



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 897.293

Classif. Internat.:

C08L/B05D/C08I

Mis en lecture le:

03 -11- 1983

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 14 juillet 19 83 à 15 h. 00*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : NORWOOD INDUSTRIES INC.
100 North Morehall Road, Malvern, Etat de Pennsylvanie
19355 (Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Composition polymérique aqueuse stable à base
de polyuréthane, son procédé de production et ses
applications à l'obtention de feuilles ayant l'apparence
du cuir,
(Inv. : J.R. McCartney)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 14 juillet 1982,
n° 06/398.260 au nom de J.R. McCartney dont elle est
l'ayant cause.

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 29 juillet 19 83
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS

89733

92 457

US 398 260

BREVET D'INVENTION

DÉPOSANT

Société dite : NORWOOD INDUSTRIES, INC.

TITRE

"Composition polymérique aqueuse stable à base de polyuréthane, son procédé de production et ses applications à l'obtention de feuilles ayant l'apparence du cuir"

(Inventeur : John Richard McCARTNEY)

REVENDICATION de PRIORITÉS

US 14.7.1982
au nom de l'inventeur.

06/398 260

3

La présente invention concerne des matières en feuille poreuses imprégnées de résine, et elle a plus particulièrement trait à des bandes fibreuses imprégnées de résine qui ont en tous points une densité uniforme et que l'on peut transformer ensuite en matières en feuille simulant le cuir.

Des matières en feuilles poreuses imprégnées de résine telles que toile, nattes, papiers sans apprêt, etc., sont bien connues dans l'art antérieur. Ces matières en feuilles imprégnées de résine sont utiles à diverses fins, par exemple pour un cuir d'imitation sous forme de matières vinyliques, etc., des matières de construction en feuille telles que des courroies de transport, et des produits similaires.

Les procédés antérieurs d'imprégnation d'une bande particulière impliquent l'imprégnation ou le revêtement de matières poreuses avec une résine polymérique telle qu'un polyuréthane, une résine vinylique ou une matière similaire. Les polyuréthanes ont été largement admis comme composition de revêtement ou d'imprégnation du fait de la grande capacité de variation de leurs propriétés chimiques et physiques, notamment leur flexibilité et leur résistance aux agents chimiques. Plusieurs techniques ont été utilisées pour imprégner de résine polymérique la matière poreuse en feuille. L'un de ces procédés antérieurs implique l'utilisation de la résine polymérique dans un système comprenant un solvant organique, procédé dans lequel

la matière en feuille est plongée dans la solution et le solvant en est éliminé . Ces systèmes contenant un solvant sont indésirables parce que le solvant, dans de nombreux cas, est toxique et doit être récupéré en vue de sa réutilisation ou bien jeté. Ces systèmes comportant un solvant sont coûteux et n'offrent pas nécessairement un produit intéressant, parce que lors de l'évaporation du solvant de la matière en feuille poreuse imprégnée, la résine tend à émigrer en donnant une imprégnation non homogène de la matière en feuille poreuse, de laquelle il résulte que la résine se concentre vers la surface de la matière en feuille plutôt que de donner une imprégnation uniforme. Pour atténuer les problèmes liés aux systèmes comportant un solvant, on a proposé certains systèmes polymériques aqueux. Dans la formation de matières en feuille imprégnées, par imprégnation avec des polymères aqueux, la portion aqueuse doit être éliminée. Là encore, de la chaleur est nécessaire et on est confronté à une migration du polymère vers les surfaces de la matière en feuille imprégnée.

Dans un procédé dans lequel des solutions de polyuréthane sont associées à des substrats poreux, le polymère est appliqué dans un solvant organique à un substrat tel qu'une natte de polyester perforée à l'aiguille. Le composite polymère-substrat est ensuite plongé dans un mélange de solvant organique pour le polymère et d'un non-solvant pour le polymère qui est au moins partiellement miscible au solvant, jusqu'à ce que la couche soit coagulée en une structure cellulaire de micropores anastomosés. Le solvant est chassé de la couche de revêtement en même temps que le non-solvant en formant une couche microporeuse dépourvue de solvant. Bien que ce procédé confère des propriétés admissibles à une étoffe imprégnée de polyuréthane, il présente l'inconvénient de la présence d'un système comportant un solvant organique, notamment lorsqu'on utilise des polyuréthanes à haute performance qui nécessitent des solvants relativement toxiques et à haut point

d'ébullition. Un exemple de ce procédé est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 208 875.

Dans un autre procédé, des dispersions de polyuréthane dans des véhicules organiques ont été
 5 proposées et utilisées pour revêtir des substrats poreux comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 100 721. Dans ce système, une dispersion est appliquée à un substrat et elle est coagulée par addition
 10 subséquente d'un non-solvant. Bien que cette approche ait été utilisée avec un certain succès, elle implique deux limitations principales. (1) Le véhicule de la dispersion est principalement organique, attendu que des quantités relativement faibles de non-solvant, de préférence l'eau, sont nécessaires pour former une dispersion ;
 15 et (2) il existe un intervalle relativement étroit d'addition de non-solvant, si bien que des résultats reproductibles sont difficiles à obtenir.

Un procédé particulièrement intéressant pour préparer une matière composite en feuille par imprégnation
 20 d'un substrat poreux est révélé dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 171 391. Dans ce procédé, une matière en feuille poreuse est imprégnée avec une dispersion ionique aqueuse d'un polyuréthane et la matière d'imprégnation y est coagulée en place.

