

80:12:72



SECCION	CONCA
CLASIFICACION	C.
CANTIDAD	608 B32
SUPLENTE	J. b

172838

(Procede de la patente de invencion 369.034)

ANULADO

REQUERIDA LA CONSULTA
MEMORIA DESCRIPTIVA
 correspondiente a la solicitud de un
 MODELO DE UTILIDAD

MODELO DE UTILIDAD

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Domicilio: Wilmington, Delaware 19898, U.S.A.

Enunciado: UNA ESTRUCTURA DE MATERIAL LAMINAR MICROPOROSO SINTETICO, CORIACEO Y PERMEABLE AL VAPOR.

MGS.-

304072

172838

16



1 Este invento se refiere a una estructura de material laminar microporoso útil para la fabricación de palas de zapatos, bolsos de señora, monederos, cinturones y similares. En particular, este invento se refiere a un material laminar coriáceo microporoso sintético que posee una excelente permeabilidad al vapor de agua, una flexibilidad superior y resistencia al roce y al agrietamiento.

5 Los materiales laminares microporosos sintéticos coriáceos existen en el mercado, pero los acabados de estos productos se estropean con el uso ordinario, por microagrietamiento, cuarteamiento y descamado del revestimiento, especialmente cuando el material microporoso se utiliza como palas de los zapatos. Evidentemente, estos hechos influyen abiertamente sobre el aspecto de los artículos realizados con estos materiales microporosos, tales como zapatos y requiere que estos artículos sean frecuentemente pulidos y abrigantados.

10 Otro problema inesperado surge a causa del microagrietamiento y cuarteamiento de los acabados del material laminar microporoso sintético coriáceo cuando se utiliza para las palas de los zapatos. Las sales residuales de la suela de cuero o del usuario se introducen en la pala microporosa del zapato y exudan a través de las microgrietas y cuarteaduras del acabado, dando a los zapatos un aspecto blanco lechoso mate. Estos depósitos



1 de sales no son fácilmente eliminados por simple frota-
do con una gamuza sino que requieren el lavado y pulimen-
tado del zapato.

5 El nuevo material laminar microporoso sintético
coriáceo de este invento tiene un acabado que es resis-
tente a los problemas antes mencionados de microagrieta-
miento, cuarteamiento y descamado y tiene una excelente
resistencia a la abrasión y al roce y también una gran
permeabilidad al vapor de agua.

10 El nuevo producto de este invento es un material
laminar microporoso sintético, coriáceo, permeable al
vapor de agua, constituido por:

15 (1) un material de base de un substrato poroso de un ma-
terial polimérico sintético reforzado con fibras a
las que se ha adherido un revestimiento de polímero
sintético microporoso (A) y

20 (2) alrededor de 0,1-5 mils (0,002-0,127 mm) de acabado
permeable al vapor (B) no poroso, superpuesto por
adherencia a dicho revestimiento microporoso (A),
constituido por un polímero elastomérico que contie-
ne:

25 (a) por lo menos el 40 % en peso de segmentos polimé-
ricos blandos que proceden de un polímero con una
temperatura de transición vítrea inferior a -20°C
y conteniendo alrededor de 10 a 50 % en peso de

172838

- 1 un elemento que es oxígeno o nitrógeno o una
mezcla de oxígeno y nitrógeno y
- 5 (b) hasta el 60 % restante en peso de segmentos po-
liméricos duros que proceden de un grupo de polí-
meros que o bien tienen una temperatura de tran-
sición vítrea superior a 50°C o un punto de fusión
cristalino superior a 100°C o tienen una tempera-
tura de ablandamiento de alrededor de 100°C ,
donde el segmento polimérico duro está seleccionado
entre el grupo de polímeros formado por poliureas,
10 poliuretanos de un di-isocianato orgánico y un polial-
quilen-éter-glicol o un poliéster terminado en grupos
hidróxilo, poliuretanos de cadena prlongada, policar-
bonatos, poliésteres y polímeros vinílicos de adición.
- 15 ^a El polímero elastomérico utilizado para el acabado
(B) cuando está en forma de película sin soporte tiene
una constante de permeabilidad para el vapor de agua de
3000 como mínimo, una tensión al 100 % de alargamiento
de 50-4000 libras/pulgada²(psi) ($3,5-281,2 \text{ kg/cm}^2$), una
20 compresión permanente inferior al 20 % y una resistencia
a la tracción de 300 psi ($21,1 \text{ kg/cm}^2$) como mínimo.
- 25 De preferencia, el polímero elastomérico del aca-
bado no poroso permeable al vapor (B) del material lami-
nar de este invento contiene de 60 a 80 % en peso de seg-
mentos poliméricos blandos y el 40-20 % restante en peso

30-12-72

172838



1 de segmentos poliméricos duros y, preferiblemente, el
polímero elastomérico en forma de películas sin soporte
tiene una constante de permeabilidad para el vapor de
agua de 9000-50.000, una tensión al 100 % de alargamien
5 to de alrededor de 200-1500 psi (14-105,2 kg/cm²) y una
resistencia a la tracción de alrededor de 3000-50.000
psi (211-3515 kg/cm²).

Como material de base para este invento es adecua
do cualquier producto laminar flexible y duradero, siem
10 pre que sea microporoso. No obstante, un material de base
preferido se prepara cubriendo un sustrato fibroso
poroso, impregnado de polímero, con una dispersión co
loidial de un material polimérico en el que el componente
polimérico tiene un módulo de tracción secante superior
15 a unas 600 libras/pulgada² (42,2 kg/cm²), durante las con
diciones posteriores de baño y secado del proceso de re
vestimiento, bañando el sustrato revestido con un no disol
vente del componente polimérico para coagular éste en una
estructura microporosa y secando el producto microporoso
20 resultante. Un material laminar preferido se prepara según
la solicitud de patente estadounidense nº 355.436 de Ba
taman, presentada el 27 de Marzo de 1964 y cuya descripción
se incorpora aquí para formar parte de esta solicitud.

25 El término "no poroso" en el sentido utilizado
aquí en la descripción de este invento se refiere a un

30-10-72

172838



1971

1

material laminar o a un revestimiento de material polimérico sintético que está exento de poros visibles a simple vista.

5

El término "poroso" se refiere a revestimientos y materiales laminares que no cumplen el ensayo de no porosidad descrito anteriormente. El término "microporoso" se refiere a un material poroso en el que los poros no son discernibles a simple vista.

10

El término "constante de permeabilidad para el vapor de agua" es un valor cuyas unidades son gramos de agua x milésima de pulgada de película/100 m² de película x hora x 2,14 cm de Hg de diferencia de presión de vapor de agua. Este valor es determinado midiendo la permeabilidad al vapor de agua de una serie de películas con un espesor de 1 a 10 mils (0,025 a 0,254 mm). La película se fija herméticamente en la parte superior de un vaso que contiene CaCl₂ y el vaso se mantiene a una humedad relativa del 90 %. Se determina el aumento de peso del vaso debido a la humedad que atraviesa la película y se calcula el valor de la permeabilidad de la lámina en gramos de agua/100 m² de película x hora x 214 cm de Hg de diferencia de presión del vapor de agua. Entonces se traza un gráfico con estos valores, representando la inversa de la permeabilidad en función del espesor (en milésimas de pulgada) y después se tra-

15

20

25

30-10-70



1971

172838

1 za una línea recta a través de los puntos. La inversa
de la pendiente de la línea recta es la constante de
permeabilidad antes mencionada.

5 La tensión al 100 % de alargamiento es la fuer-
za en libras (kg) requerida para estirar hasta el 100 %
una muestra dividida por la superficie transversal ini-
cial de la muestra en pulgadas² (cm²), expresándose los
resultados en libras/pulgada² (kg/cm²). Preferiblemente
se utiliza una película de 5-10 mils (0,127-0,254 mm)
10 de espesor del material polimérico elastomérico utiliza-
do como acabado para el nuevo material laminar de este
invento y se cortan unas muestras de ensayo de 0,5 x 2
pulgadas (12,7 x 50,8 mm), se acondicionan a una hume-
dad relativa del 50 % y se ensayan a 25°C. Las muestras
15 se ensayan en un aparato de tracción Instron, empleando
alrededor de 1 pulgada (2,5 cm) entre los puntos de su-
jeción de la muestra, una velocidad de la cabeza trans-
versal de 1 pulgada por minuto (2,5 cm/minuto) y una velo-
20 cidad del gráfico de 1 pulgada por minuto (2,5 cm/minu-
to).

25 El término "deformación permanente" es un valor
que indica hasta qué punto un material polimérico se
deformará después de haber sido sometido a una tensión
dada. De preferencia, la deformación permanente se de-
termina a partir de una muestra de película polimérica



1 de unas 5-10 mils (0,127-0,254 mm) de espesor, 0,5 cm
de anchura y alrededor de 10 cm de longitud. Se trazan
dos líneas a 5 cm de distancia sobre la muestra y ésta
se estira rápidamente con fuerza suficiente hasta que
5 las dos líneas están a una distancia de 10 cm y se man-
tienen en esta posición durante 10 segundos. Entonces
se afloja la fuerza y se deja que la muestra se relaje
durante 30 segundos, midiendo después la distancia entre
las dos líneas. La deformación permanente se calcula di-
10 vidiendo el aumento de longitud de la muestra por la lon-
gitud original de la misma y multiplicando por 100.

El acabado permeable al vapor, no poroso, utiliza-
do en el material de base microporoso para formar el nue-
vo material laminar de este invento es un polímero elastó-
15 mérico con segmentos poliméricos duros y blandos. Los seg-
mentos poliméricos duros y blandos están unidos química-
mente en el polímero elastomérico; por ejemplo, el segmen-
to blando puede ser un poli(alquilen-éter)glicol de ele-
vado peso molecular que se hace reaccionar con un segmen-
20 to duro de un poliuretano terminado en un grupo isocia-
nato. Este polímero elastomérico contiene por lo menos
el 40 % en peso de los segmentos blandos mencionados y
el 60 % en peso restante de segmentos poliméricos duros
y en ciertas circunstancias puede estar constituido esen-
25 cialmente por 100 % de los segmentos poliméricos blandos.



1 Preferiblemente, sin embargo, el segmento polimérico
blando presente en el polímero elastomérico para la
composición de acabado constituye alrededor del 60-80 %
del peso del polímero, siendo el segmento polimérico du-
5 ro alrededor del 40-80 % en peso del polímero.

Los segmentos poliméricos blandos del polímero
elastomérico proceden de polímeros con las siguientes
propiedades físicas.

