pliega en  
arrugas agudas indeseables en lugar de tener una rotura  
25 de grano similar a la del cuero.

Otro método de combinar soluciones de poliureta-  
no con sustratos porosos se describe en la patente de EE.  
UU. 3.208.875. En breve, dicho método implica la aplica-  
ción de una solución de un polímero en un disolvente orgá-  
nico a un sustrato (tal como un bloque de material fibro-  
30

1 - so de poliéster punzado con agujas) con un baño subsiguien  
te de la capa polímera con una mezcla de un disolvente or-  
gánico para el polímero y un compuesto no disolvente para  
5 el polímero, es decir al menos parcialmente miscible con  
el disolvente hasta que la capa se coagula en la estructu-  
ra celular de microporos interconectados. El disolvente  
se separa de la capa de revestimiento junto con el no di-  
solvente para producir una capa microporosa exenta de di-  
solvente. Aunque este procedimiento proporciona propieda-  
10 des aceptables para un tejido impregnado con poliuretano,  
tiene las desventajas de un sistema disolvente orgánico  
particularmente cuando se utilizan poliuretanos de alto  
rendimiento que requieren disolventes relativamente tóxi-  
cos y de elevado punto de ebullición.

15 Las dispersiones de poliuretanos en vehículos  
orgánicos han sido propuestas y utilizadas para revestir  
tejidos. La patente de EE. UU. 3.100.721 describe disper-  
siones hechas mediante la adición de un compuesto no di-  
solvente a soluciones de poliuretano. Una dispersión,  
20 aplicada a un sustrato, se coagula por adición posterior  
de un compuesto no disolvente. Aunque este intento ha si-  
do empleado con algún éxito, implica dos limitaciones --  
principales: (1) el vehículo de la dispersión es sustan-  
cialmente orgánico, puesto que se necesitan cantidades re-  
25 lativamente pequeñas de compuesto no disolvente, preferi-  
blemente agua para formar una dispersión; y (2) existe  
un intervalo útil estrecho de no disolvente añadido, de  
modo que son difíciles de obtener resultados reproducibles.

30 Aunque han sido propuestos productos útiles basa-  
dos en soluciones o dispersiones de poliuretanos en vehí-

1 - culos orgánicos, un procedimiento que emplea composiciones de poliuretano diluibles con agua es altamente deseable para superar los impedimentos de los procedimientos de la técnica anterior.

5           Por tanto, de acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para la preparación de sustratos porosos impregnados con polímero de poliuretano en el cual el agua es el vehículo para la composición de polímero de poliuretano.

10           Además, de acuerdo con el presente invento, las desventajas anteriores descritas con los sistemas de la técnica anterior, se superan proporcionando un producto similar al cuero para una pluralidad de empleos mediante un proceso único.

15           Además, de acuerdo con el presente invento se crea un procedimiento para obtener tejidos revestidos.

          Además, las ventajas esperadas de un sistema acuoso son proporcionadas por el presente invento.

#### BREVE DESCRIPCION DEL INVENTO

20           Se crea un método de preparar un material en hoja compuesto. Al menos una parte del material en hoja poroso se impregna con una dispersión iónica acuosa de un polímero de poliuretano. El polímero de poliuretano que se impregna en la hoja porosa es iónicamente coagulado en la dispersión. Tanto los agentes dispersantes iónicos como los coagulantes se separan preferiblemente de la hoja impregnada y en todos los casos el impregnante se seca para formar un material en hoja compuesto.

25

#### DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

30           Los poliuretanos útiles en la práctica del pre-

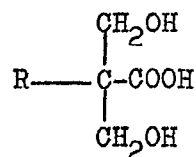
1 -sente invento son los reconocidos en la técnica como ióni-  
camente dispersables en agua. Estas dispersiones están  
en contraste con los copolímeros de isocianatos emulsifi-  
cados, tales como los descritos en las patentes de EE.UU.  
5 2.968.575 y preparados y dispersados en agua con ayuda de  
detergentes bajo la acción de potentes fuerzas de cizalla-  
miento. Los poliuretanos emulsificados tienen la desven-  
taja de que debe emplearse un detergente para formar la  
emulsión y que tal detergente se retiene usualmente en el  
10 revestimiento de emulsión seco, perjudicando por tanto se-  
riamente a las propiedades físicas y químicas globales  
del producto final. Además, una fuerza de cizallamiento  
insuficiente da como resultado productos inestables, y el  
material no puede usualmente ser producido en recipientes  
15 de reacción convencionales por la necesidad de una fuerza  
de cizallamiento elevada.

El sistema preferido para preparar dispersiones  
de poliuretano acuosas iónicas es preparar polímeros que  
tienen grupos ácido libres, preferiblemente grupos ácido  
20 carboxílico unidos covalentemente al esqueleto o cadena  
principal del polímero. La neutralización de estos gru-  
pos carboxilo con una amina, preferiblemente una monoami-  
na soluble en agua, proporciona capacidad de dilución en  
agua. Debe hacerse una selección cuidadosa del compuesto  
25 que lleva el grupo carboxílico debido a que los isociana-  
tos, componentes necesarios en cualquier sistema de poliu-  
retano, son generalmente reactivos con grupos carboxíli-  
cos. Sin embargo, como se ha descrito en la patente de  
EE. UU. 3.412.054 incorporada en la presente como anterio-  
30 ridad, los ácidos carboxílicos sustituidos con 2,2-hidro-

1 xi-metilo pueden hacerse reaccionar con poliisocianatos  
orgánicos sin que exista una reacción significativa entre  
el ácido y los grupos isocianato debido al impedimento es-  
térico del carboxilo por los grupos alcoholo adyacentes.  
5 Esta medida proporciona el polímero que contiene el car-  
boxilo deseado, estando los grupos carboxílicos neutrali-  
zados con la monoamina terciaria para proporcionar una  
sal de amonio cuaternaria interna y por tanto, facilidad  
de dilución en agua.