25 Un autre procédé de formation de substrats poreux imprégnés et notamment de matières en feuille non tissées, est décrit dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 188 329 déposée le 18 septembre 1981 au nom de John McCartney. Dans cette demande de brevet,
 30 des nattes fibreuses perforées à l'aiguille sont imprégnées par saturation totale avec une dispersion ou émulsion aqueuse d'une résine polymérique. La natte perforée à l'aiguille entièrement saturée est mise en contact avec un agent coagulant qui fait coaguler les résines
 35 polymériques dans la dispersion aqueuse et dépose cette

résine dans la natte perforée. Cette dernière est séchée pour former une bande fibreuse imprégnée dans laquelle la résine polymérique est uniformément répartie en conférant à la bande une masse volumique uniforme, et la densité apparente de la nappe est inférieure à la densité réelle de cette dernière. La bande imprégnée est caractérisée en ce qu'elle comprend des filaments qui sont à la fois revêtus et non revêtus de résine polymérique et par les concentrations de la résine polymérique.

10 Une application particulière pour la matière en feuille décrite dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 188 329 précitée est la formation de
 ayant l'apparence du cuir à partir de cette feuille. Ces procédés et ces compositions sont décrits de façon plus détaillée dans la demande de brevet des Etats-Unis
 15 d'Amérique N° 188 330 déposée le 18 septembre 1980 au nom de John McCartney. Dans le procédé de cette demande, la masse fibreuse imprégnée est chauffée sous pression, la chaleur et la pression étant appliquées au moins sur
 20 une face de la matière pour développer une couche fleur sur une face et une couche formant croûte sur la face opposée, en constituant ainsi la matière en feuille ayant l'apparence du cuir. Dans les deux demandes de brevets précitées, de même que dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique
 25 N° 4 171 391, les polymères préconisés sont des polyuréthanes en raison des hautes performances de leurs propriétés physiques et chimiques. La présente invention apporte un perfectionnement à ces procédés d'imprégnation en ce qu'elle utilise d'autres polymères comme compositions
 30 d'imprégnation. Ces autres polymères exaltent les propriétés et permettent également des variations des propriétés en vue d'applications finales particulières.

Conformément à la présente invention, une composition polymérique aqueuse stable est formée d'une
 35 dispersion aqueuse anionique de polyuréthane et d'une

dispersion ou émulsion polymérique compatible. Les disper-
 sions ou émulsions compatibles peuvent avoir un pH prati-
 quement neutre ou bien elles peuvent être anioniques ou
 cationiques. Les compositions polymériques sont utiles
 5 à l'imprégnation de substrats poreux pour former des
 matières en feuille composites qui peuvent être traitées
 par la suite pour former une matière ayant l'apparence
 du cuir ou une matière similaire.

La dispersion aqueuse ionique de polyuréthane
 10 représentant un constituant de la composition d'imprégnation
 est anionique, et elle comprend avantageusement des
 groupes acide carboxylique en liaison par covalence avec
 le squelette du polymère.

La neutralisation de ces groupes carboxyle
 15 avec une amine, de préférence une monoamine hydrosoluble,
 offre l'aptitude à la dilution par l'eau. Le composé
 portant le groupe carboxylique doit faire l'objet d'un
 choix soigneux, parce que des isocyanates, qui sont né-
 cessairement des composants de tout système de polyuréthane,
 20 sont généralement aptes à réagir avec des groupes carboxy-
 liques. Toutefois, comme décrit dans le brevet des Etats-
 Unis d'Amérique N° 3 412 054, on peut faire réagir des
 acides carboxyliques à substituants 2,2-hydroxyméthyle
 avec des polyisocyanates organiques sans qu'il y ait de
 25 réaction notable entre les groupes acide et les groupes
 isocyanate du fait de l'empêchement stérique du groupe
 carboxyle par les groupes alkyle adjacents. Cette approche
 permet d'obtenir le polymère désiré contenant des groupes
 carboxyle, dont ces derniers sont neutralisés avec la
 30 monoamine tertiaire en formant un sel d'ammonium quater-
 naire interne, d'où l'aptitude à la dilution par l'eau.

Des acides carboxyliques avantageux, et
 notamment les acides carboxyliques à empêchement stérique,
 sont bien connus et faciles à obtenir. Par exemple, on
 35 peut les préparer à partir d'un aldéhyde présentant au

moins deux atomes d'hydrogène en position alpha qui ont réagi en présence d'une base avec deux équivalents de formaldéhyde pour former le 2,2-hydroxyméthylaldéhyde. L'aldéhyde est ensuite oxydé en l'acide par des procédés connus de l'homme de l'art. Ces acides sont représentés par la formule développée



dans laquelle R représente l'hydrogène, un groupe alkyle ayant jusqu'à 20 atomes de carbone et de préférence jusqu'à 8 atomes de carbone. Un acide apprécié est l'acide 2,2-di(hydroxyméthyl)propionique. Les polymères porteurs des groupes carboxyle latéraux sont caractérisés comme étant des polymères anioniques du type polyuréthane.