- 10 (1) Una temperatura de transición vítrea inferior a -20°C
y preferiblemente una temperatura de transición ví-
trea inferior a -60°C y
- (2) el segmento blando debe contener alrededor de 10-50 %
en peso de oxígeno o nitrógeno o de una mezcla de am-
bos y, preferiblemente, el segmento blando debe con-
15 tener de 20 a 40 % en peso de los constituyentes men-
cionados.

El peso molecular del segmento polimérico blando
puede oscilar entre 500 y un millón aproximadamente. Si
el polímero elastomérico está constituido por 100 % de
20 segmentos blandos, se requiere un peso molecular de
20.000 a un millón para conseguir un polímero elastomé-
rico duradero adecuado para el acabado del nuevo material
laminar coriáceo de este invento. De preferencia, el seg-
mento polimérico blando se utiliza con un segmento poli-
25 mérico duro para formar el polímero elastomérico y enton-

30 20 10 70

172838



1971

1 ces el peso molecular del segmento polimérico blando es alrededor de 500-5000.

5 A continuación damos algunos ejemplos de polímeros típicos que cumplen los requisitos anteriores y se utilizan para los segmentos poliméricos blandos del polímero elastomérico utilizado como acabado para formar el nuevo material laminar microporoso sintético coriáceo de este invento: Un poli(alquilen-éter)glicol con una temperatura de transición vítrea de -40°C a -90°C aproximadamente y preferiblemente con un peso molecular de unos 500-5000 y aún mejor de unos 1500-3000, tal como poli(propilen-éter)glicol, poli(tetrametilen-éter)glicol, una mezcla de poli(tetrametilen-éter)glicol y poli(etilen-éter)glicol; un poliéster con una temperatura de transición vítrea de unos -40 a -70°C y preferiblemente con un peso molecular de 500-5000, por ejemplo un poliéster de ácido dicarboxílico alifático de 3 a 12 átomos de carbono y un glicol de 3 a 12 átomos de carbono, tales como poli(adipato de etileno) poli(adipato de tetrametileno) o poli(epsilon-caprolactona); poli(siloxano), es decir, un dialquilsiloxano o alquilarilsiloxano, tal como dimetilsiloxano con un grado de polimerización de 18 como mínimo o fenilmetilsiloxano con un grado de polimerización de 6 como mínimo; 25 poli(éter vinilalquílico) con una temperatura de tran-

30:10:72

172838



1 sición vítrea de -20° a -60°C , tal como poli(éter vinil-
isobutílico); poli(acrilato de alquilo) con una tempera-
tura de transición vítrea de -20° a -70°C en el que el
5 grupo alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono, tal
como poli(acrilato de etilo) y poli(acrilato de butilo);
y un copolímero hidrocarbonado en el que las unidades
hidrocarbonadas contienen de 2 a 12 átomos de carbono y
el polímero tiene una temperatura de transición vítrea
de -30° a -80°C , tal como un copolímero de etileno/aceta-
10 to de vinilo conteniendo alrededor de 40-70 % en peso de
unidades de acetato de vinilo y el 60-30 % en peso res-
tante de unidades de etileno.

Los segmentos poliméricos duros del polímero elas-
tomérico generalmente tienen un peso molecular del orden
15 de 70-5000 y están seleccionados entre los polímeros que
cumplan por lo menos uno de los siguientes requisitos:

- (1) Temperatura de transición vítrea superior a 50°C ;
- (2) Punto de fusión cristalino superior a 100°C y
- (3) Una temperatura de ablandamiento superior a 100°C .

20 A continuación damos algunos ejemplos de polímeros
que pueden ser utilizados como segmentos poliméricos du-
ros para la composición de acabado que es aplicada a un
material de base microporoso para formar el nuevo produc-
to sintético coriáceo de este invento: poliureas, poliure
25 tanos, poliésteres, policarbonatos, poliestirenos y poli-

172838



1 acrilonitrilos.

Las poliureas terminadas en grupos isocianato son útiles como segmentos poliméricos duros y se forman por reacción de di-isocianatos orgánicos con una diamina.

5 Estos segmentos terminados en isocianato reaccionan rápidamente con los poli(alquilen-éter)glicoles o con los poliésteres terminados en hidroxilo para formar el polímero elastomérico utilizado en la preparación del nuevo material laminar de este invento. Los isocianatos típicamente útiles son aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo toluen-2,4-di-isocianato, xililen-di-isocianato, m-fenilen-di-isocianato, metilen-bis-4-fenil-isocianato, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) y hexametilen-di-isocianato.

15 Las diaminas típicas que son útiles para formar los polímeros antes mencionados son la hidrazina, hidrazinas monosustituidas y etilendiamina. De preferencia, se emplean diaminas secundarias ya que estas proporcionan un polímero elastomérico que se disuelve en los disolventes comunes, tales como tolueno y etanol, que no degradan fácilmente al polímero de base en cuanto como disolventes, por ejemplo dimetilformida y dimetilacetamida, que son generalmente requeridas para disolver las poliureas de las diaminas primarias. Las diaminas secundarias útiles son piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, N,N'-dimetil-

30-12-72

172838



1 tetrametilendiamina, N,N'-dimetilfenilendiamina, N,N'-
dimetil-p-xililendiamina, N,N'-dimetil-1,4-diaminoci-
clohexano, 1,3-bis-(4-piperidil)propano, N,N'-dimetil-
etilendiamina, N,N'-di-n-propil-1,6-hexanodiamina, N,N'-
5 dietil-1,6-hexanodiamina, N,N'-bis-(2-hidroxi-etil)eti-
lendiamina y N,N'-bis-(furfuril)-1,6-hexanodiamina.

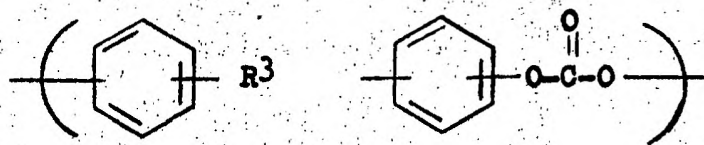
Los poliuretanos son útiles como segmentos duros
del polímero elastomérico, especialmente los poliuretano-
nos terminados en isocianato que se forman por reacción
10 de un di-isocianato orgánico con un alquilen-éter-glicol.
Los alquilenglicoles típicamente útiles, son, por ejemplo,
etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol y similares;
mientras que los di-isocianatos orgánicos típicamente úti-
les son cualquiera de los mencionados antes útiles para
15 la formación de poliureas. Los grupos isocianato termina-
les sobre el segmento de poliuretano reaccionan con los
segmentos blandos del polímero, tales como un polialqui-
len-éter-glicol de elevado peso molecular o un poliés-
ter terminado en hidroxilo para formar el polímero elas-
20 tomérico del acabado utilizado en el nuevo material la-
minar microporoso sintético de este invento.

Otros polímeros útiles para el segmento polimé-
rico duro son los poliésteres de un ácido dicarboxílico
aromático y de un glicol alifático, con una temperatura
25 de transición vítrea superior a 50°C, tales como poli-

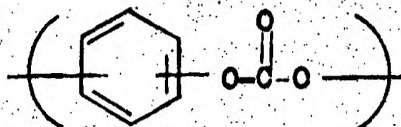
172838



1 (etilentereftalato), poli(tetrametilentereftalato). Pre
 feriblemente, se emplea un poliéster terminado en un gru
 po carboxilo como segmento duro que reacciona con un
 polialquilen-éter-glicol o con un poliéster terminado
 5 en hidroxilo para formar el polímero elastomérico uti-
 lizado como acabado en el nuevo material laminar coriá-
 ceo de este invento. Los policarbonatos con una tempe-
 ratura de transición vítrea de unos 125-225°C también
 pueden ser utilizados como segmento duro del polímero
 10 elastomérico. De preferencia, el policarbonato respon-
 de a la fórmula:

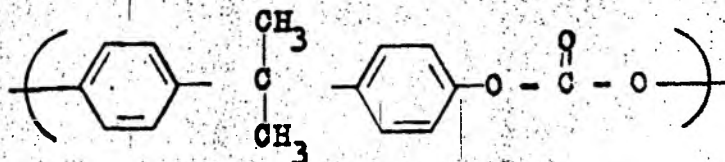


15 o a la fórmula



20 donde R³ es un radical hidrocarbonado difuncional de
 1-15 átomos de carbono. En los policarbonatos anterio-
 res pueden emplearse radicales fenileno sustituidos,
 por ejemplo, el cloro puede sustituir al hidrógeno en
 el radical fenileno.

25 Un policarbonato preferido responde a la fórmula
 estructural



1
5 y tiene una temperatura de transición vítrea de 145-155°C. Este policarbonato preferido se forma por reacción de 4,4'-isopropilidendifenol y fosgeno.

10 Los polímeros de adición vinílicos, como poliestireno y poliacrilonitrilo también pueden ser utilizados como segmento polimérico duro, pero generalmente tienen un peso molecular comprendido entre 100 y 200.000.

15 Otro elastómero permeable sintético que es útil como composición de acabado para formar el nuevo material laminar coriáceo de este invento comprende un polímero que contiene como mínimo un segmento polimérico blando y como mínimo dos segmentos poliméricos duros que se alternan a lo largo de la cadena del polímero y, preferiblemente, es un copolímero de bloque conteniendo por lo menos 10 grupos de cada uno de los segmentos duro y blando alternando a lo largo de la cadena polimérica. Los siguientes ejemplos son típicos de las composiciones elastoméricas permeables anteriores:

20 (1) Poli(éster/uretano/urea) - producto de reacción de un poli(alquilen-éster)glicol, un di-isocianato orgánico y una diamina secundaria; por ejemplo poli
25 (tetrametilen-éster), licol de peso molecular 1500-3000



- 1 aproximadamente, hexameten-di-isocianato y piperazina reaccionando en una proporci3n molar 1/1,5/0,5-1/4/3 y poli(tetrameten-3ter)glicol de peso molecular 1500-3000 aproximadamente, 4,4'-metilen-bis-
- 5 (ciclohexilisocianato) y piperazina reaccionando en una proporci3n molar de 1/1,25/0,25-1/2/1;
- (2) Poli(3ter/uretano) - el producto de reacci3n de un poli(alquilen-3ter)glicol, un di-isocianato org3nico y un glicol, por ejemplo poli(tetrameten-3ter)glicol con un peso molecular de 1500-3000 aproximadamente, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) y 1,4-butanodiol, reaccionando en una proporci3n molar de 1/1,25/0,25-1/4/3;
- 10
- (3) Poli(3ter/urea) - el producto de reacci3n de un poli3ter-glicol, un di-isocianato org3nico y una diamina secundaria; por ejemplo, poli(3psilon-caprolactama)terminada en hidroxilo con un peso molecular de 2000, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) y piperazina;
- 15
- (4) Poli(3ter/uretano) - un producto de reacci3n de un poli(3ter)glicol, un di-isocianato org3nico y un glicol, por ejemplo el producto de reacci3n de poli(tetrametenadipato) terminado en hidroxilo, metano-p,p'-di-isocianato de difenilo y 1,4-butanodiol;
- 20
- (5) Poli(3ter/3ter) - el producto de reacci3n de un poli
- 25