10 Los ácidos carboxílicos adecuados y preferible-  
mente los ácidos carboxílicos estéricamente impedidos,  
son bien conocidos y fácilmente asequibles. Por ejemplo,  
pueden prepararse a partir de un aldehído que contiene al  
menos dos hidrógenos en la posición alfa que se hacen re-  
15 accionar en presencia de una base con dos equivalentes de  
formaldehído para formar 2,2-hidroximetil-aldehído. El  
aldehído se oxida luego al ácido por procedimientos cono-  
cidos para los expertos en la técnica. Tales ácidos se  
representan por la fórmula estructural:

20



25

en donde R representa hidrógeno o un grupo alcoholo de  
hasta 20 átomos de carbono, y preferiblemente hasta 8 áto-  
mos de carbono. Un ácido preferido es ácido 2,2-di-(hidro-  
ximetil)-propiónico. Los polímeros con grupos carboxilo  
colgantes están caracterizados como polímeros de poliure-  
tano aniónicos.

30

Además, de acuerdo con el presente invento, una  
ruta alternativa para conferir capacidad de dilución en

1 - agua es emplear un poliuretano catiónico que tiene grupos  
amino colgantes. Tales poliuretanos catiónicos están des-  
critos en la patente de EE. UU. 4.066.591 incorporada en  
la presente como anterioridad, y particularmente en su  
5 Ejemplo XVIII. En el contexto del presente invento se  
prefiere que se emplee el poliuretano aniónico.

Los poliuretanos útiles en la práctica del in-  
vento, más particularmente implican la reacción de di- o  
poliisocianatos y compuestos con múltiples hidrógenos re-  
10 activos adecuados para la preparación de poliuretanos. Ta-  
les diisocianatos y compuestos con hidrógeno reactivo es-  
tan descritos más completamente en las patentes de EE.UU.  
3.412.034 y 4.046.729. Además, los procedimientos para  
preparar dichos poliuretanos están bien reconocidos y ejem-  
15 plificados en las patentes antes mencionadas. De acuerdo  
con el presente invento, pueden emplearse para formar el  
polímero, diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloali-  
fáticos o mezclas de los mismos. Tales diisocianatos, por  
ejemplo, son: toluileno-2,4-diisocianato; toluileno-2,6-di-  
20 isocianato; meta-fenileno-diisocianato; bifenileno-4,4'-  
-diisocianato; metileno-bis(4-fenil-isocianato); 4-cloro  
-1,3-fenileno-diisocianato; naftileno-1,5-diisocianato; te-  
trametileno-1,4-diisocianato; hexametileno-1,6-diisociana-  
to; decametileno-1,10-diisocianato; ciclohexileno-1,4-diiso-  
25 cianato; metileno-bis(4-ciclohexil-isocianato); tetrahi-  
dronaftileno-diisocianato; isoforona-diisocianato y simila-  
res. Preferiblemente, los diisocianatos de arileno y ci-  
cloalifáticos se emplean más ventajosamente en la prácti-  
ca del invento.

30

Característicamente, los arileno-diisocianatos

1 abarcan aquellos en los cuales el grupo isocianato está  
unido al anillo aromático. Los isocianatos más preferi-  
dos son los isómeros 2,4 y 2,6 del toliilen-diisocianato  
y sus mezclas, debido a su fácil disponibilidad y a su  
5 reactividad. Además, el diisocianato cicloalifático más  
usado ventajosamente en la práctica del presente invento  
es el 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato) y el isofo-  
ron-diisocianato.

La selección de los diisocianatos aromáticos o  
10 alifáticos se preconiza por el empleo final del material  
particular. Como es bien reconocido por los expertos en  
la técnica, los isocianatos aromáticos pueden emplearse  
cuando el producto final no está excesivamente expuesto a  
radiación ultravioleta que tiende a amarillear dichas com-  
15 posiciones polímeras; mientras que los diisocianatos ali-  
fáticos pueden emplearse más ventajosamente en aplicacio-  
nes exteriores y tienen menos tendencia a amarillear por  
exposición a radiación ultravioleta. Aunque estos princi-  
pios forman una base general para la selección del isocia-  
20 nato particular a emplear, los diisocianatos aromáticos  
pueden estabilizarse además por estabilizadores ultravio-  
letas bien conocidos para mejorar las propiedades del pro-  
ducto final del material en hoja impregnado con poliure-  
tano. Además, pueden añadirse antioxidantes en niveles  
25 reconocidos en la técnica para mejorar las característi-  
cas del producto final. Antioxidantes típicos son los  
tioéteres y los antioxidantes fenólicos tales como el --  
4,4'-butiliden-bis-meta-cresol y el 2,6-diterc-butil-para-  
-cresol.

30

El isocianato se hace reaccionar con compuestos

1 de múltiples hidrógenos reactivos tales como dioles, di-  
aminas o trioles. En el caso de dioles o trioles típica-  
mente son polialcohilén-éter o poliéster-poliol. Un po-  
5 lialcohilén-éter-poliol es el material polímero preferido  
que contiene hidrógenos activos para la formulación del  
poliuretano. Los poliglicoles más útiles tienen un peso  
molecular de 50 a 10000 y en el contexto del presente in-  
10 vento, lo más preferido es desde aproximadamente 400 has-  
ta aproximadamente 7000. Además, los poliéter-poliol  
mejoran proporcionalmente la flexibilidad con un aumento  
en su peso molecular.

Ejemplos de los poliéter-poliol son, aunque  
no están limitados a ellos, el polietilén-éter-glicol, po-  
lipropilén-éter-glicol, politetrametilén-éter-glicol, po-  
15 lihexametilén-éter-glicol, polioctametilén-éter-glicol,  
polidecimetilén-éter-glicol, polidodecimetilén-éter-glicol  
y sus mezclas. También pueden emplearse los poliglicoles  
que contienen diferentes radicales en su cadena molecular,  
tal como, por ejemplo, el compuesto  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$  en  
20 donde n es un número entero mayor que 1.