20 Les polyuréthanes qui peuvent être utilisés dans la mise en oeuvre de l'invention impliquent plus particulièrement la réaction de diisocyanates ou de polyisocyanates et de composés porteurs de multiples atomes réactifs d'hydrogène qui conviennent à la préparation de polyuréthanes. De tels diisocyanates et composés porteurs d'atomes réactifs d'hydrogène sont décrits avec plus de détail dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 412 034 et N° 4 046 729. En outre, les procédés de préparation de ces polyuréthanes sont bien connus d'après les exemples qui en sont donnés par les brevets précités. Conformément à la présente invention, des diisocyanates aromatiques, aliphatiques et cycloaliphatiques ou leurs mélanges peuvent être utilisés pour former le polymère. Ces diisocyanates sont par exemple le 2,4-diisocyanato-
 35 toluène ; le 2,6-diisocyanatotoluène ; le métaphénylène-

diisocyanate ; le biphénylène-4,4'-diisocyanate ; le méthylène-bis(4-phénylisocyanate) ; le 4-chloro-1,3-phénylènediisocyanate ; le 1,5-diisocyanatonaphtalène ; le tétraméthylène-1,4-diisocyanate ; l'hexaméthylène-1,6-
 5 diisocyanate ; le décaméthylène-1,10-diisocyanate ; le cyclohexylène-1,4-diisocyanate ; le méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate) ; le diisocyanatotétrahydronaphtalène ; l'isophorone-diisocyanate, etc. Les arylène-diisocyanates et diisocyanates cycloaliphatiques sont très avantageuse-
 10 ment utilisés dans la mise en oeuvre de l'invention.

Les arylène-diisocyanates comprennent de façon caractéristique ceux dans lesquels le groupe isocyanate est lié au noyau aromatique. Les isocyanates que l'on apprécie le plus sont les isomères 2,4 et 2,6 du
 15 diisocyanatotoluène et leurs mélanges, du fait de la facilité avec laquelle on les obtient et de leur réactivité. En outre, les diisocyanates cycloaliphatiques utilisés le plus avantageusement dans la mise en oeuvre de la présente invention sont le 4,4'-méthylène-bis(cyclohexylisocyanate) et l'isophorone-diisocyanate.
 20

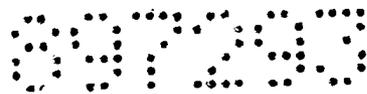
Le choix des diisocyanates aromatiques ou aliphatiques est dicté par l'application finale à laquelle la matière particulière est destinée. Comme cela est bien connu de l'homme de l'art, les isocyanates aromatiques
 25 peuvent être utilisés lorsque le produit final n'est pas trop exposé aux rayons ultraviolets qui tendent à faire jaunir ces compositions polymériques ; tandis que les diisocyanates aliphatiques peuvent être plus avantageux à utiliser dans des applications extérieures et ont moins
 30 tendance à jaunir par exposition aux rayons ultraviolets. Bien que ces principes forment une base générale pour le choix de l'isocyanate particulier que l'on doit utiliser, les diisocyanates aromatiques peuvent encore être stabilisés par des agents bien connus de stabilisation aux
 35 rayons ultraviolets, pour améliorer les propriétés finales

de la matière en feuille imprégnée de polyuréthane. En outre, des anti-oxydants peuvent être ajoutés dans les proportions admises pour améliorer les caractéristiques du produit final. Des exemples d'anti-oxydants sont les thioéthers et des anti-oxydants phénoliques tels que le
 5 4,4'-butylidine-bis-méta-crésol et le 2,6-ditertio-butyl-para-crésol.

L'isocyanate est amené à réagir avec les composés portant de multiples atomes réactifs d'hydrogène tels
 10 que des diols, des diamines ou des triols. Dans le cas de diols ou de triols, il s'agit normalement de polyalkylène-éthers ou -polyester-polyols. Un polyalkylène-éther-polyol constitue la matière polymérique porteuse d'hydrogène actif dont on préconise l'utilisation pour
 15 la formulation du polyuréthane. Les polyglycols les plus intéressants à utiliser ont un poids moléculaire de 50 à 10 000 et dans le contexte de la présente invention, le poids moléculaire que l'on apprécie le plus va d'environ 400 à 7000. En outre, les polyéther-polyols améliorent
 20 la flexibilité proportionnellement à l'élévation de leur poids moléculaire.

Des exemples de polyéther-polyols comprennent à titre non limitatif, le polyéthylène-étherglycol, le polypropylène-étherglycol, le polytétraméthylène-étherglycol, le polyhexaméthylène-étherglycol, le polyocta-
 25 méthylène-étherglycol, le polydécaméthylène-étherglycol, le polydodécaméthylène-étherglycol et leurs mélanges. On peut aussi utiliser des polyglycols contenant plusieurs radicaux différents dans la chaîne moléculaire, par exemple
 30 le composé de formule $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ dans laquelle n est un nombre entier supérieur à l'unité.