APR. 1971

- 1 (éster) y un poli(alquilen-éster)glicol y un glicol
de bajo peso molecular por ejemplo poli(tetrametilen-
éster)glicol con un peso molecular de 2000, terefta-
lato de dimetilo y 1,4-butanodiol;
- 5 (6) Poli(éster/éster) - el producto de reacción de un po-
liéster terminado en carboxilo y un poliéster termi-
nado en hidroxilo, tal como poli(etilentereftalato)
terminado en hidroxilo y poli(etilenadipato) termina-
do en carboxilo;
- 10 (7) Poli(éster/vinilo) - el producto de reacción de un
poli(alquilen-éster)glicol y un polímero del tipo de
adición con vinilo, tal como estireno o acrilonitri-
lo, por ejemplo se forma un prepolímero terminado en
peróxido por reacción de 2 moles de toluen-bis-isc-
cianato con 1 mol de poli(tetrametilen-éster)glicol y
15 después con 2 moles de hidroperóxido de terc-butilo;
este prepolímero puede ser polimerizado después con
un monómero vinílico de adición tal como estireno o
acrilonitrilo;
- 20 (8) Poli(siloxano/siloxano) - por ejemplo, un polímero de
poli(dimetilsiloxano) y p-bis-(dimetilhidroxisilil)ben-
ceno.

25 Otra composición polimérica que es útil para el
acabado del nuevo material laminar coriáceo de este in-
vento es un elastómero permeable al agua constituido por



172838

1 el 60 % en peso como mínimo de moléculas poliméricas
formadas totalmente por segmentos poliméricos blandos
de elevado peso molecular, es decir con un peso mole-
5 cular superior a 30.000, en el que las moléculas de los
segmentos blandos están químicamente reticuladas. Son
ejemplos típicos de estos tipos de polímeros los siguien-
tes: cauchos de ésteres acrílicos, cauchos de silicona,
polímeros de etileno/acetato de vinilo vulcanizados. Una
composición de acabado preferida de este tipo es el pro-
10 ducto de reacción de un poli(alquilen-éter)glicol, un
triol y un di-isocianato orgánico que es reticulado por
reacción con agua u otro compuesto prolongador de cadena
que contenga como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivo
unidos a átomos de nitrógeno amínico distintos.

15 Los siguientes polímeros de poli(éter/uretano/urea)
son especialmente preferidos y son útiles como acabado
para formar el nuevo material laminar coriáceo de este
invento. Estos polímeros son el producto de reacción de:

- 20 (a) Un mol de un poli(alquilen-éter)glicol con un peso mo-
lecular mayor de 500 y, preferiblemente, un peso mo-
lecular de 1000-3000; hasta 0,5 moles de poli(alqui-
len-éter)glicol pueden ser sustituidos por un glicol
de bajo peso molecular, tal como 1,4-butanodiol;
- 25 (b) 1,1-4,0 moles, y preferiblemente 1,5-2 moles, de un
di-isocianato alifático, aromático o cicloalifático,



1 preferiblemente di-isocianatos alifáticos para los
acabados de color claro en los que la decoloración
del polímero de acabado constituye un problema, pe
5 ro con acabados oscuros, como negro o marrón, se
empleará un di-isocianato aromático; y

(c) Una diamina secundaria en cantidad suficiente para
reaccionar con todos los grupos isocianato terminales
que quedan de la reacción del glicol y el di-isocia-
nato.

10 Los componentes (a), (b) y (c) antes mencionados
deben ser elegidos preferiblemente de forma que la suma
del peso de los elementos oxígeno y nitrógeno en el po-
límico constituya alrededor del 20-32 % del peso de dicho
polímero.

15 ¹ Un compuesto específicamente preferido entre la
poli(éster/uretano/urea) antes mencionada es el producto
de reacción de 1 mol de poli(tetrametilen-éster)glicol
de peso molecular 2000 aproximadamente, 1,9 moles de 4,4'-
metilen-bis-(ciclohexilisocianato) (20 % de isómero trans-
20 trans) y 0,9 moles de piperazina. Este producto de reac-
ción es soluble en un disolvente de tolueno/alcohol isobu-
tílico/agua en una relación en peso de 20/70/10.

Otro compuesto específicamente preferido de la poli
(éster/uretano/urea) es el producto de reacción de 1 mol de
25 poli(tetrametilen-éster)glicol con un peso molecular de



1 2000 aproximadamente, 2 moles de hexamtilen-di-isociana-
to y 1 mol de piperazina. Este polímero es soluble en
un disolvente formado por una mezcla de 50:50 de tolueno/
alcohol isopropílico.

5 Otra composición específicamente preferida que es
útil como acabado para formar el nuevo material laminar
coriáceo de este invento es un poli(éter/uretano/éster)
que es el producto de reacción de 1 mol de poli(tetrame-
tilen-éter)glicol con un peso molecular de 2000 aproxi-
10 madamente, 2 moles de 4,4'-metilen-bis-(ciclohexiliso-
cianato) (50 % de isómero trans-trans) y 1 mol de 1,4-
butanodiol. Este producto de reacción es soluble en un
disolvente formado por una mezcla 50:40:10 de tolueno/
alcohol isopropílico/agua.

15 La cantidad de acabado permeable al vapor requere-
cida para formar el nuevo material laminar microporoso
coriáceo de este invento pesa aproximadamente de 0,1 a
5,0 onzas/yarda² (3,7-186 g/m²) y todavía mejor, 0,2-
0,5 onzas/yarda² (7,4-18,6 g/m²) (calculado sobre el peso
20 seco). El espesor del acabado después de estar seco y fir-
memente adherido a la lámina microporosa sintética, es al-
rededor de 0,1-5 mils (0,0025-0,127 mm), preferiblemente
de 0,1-2 mils (0,0025-0,0508 mm), pero todavía mejor el
acabado tiene un espesor de 0,2-0,5 mils (0,0051-0,0127 mm).
25 Cuando el material microporoso ha de ser utilizado como

30-12-72

172838



MAR. 1971

1 sucedáneo del cuero en calzado, con frecuencia es pre-
ferible disponer de un acabado de dos capas distintas;
la primera capa de composición de acabado contiene una
5 gran cantidad de pigmento, como dióxido de titanio, pa-
ra disimular los defectos sobre la superficie del mate-
rial de base microporoso sintético y la segunda capa de
acabado contiene los pigmentos deseados para proporcio-
nar el color necesario al material o bien esta segunda
10 capa de acabado puede ser transparente si la primera ca-
pa da al substrato el color deseado. De preferencia, se
aplica una capa final al material de base microporoso sin-
tético, como butirato-acetato de celulosa para formar una
superficie lustrosa. Esta capa final puede ser transparen-
te o pigmentada dependiendo del aspecto requerido para el
15 nuevo material laminar coriáceo de este invento.

Una realización preferida del material laminar mi-
croporoso sintético, coriáceo y permeable al vapor de es-
te invento, puede ser comprendida fácilmente remitiéndose
a la figura que ilustra una sección transversal del mate-
20 rial laminar de este invento. En la figura, un substrato
poroso de un velo no tejido que está impregnado con un
material polimérico sintético y que preferiblemente tie-
ne una capa superior microporosa de poliuretano de cade-
na prolongada con un espesor de unas 10-30 mils (0,254-
25 0,762 mm) lleva un acabado primario de un espesor de



1 unas 0,1-4 mils (0,0025-0,102 mm). Este acabado prima-
rio está pigmentado y contiene pigmento en una propor-
ción de aproximadamente 10-50 % del volumen de polímero,
como el dióxido de titanio, para disimular los defectos
5 superficiales del material de base microporoso sintéti-
co. Un acabado de base está firmemente adherido al acaba-
do primario y tiene un espesor de 0,1-1 mils (0,0025-
0,0254 mm) y es transparente o está coloreado mediante
colorantes o pigmentos, según el color deseado en el
10 producto coriáceo final de este invento. Para formar una
superficie lustrosa, se encuentra firmemente adherido a
la capa de base una capa final transparente, por ejemplo
de acetato-butirato de celulosa.

15 El acabado puede ser aplicado al material de base
microporoso sintético por diversos métodos. Por ejemplo,
el acabado puede ser configurado en una película y lami-
nado sobre la superficie del material de base. De prefe-
rencia, el acabado se aplica a partir de una solución
por cualquiera de los métodos conocidos, por ejemplo ato-
20 mización, recubrimiento con un rodillo, inmersión, frota-
ción, a brocha, a muñequilla, o por impresión; la atomiza-
ción y el revestimiento por inmersión son los métodos
preferidos para la aplicación del acabado para formar el
nuevo material laminar de este invento.

25 Una realización preferida del nuevo material lami-

30:12:7

172838

112038



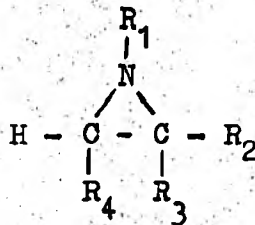
1971

1 nar microporoso de este invento, que tiene una excelente
te resistencia al frotado y a la abrasión, se forma apli-
cando un acabado primario de uno de los polímeros elasto-
méricos antes mencionados a un material de base micro-
5 poroso sintético y después aplicando una delgada capa de
un polímero acrílico con un espesor, una vez seco, de 0,1-
1 mils (0,0025-0,0254 mm) aproximadamente. La dispersión
acuosa de polímero acrílico utilizada en esta capa para
formar este material preferido del invento tiene un pH
10 de 7-10 aproximadamente, un contenido en polímeros sólidos
de alrededor de 10-50 % en peso, preferiblemente de
20-40 % en peso y contiene pigmento en una concentración
en volumen de hasta el 50 %. De preferencia, el polímero
acrílico utilizado en la dispersión es un terpolímero que
15 contiene alrededor de 1-6 % en peso de unidades de un ácido
monovinilidencarboxílico α, β -insaturado, por ejemplo
ácido acrílico o ácido metacrílico, unidades de un éster
de ácido metacrílico y unidades de un éster de ácido acrí-
lico. Estos ésteres deben ser de un alcohol primario mono-
20 hídrico alifático saturado C_1-C_2 . Las composiciones de
polímero acrílico preferidas son, por ejemplo, acrilato
de etilo/metacrilato de metilo/ácido metacrílico y meta-
crilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo/ácido metacrí-
lico. Para conseguir la resistencia y la flexibilidad re-
25 queridas para el material de una pala de zapato, el po-



1 límero acrílico debe tener una resistencia a la tracción de 300 psi (21 kg/cm²) como mínimo y un alargamiento a la ruptura del 300 % como mínimo.