El poliol puede también ser un poliéster termi-  
nado en hidroxil o con hidroxil colgante que puede emplear-  
se en lugar o en combinación o con los polialcohilén-éter-  
-glicoles. Ejemplos de tales poliésteres son los forma-  
25 dos haciendo reaccionar ácidos, ésteres o haluros de áci-  
dos con glicoles. Los glicoles adecuados son polimetilén  
glicoles tales como etilén-, propilén-, tetrametilén- o  
decaetilén-glicol; metilenglicoles sustituidos tales co-  
mo 2,2-dimetil-1,3-propano-diol, glicoles cíclicos tales  
30 como ciclohexanodiol y glicoles aromáticos. Los glicoles

1 - alifáticos son generalmente preferidos cuando se desea  
flexibilidad. Estos glicoles se hacen reaccionar con áci-  
dos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos dicarboxíli-  
cos o ésteres de alcohol inferior o derivados que forman  
5 éster para producir polímeros de peso molecular relativa-  
mente bajo, que preferiblemente tienen un punto de fusión  
de menos de aproximadamente 70°C y un peso molecular si-  
milar a los indicados para los polialcohlen-éter-glicó-  
les. Los ácidos para preparar tales poliésteres son, por  
10 ejemplo, ácidos ftálico, maleico, succínico, adípico, su-  
bérico, sebácico, tereftálico y hexahidroftálico y los  
derivados sustituidos con alcohol y halógeno de dichos  
ácidos. Además, pueden también emplearse policaprolacto-  
na terminada con grupos hidroxilos.

15 Cuando se emplea en el presente invento, la ex-  
presión "agente dispersante iónico" significa un ácido o  
base ionizable soluble en agua capaz de formar una sal  
con el agente solubilizante. Estos "agentes dispersantes  
iónicos" son aminas y preferiblemente aminas solubles en  
20 agua tales como trietilamina, tripropilamina, N-etil-pipe-  
ridina y similares; también, ácidos y preferiblemente  
ácidos solubles en agua tales como acético, propiónico,  
láctico y similares. Naturalmente, un ácido o amina será  
seleccionado contingentemente sobre el grupo solubilizan-  
te colgante sobre la cadena de polímero.

25 El comportamiento elastómero deseado requeriría  
generalmente alrededor de 25-80% en peso de un poliol de  
cadena larga (es decir 700 a 2000 de peso equivalente) en  
el polímero. El grado de alargamiento y elasticidad pue-  
de variar ampliamente de producto a producto dependiendo  
30

1 de las propiedades deseadas del producto final.

5 Al formar los poliuretanos útiles en la práctica del invento, el poliol y un exceso molar de diisocianato se hacen reaccionar para formar el polímero terminado en isocianato. Aunque las condiciones de reacción adecuadas y tiempos de reacción y temperaturas son variables dentro del contexto del isocianato y poliol particulares utilizados, los expertos en la técnica reconocerán bien estas variaciones. Dichos expertos reconocerán que la reactividad de los ingredientes implicados requiere el equilibrio de la velocidad de reacción con las reacciones secundarias indeseables que conducen a la degradación del peso molecular y a productos coloreados. Típicamente la reacción se lleva a cabo agitando a alrededor de 50°C a 15 alrededor de 120°C durante aproximadamente 1 a 4 horas. Para proporcionar grupos carboxilo colgantes el polímero terminado en isocianato se hace reaccionar con una deficiencia molar de ácido dihidroxílico, durante 1 a 4 horas a 50°C a 120°C para formar un prepolímero terminado en isocianato. El ácido se añade deseablemente en forma de una 20 solución, por ejemplo en N-metil-1,2-pirrolidona o N,N-dimetilformamida. El disolvente para el ácido será típicamente no más de aproximadamente 5% de la carga total, a fin de reducir al mínimo la concentración de disolvente orgánico en la composición de poliuretano. Después de 25 que el ácido dihidroxílico se haga reaccionar con la cadena de polímero, los grupos carboxilo colgantes se neutralizan con una amina a alrededor de 58-75°C durante aproximadamente 20 minutos y se consigue la extensión y dispersión de cadena mediante la adición a agua con agita-

30

1 ción. Una diamina soluble en agua puede añadirse al agua  
como extendedor de cadena adicional. La extensión de ca-  
dena implica la reacción de los grupos isocianatos restan-  
tes con agua para formar grupos urea y polimerización adi-  
5 cional del material polímero con el resultado de que la  
totalidad de los grupos isocianato han sido hechos reaccio-  
nar en virtud de la adición de un exceso estequiométrico  
grande de agua. Ha de advertirse que los poliuretanos  
del invento son de naturaleza termoplástica, es decir no  
10 son capaces de un curado posterior extensivo después de  
la formación excepto la adición de un agente de curado ex-  
terno. Preferiblemente ninguno de tales agentes de cura-  
do se añade para formar el material en hoja compuesto.

15 Se emplea suficiente agua para dispersar el po-  
liuretano a una concentración de alrededor de 10-40% en  
peso de sólidos y una viscosidad de dispersión en el in-  
tervalo de 10-1000 centipoises. La viscosidad puede ajus-  
tarse de acuerdo con las propiedades de impregnación par-  
ticulares deseadas y mediante la composición en dispersión  
20 particular que están todas impuestas por las característi-  
cas del producto final. Debe advertirse que no se requie-  
ren emulsificantes o espesadores para la estabilidad de  
las dispersiones.

25 Los expertos ordinarios en la técnica recono-  
cerán modos de modificar la dispersión de poliuretano prima-  
ria de acuerdo con los usos del producto final, por ejem-  
plo, mediante la adición de agentes colorantes, dispersio-  
nes compatibles de polímeros vinílicos, compuestos de fil-  
tración de la radiación ultravioleta, estabilizadores con-  
30 tra la oxidación y similares.