Le polyol peut aussi être un polyester à groupe hydroxy terminal ou latéral qui peut être utilisé à la place des polyalkylène-étherglycols ou en association
 35 avec eux. Des exemples de ces polyesters comprennent ceux



qui sont formés par réaction d'acides, d'esters ou
d'halogénures d'acides avec des glycols. Des glycols conve-
nables sont les polyméthylèneglycols tels que l'éthylène-
le propylène-, le tétraméthylène- ou le décaméthylèneglycol ;
5 des méthylèneglycols substitués tels que le 2,2-diméthyl-
1,3-propanediol, des glycols cycliques tels que le cyclo-
hexanediol, et des glycols aromatiques. Des glycols ali-
phatiques sont généralement préconisés lorsque la flexi-
bilité est une qualité désirée. Ces glycols sont amenés
10 à réagir avec des acides dicarboxyliques aliphatiques,
cycloaliphatiques ou aromatiques ou avec des esters alky-
liques inférieurs ou des dérivés estérifiant pour produire
des polymères de poids moléculaire relativement bas, ayant
notamment un point de fusion inférieur à environ 70°C et
15 un poids moléculaire du type de ceux qui ont été indiqués
à propos des polyalkylène-étherglycols. Des acides que
l'on peut utiliser pour préparer ces polyesters sont par
exemple les acides phtalique, maléique, succinique,
adipique, subérique, sébacique, téréphtalique et hexahydro-
20 phtalique et les dérivés de ces acides substitués par
des groupes alkyle et des halogènes. On peut aussi utili-
ser en outre une polycaprolactone terminée par des groupes
hydroxyle.

Une composition de polyuréthane particulière-
25 ment intéressante est la composition de polyuréthane
réticulé qui est décrite avec de plus amples détails dans
la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 947 544
déposée le 2 octobre 1978 au nom d'Andrea Russiello.

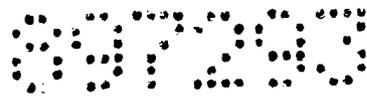
L'expression "agent dispersant ionique"
30 utilisée dans le présent mémoire désigne un acide ou une
base ionisable capable de former un sel avec l'agent solu-
bilisant. Ces "agents ioniques dispersants" sont des
amines, et de préférence des amines hydrosolubles telles
que la triéthylamine, la tripropylamine, la N-éthyl-
35 pipéridine, etc. ; ainsi que des acides de préférence



hydrosolubles tels que les acides acétique, propionique, lactique, etc. Naturellement, un acide ou une amine sera choisi compte tenu du groupe solubilisant attaché à la chaîne polymérique.

5 Le comportement élastomérique recherché doit généralement nécessiter la présence d'environ 25 à 80 % en poids de polyol à longue chaîne (c'est-à-dire d'un poids équivalent de 700 à 2000) dans le polymère. Le degré d'allongement et d'élasticité peut varier largement d'un
10 produit à un autre, selon les propriétés désirées du produit final.

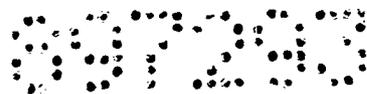
Dans le procédé de formation des polyuréthanes qui peuvent être utilisés dans la mise en oeuvre de l'in-
vention, le polyol et un excès molaire de diisocyanate
15 sont amenés à réagir pour former un polymère à terminaison isocyanate. Bien que les conditions réactionnelles et les durées de réaction et les températures convenables constituent des variables dans le contexte de l'isocyanate et du polyol particuliers que l'on utilise, l'homme de
20 l'art est à même de reconnaître ces variations. Les spécialistes sont conscients de ce que la réactivité des ingrédients impliqués nécessite l'équilibre entre la vitesse de réaction et des réactions secondaires indésirables conduisant au développement d'une couleur et à une
25 dégradation du poids moléculaire. Normalement, la réaction est conduite sous agitation à une température d'environ 50 à 120°C pendant environ 1 à 4 heures. Pour introduire des groupes carboxyle latéraux, on fait réagir le polymère à terminaison isocyanate avec une quantité molaire défi-
30 citaire d'un dihydroxyacide pendant 1 à 4 heures à 50-120°C pour former un prépolymère à terminaison isocyanate. L'acide est avantageusement ajouté sous la forme d'une solution, par exemple dans la N-méthyl-1,2-pyrrolidone ou le N,N-diméthylformamide. Le solvant de l'acide ne représente
35 normalement pas plus d'environ 5 % de la charge totale de



manière à minimiser la concentration en solvant organique dans la composition de polyuréthane. Après que le dihydroxyacide a réagi dans la chaîne du polymère, les groupes carboxyle latéraux sont neutralisés avec une amine à environ 58-75°C pendant environ 20 minutes, et un allongement de chaîne et une dispersion sont effectués par addition de l'eau sous agitation. Une diamine hydrosoluble peut être ajoutée à l'eau comme autre agent d'allongement de chaîne. L'allongement de chaîne implique la réaction des groupes isocyanate restants avec l'eau pour former des groupes urée et pour polymériser davantage la matière polymérique, avec pour résultat que tous les groupes isocyanate ont réagi en raison de l'addition à un grand excès stoechiométrique d'eau. Il y a lieu de remarquer que les polyuréthanes de l'invention sont de nature thermoplastique, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas susceptibles d'une réticulation poussée après leur formation, excepté par l'addition d'un agent externe de réticulation.

On utilise suffisamment d'eau pour disperser le polyuréthane à une concentration d'environ 10 à 40 % en poids de matières solides et avec une viscosité en dispersion de 10 à 1000 mPa.s. On peut ajuster la viscosité conformément aux propriétés particulières que l'on recherche et par la composition particulière de la dispersion, comme dicté par les caractéristiques finales du produit. Il y a lieu de remarquer qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter des émulsionnants ou des épaississants pour stabiliser les dispersions.

L'homme de l'art est à même de trouver des moyens permettant de modifier la dispersion primaire de polyuréthane conformément aux applications finales du produit, par exemple par l'addition d'agents colorants, de dispersions de polymères vinyliques compatibles, de composés filtrant la lumière ultraviolette, d'agents stabilisants contre l'oxydation, etc.