5 Para aumentar la adhesión del polímero acrílico antes mencionado al acabado de polímero elastomérico, los grupos carboxilo del polímero se hacen reaccionar a unos 35-70°C con una alquilenimina de fórmula:



10

donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₅. Las alquileniminas preferidas útiles en este invento son etilenimina y propilenimina. Para que la
 15 reacción de iminación sea eficaz, el polímero iminado resultante debe tener un contenido en nitrógeno de 0,05-1 % en peso aproximadamente.

15

20

Una dispersión acrílica preferida es formada a partir de una mezcla de dos polímeros acrílicos. La mezcla está constituida por 25-35 % en peso de un polímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo y 75-65 % en peso de un polímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico, que ha reaccionado con propilenimina suficiente para que el polímero contenga alrededor de
 25 0,01-0,5 % en peso de nitrógeno.

25

172838



MAR. 1971

1 Igualmente, para aumentar la resistencia al
frotado y a la abrasión del nuevo material laminar mi-
croporoso sintético y coriáceo de este invento, se aña-
de polivinilbutiral a la composición de acabado del po-
5 límico elastomérico en cantidades que ascienden hasta
el 50 % del peso de sólidos poliméricos totales del aca-
bado y preferiblemente al 10-25 % del peso de sólidos po-
líméricos totales. Una composición para revestimiento pre-
ferida contiene 78 partes en peso de un polímero de poli-
10 uretano elastomérico, 22 partes en peso de polímero de
polivinilbutiral y 133 partes en peso de pigmento.

Otro método para aumentar la resistencia a la abra-
sión y al frotamiento, consiste en añadir una resina de
silicona al acabado de polímero elastomérico utilizado pa-
15 ra formar el nuevo material laminar microporoso coriáceo
de este invento. A la composición de acabado se añade al-
redor de 0,1-10 % del peso de los sólidos poliméricos to-
tales de resina de silicona y preferiblemente de 1 a 5 %
en peso. Una resina de silicona preferida es el dimetil-
20 polisiloxano que tiene una viscosidad superior a 1000 cen-
tipoisés; por ejemplo la Dow Corning Silicone C-4-2009,
que es un dimetilpolisiloxano y tiene una viscosidad de
unos 1200 centipoisés y Dow Corning DC-200, que es una
silicona fluida con una viscosidad de unos 100.000 cen-
25 tipoisés.

30-12-72

172838



1971

1

5

10

15

20

25

Cualquiera de los pigmentos, pigmentos diluyentes y colorantes conocidos puede ser agregado al acabado de polímero elastomérico utilizado para formar el nuevo material laminar microporoso de este invento para dar el color deseado al producto. Puede utilizarse alrededor del 10-50 % en volumen de pigmento y preferiblemente de 15 a 25 % en volumen. Los pigmentos típicamente útiles son, por ejemplo, óxidos metálicos como dióxido de titanio, hidróxidos metálicos, cromatos, silicatos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, negros de humo, colorantes orgánicos como β -cobre-ftalocianina, lacas y pigmentos formados por copos metálicos.

Los antioxidantes se agregan generalmente en pequeñas cantidades al acabado de polímero elastomérico utilizado para formar el nuevo material laminar microporoso de este invento, por ejemplo 4,4'-butiliden-bis-(6-terc-butil-m-cresol), 2,2'-metilen-bis-(4-metilen-6-terc-butilfenol), etc.

Si el acabado se aplica a partir de una solución, el requisito fundamental del disolvente utilizado para la composición de acabado es que no ataque ni degrade al polímero microporoso del material laminar, causando con ello el aplastamiento completo de la estructura microporosa o reduciendo considerablemente la permeabilidad al vapor de agua del material de base. Por lo tanto, el di-



172838

1 solvente debe disolver selectivamente al polímero utiliza-
do para el acabado pero debe ser prácticamente inerte fren-
te al material de base microporoso.

5 El material de base preferido del nuevo producto
microporoso sintético coriáceo, permeable al vapor, de
este invento comprende un substrato poroso de un material
polimérico sintético reforzado con fibras y firmemente
adherido a un revestimiento polimérico sintético micropo-
10 roso. Los polímeros que son útiles para formar el mate-
rial de base de este invento tienen un módulo de tracción
secante al 5 % de alargamiento superior a unas 600 psi
(42 kg/cm²) durante todo el ciclo de procesado en la for-
mación del material de base, es decir, desde el momento
15 en que el polímero es coagulado en una estructura micro-
porosa hasta que es secado. Si la estructura microporosa
del material de base está formada a partir de polímeros
que en forma consolidada tienen un módulo de tracción
secante inferior a unas 600 psi (42 kg/cm²), la estruc-
tura microporosa se aplasta a medida que es eliminado
20 el líquido o después de haber sido eliminado el líquido
de los microporos de la estructura, de manera que se for-
ma un producto relativamente impermeable. De preferencia,
el módulo de tracción secante durante el ciclo de forma-
ción del material de base es alrededor de 600-25.000 psi
25 (42-1758 kg/cm²), preferiblemente de unas 800-10.000 psi

172838



1971

1 (56-703 kg/cm²) y todavía mejor alrededor de 800-3000
psi (56-211 kg/cm²). El módulo de tracción secante es
la relación entre la tensión y la deformación al 5 %
de alargamiento de la muestra, determinado a partir de
5 la curva de tensión-deformación y se expresa como fuerza
por unidad de superficie, por ejemplo, libras por pulgada²
(o kg/cm²). La medida del módulo de tracción secante
se realiza de acuerdo con el método ASTM-D-882-64-T
modificado en la forma descrita más adelante.

10 Este módulo de tracción secante del polímero útil
para la formación del material de base de este invento
es determinado formando una película de polímero exenta
de huecos y continua de 5 a 20 mils (0,127 a 0,508 mm)
a partir de la solución polimérica utilizada en el pro-
15 ceso para formar el material laminar microporoso del in-
vento. La película se forma colando esta solución de po-
límero sobre una placa de vidrio y después secando la so-
lución, por ejemplo a 105°C durante 90 minutos.

20 La curva de tensión-deformación que es necesaria
para calcular el módulo de tracción secante del polímero
utilizado en este invento para formar el material de base
microporoso se obtiene preferiblemente en un aparato de
tracción Instron empleando una muestra de 1/2 pulgadas
(12,7 mm) de anchura, cortada de la película polimérica
25 antes preparada, con una distancia de una pulgada (25,4 mm)



1 to superior a unas 600 psi (42 kg/cm²). Sin embargo,
como se ha indicado previamente, los polímeros útiles
en este invento tienen un módulo de tracción secante
al 5 % de alargamiento superior a unas 600 psi (42 kg/
5 cm²) durante todo el ciclo del proceso; por lo tanto,
la temperatura máxima utilizada durante el proceso de
formación del material de base microporoso debe ser uti-
lizada como temperatura de ensayo, por ejemplo, si la
temperatura de secado es de 120°C, el módulo de tracción
10 secante de un polímero útil en potencia debe ser determi-
nado a 120°C y a esta temperatura de ensayo, el módulo
de tracción secante al 5 % de alargamiento debe ser su-
perior a unas 600 psi (42 kg/cm²).

De preferencia, el material de base microporoso
15 de este invento utiliza un polímero de poliuretano. Un
procedimiento para la producción de un material de base
microporoso a partir de polímero de poliuretano está des-
crito en la patente estadounidense 3.100.721, de E.K. Holden
publicada el 13 de Agosto de 1963. Los polímeros útiles
20 para formar el material de base microporoso tienen un mó-
dulo de tracción secante superior a unas 600 psi (42 kg/
cm²) y son poliuretanos solos o en mezclas con otros po-
límeros, tal como un polímero de cloruro de vinilo. Una
clase de poliuretanos útiles en este invento para formar
25 el material de base son las poliureas, es decir, poliure-

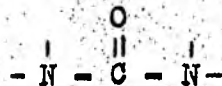
30:30:72

172838



AR. 1971

1 tanos que contienen la unidad estructural periódica siguiente:



5 Los prepolímeros para los poliuretanos se preparan mezclando uno o más polialquilen-éter-glicoles o poliésteres terminados en hidroxilo con un exceso en moles de di-isocianato orgánico y calentando la mezcla a una temperatura de unos 50-100°C para formar un prepolímero con grupos -NCO terminales. Un procedimiento alternativo consiste en hacer reaccionar el di-isocianato con un exceso en moles de polialquilen-éter-glicol o poliéster y después cubrir el producto resultante, es decir, hacerlo reaccionar con más di-isocianato para formar un prepolímero con grupos -NCO terminales.

10

15

Los poliuretanos preferidos utilizados para preparar el material de base utilizado en este invento son del tipo de poliurea de cadena prolongada que se forman a partir de segmentos poliólicos alifáticos que comprenden los polialquilen-éter-glicoles con segmentos alquilénicos C₃-C₁₂ y el poliéster terminado en hidroxilo de un ácido dicarboxílico acíclico C₃-C₁₂ y alquilenglicol C₃-C₁₂. Los polialquilen-éter-glicoles son el material preferido conteniendo hidrógeno activo para la formación del prepolímero. Los poliglicoles más útiles tienen un pe

20

25



1 so molecular de 300 a 5000, preferiblemente de 400 a
2000; algunos de estos poliglicoles son, por ejemplo:
polietilen-éter-glicol, polipropilen-éter-glicol, poli-
5 tetrametilen-éter-glicol, polihexametilen-éter-glicol,
polidecametilen-éter-glicol, polidodecametilen-éter-gli-
col y sus mezclas. También pueden emplearse poliglicoles
que contengan varios radicales diferentes en la cadena
molecular, como el compuesto $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, donde n es
un número entero superior a 1.