1 La caracterización de las dispersiones prepara-  
das de acuerdo con el invento se hace por medidas de su  
contenido de no volátiles, tamaño de partícula, medidas  
de viscosidad y propiedades de tensión-deformación en ti-  
5 ras de películas coladas. Los límites de concentración  
operacionales útiles de la dispersión son bastante anchos,  
es decir aproximadamente 5-50%. El límite inferior se  
ajusta mediante la impracticabilidad de eliminar cantida-  
des grandes de agua del sustrato poroso impregnado y la  
10 tendencia hacia la transparencia indeseable del sustrato.  
La limitación superior en la concentración de sólidos, pa-  
ra usos tales como tapicería en los que se desean espon-  
josidad y caída, se caracteriza por una viscosidad de dis-  
persión excesiva que inhibe la penetración rápida y com-  
15 pleta de la profundidad deseada y por la rigidez de teji-  
do indeseable causada por inundación de sustancialmente  
todo el sustrato con el polímero. El intervalo de concen-  
tración preferido está entre aproximadamente 10 y 40% en  
peso de sólidos.

20 La viscosidad de dispersión está generalmente  
en el intervalo de 10-1000 centipoises. La viscosidad ba-  
ja, relativa a la de los polímeros idénticos del mismo ni-  
vel de sólidos en soluciones de polímero en disolvente or-  
gánico, ayuda a la penetración rápida y completa de la dis-  
25 persión acuosa y a la subsiguiente penetración del coagu-  
lante. Soluciones útiles de poliuretano, tendrán en con-  
traste, viscosidades por lo general de varios millares  
de centipoises, siendo tan altas como 50000 centipoises a  
concentraciones de 20-30%.

30 En una aplicación particular, si se desea impreg

1 - nar principalmente la superficie del sustrato poroso con  
las dispersiones acuosas del invento, pueden emplearse pa-  
ra aumentar la viscosidad espesadores solubles en agua ta-  
les como carboximetil-celulosa. Sin embargo, este espesa-  
5 miento puede también conseguirse por aumento en la concen-  
tración de sólidos.

El tamaño de partícula, como una medida útil de  
estabilidad, puede medirse por dispersión de luz. Disper-  
siones útiles que tienen características no sedimentantes  
10 tendrán partículas de un diámetro menor de una micra.

Los sustratos porosos útiles en la práctica del  
invento incluyen telas tejidas y de punto, fieltros, y  
no tejidas tales como hojas unidas por hilado, bloques fi-  
brosos tratados con agujas, y terciopelos. Las fibras de  
15 sustrato adecuadas son las fibras naturales, particular-  
mente algodón (mezclas de todo algodón y de algodón con  
materiales sintéticos tales como poliéster y nylon) y me-  
nos deseablemente lana; fibras sintéticas tales como po-  
liéster, nylon, acrílicas, monacrílicas y rayones. Las  
20 fibras pueden ser rectas o rizadas, de filamento continuo  
o de fibra cortada, o de longitud de fabricación de papel.  
Naturalmente, la elección de una fibra, el tipo de sustra-  
to y su construcción, y la superficie por unidad de peso  
se harán sobre la base del revestimiento, los requerimien-  
25 tos del uso final y otras consideraciones comúnmente re-  
conocidas en las industrias textiles y de tejidos reves-  
tidos, pero sólo contingentes con el empleo final particu-  
lar para el material compuesto.

En el procedimiento del invento el sustrato pue-  
30 de impregnarse con poliuretano en una proporción de apro-

1 -ximadamente 5% a aproximadamente 70% del peso compuesto  
total, preferiblemente en el intervalo de 15-50%. Así,  
las propiedades del sustrato poroso en hoja afectarán ---  
fuertemente las propiedades del tejido compuesto. Las me-  
5 didas de propiedades pertinentes para usos en zapatería y  
tapicería sobre las hojas acabadas incluyen resistencia a  
la tracción, resistencia al desgarramiento y alargamiento  
en diagonal. El impregnante similar a película, en con-  
traste con el impregnante producido por este invento de-  
10 gradará generalmente la resistencia a la tracción y al  
desgarramiento y producirá un arrugamiento grueso. El as-  
pecto uniforme y la retención del aspecto a través del  
uso final del artículo fabricado también es importante.  
Por ejemplo, usualmente es deseable en prendas del tipo  
15 ante para ropas exteriores mantener una textura ópticamen-  
te deslustrada y aterciopelada a través de las operaciones  
de cuidado doméstico normales de acabado y limpieza, que  
las prendas exteriores experimentarán durante un período  
de años.

20 La fabricación de un sustrato satisfactorio --  
útil para el procedimiento del invento es conocida por  
los expertos ordinarios en el ramo textil. Un sustrato  
preferido es una tela tejida de aproximadamente  $271 \text{ g/m}^2$ ,  
tejida a partir de hilos de fibra cortada de algodón, o  
25 una mezcla de algodón con fibras manufacturadas. Esta  
elección ayuda a asegurar un sustrato duradero y fuerte de  
propiedades precedibles y reproducibles. Ilustrativo de  
tal operación es: (1) tejer un tejido a partir de fibra  
cortada-hilo hilado; (2) teñir el tejido (después de eli-  
30 minación del apresto que puede emplearse para ayudar a la

1 - fabricación del hilo y la tejeduría); (3) cardar el teji-  
do por cepillado o chorro con arena para levantar los ex-  
tremos de las fibras del tejido principal; y (4) cizallar  
5 el tejido precisamente hasta un espesor y una abertura uni-  
formes para la impregnación subsiguiente. Después de la  
impregnación por la dispersión de poliuretano y la coagu-  
lación, las etapas de acabado comúnmente incluirán bruñi-  
do. El bruñido creará una superficie similar a la del an-  
te, en la que se desea el aspecto estético impartido por  
10 las fibras orientadas al plano del sustrato, o puede em-  
plearse para asegurar una uniformidad de espesor para acom-  
modar el revestimiento de transferencia del poliuretano  
adicional.

Debido a que el sustrato es poroso, la disper-  
15 sión de poliuretano acuosa atraviesa los poros del sustra-  
to a una velocidad controlada mediante la viscosidad del  
sistema acuoso y las características hidrófilas del sus-  
trato particular empleado. Por consiguiente, cualquiera  
de los métodos empleados en la industria de tejidos reve-  
20 stidos como se ha analizado previamente son adecuados para  
impregnar el sustrato poroso con la dispersión acuosa.