La caractérisation des dispersions préparées conformément à l'invention est effectuée par des mesures de la teneur en substances non volatiles, du diamètre des particules, des mesures de viscosité, et d'après les propriétés d'effort/déformation déterminées sur des bandes de film coulé.

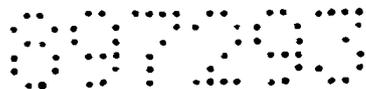
Il a été démontré que les dispersions anioniques de polyuréthane formaient une matrice de coagulation et, bien que des dispersions ou émulsions de polymères compatibles puissent être mélangées pour former des compositions aqueuses stables homogènes, l'addition d'un anion à la composition a pour effet que le système polymérique entier se coagule instantanément en formant un coagulum du polyuréthane et de l'autre polymère formant un mélange homogène.

Les dispersions ou émulsions de polymère que l'on peut utiliser dans la mise en oeuvre de l'invention sont des dispersions ou émulsions anioniques, cationiques ou non ioniques de polymères qui sont insolubles dans l'eau dans leur état coagulé et qui sont compatibles avec la dispersion anionique de polyuréthane.

Les polymères de ces dispersions ou émulsions peuvent être des polymères élastomériques tels que néoprène, chlorure de polyvinyle, polymères du type polyacrylate, polymères polyoléfiniques, polymères polyfluoroléfiniques, etc.

Il y a lieu de remarquer que conformément à l'invention, des quantités importantes du polymère autre que le polyuréthane sont incorporées à la composition aqueuse.

Les latex de néoprène qui peuvent être utilisés dans la mise en oeuvre de l'invention sont les latex qui sont non ioniques, c'est-à-dire qu'ils sont émulsionnés avec un émulsionnant non ionique et qu'ils ont un pH d'environ 7. Cela est en contraste avec les

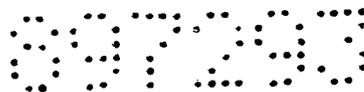


néoprènes anioniques et cationiques du commerce qui ne peuvent pas être utilisés dans la pratique de la présente invention. Les latex de néoprène émulsionnés par voie anionique que l'on trouve dans le commerce sont incompatibles avec la dispersion aqueuse anionique de polyuréthane, si bien que lorsque les deux sont mélangés ensemble, ils coagulent ou précipitent, ce qui les rend donc inutilisables comme compositions d'imprégnation.

En revanche, les latex de néoprène non ioniques sont compatibles avec les dispersions aqueuses anioniques de polyuréthane pour former des compositions polymériques aqueuses stables. En outre, on constate le fait surprenant que ces latex de néoprène non ioniques coagulent dans des conditions ioniques uniquement lorsqu'ils sont associés à la dispersion de polyuréthane, en formant ainsi un coagulant composé d'un polymère du type néoprène et d'un polymère du type polyuréthane. Il est surprenant de constater que la quasi-totalité du néoprène non ionique coagule en même temps que la dispersion de polyuréthane anionique.

Des résines du type chlorure de polyvinyle qui sont formées par polymérisation de chlorure de vinyle et qui peuvent renfermer du chlorure de vinylidène pour élever la température de passage par l'état vitreux peuvent être incorporées comme dispersion de particules anioniques. Les dispersions de chlorure de polyvinyle sont connues pour leur extrême stabilité due à leur petit diamètre de particules, c'est-à-dire d'environ $0,2 \mu\text{m}$, et elles ne coagulent pas lorsqu'elles sont acidifiées à la concentration communément utilisée pour la coagulation de dispersions de polyuréthane.

En plus des dispersions de résines de chlorure de polyvinyle et des latex de néoprène, on peut utiliser des dispersions polymériques aqueuses telles que des polyacrylates ou du polytétrafluoréthylène, du moment que



les dispersions polymériques sont compatibles avec la dispersion de polyuréthane pour former une composition de résine aqueuse stable.

On peut utiliser dans la composition jusqu'à
5 65 % en poids du polymère autre que le polymère du type polyuréthane sur base sèche, tout en obtenant une coagulation totale du polyuréthane et de l'autre polymère avec formation d'un coagulant homogène. Au-dessus de 65 % en poids du polymère autre que le polymère du type poly-
10 uréthane, le polymère ne coagule pas en totalité et il en reste un peu dans la phase aqueuse.

Une proportion d'au moins 30 % en poids du polymère autre que le polymère du type polyuréthane sur base sèche est nécessaire pour modifier notablement
15 les propriétés du produit final. Plus particulièrement, la viscosité de la dispersion de polyuréthane anionique et de la dispersion ou de l'émulsion polymérique aqueuse formant la composition aqueuse stable doit atteindre un niveau d'environ 10 à 5000 mPa.s pour offrir une pénétration
20 totale du système aqueux dans la matière poreuse en feuille.

Le polymère du type polyuréthane et l'autre polymère doivent être introduits par l'imprégnation dans la matière en feuille poreuse, et notamment les nattes
25 fibreuses à un taux de fixation d'au moins 70 % en poids sur la base du poids de la natte fibreuse, et allant jusqu'à environ 400 % en poids. De préférence, le taux d'imprégnation de résine est d'environ 200 à 300 % en poids sur la base du poids de la matière poreuse en feuille.
30 La coagulation est effectuée par mise en contact du substrat imprégné avec une solution aqueuse d'un milieu ionique destinée à remplacer ioniquement l'ion solubilisant. Théoriquement, bien qu'on ne désire pas s'attacher à cette théorie, l'amine qui neutralise le polyuréthane
35 contenant des groupes carboxyle dans le cas du polymère

solubilisé anioniquement est remplacée par un ion hydrogène qui rétablit l'ion carboxyle anionique en ramenant ainsi le polymère à son état initial non susceptible de dilution. Cela entraîne la coagulation du polymère dans le substrat. La composition polymérique aqueuse stable peut être coagulée avec des solutions acides aqueuses à des concentrations de 0,5 à environ 75 %. En outre, la composition polymérique aqueuse stable peut être coagulée par l'addition de silicofluorure de sodium ou de potassium, comme cela est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 332 710.