10 Los poliuretanos preferidos utilizados para la
preparación del material de base empleado en este inven-
to se preparan con por lo menos una parte importante de
un di-isocianato aromático, alifático o cicloalifático o
de mezclas de los mismos; por ejemplo, tolilen-2,4-di-
15 isocianato, tolilen-2,6-di-isocianato, m-fenilen-di-iso-
cianato, bifenilen-4,4'-di-isocianato, metilen-bis-(4-fé-
nil-isocianato), 4-cloro-1,3-fenilen-di-isocianato, naf-
talen-1,5-di-isocianato, tetrametilen-1,4-di-isocianato,
hexametilen-1,6-di-isocianato, decametilen-1,10-di-iso-
20 cianato, ciclohexilen-1,4-di-isocianato, metilen-bis-(4-
ciclohexil-isocianato) y tetrahidronaftalen-di-isociana-
to.

25 Para formar el polímero de poliuretano del mate-
rial de base utilizado en este invento, pueden emplearse
poliésteres en lugar de los polialquilen-éter-glicoles o

172838



1971

1 en combinación con ellos, especialmente los poliésteres
formados por reacción de ácidos, ésteres o haluros
de ácido con glicoles. Los glicoles adecuados son poli-
alquilenglicoles, como metilenglicol, etilenglicol, pro-
5 pilenglicol, tetrametilenglicol y decametilenglicol; poli-
alquilenglicoles sustituidos como 2,2-dimetil-1,3-propa-
nodiol; glicoles cíclicos, como ciclohexanodiol y glico-
les aromáticos como xililenglicol. Los glicoles alifá-
ticos son generalmente preferidos cuando se desea una fle-
10 xibilidad máxima del producto y cuando se están fabrican-
do artículos microporosos. Estos glicoles se hacen réac-
cionar con ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifá-
ticos o aromáticos o con ésteres alquílicos inferiores o
derivados formadores de éster para producir polímeros de
15 peso molecular relativamente bajo, preferiblemente con un
punto de fusión inferior a unos 70°C y pesos moleculares
como los indicados para los polialquilen-éter-glicoles.
Los ácidos para la preparación de estos poliésteres son
los ácidos succínico, adípico, subérico, sebácico, teref-
20 tálico y hexahidrotereftálico y los derivados alquílicos
y halogenados de los ácidos.

La hidrazina es preferida como agente prolongador
de la cadena para los poliuretanos preferidos utilizados
en la formación del material de base utilizado en este
25 invento, aunque también pueden utilizarse ventajosamente

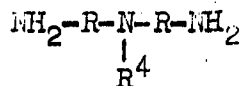
30:12:72

172838



1 las diaminas C₁-C₆ (incluidas las cicloalifáticas), como etilendiamina, hexametilendiamina y dimetilpiperazina y 1,4-diamino/piperazina, ya sean solas o en mezcla con hidrazina.

5 Un prolongador de cadena especialmente preferido que se hace reaccionar con el prepolímero terminado en isocianato tiene la fórmula estructural



10

donde R es $(-\text{CH}_2-)_n$ y n vale de 1 a 4 y R⁴ es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. El compuesto preferido es la N-metil-amino-bis-propilamina. Normalmente es mejor utilizar una mezcla de una pequeña proporción, preferiblemente alrededor de 5-30 moles por ciento, del prolongador de cadena preferido anterior con una gran proporción, alrededor de 95-70 moles por ciento, de otro compuesto con 2 átomos de nitrógeno amínico, teniendo cada nitrógeno un átomo de hidrógeno activo unido al mismo, preferiblemente hidrazina. Otros compuestos prolongadores de cadena que pueden ser utilizados junto con el compuesto preferido son las hidrazinas monosustituídas, dimetilpiperazina, 4-metil-n-fenilendiamina, n-fenilendiamina, 4,4'-diamino-difenilmetano, 1,4-diaminopiperazina, etilendiamina y mezclas de éstas.

25

30:12:72

172838



1971

1

Para preparar el material de base microporoso pueden emplearse mezclas de por lo menos un polímero vinílico con un poliuretano. Estas mezclas, que preferiblemente contienen cloruro de polivinilo como polímero vinílico, pueden contener desde 1 a 2 % de polímero de cloruro de vinilo hasta alrededor de 50 % del mismo.

5

10

Preferiblemente, el nuevo material laminar microporoso sintético coriáceo se utiliza como sucedáneo del cuero, por lo tanto, el material de base está de preferencia reforzado con fibras para dar la rigidez y resistencia requerida para esta aplicación. El substrato poroso del material de base es un substrato fibroso impregnado con un material polimérico. Estos substratos fibrosos son, por ejemplo, lanas, como sargas, driles y lonas; materiales tejidos a punto, como jersey y tricot, fieltros, guatas picadas con agujas, etc. La elección de las fibras particulares a partir de las cuales se fabrica el substrato no es crítica; están incluidas las fibras obtenidas a partir de poliamidas, poliésteres, poliésteramidas, polímeros acrílicos, rayón viscosa, lana, algodón, vidrio y sus mezclas. También pueden emplearse fibras elastoméricas y fibras elásticas. Las guatas porosas no tejidas, picadas con agujas y encogidas térmicamente de las fibras de tereftalato de polietileno, impregnadas con un poliuretano, son especialmente preferidas. El material laminar

15

20

25

30-12-72

172838



1971

1 preferido contiene alrededor de 30-60 % en peso de fibra y alrededor de 70-40 % de un polímero de poliuretano microporoso.

5 Otro material de base que puede ser utilizado para formar el nuevo producto microporoso permeable al vapor de este invento está formado de fibridos. En la patente estadounidense 3.100.733 de Bundy, publicada el 13 de Agosto de 1963, que se incorpora aquí a título de referencia, se describe completamente un procedimiento para la fabricación de un material de base útil en este invento con fibridos.

10 Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Todas las cantidades se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

15 EJEMPLO 1

Se prepara un polímero A de poli(éter/urea/uretano) haciendo reaccionar los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
20 Poly(tetrametilen-éter)glicol de peso molecular alrededor de 2100	210,0
4,4'-Metilen-bis-(ciclohexilisocianato) conteniendo 20 % de isómero trans, trans)	48,8
Tolueno	250,0
Dilaurato de dibutilestano	<u>0,3</u>
25 Total	509,1



1 El poli(tetrametilen-éter)glicol se seca a
100°C durante 30 minutos, a un vacío de 0,02 mm aproxima-
madamente. Este producto seco se mezcla después con el
5 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato), el tolueno y
el dilaurato de dibutilestano catalizador. Esta solu-
ción se calienta a 100°C mientras se agita continuamen-
te y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora apro-
ximadamente. La solución de prepolímero resultante es
un líquido transparente que contiene alrededor del 52%
10 en peso de prepolímero terminado en isocianato. El con-
tenido en isocianato de la solución es alrededor de
0,319 miliequivalentes de isocianato por gramo de solu-
ción.

15 Se añaden lentamente, a lo largo de un periodo
de 1 hora, alrededor de 400 partes en peso de la solución
de prepolímero antes preparada (127,8 miliequivalentes de
isocianato) a una solución de 5,5 partes en peso de pipe-
razina anhidra (127,8 miliequivalentes de NH), 1552 par-
tes en peso de alcohol isobutilico y 250 partes en peso
20 de tolueno. Durante este periodo de 1 hora, la solución
se agita continuamente y después se agregan 222 partes
de agua y se mezclan con la solución de polímero.

25 Se determinan las propiedades físicas del polímero
con los siguientes resultados:

30-12-72

172838



1	Constante de permeabilidad para el vapor de agua	10,400
	Tensión al 100 % de alargamiento	590 psi (41,5 kg/cm ²)
	Deformación permanente	2 %
5	Resistencia a la tracción	5500 psi (386,7 kg/cm ²)

La composición de acabado 1 se formula mezclando los siguientes ingredientes:

		<u>Partes en peso</u>
10	Solución de polímero A de poli(éter/urea/uretano) (8,8 % de sólidos poliméricos de polímero A antes preparado disueltos en una mezcla 70/20/10 de isobutanol/tolueno/agua)	34,2
	Dispersión de pigmento (60 partes en peso de pigmento de dióxido de titanio (rutile) dispersadas con 10 partes en peso de poli-vinilbutiral, de peso molecular 38.000-45.000 aproximadamente, en 30 partes en peso de etanol)	8,5
15	Diaceton-alcohol	22,9
	Tolueno	17,2
	Isopropanol	<u>17,2</u>
	Total	100,0

20 Se prepara un cilindro de material de base de poliuretano microporoso de unas 42 pulgadas (106,7 cm) de anchura de acuerdo con las enseñanzas del Ejemplo 1 de la solicitud de patente estadounidense nº 355.436 de Bateman, presentada el 27 de Marzo de 1964. El producto

25 to resultante es un velo no tejido impregnado y poroso,

170038



1971

1

de unas 50 mils (1,27 mm) de espesor y 0,5 deniers, de fibras de tereftalato de polietileno termoencogidas, impregnadas con un polimero de poliuretano microperoso con una intercapa de tejido y uniformemente recubiertas por uno de sus lados con alrededor de 10 mils (0,254 mm) de un polimero de poliuretano microperoso.

5

El material de base tiene una permeabilidad al vapor de agua de 8000 g/hora/100m².

10

El material de base de poliuretano microperoso antes preparado se recubre por inmersión con la Composición de Acabado Primaria 1 y la lámina recubierta se seca a unos 100°C. La lámina resultante tiene alrededor de 1,5 onzas/yarda² (55,8 g/m²) de acabado seco.

15

Se formula un acabado acrílico de la forma siguiente:

Partes en peso

20

Dispersión acuosa de polimero acrílico (50 % en peso de sólidos poliméricos; el constituyente polimérico es una mezcla de los dos polimeros siguientes:	
(1) 70 % en peso de un polimero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico, relación en peso 38/57/4, en el que alrededor del 50 % de los grupos carboxilo han reaccionado con propilenoimina;	
(2) 30 % en peso de un polimero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo, relación en peso 35/65).	12,5
Pigmento de dióxido de titanio	12,5
Agua	<u>75,0</u>
Total	100,0

25

304072

17/2858
172038



1971

1 La dispersión de polímero acrílico anterior se
deposita por inmersión sobre la lámina microporosa aca-
bada con poliuretano preparada anteriormente y se seca a
5 100°C para dar un acabado acrílico seco de alrededor de
0,15 onzas/yarda² (5,6 g/m²). Se aplica una capa final
transparente de acetato-butirato de celulosa con un pe-
so seco de 0,05 onzas/yarda² (1,86 g/m²) aproximadamen-
te. El material laminar se engofra después de acuerdo
con el procedimiento descrito en la patente estadouni-
10 dense nº 3.157.723 de J. Hochberg, publicada el 17 de
Noviembre de 1964, con una presión de unas 10 psi
(0,7 kg/cm²) y a una temperatura de 150°C aproxima-
damente. Este proceso de engofrado da al material laminar
un excelente aspecto semejante al del cuero.