La coagulación se consigue poniendo en contacto  
el sustrato impregnado con una solución acuosa de un medio  
iónico diseñado para reemplazar iónicamente al ion solubi-  
25 lizante. En teoría, aunque no se pretende estar vinculado  
a tal teoría, en el caso de un poliuretano aniómicamente  
solubilizado, la amina que neutraliza al carboxilo que con-  
tiene el poliuretano es reemplazado con un ion hidrógeno  
que invierte el ion carboxilo colgante aniónico, invirtien-  
30 do por tanto el polímero de poliuretano a su estado origi-

1 -nal "no diluible". Esto causa la coagulación del políme-  
ro dentro de la estructura del sustrato.

5 En el caso de un polímero aniónico, las solucio-  
nes de ácido acético acuoso a concentraciones de 0,5% a  
aproximadamente 5% son coagulantes iónicos adecuados para  
las dispersiones aniónicas y son preferidas sobre los áci-  
dos más fuertes debido a la facilidad relativa de manipu-  
lación, a la baja corrosión potencial y a su desechabili-  
dad. También pueden emplearse otros ácidos sustancialmen-  
10 te solubles en agua a concentraciones equivalentes. La  
coagulación es bastante rápida, tan rápida, de hecho, que  
el polímero es sustancialmente retenido en su totalidad  
dentro del sustrato, sin ninguna pérdida de polímero por  
emigración a la solución iónica.

15 El "efecto salino", para coagular la dispersión  
mediante la adición de una sal neutra es factible, pero  
no es favorecido porque se necesitan grandes cantidades  
de sal, aproximadamente 10 veces la concentración de áci-  
do, y los problemas esperados de contaminación del produc-  
20 to.

Debido a los muchos y variados polímeros que  
pueden emplearse en la práctica del invento, es ventajoso  
seguir el procedimiento siguiente para determinar las con-  
diciones de coagulación de un sistema particular: (1) pre-  
25 parar una secuencia de diluciones acuosas de un coagulan-  
te iónico seleccionado, tal como ácido acético, específi-  
camente 5%, 2,5%, 1,25%, 0,312% y 0,156%; este intervalo  
—aproximadamente 30 veces la concentración de ácido— cu-  
brirá generalmente el intervalo práctico del coagulante  
30 iónico; (2) agitar la solución coagulante en un recipien-

1 - te de aproximadamente  $100 \text{ cm}^3$  y a una velocidad de agita-  
ción de alrededor de 300 rpm; (3) gotear dispersión acuo-  
sa del poliuretano en el coagulante agitado, a una veloci-  
dad de aproximadamente 20 gotas por minuto. Se advertirá  
5 que en el intervalo de concentración superior, la disper-  
sión coagulará en gotitas bien definidas que tendrán una  
superficie exterior de poliuretano coagulado; a una con-  
centración demasiado baja, se forma una dispersión lecho-  
sa que es inadecuada para la práctica del invento.

10           Existe una considerable amplitud en la selección  
de una concentración coagulante iónica operable, variando  
hasta aproximadamente el 0,2% de solución ácida. La se-  
lección específica de concentración, naturalmente, estará  
dictada por los requerimientos prácticos de la recircula-  
15 ción del baño de coagulante y por el desecho económico de  
los residuos ácidos.

La fase acuosa retenida después de la etapa de  
coagulación se separa por medios convencionales. Por ejem-  
plo, la hoja puede hacerse pasar a través de rodillos de  
20 exprimido, enjuagarse en agua, y secarse por aire calien-  
te o radiación infrarroja.

En un proceso típico el sustrato poroso se satu-  
ra con dispersión de poliuretano en un recipiente adecua-  
do y el exceso se separa por rodillos de escurrido, el  
25 sustrato saturado se sumerge luego en un volumen adecuado  
de coagulante iónico, y el líquido restante, constituido  
principalmente por coagulante iónico y sal de ion solubi-  
lizada, se separa por los rodillos de exprimido. El sus-  
trato impregnado se enjuaga luego y se seca al aire o se  
30 seca por aire calentado o por radiación infrarroja.

1 Aunque el procedimiento puede aplicarse a todos  
los poliuretanos diluibles con agua, el producto objeto  
es proporcionar materiales compuestos por aspecto, resis-  
tencia, conformabilidad, caída, etc., comparables a los  
5 materiales que incumben al uso final en zapatería, tapice-  
ría y tejidos de cuero. Un objeto adicional del invento  
es proporcionar un tejido revestido que tiene la caída y  
el tacto de una tela con una resistencia y capacidad de  
lavado mejoradas. Esto requiere generalmente que los po-  
10 liuretanos tengan un módulo relativamente bajo. El inter-  
valo de módulos secantes preferido a un alargamiento del  
100% es 1,4-7 kg/cm<sup>2</sup>; el intervalo útil es 0,7-105 kg/  
cm<sup>2</sup>. El módulo se calcula convencionalmente a partir de  
la curva tensión-deformación obtenida de tiras de pelícu-  
15 la de colada y dispersión de polímero secado. Alargamien-  
to en la rotura que significa una extensibilidad elástica  
aceptable, calculado a partir de la curva de tensión-de-  
formación debe estar en el intervalo de 300-800%, preferi-  
blemente mayor de 500%, con una recuperación elastómera  
20 desde la extensión hasta dos veces la longitud no estira-  
da dentro del 30% de la longitud original.

Después de la producción y el secado, las hojas  
pueden ser bruñidas por procedimientos convencionales en  
la industria del cuero, para proporcionar efectos atracti-  
25 vos similares al ante, y curtidos en su parte superior,  
si se desea, particularmente para palas de zapatos. Las  
hojas pueden también revestirse y combinarse en estructu-  
ras estratificadas con espumas y tejidos en equipo ya usa-  
do en las industrias del cuero y de tejidos revestidos,  
30 tales como línea de revestimiento por transferencia del

1 -diagrama encontrado en Coated Fabrics Vol. 7 (julio 1977)  
página 43.