Pour imprégner la natte de la composition aqueuse stable de polymère, on l'immerge dans cette composition à une concentration suffisante pour qu'il y ait un apport d'au moins 70 % en poids de matières solides. Après l'immersion initiale de la natte dans l'émulsion ou la dispersion aqueuse, on peut l'essorer pour éliminer l'air et la resaturer par une seconde immersion dans la composition polymérique aqueuse stable de manière à obtenir une imprégnation totale de la natte avec la composition polymérique aqueuse. La natte qui est totalement imprégnée de la composition aqueuse est introduite entre des rouleaux essuyeurs ou dans un dispositif similaire pour enlever l'excès de dispersion et/ou d'émulsion à la surface de la natte imprégnée. La natte est ensuite immergée dans un bain contenant l'ion complémentaire, ou bien elle est chauffée si la composition polymérique aqueuse contient un silicofluorure, pour permettre la coagulation de la résine au sein de la structure fibreuse. Il y a lieu de remarquer que la coagulation est instantanée et que le coagulum est fixé dans la natte. Pendant le séchage, le polymère n'émigre pas. Après la coagulation, la natte peut être essorée pour éliminer l'eau en excès et elle peut être séchée pour former la bande imprégnée. La composition polymérique aqueuse stable peut aussi être utilisée dans



le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 171 391 pour l'obtention de produits particuliers.

Lorsque l'imprégnation totale est effectuée conformément à la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 188 329 précitée, la natte est entièrement saturée, c'est-à-dire sans qu'il reste d'espace rempli d'air, avec la composition polymérique aqueuse stable, ce qui donne un taux final de fixation d'au moins 70 % en poids de résine polymérique sur la base du poids de la natte. Après séchage, la natte a une structure nouvelle selon laquelle elle possède en tout point une densité uniforme, et la densité apparente de la bande est inférieure à sa densité réelle. Des microphotographies de cette structure montrent à la fois des filaments revêtus et non revêtus et des concentrations de résine, en même temps que des vides. Bien que la densité apparente soit pratiquement uniforme en tous points de l'épaisseur de la matière, la structure est inhomogène à l'échelle microscopique.

Une natte entièrement imprégnée conforme à la présente invention peut être traitée conformément à la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 188 330 précitée.

Ainsi, la bande ou la natte totalement imprégnée est placée dans une presse et chauffée sous pression des deux côtés. La chaleur et la pression sont suffisantes pour souder le polymère à lui-même dans la composition d'imprégnation au niveau des surfaces de la matière, mais insuffisantes pour souder totalement le polymère à l'intérieur de la matière en feuille. Le processus développe un gradient de densité de l'intérieur de la matière en feuille non tissée aux surfaces externes. L'épaisseur de la matière en feuille chauffée sous pression peut être réglée par la pression exercée au cours de l'opération de chauffage sous pression, ou par l'insertion de pièces d'espacement entre les plateaux de la presse, ou par

l'utilisation d'une presse à charge morte. Dans un autre
 procédé de formation d'une matière en feuille simulée
 à partir de la matière coagulée formée du latex de néoprène
 non ionique et de la dispersion aqueuse de polyuréthane
 5 dans la natte fibreuse, la natte imprégnée peut être
 placée dans une presse dont un seul des plateaux est
 chauffé pour former la couche de fleur tandis que le côté
 opposé au contact du plateau froid forme la croûte. Les
 caractéristiques de la matière en feuille simulant le
 10 cuir sont principalement des particularités physiques selon
 lesquelles un gradient de densité est créé d'un côté
 de la matière en feuille et au côté opposé de cette matière.
 Le gradient de densité est de préférence uniforme. Une
 surface de la masse fibreuse imprégnée définit une couche
 15 constituant la croûte, la couche de fleur ayant une
 densité réelle égale à sa densité apparente.

L'expression "densité apparente" utilisée
 dans le présent mémoire qualifie la densité de la matière
 y compris les espaces remplis d'air. L'expression "densité
 20 réelle" utilisée dans le présent mémoire qualifie la
 densité de la matière à l'exclusion des espaces remplis
 d'air, c'est-à-dire la masse volumique.

Cette couche de fleur simule étroitement la
 couche de fleur du cuir naturel. Du côté opposé de la
 25 matière en feuille, il existe une surface qui définit
 la croûte, qui possède une densité apparente inférieure
 à sa densité réelle, un gradient de densité de préférence
 uniforme existant dans toute la matière. La croûte est
 légèrement fibreuse et simule la croûte du cuir naturel.