15 Este material laminar de poliuretano microporoso
acabado es sometido a los siguientes ensayos y los resul-
tados de los ensayos están registrados en la Tabla I.

Ensayo en el flexómetro de Bally

20 El flexómetro de Bally proporciona un tipo de
acción de arrollado y plegado en el que un dedo metáli-
co se introduce en la muestra desde la parte posterior
mientras que la misma se hace rodar arriba y abajo. Las
muestras se inspeccionan después de 40.000 flexiones.
Se registra el aspecto de las grietas en el acabado y
25 también el fallo del propio acabado por descamado, gene-

172838



1971

1 ralmente alrededor de la zona donde el dedo metálico
es introducido en el material.

Determinaciones de la permeabilidad al vapor de agua

5 La permeabilidad del material laminar de poliuretano microporoso acabado antes preparado se determina fijando la lámina herméticamente sobre la parte superior de un vaso que contiene CaCl_2 y determinando el aumento de peso del CaCl_2 debido a la absorción de humedad en el vaso. Este último se mantiene a 90 % de humedad relativa en un recinto a una temperatura constante de 72°F (22°C), durante un periodo de 4 horas. Entonces se calcula la permeabilidad al vapor de agua de la lámina en gramos de agua por hora y por 100 m² de material.

Ensayo de agrietamiento en frío

15 El material laminar acabado antes preparado se somete a una temperatura de -20°C y mientras la lámina se encuentra a esta temperatura, se dobla hasta 180°, siendo la superficie acabada la cara exterior de la lámina después de que ha sido doblada. A continuación la lámina se devuelve a su posición lineal e plana y se examinan las microgrietas y las roturas en el acabado. En este ensayo se aplica una intensa tensión de tracción al acabado mientras se mantiene a baja temperatura.

Ensayo de desgaste de los bordes

Ensayo de abrasión en mojado

25 En este ensayo se abrasiona la superficie del

172838



1 material laminar de poliuretano microporoso acabado
mientras se encuentra humedecido. Antes del ensayo,
las muestras se sumergen en agua durante 1 hora. Se
fija una muestra sobre un semicilindro con un diámetro
5 de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y un peso aproximado de
4 libras (1816 g). El cilindro se mueve atrás y adelan-
te sobre una lina n° 10 de Wellington-Sears. En estas
condiciones, la muestra es sometida a una carga de 2 li-
bras/pulgada lineal (0,356 kg/cm) aproximadamente. Des-
10 pués de 50 recorridos, se examina la abrasión de la su-
perficie del acabado de las muestras.

Ensayo de abrasión en seco

Es igual al ensayo de abrasión en mojado, a ex-
cepción de que la muestra no se sumerge en agua antes
15 de ser sometida a prueba.

En general, los ensayos mencionados indican que
la lámina de poliuretano microporoso acabada antes pre-
parada tiene una excelente resistencia a la flexión, al
agrietamiento y a la abrasión, incluso en condiciones se-
20 veras de ensayo, tales como una temperatura de -20°C ,
que es la requerida para un material utilizado para pa-
las de zapatos.

EJEMPLO 2

Se prepara un polímero B de poli(éster/uretano)
25 haciendo reaccionar los siguientes ingredientes:

30:12:72

172838



Partes en peso

1

Poli(tetrametilen-éter)glicol, de peso molecular alrededor de 2100 105,00

5

4,4'-Metilen-bis-(ciclohexilisocianato) (50 % de isómero trans, trans) 26,70

Dilaurato de dibutilestano 0,22

Total 131,92

10

El poli(tetrametilen-éter)glicol se seca como en el Ejemplo 1 y después se mezcla con el 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) y el catalizador de dilaurato de dibutilestano. Esta solución se mantiene a 100°C durante unos 30 minutos mientras se agita. La solución de prepolímero resultante es un líquido viscoso transparente. Se añaden a la solución de prepolímero alrededor de 4,23 partes en peso de 1,4-butanodiol y 554 partes en peso de tolueno y esta mezcla se calienta y se mantiene a 100°C durante unas 2 horas.

15

20

Transcurrido este periodo de 2 horas, se añaden alrededor de 0,13 partes en peso de agua durante un intervalo de 10 minutos, a la solución de polímero anterior que se mantiene a 100°C y se agita continuamente. Esta adición de agua se repite hasta que se han agregado un total de 0,78 partes en peso de agua a la solución de polímero. Se añade una mezcla de 500 partes en peso de isopropanol y 60 partes en peso de agua mientras se man-

25



10 MAR 1971

1 tiene la solución de polímero a 100°C y se agita. La solución de polímero resultante tiene un contenido en sólidos poliméricos del 11 % y cuando se enfría a la temperatura ambiente es un líquido viscoso turbio.

5 Las propiedades físicas del polímero se determinan como en el Ejemplo 1, con los siguientes resultados:

Constante de permeabilidad para el vapor de agua 11.200

Deformación permanente 1 %

Resistencia a la tracción 5300 psi
(372,6 kg/cm²)

10 Tensión a 100 % de alargamiento 325 psi
(22,8 kg/cm²)

La Composición de Acabado 2 se formula mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en</u> <u>peso</u>
15 Solución de polímero B de poli(éter/uretano) (10,9 % de sólidos poliméricos del polímero B antes preparado disueltos en una mezcla disolvente 50:50 de isopropanol/tolueno)	30,0
Dispersión de pigmento (descrita en el Ejemplo 1)	8,5
20 Disolvente (mezcla 50/40/10 de isopropanol/tolueno/agua)	<u>61,5</u>
Total	100,0

25 Esta Composición de Acabado 2 se aplica por inmersión sobre el material de base de poliuretano microporoso descrito en el Ejemplo 1 y se seca a unos 100°C. Se aplican alrededor de 1,5 onzas/yarda²



1 (55,8 g/m²) de acabado seco. Sobre el acabado seco se
 aplica una capa de base acrílica descrita en el Ejem-
 plo 1, empleando el mismo procedimiento que en dicho
 ejemplo, dando una capa de acabado básico acrílico se-
 5 co de 0,15 onzas/yarda² (5,6 g/m²) aproximadamente. Se
 aplica una capa final transparente de acetato-butira-
 to de celulosa como en el Ejemplo 1 y el material la-
 minar acabado es engoñado después utilizando el mismo
 procedimiento que en el Ejemplo 1. El material laminar
 10 resultante tiene un excelente aspecto semejante al del
 cuero.

Este material laminar engoñado es sometido a los
 mismos ensayos físicos que en el Ejemplo 1 y los resulta-
 dos de estos ensayos están registrados en la Tabla I.

15 EJEMPLO 3

Se prepara un polímero C de poli(éster/urea/ure-
 tano) haciendo reaccionar los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en</u> <u>peso</u>
20 Poli(tetrametilen-éster)glicol, peso mole- cular 2060	281,00
Hexametilen-di-isocianato	45,90
Tolueno	273,00
Dilaurato de dibutilestano	<u>0,27</u>
Total	600,17



172838

1 El poli(tetrametilen-éter)glicol se seca como
 en el Ejemplo 1 y después se mezcla con el hexameti-
 len-di-isocianato, el tolueno y el dilaurato de dibutil-
 estaño. Esta solución se mantiene a 100°C durante unos
 5 30 minutos, mientras se agita constantemente. La solu-
 ción de prepolímero resultante es un líquido viscoso
 transparente con un contenido en sólidos poliméricos
 de 54,5 % y contiene 0,437 miliequivalentes de isociana-
 te por gramo de solución.

10 Se añaden lentamente, a lo largo de un periodo de
 1 hora, alrededor de 524 partes de la solución de prepo-
 límero antes preparada a una solución de 9,85 partes en
 peso de piperazina anhidra, 1300 partes en peso de alco-
 hol isopropílico y 1060 partes en peso de tolueno. Duran-
 15 te este periodo de 1 hora, la solución se agita continua-
 mente.

La solución de polímero resultante tiene una vis-
 cosidad de 38 poises y permanece estable durante varias
 semanas.

20 Las propiedades físicas del polímero se determi-
 nan como en el ejemplo 1, con los siguientes resultados:

Constante de permeabilidad para el vapor de agua	16.300
Tensión al 100 % de alargamiento	280 psi (19,7 kg/cm ²)
Deformación permanente	2 %
25 Resistencia a la tracción	7800 psi (548,4 kg/cm ²)



1 Se formula la Composición de Acabado 3 mezclan-
do los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en pese</u>
5 Solución de polímero C de poli(éter/urea/ uretano) (10,2 % de sólidos poliméricos del polímero C antes preparado disuel- tos en una mezcla 50/50 de alcohol iso- propílico/tolueno)	29,5
Dispersión de pigmento (descrita en el Ejemplo 1)	8,5
Diacetona-alcohol	27,6
10 Tolueno	17,2
Isopropanol	<u>17,2</u>
Total	100,0

15 Esta Composición de Acabado 3 se aplica per in-
mersión sobre el material de base microporoso del Ejem-
plo 1 y se seca a unos 100°C. Se aplican alrededor de
1,5 onzas/yarda² (55,8 g/m²) de acabado seco. La capa
acrílica de base descrita en el Ejemplo 1 se aplica so-
bre el acabado seco empleando el mismo procedimiento
que en el ejemplo citado, dando una capa de acabado de
20 base acrílico seco de 0,15 onzas/yarda² (5,6 g/m²) apro-
ximadamente. Se aplica una capa final transparente de
acetato-butirato de celulosa como en el Ejemplo 1 y el
material laminar acabado es engofrado después empleando
el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. El material
25 laminar resultante tiene un excelente aspecto semejante



1 al del cuero.

Este material laminar engofrado es sometido a los mismos ensayos que en el Ejemplo 1 y los resultados de estos ensayos se encuentran en la Tabla I.

5 EJEMPLO 4

Se prepara un polímero D de poli(éter/urea/... uretano) haciendo reaccionar los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
10 Poli(propilen-éter)glicol, peso molecular 1000	100,00
Hexametilén-di-isocianato	33,64
Benceno	100,00
Dilaurato de dibutilestaño	<u>0,20</u>
15 Total	233,84

20 El poli(propilen-éter)glicol se seca como en el Ejemplo 1 y después se mezcla con el hexametilén-di-isocianato, el benceno y el dilaurato de dibutilestaño. Esta solución se mantiene a 100°C durante 2 horas, mientras se agita constantemente. La solución de prepolímero resultante es un líquido viscoso transparente con un contenido en sólidos poliméricos del 57,1 % en peso y 0,836 miliequivalentes de isocianato por gramo de solución.