5 Los productos de este procedimiento de coagula-  
ción difieren de los productos realizados por procedimien-  
tos en los cuales el polímero se deposita de dispersión  
acuosa y evaporación. La ruta de evaporación tiende a pro-  
porcionar superficies similares a películas brillantes en  
lugar de las superficies atractivas con un lustre indebi-  
do, y una tendencia a estar sometidas a agrietamiento por  
10 flexión y otros efectos de comportamiento y aspecto. Las  
propiedades tales como rotura, permeabilidad, caída y sua-  
vidad deseables se cree que están relacionados con la es-  
tructura celular producida frente a la estructura de polí-  
mero denso producida por secado.

15 Las diferencias de estructura microscópica de  
contraste en el poliuretano depositado por los dos métodos  
han sido demostradas aplicando dispersión a dos platinas  
de vidrio, y preparando películas por: (1) coagulación  
por baño de la platina en un coagulante iónico; y (2) por  
20 secado de la dispersión. El producto de (1) es blanco y  
opaco, dando como resultado dispersión a la luz por la mul-  
titud de celdillas finas producidas, que pueden verse en  
examen microscópico. El producto de (2) es generalmente  
una película exenta de huecos y transparente, aunque puede  
25 haber algo de turbidez. La dispersión de la luz celular  
del poliuretano coagulado se manifiesta durante la coagu-  
lación de las dispersiones dentro del sustrato por un blan-  
queo coincidente con la aplicación del coagulante. Natu-  
ralmente, la estructura celular debe ser duradera en el  
30 empleo, incluyendo la limpieza en disolventes, para mini-

1 mizar los cambios de apariencia y comportamiento con el  
 tiempo. Esta duración depende principalmente de la selec-  
 5 ción apropiada de la composición de polímero que, como se  
 observa, puede realizarse por principios muy conocidos en  
 la técnica de la polimerización.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los ejemplos siguientes se recogen para ilustrar  
 el invento y no se intenta que lo limiten.

#### LA REALIZACION PREFERIDA

10 Se prepara un polímero de poliuretano a partir  
 de los ingredientes siguientes:

Ingredientes	Equivalentes	
	Intervalo general	Intervalo preferido
15 Diisocianato	3-6	3,4-4,5
compuesto de hidrógeno reactivo (di- o tri-funcional)	1,0	1,0
compuesto solubilizante en la cadena de polímero	0,8-1,9	1,0-1,7
20 agente dispersante iónico	0,4-4	0,5-1,5

El diisocianato se hace reaccionar con el com-  
 puesto de hidrógeno reactivo bajo una atmósfera inerte has-  
 ta que ha reaccionado sustancialmente todo el hidrógeno  
 activo dejando un compuesto intermedio terminado en  $N=C=O$ .  
 25 El compuesto solubilizante se hace reaccionar con el com-  
 puesto intermedio para incorporar el grupo solubilizante  
 en la cadena de polímero. El polímero de poliuretano se  
 neutraliza con el agente de dispersión iónico. El políme-  
 ro de poliuretano se añade entonces a un gran exceso equi-  
 30 valente de agua, cuya cadena amplía el polímero de poliure-

1 -retano, y la concentración de sólidos se ajusta hasta el nivel deseado por más adición de agua.

5 Se prepara un baño, a temperatura ambiente, con la dispersión de poliuretano que se ha descrito antes. Un sustrato poroso se impregna sumergiéndolo en el baño y se separa la dispersión acuosa de poliuretano en exceso por escurrido o similar. El sustrato impregnado de dispersión se sumerge en un baño que contiene un equivalente este-  
 10 quiométrico o un equivalente en exceso de agente coagulante, coagulando así el poliuretano a partir de la fase dispersada. El sustrato impregnado se lava en agua para eliminar el agente dispersante y coagulante residuales, se separa el agua en exceso por escurrido o similar y se seca el impregnante. Se proporciona un tratamiento físico  
 15 o un revestimiento subsiguiente, si es necesario, dependiendo del empleo final.

#### Ejemplo 1

Se preparó un polímero, exento de isocianato que contenía ácido, dispersado en agua empleando los ingredientes siguientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
tolilen-diisocianato	4,0
CP 6500 triol(índice de hidroxilo 28 de Choate Chemical Co., Chemical Abstract Service nº 9082-00-2)	23,0
25 ácido dimetilol-propiónico	1,2
N-metil-2-pirrolidona	2,4
N-etil-morfolina	1,0
agua	68,4

30 El tolilen-diisocianato se combinó con el triol

1 bajo atmósfera inerte con agitación a 10-30°C. El triol  
 y el isocianato se hicieron reaccionar durante 2 horas  
 con una velocidad de agitación y una velocidad de combina-  
 5 ción de ingredientes ajustadas de modo que la temperatura  
 se mantuviera a no más de 80°C. Se añadió entonces una  
 solución del ácido en la pirrolidona a la combinación de  
 diisocianato/triol; la temperatura se mantuvo de nuevo  
 por debajo de 80°C durante un período de 30-90 minutos.  
 Se añadió la morfolina y la reacción se mantuvo durante un  
 10 período de 20 minutos para neutralizar el polímero, mante-  
 niendo la temperatura de la mezcla en el intervalo de 55-  
 75°C. La extensión y dispersión de la cadena del polímero  
 neutralizado en agua se formó añadiendo el poliuretano al  
 agua y agitando hasta que cesó el burbujeo ocasionado por  
 15 la reacción de extensión de la cadena en agua; esto ocu-  
 rre típicamente de 1 a 4 horas, con una temperatura final  
 de 40 a 60°C.