30 EXEMPLE 1

On a chargé dans un récipient approprié
 100 parties en poids sur base sèche d'une dispersion
 aqueuse de polyuréthane réticulé ionique à un taux de
 matières solides de 25 %. La composition de polyuréthane
 35 est celle qui est révélée dans l'exemple 1 du brevet des

Etats-Unis d'Amérique N° 4 171 391. On a ajouté à la dispersion du polyuréthane 100 parties en poids de silice en particules extrêmement fines, vendue sous le nom commercial de "Imsil 15", produit de la firme Illinois Mineral Co., ainsi que 100 parties en poids sur base sèche de latex de néoprène vendu par la firme E.I. Du Pont de Nemours Company sous le nom de "Neoprene Latex 115", qui est un copolymère de chloroprène et d'acide méthacrylique avec un agent dispersant consistant en alcool polyvinylique. Le pH du néoprène était d'environ 7 et la teneur en matières solides était de 47 % en poids. Le pH final du mélange de latex de néoprène, de dispersion de polyuréthane anionique et de silice était de 7,5 à 8,0. On a ajouté au mélange 0,6 % en poids de silico-fluorure de sodium sur la base du poids de mélange, et 0,3 % de borax comme tampon. Après que la composition d'imprégnation a été préparée, elle a été appliquée à un poids de 813,9 g/m² sur un feutre de fibres de polyester de 13 g/km par filament. Le feutre a été entièrement saturé de composition polymérique aqueuse stable par immersion dans la composition pendant 15 secondes. Le feutre avait un gain de poids correspondant à 600 % du système aqueux. La coagulation a été effectuée par immersion de la natte entièrement saturée dans le bain d'eau à 93,3°C, ce qui a permis la coagulation totale du néoprène et du polyuréthane dans la natte. L'eau d'immersion était claire, ce qui indiquait que la quasi-totalité, sinon la totalité de la résine, était restée coagulée dans la natte. La natte imprégnée a été séchée au moyen d'un radiateur chauffant et avait retenue 125 % en poids de néoprène, de polyuréthane et de silice, et elle avait une épaisseur de 6,35 mm et une densité apparente de 0,5 g/cm³. Le composite séché a été comprimé à 135°C jusqu'à une densité de 1,2. La matière en feuille simulée finale avait une structure souple et flexible, propre à la réalisation



de courroies de transport, de ceintures, et à des applications similaires parmi les usages du cuir.

EXEMPLE 2

On a répété le mode opératoire de l'exemple 1
5 à la différence qu'on a utilisé la dispersion de polyuréthanne qui est décrite dans l'exemple 2 du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 171 391 précité et qu'il a fallu 1,0 % de silicofluorure de sodium et 1,2 % de borax. Après traitement à la chaleur et sous pression, le
10 produit avait une texture ferme, propre à la réalisation de courroies de transport et de ceintures.

EXEMPLE 3

On a chargé dans un récipient approprié 100 parties en poids d'une dispersion anionique aqueuse d'un
15 copolymère de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène et 100 parties en poids d'une dispersion anionique aqueuse de polyuréthanne. Le copolymère de chlorure de vinyle est vendu sous le nom commercial de "Geon 460X9 par la firme B.F. Goodrich Company". Il avait une température T_g de 50°C et contenait 48 % de matières solides.
20 La dispersion de polyuréthanne contenait 32 % de matières solides et elle a été préparée conformément à l'exemple 1 du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 171 391 précité. La teneur totale en matières solides du mélange
25 final était de 38 % dans l'eau. Le mélange formait une composition aqueuse stable. On a ajouté à ce mélange en agitant 1,8 % en poids de silicofluorure de sodium sur la base du poids de mélange. La composition aqueuse a été
30 utilisée pour imprégner un feutre à 100 % de polyester formé de fibres de 11,1 g/km par filament et ayant un poids de 813,9 g/m². Le feutre a été saturé par immersion dans la composition aqueuse pendant 15 secondes pour obtenir l'imprégnation totale. Le gain de poids humide du feutre a été de 600 %. La composition aqueuse a été
35 coagulée par immersion du feutre imprégné dans un bain d'eau

à 93,3°C. La coagulation a été instantanée par transfert de chaleur. L'eau de coagulation a été claire, ce qui indique que la coagulation a été totale et que la totalité du polymère de chlorure de vinyle est restée dans le coagulum. La natte imprégnée a été séchée au moyen d'un radiateur chauffant et avait un gain de poids sec de 220 % de polymère. Le composite séché avait une épaisseur de 6,35 mm et une masse volumique de 0,6 g/cm³. Le composite était raide. Il a été comprimé à une densité de 1,2 à 135°C ; le composite comprimé chaud était extrêmement flexible et a pu être profilé. Après refroidissement à la température ambiante, le composite est devenu rigide avec une surface brillante. La composition peut être placée dans un moule, chauffée et moulée de manière à former des pièces pour véhicules automobiles, du matériel sportif de sécurité, etc.

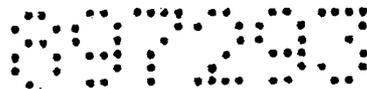
EXEMPLE 4

Un mélange homogène à 46 % de matières solides totales a été préparé en mélangeant 40 parties en poids de latex de polytétrafluoréthylène à 60 % de matières solides avec 35 parties en poids d'une dispersion de polyuréthane à 30 % de matières solides. Le latex aqueux de polytétrafluoréthylène a été stabilisé avec un surfactant non ionique vendu sous le nom commercial de "Teflon 30" par la firme E.I. Du Pont de Nemours Company. La dispersion du polyuréthane était conforme à l'exemple 1 du présent mémoire. On a ajouté au mélange homogène 1 % en poids de silicofluorure de sodium sur la base du poids de ce mélange. Par chauffage à environ 54,4°C, le mélange a coagulé en formant un gel humide, les polymères contenus dans le mélange subissant une coagulation quasi totale.