25 Se añaden lentamente, a lo largo de un periodo de 1 hora, alrededor de 195,9 partes en peso de la solución



1 de prepolimero antes preparada a una solución de 7 partes en peso de piperazina anhidra, 232 partes en peso de alcohol metílico y 151 partes en peso de benceno. Durante este periodo, la solución se agita continuamente.

5 La solución de polimero resultante tiene un contenido en sólidos poliméricos del 19,4 % en peso.

Las propiedades físicas del polimero se determinan como en el Ejemplo 1, con los siguientes resultados:

Constante de permeabilidad para el vapor de agua 11.000

10	Tensión al 100 % de alargamiento	320 psi (22,5 kg/cm ²)
	Compresión permanente	3 %
	Resistencia a la tracción	2300psi (161,7 kg/cm ²)

15 La Composición de Acabado 4 se formula mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
20 Solución de polimero D de poli(éter/urea/uretano) (solución al 10 % en sólidos poliméricos del polimero D antes preparado disuelto en un disolvente de isopropanol/tolueno 50:50)	30,0
Dispersión de pigmentos (descrita en el Ejemplo 1)	8,5
Diacetona-alcohol	27,1
Tolueno	17,2
Isopropanol	<u>17,2</u>
25 Total	100,0



1 Esta Composición de Acabado 4 se aplica por in-
 mersión sobre el material de base microporoso del Ejem-
 plo 1 y se seca a unos 100°C. Se aplican alrededor de
 1,5 onzas/yarda² (55,8 g/m²) de acabado seco. La capa acrí-
 5 lica básica descrita en el Ejemplo 1 se aplica sobre el
 acabado seco utilizando el mismo procedimiento de dicho
 ejemplo, dando una capa de acabado de base acrílica se-
 co de unas 0,15 onzas/yarda² (5,6 g/m²). Se aplica una
 10 capa final transparente de acetato-butirato de celulosa
 como en el Ejemplo 1 y el material laminar acabado es
 engofrado después empleando el mismo procedimiento que
 en el Ejemplo 1. El material laminar resultante tiene un
 excelente aspecto similar al del cuero.

15 Cuando este material laminar engofrado se somete
 a los ensayos físicos descritos en el Ejemplo 1, da exce-
 lentes resultados similares a los de los materiales lami-
 nares de los Ejemplos 1 a 3.

EJEMPLO 5

20 Se prepara un polímero E de poli(éster/urea/
 uretano) haciendo reaccionar los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
Poli(epsilon-caprolactona) terminada en hidroxilo, peso molecular 2080	104,00
4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) (20 % de isómero trans, trans)	22,95
25 Tolueno	125,00

172838



1971

1

Partes en
peso

Dilaurato de dibutilestano

0,15

Total

252,10

5

El poli(epsilon-caprolactona)glicol se seca como en el Ejemplo 1 y después se mezcla con el 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil-isocianato), el tolueno y el dilaurato de dibutilestano. Esta solución se mantiene a 100°C durante 1 hora mientras se agita constantemente. La solución

10

de prepólmero resultante es un líquido viscoso transparente con un contenido en sólidos de prepólmero del 50,3 % en peso y 0,27 miliequivalentes de isocianato por gramo de solución.

15

Se añaden lentamente, a lo largo de un periodo de 1 hora, alrededor de 200 partes de la solución de prepólmero antes preparada a una solución de 2,33 partes en peso de piperazina anhidra, 466 partes en peso de alcohol isopropílico y 369 partes en peso de tolueno. Durante este periodo, la solución se agita continuamente.

20

La solución de polímero resultante tiene un contenido en sólidos poliméricos del 10,1 % en peso y una viscosidad de 2 poises.

Las propiedades físicas del polímero se determinan como en el Ejemplo 1, con los siguientes resultados:

25



1	Constante de permeabilidad para el vapor de agua	7400
	Tensión al 100 % de alargamiento	470 psi (33,0 kg/cm ²)
	Deformación permanente	3 %
5	Resistencia a la tracción	5000 psi (351,5 kg/cm ²)

Se formula la Composición de Acabado 5 mezclando los siguientes ingredientes:

		Partes en <u>peso</u>
10	Solución de polímero E de poli(éter/urea/uretano) (solución al 10 % de sólidos poliméricos del polímero E antes preparado disuelto en un disolvente de 50/50 de tolueno/isopropanol)	30,0
	Dispersión de pigmento (descrita en el Ejemplo 1)	8,5
15	Diacetona-alechol	27,1
	Tolueno	17,2
	Isopropanol	<u>17,2</u>
	Total	100,0

Esta Composición de Acabado 5 se aplica por inmersión sobre el material de base microporoso del Ejemplo 1 y se seca a unos 100°C. Se aplican alrededor de 1,5 onzas/yarda² (55,8 g/m²) de acabado seco. La capa acrílica de base descrita en el Ejemplo 1 se aplica sobre el acabado seco utilizando el mismo procedimiento que en dicho ejemplo, dando una capa de acabado básico acrílico seco



1 de unas 0,15 onzas/yarda² (5,6 g/m²). Se aplica una ca
 pa final transparente de acetato-butirato de celulosa
 como en el Ejemplo 1 y el material laminar acabado es
 5 engofrado después empleando el mismo procedimiento que
 el el Ejemplo 1. El material laminar resultante tiene
 un excelente aspecto similar al del cuero.

10 Cuando el material laminar engofrado es sometido
 a los ensayos físicos descritos en el Ejemplo 1, da ex-
 celentes resultados similares a los de los materiales
 laminares de los Ejemplos 1 a 3.

EJEMPLO 6

Se prepara un polímero F de poli(éter/urea/ureta-
 no) haciendo reaccionar los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en DESO</u>
15 Poli(tetrametilen-éter)glicol, peso mo- lecular 2100	208,00
Hexametilen-di-isocianato	33,64
Benceno	230,00
Dilaurato de dibutilestaño	<u>0,28</u>
20 Total	471,92

25 El poli(tetrametilen-éter)glicol se seca como en
 el Ejemplo 1 y después se mezcla con el hexametilen-di-
 isocianato, el tolueno y el dilaurato de dibutilestaño.
 Esta solución se mantiene a 100°C durante 1 hora mien-
 tras se agita constantemente. La solución de prepolímero



1 resultante es un líquido viscoso transparente con un contenido en sólidos poliméricos del 51,2 % en peso y 0,396 miliequivalentes de isocianato por gramo de solución.

5 Se añaden lentamente, a lo largo de un periodo de 1 hora, alrededor de 102,2 partes de la solución de prepolímero antes preparada a una solución de 4,23 partes en peso de 1,3-bis-(4-piperidil)propano anhidro, 238 partes en peso de alcohol metílico y 120 partes en peso de benceno. Durante este periodo, la solución se agita con
10 tinuamente.

La solución de polímero resultante tiene un contenido en sólidos poliméricos de 12,2 % en peso.

15 Las propiedades físicas del polímero se determinan como en el ejemplo 1, con los siguientes resultados:

Constante de permeabilidad para el vapor de agua 13.700

Tensión al 100 % de alargamiento 126 psi
(8,9 kg/cm²)

Deformación permanente 3 %

20 Resistencia a la tracción 1100 psi
(77,3 kg/cm²)

Se formula la Composición de Acabado 6 mezclando los siguientes ingredientes:

25

172838



1971

	<u>Partes en peso</u>
1	
5	
10	
15	
20	
25	

1	Solución de polímero F de poli(éter/urea/uretano) (solución al 10 % en sólidos poliméricos del polímero F antes preparado disuelto en un disolvente de 50/50 de tolueno/isopropanol)	30,0
5	Dispersión de pigmento (descrita en el Ejemplo 1)	8,5
	Diacetona-alcohol	27,1
	Tolueno	17,2
	Isopropanol	<u>17,2</u>
10	Total	100,0

Esta Composición de Acabado 6 se aplica por inmersión sobre el material de base microporoso del Ejemplo 1 y se seca a unos 100°C. Se aplican alrededor de 1,5 onzas/yarda² (55,8 g/m²) de acabado seco. La capa acrílica de base descrita en el Ejemplo 1 se aplica sobre el acabado seco empleando el mismo procedimiento que en dicho ejemplo, dando una capa de acabado de base acrílica seca de unas 0,15 onzas/yarda² (5,6 g/m²). Se aplica una capa final transparente de acetato-butirato de celulosa como en el Ejemplo 1 y el material laminar acabado es engofrado después empleando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. El material laminar resultante tiene un excelente aspecto similar al del cuero.

Cuando este material laminar engofrado es sometido a los ensayos físicos descritos en el Ejemplo 1, da



1 excelentes resultados similares a los de los materia-
les laminares de los Ejemplos 1 a 3.

EJEMPLO 7

5 Se prepara el polímero G de poli(éter/éster)
haciendo reaccionar los siguientes ingredientes:

	Partes en peso
Poli(tetrametilen-éter)glicol, peso mole- cular, 2070 aproximadamente	103,5
Tereftalato de dimetilo	29,1
10 1,4-Butanodiol	9,5
Ortotitanato de tetraisopropilo	0,8
Total	142,9

15 Los ingredientes anteriores se mezclan entre sí
y se calientan rápidamente en atmósfera de nitrógeno a
150°C mientras se agita y después se eleva lentamente la
temperatura de la mezola durante un periodo de 1 hora
hasta 200°C. La mezola se agita y se mantiene a 200°C du-
rante 2 horas y el metanol se separa a medida que es des-
tilado de la masa fundida. Se continúa calentando a 200°C
20 durante 4 horas y se aplica un vacío de 0,1 mm de mercurio.

La solución de polímero G resultante es un líquido viscoso transparente.