Se ajustó el contenido de no volátiles al 30%  
 por adición de agua a la dispersión completa. La viscosi-  
 20 dad de esta dispersión al 30% era 350 centipoises, medida  
 en un viscosímetro Brookfield RVT. El tamaño de partícu-  
 la medio, estimado a partir de la dispersión de la luz  
 (instrumento Spectronic 20 [Bausch & Lomb]) era aproxima-  
 damente 0,7 micras. Las propiedades medidas empleando un  
 25 aparato Instrom Modelo 1130 en coladas en películas de la  
 dispersión eran las siguientes:

Módulo al 100%

(resistencia requerida para doblar  
 la longitud de la muestra)

5 kg/cm<sup>2</sup>

30

resistencia a la tracción

26 kg/cm<sup>2</sup>

1	alargamiento	800%
	recuperación (desde la extensión hasta el doble de la longitud original)	80%

Ejemplo 2

5 Se preparó un polímero, exento de isocianato que contiene ácido, dispersado en agua a partir de los ingredientes siguientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Hylene W <sup>R</sup>	
10	4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato) E.I. du Pont Nemours	12,1
	PCP-0240	
	√poli(epsilon-caprolactona)diol de peso molecular 2000 e índice hidroxilo 567	23,6
	ácido dimetilol-propiónico	2,2
15	N-metil-2-pirrolidona	4,9
	N-etil-morfolina	2,0
	Santowhite <sup>R</sup> (4,4'-butiliden-bis-metacresol) Monsanto Co.	0,5
20	T-12 (dilaurato de dibutilestaño) M&T Chemical Co.	0,003
	Agua	54,7

25 Se combinó el Hylene W<sup>R</sup> con el PCP-0240, con agitación bajo una atmósfera inerte a 50-90°C. El período de reacción era 2 horas, manteniendo una temperatura a no más de 90°C. Se añadió luego una solución del ácido en pirrolidona a la combinación de diisocianato/diol junto con el Santowhite<sup>R</sup>. Se añadió dilaurato de dibutilestaño y la temperatura se mantuvo a 80°C o menos, durante un período de 2 a 3 horas. Se añadió N-etil-morfolina para

30

1 - neutralizar el polímero y la reacción se mantuvo durante  
un período de 30 minutos aunque manteniendo la temperatu-  
ra a 55-75°C. El polímero neutralizado se extendió en la  
cadena y se dispersó en agua con agitación rápida. La  
5 agitación se continuó hasta que cesó la formación de es-  
puma, requiriendo un tiempo total de 5 horas para la adi-  
ción y agitación con una temperatura final de 55-75°C.

Se ajustó el contenido de los no volátiles has-  
ta 40% por adición de agua a la dispersión completa. La  
10 viscosidad de la dispersión y el tamaño de partícula, me-  
dido por el procedimiento del Ejemplo 1, era 70 centipoi-  
ses y 0,2 micras, respectivamente. Las propiedades medi-  
das en una colada de película seca a partir de la disper-  
sión eran las siguientes:

15	módulo al 100%	60 kg/cm <sup>2</sup>
	resistencia a la tracción	112 kg/cm <sup>2</sup>
	alargamiento	350%
	recuperación	55%

#### Ejemplo 3

20 Se combinó la dispersión del Ejemplo 1 con un  
tejido de algodón por coagulación. Un tejido de algodón  
teñido comercialmente de 60 x 80 hilos, que pesaba 271  
gramos/m<sup>2</sup> se cardó y se cizalló. Se cortaron trozos de  
ensayo de aproximadamente 930 cm<sup>2</sup> de superficie para tra-  
25 tamiento en el laboratorio. Los trozos se saturaron su-  
mergiéndolos en dispersión y pasándolos entre rodillos pa-  
ra eliminar el líquido en exceso. Las hojas se sumergie-  
ron luego en una solución acuosa al 5% de ácido acético  
durante 5 minutos, se lavaron en agua corriente durante  
30 5 minutos, se secaron parcialmente haciéndolo pasar a tra-

1 - vés de rodillos de agarre, a continuación se secaron en  
 estufa durante 5 minutos a una temperatura de 70°C. Las  
 muestras de las hojas secas se trataron con arena hasta  
 espesor uniforme y se ensayaron en cuanto a las propieda-  
 5 des claves relacionadas con su utilidad en zapatos, dando  
 los resultados siguientes:

	<u>Método</u>	<u>Propiedades del tejido</u>	
		<u>Original</u>	<u>Tratado</u>
	peso (gramo/m <sup>2</sup> )	268	359
10	adición (%)	--	33,6%
	tracciones (kg)	29 x 35	40,5 x 47
	desgarramiento	5 x 10	4 x 8
	alargamiento en diagonal (%)		
	0	0,5	2
15	10	1,0	5
	20	2,0	7,5
	30	9,0	11,0

#### Ejemplo 4

20 La dispersión descrita en el Ejemplo 2 se com-  
 binó con un tejido de algodón por coagulación como sigue.  
 Un tejido de algodón comercialmente teñido de 60 x 80 hi-  
 los, que pesaba aproximadamente 271 gramos/m<sup>2</sup> se cardó y  
 cizalló. Se cortaron trozos de ensayo de aproximadamente  
 930 cm<sup>2</sup> para tratamiento en el laboratorio. Los trozos  
 25 se saturaron sumergiéndolos en la dispersión, las hojas  
 saturadas se pasaron entre rodillos de agarre para elimi-  
 nar el exceso de líquido, se sumergieron en una solución  
 acuosa al 5% de ácido acético durante 5 minutos, se lava-  
 ron en agua corriente durante 5 minutos, se secaron par-  
 30 cialmente con rodillos de agarre y se secaron además en

1 una estufa al aire durante 5 minutos a 80°C. La hoja aca-  
 bada era rígida con un acartonamiento similar a un cartón  
 a base de celulosa, pero con superior resistencia a la  
 5 abrasión y al peligro de desprendimiento de las fibras,  
 con utilidad en encuadernación de libros.