Les matières en feuilles ayant l'apparence du cuir produites conformément à l'invention, de même que les produits imprégnés, diffèrent des matières imprégnées uniquement avec la dispersion de polyuréthane en

ce qu'elles peuvent être traitées afin de posséder des résistances à la déchirure élevées ou une souplesse plus ou moins grande, et elles peuvent être rendues capables de supporter un gaufrage de manière à former des surfaces
 5 d'aspect agréable du point de vue esthétique à de plus basses températures que les dispersions de polyuréthane tout en conservant leurs propriétés physiques. Ainsi, une très large gamme de produits peut être obtenue conformément à l'invention.

10 Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif mais nullement limitatif en ce qui concerne les matières et les procédés particuliers, et que de nombreuses modifications peuvent être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composition polymérique aqueuse stable, caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - une dispersion anionique de polyuréthane ; et
 - 5 une dispersion ou émulsion polymérique compatible dans laquelle le polymère est insoluble dans l'eau.
2. Procédé de formation d'une matière en feuille composite, caractérisé en ce qu'il consiste :
 - à imprégner un substrat poreux d'une dispersion anionique aqueuse d'un polymère du type polyuréthane
 - 10 et une dispersion ou émulsion polymérique compatible dans laquelle le polymère est insoluble dans l'eau ;
 - à faire coaguler ioniquement ledit polyuréthane et la dispersion ou émulsion polymérique compatible pour former un produit d'imprégnation ; et
 - 15 à sécher ledit produit d'imprégnation.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que ledit substrat poreux est une bande fibreuse, de préférence une natte fibreuse piquée à l'aiguille.
4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère autre que le polyuréthane est
- 20 présent en proportion s'élevant à 65 % en poids de matières solides sur la base du poids des matières solides de la dispersion anionique de polyuréthane et des matières solides de latex de néoprène.
5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la matière en feuille poreuse est totalement imprégnée lorsqu'elle est coagulée.
6. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la natte fibreuse piquée à l'aiguille a
- 30 une densité apparente inférieure à 0,5 g/cm³, de préférence comprise entre environ 0,12 et 0,4 g/cm³, notamment égale à 0,25 g/cm³.
7. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la natte fibreuse piquée à l'aiguille a



une épaisseur d'au moins 0,762 mm.

8. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la natte fibreuse piquée à l'aiguille est composée de fibres pratiquement non fusibles.

5 9. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les matières solides totales de ladite dispersion aqueuse anionique de polyuréthane et de la dispersion ou émulsion polymérique compatible sont d'environ 5 à 60 % en poids.

10 10. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le polyuréthane est réticulé.

11. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le poids ajouté du polyuréthane et de l'autre polymère dans la bande, par rapport au poids de la
15 natte fibreuse, est au moins égal à 70 %, de préférence inférieur à environ 400 %, notamment compris entre environ 200 et 300 %.

12. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la bande fibreuse imprégnée a une masse
20 volumique pouvant atteindre environ 0,75 g/cm³, de préférence comprise entre environ 0,4 et environ 0,75 g/cm³.

13. Matière en feuille poreuse imprégnée, caractérisée en ce qu'elle comprend :

25 un substrat poreux imprégné d'un mélange homogène d'une dispersion anionique coagulée de polyuréthane et d'une dispersion ou émulsion polymérique coagulée, le polymère autre que le polyuréthane étant présent en proportion pouvant atteindre 65 % en poids sur la base du poids de polyuréthane et de néoprène.

30 14. Matière en feuille poreuse imprégnée suivant la revendication 13, caractérisée en ce que le substrat poreux est une natte fibreuse piquée à l'aiguille.

15. Matière en feuille poreuse imprégnée suivant la revendication 14, caractérisée en ce que :

35 le mélange homogène de dispersion anionique



coagulée de polyuréthane et d'une dispersion ou émulsion polymérique compatible est distribué dans toute la natte avec une densité uniformément répartie de la matière en feuille poreuse imprégnée ;

5 la masse volumique de la matière en feuille est inférieure à la densité réelle de cette matière, en sorte que la matière en feuille est poreuse ; et

10 la bande imprégnée comprend des filaments qui sont à la fois revêtus et non revêtus de résine polymérique, avec des zones de concentration de la résine polymérique, le poids ajouté de polyuréthane et d'autre polymère étant d'au moins 70 % en poids par rapport au poids de la natte fibreuse, et de préférence inférieur à 400 % en poids.

15 16. Matière en feuille perfectionnée simulant le cuir, comprenant une masse fibreuse imprégnée de polymère avec une couche de fleur formant une face, cette couche de fleur ayant une densité réelle égale à sa densité apparente, et une couche de croûte formant la face opposée,
20 caractérisée en ce que le perfectionnement réside dans le fait que le polymère est formé d'une dispersion anionique coagulée de polyuréthane et d'une dispersion polymérique coagulée qui est compatible avec la dispersion de polyuréthane, l'autre polymère étant présent en proportion
25 pouvant atteindre 65 % en poids sur la base du poids total de polyuréthane et de néoprène.

Bruxelles, le 14 juillet 1983.
P. Pon. Société dite :
NORWOOD INDUSTRIES, INC.