Ejemplo 5

Se preparó un polímero, exento de isocianato que contenía amina, dispersado en agua, empleando los ingredientes siguientes:

10	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Metiletilcetona	6,8
	Hylene W <sup>R</sup>	16,9
	4,4'-metilen-bis-(ciclohexil-isocianato) E.I. du Pont de Nemours	
15	T-12 (dilaurato de dibutilestaño) M&T Chemical C.	0,002
	CD-230 (polioxi-propilenamina cianoetilada) Jefferson Chemical Co.	0,8
20	PPG-1025 (polioxipropilen)-diol Union Carbide Corp.	12,8
	Metil-dietanol-amina	4,3
	Solución de ácido clorhídrico (1% en peso)	40,0
	Agua	18,3

25 Se combinaron el Hylene W<sup>®</sup> y metil-etil-cetona con agitación a 15-35°C. Bajo una atmósfera inerte, se añadió el CD-230 con agitación mientras se mantuvo una temperatura no mayor de 50°C. Se añadieron el PPG-1025 y la metil-dietanol-amina sucesivamente con agitación. Se  
 30 añadió el dilaurato de dibutilestaño y la temperatura se

1 mantuvo a 75-85°C durante un período de 2 horas. Se com-  
 binaron el agua y la solución de HCl al 1% y el polímero  
 se dispersó en la solución resultante por agitación rápi-  
 da. La agitación se mantuvo hasta que cesó la formación  
 5 de espuma lo que requirió un tiempo total de 6 horas para  
 la adición y agitación, con una temperatura final de 55-  
 75°C.

Se ajustó el contenido de no volátiles hasta el  
 24% después de filtración por adición de agua a la dis-  
 10 persión completa. La viscosidad de la dispersión era 15  
 centipoises, medida en un viscosímetro Brookfield RTV. El  
 pH era 5,1. El tamaño de partículas medio, estimado por  
 la dispersión de la luz (Bausch & Lomb Spectronic 20) era  
 aproximadamente 0,1 micras. Las propiedades medidas em-  
 pleando un aparato Instrom modelo 1130 en coladas de pe-  
 15 lículas a partir de la dispersión eran las siguientes:

Módulo al 100%

(tensión requerida para doblar la  
 longitud de la muestra)

91 kg/cm<sup>2</sup>

Resistencia a la tracción

136 kg/cm<sup>2</sup>

Alargamiento

220%

Recuperación

(desde la extensión hasta el doble  
 de la longitud original)

25%.

#### Ejemplo 6

25 Se combinó la dispersión del Ejemplo 5 con un  
 tejido de algodón por coagulación. Un tejido de algodón  
 comercialmente teñido de 60 x 80 hilos, que pesaba 271  
 gramos/m<sup>2</sup> se cardó y cizalló. Se cortaron trozos de en-  
 30 sayo con una superficie de aproximadamente 930 cm<sup>2</sup> para

1 - tratamiento en el laboratorio. Los trozos se saturaron  
sumergiéndolos en la dispersión y a continuación se pasa-  
ron por rodillos de agarre para eliminar la dispersión en  
exceso. Estas hojas saturadas se sumergieron en hidróxi-  
5 do de sodio acuoso al 10% durante 5 minutos, se lavaron  
en agua corriente durante 5 minutos, se secaron parcial-  
mente por rodillos de agarre y se secaron más en una es-  
tufa de aire durante 5 minutos a 80°C. La hoja resultan-  
te era rígida y de aspecto de cartón, aproximándose a un  
10 cartón a base de celulosa con utilidad en la encuaderna-  
ción de libros.

Como puede reconocerse bien por los expertos en  
la técnica, el invento puede emplearse con cualquier dis-  
persión acuosa de polímero de poliuretano aniónico o ca-  
15 tiónico y una variedad de tejidos como sustrato poroso.  
Aunque el invento ha sido descrito con referencia a mate-  
riales particulares y producido de acuerdo con métodos  
particulares, el invento está solamente limitado por lo  
que se recoge en las reivindicaciones que se acompañan.

1

## - REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método para preparar un material en hoja compuesto, que comprende: (a) impregnar al menos una porción de un material en hoja poroso con una dispersión iónica acuosa de un polímero de poliuretano que tiene grupos ionizables solubilizantes unidos covalentemente a la cadena polímera, los cuales son hechos reaccionar con un agente dispersante iónico, no teniendo sustancialmente dicho polímero de poliuretano grupos  $N=C=O$  sin reaccionar; (b) coagular iónicamente dicho polímero de poliuretano a partir de dicha dispersión impregnada en dicho material en hoja poroso; y (c) secar dicho agente impregnante para formar un material en hoja compuesto.

15

20

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, que incluye separar sustancialmente todo el agente dispersante de la hoja impregnada antes de dicho secado.

25

3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicha dispersión de polímero de poliuretano iónica y acuosa tiene un contenido de sólidos de 5% a 50% en peso.

30

4ª.- El método de la reivindicación 3ª, en el que dicha dispersión de polímero de poliuretano iónica y acuosa tiene un contenido en sólidos de 10% a 40% en peso.

1                   5ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicha dispersión de polímero de poliuretano iónica y acuosa tiene una viscosidad de 10 a 5000 centipoises.

5                   6ª.- El método de la reivindicación 5ª, en el que dicha dispersión de polímero de poliuretano iónica y acuosa tiene una viscosidad de 10 a 2000 centipoises.

                  7ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicho material compuesto seco está constituido por 5% a 70% en peso de polímero de poliuretano.

10                  8ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicho material compuesto seco está constituido por 15% a 50% en peso del polímero de poliuretano.

15                  9ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que un sustrato poroso se selecciona del grupo que consiste en telas tejidas, telas no tejidas, hojas unidas por hilado, bloques fibrosos punzonados con agujas y terciopelos.

20                  10ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicha coagulación iónica se realiza por inmersión en un baño ácido acuoso.

                  11ª.- El método de la reivindicación 10ª, en el que dicho baño ácido acuoso contiene ácido acético.

                  12ª.- "UN METODO PARA PREPARAR UN MATERIAL EN HOJA COMPUESTO".

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

30

29010

1

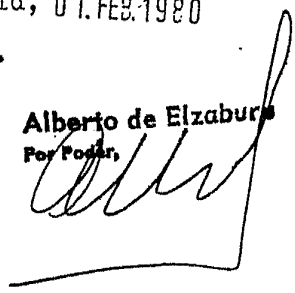
Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 01.FEB.1980

P.A.

**Alberto de Elzaburu**  
**Por Poder,**



10

15

20

25

30

29010

JL/