25 Las propiedades físicas del polímero G se determi-
nan como en el Ejemplo 1:

172838



R. 1971

- 1 Constante de permeabilidad para el vapor de agua 13.000
- Deformación permanente 10 %
- Tensión a 100 % de alargamiento 280 psi
(19,7 kg/cm²)
- 5 Resistencia a la tracción 750 psi
(52,7 kg/cm²)

La Composición de Acabado 7 se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
10 Solución de polímero (polímero G al 10 % disuelto en cloruro de metileno)	60
Dispersión de pigmento blanco (formada mezclando 80 partes en peso de pigmento dióxido de titanio y 50 partes en peso de polímero G en un molino irfo de 2 rodillos durante 1/2 hora aproximadamente)	10
Cloruro de metileno	<u>30</u>
15 Total	100

Esta Composición de Acabado 7 se aplica por inmersión sobre el material de base microporoso del Ejemplo 1 y se seca a unos 100°C. Se aplican alrededor de 1,5 onzas/yarda² (55,8 g/m²) de acabado seco. La capa acrílica de base descrita en el Ejemplo 1 se aplica sobre el acabado seco empleando el mismo procedimiento que en dicho ejemplo, dando una capa de acabado de base acrílica seco de 0,15 onzas/yarda² (5,6 g/m²) aproximadamente. Se aplica un acabado final transparente de acetato-butirato de celulosa como en el Ejemplo 1 y el material laminar acabado



1971

1 es engofrado después empleando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. El material laminar resultante tiene un excelente aspecto similar al del cuero.

5 Cuando este material laminar engofrado es sometido a los ensayos físicos descritos en el Ejemplo 1, da excelentes resultados similares a los de los materiales laminares de los Ejemplos 1 a 3.

EJEMPLO 8

10 El polímero H de poli (éster/éster) puede ser preparado haciendo reaccionar alrededor de 104 partes en peso de una poli(epsilon-caprolactona) terminada en hidroxilo, con un peso molecular de 2080 aproximadamente y al rededor de 29 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 10 partes en peso de 1,4-butanodiol y 1 parte en peso de ortotitanato de tetraisopropilo. El procedimiento empleado en el Ejemplo 7 para formar el polímero G de poli (éster/éster) puede ser utilizado para formar el anterior polímero H.

20 El polímero resultante debe tener una constante de permeabilidad para el vapor de agua superior a 3000, una tensión al 100 % de alargamiento comprendida entre 50 y 4000 psi (3,5 y 281,2 kg/cm²), una deformación permanente inferior al 20 % y una resistencia a la tracción de 300 psi (21,1 kg/cm²) como mínimo.

25 El polímero H puede ser formulado en un acabado



1 pigmentado empleando el mismo procedimiento que en el
Ejemplo 7. Este acabado, preparado con el polímero H,
puede ser aplicado al material de base microporoso des-
5 crito en el Ejemplo 1, junto con una capa de base acrí-
lica y una capa final de acetato-butirato de celulosa
y engoitrado como en el Ejemplo 1. El material laminar
resultante tiene un aspecto similar al del cuero y una
resistencia a la flexión, al frotamiento y a la abrasión
similar a las de los materiales preparados en los Ejem-
10 plos 1 y 3.

EJEMPLO 9

El polímero I de poli(éster/carbonato) puede ser
preparado mezclando alrededor de 65 partes en peso de
15 poli(tetrametilen-éster)glicol, con un peso molecular de
4100 aproximadamente, 35 partes en peso de 4,4'-isopropi-
liden-difenol, 350 partes en peso de cloruro de metileno
y 65 partes en peso de piridina. La mezcla anterior se
calienta a unos 20-30°C mientras se agita rápidamente en
un baño de agua y se añade lentamente a la misma una solu-
20 ción que contiene 10 % en peso de fosgeno en 1,2-dicloro-
etano. Después se añade una pequeña cantidad de agua a la
solución de polímero y esta última se diluye más con clo-
ruro de metileno. A continuación la solución de polímero
se lava con ácido clorhídrico diluido para separar hidro-
25 cloruro de piridina.



1971

1 El polímero resultante debe tener una constante de permeabilidad para el vapor de agua superior a 3000, una tensión al 100 % de alargamiento comprendida entre 50 y 4000 psi (3,5 y 281,2 kg/cm²) una compresión permanente inferior al 20 % y una resistencia a la tracción de 300 psi (21,1 kg/cm²) como mínimo.

5 El polímero I puede ser formulado en un acabado pigmentado empleando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 7. Este acabado preparado con el polímero I puede ser aplicado al material de base microporoso descrito en el Ejemplo 1, junto con una capa de base acrílica y una capa final de acetato-butirato de celulosa y engoitrado como en el Ejemplo 1. El material laminar resultante tendrá un aspecto similar al del cuero y una excelente resistencia a la flexión, al rotamiento y a la abrasión.

EJEMPLO 10

10 El polímero J de poli(siloxano/siloxano) puede ser preparado mezclando alrededor de 50 partes en peso de poli(dimetilsiloxano) terminado en hidroxilo, con un grado medio de polimerización de 18, 50 partes en peso de p-bis-(dimetilhidroxisilil)benceno, 0,5 partes en peso de di-2-etiloxato de tetrametilguanidina y 50 partes en peso de benceno. Esta mezcla se agita y se calienta durante unas 6½ horas a reflujo y se separa el agua del bence-



1971

1 El polímero resultante debe tener una constante de permeabilidad para el vapor de agua superior a 3000, una tensión al 100 % de alargamiento comprendida entre 50 y 4000 psi (3,5 y 281,2 kg/cm²) una compresión permanente inferior al 20 % y una resistencia a la tracción de 300 psi (21,1 kg/cm²) como mínimo.

5 El polímero I puede ser formulado en un acabado pigmentado empleando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 7. Este acabado preparado con el polímero I puede ser aplicado al material de base microporoso descrito en el Ejemplo 1, junto con una capa de base acrílica y una capa final de acetato-butirato de celulosa y engrasado como en el Ejemplo 1. El material laminar resultante tendrá un aspecto similar al del cuero y una excelente resistencia a la flexión, al irrotamiento y a la abrasión.

EJEMPLO 10

10 El polímero J de poli(siloxano/siloxano) puede ser preparado mezclando alrededor de 50 partes en peso de poli(dimetilsiloxano) terminado en hidroxilo, con un grado medio de polimerización de 18, 50 partes en peso de p-bis-(dimetilhidroxisilil)benceno, 0,5 partes en peso de di-2-etilhexato de tetrametilguanidina y 50 partes en peso de benceno. Esta mezcla se agita y se calienta durante unas 6½ horas a reflujo y se separa el agua del benceno.



1 no a medida que refluye en un separador azeotrópico. La
solución de polímero se diluye después con benceno para
dar una solución que contiene alrededor de 10 % de sólidos
poliméricos.

5 El polímero resultante debe tener una constante
de permeabilidad para el vapor de agua superior a 3000,
una tensión al 100 % de alargamiento comprendida entre
50 y 4000 psi (3,5 y 281,2 kg/cm²), una deformación perma-
nente inferior al 20 % y una resistencia a la tracción de
10 300 psi (21,1 kg/cm²) como mínimo.

El polímero J puede ser formulado en un acabado
pigmentado empleando el mismo procedimiento que en el Ejem-
plo 7. Este acabado preparado con el polímero J puede ser
aplicado al material de base microporoso descrito en el
Ejemplo 1, junto con una capa de base acrílica y una ca-
15 pa final de acetato-butirato de celulosa y engofrado como
en el Ejemplo 1. El material laminar resultante tendrá
un aspecto similar al del cuero y una excelente resisten-
cia a la flexión, al frotamiento y a la abrasión.

20

25

172838



TABLA I

EVALUACION DEL MATERIAL LAMINAR MICROPOROSO CORIACEO

Material de lámina de poliuretano microporoso	Flexion Bally, (40.000 flexiones).	Agrietamiento en frío -20°C	Permeabilidad al vapor de agua g/h/100 m ²	Desgaste en los bordes en mojado en seco
Ejemplo 1	1	0	3000	0 0
Ejemplo 2	2	0	2550	1 2
Ejemplo 3	1	0	3000	0 2

Sistema de clasificación

- 0 Sin grietas ni abrasión
- 1 Microgrietas o cierta abrasión visual
- 2 Algunas grietas visuales más microgrietas o profunda abrasión sin fallo del acabado o revestimiento
- 3 Intensas grietas visuales o fallo completo del acabado

1

5

10

15

20

25

30



1

REIVINDICACIONES

1. Una estructura de material laminar microporoso sintético, coriáceo y permeable al vapor, constituida por:

5

(1) Un substrato poroso de un material polimérico sintético, reforzado con fibras, al que está adherido un recubrimiento de polímero sintético microporoso (A) y

10

(2) un acabado (B) permeable al vapor, no poroso, de unas 0,1-5 mils (0,0025-0,127 mm) de espesor, superpuesto por adherencia a dicho recubrimiento (A) microporoso y constituido por un polímero elastomérico que contiene

15

(a) por lo menos el 40% en peso de segmentos poliméricos blandos procedentes de un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -20°C y contiene alrededor de 10-50 % en peso de un elemento seleccionado entre el grupo formado por oxígeno, nitrógeno y una mezcla de oxígeno y nitrógeno y

20

(b) hasta el 60 % en peso restante de segmentos poliméricos duros seleccionados entre el grupo formado por un polímero con una temperatura de transición vítrea superior a 50°C , un polímero con un punto de fusión cristalina superior a 100°C y un polímero con una temperatura de ablandamiento superior a 100°C ,

25



1971

1 donde el segmento polimérico duro está seleccionado
entre el grupo de polímeros formado por poliureas,
5 poliuretanos de un di-isocianato orgánico y un poli
alquilen-éter-glicol o un poliéster terminado en hi
droxilo, poliuretanos de cadena prolongada, polioar
bonatos, poliésteres y polímeros de adición vinili-
cos;

10 teniendo dicho polímero elastomérico en forma de pellicu-
la sin soporte una constante de permeabilidad para el va-
por de agua de 3000 como mínimo, una tensión al 100 %
de alargamiento de 50-4000 libras/pulgada² (3,5-281,2
kg/cm²), una deformación permanente inferior al 20 % y
una resistencia a la tracción de 300 libras/pulgada²
(21,1 kg/cm²) como mínimo.

15 2. La estructura laminar de la Reivindicación 1,
en la que el polímero elastomérico contiene de 60 a 80 %
en peso de dichos segmentos poliméricos blandos proceden-
tes de un polímero con una temperatura de transición vi-
20 trea inferior a -60°C, conteniendo dichos segmentos po-
liméricos blandos de 20 a 40 % en peso de un elemento
seleccionado entre el grupo formado por nitrógeno, oxí-
geno y una mezcla de nitrógeno y oxígeno y 40-20 % en
peso de dichos segmentos poliméricos duros, teniendo el
polímero elastomérico citado en forma de película sin
25 soporte una constante de permeabilidad para el vapor de



MAR. 1971

1 agua de 9000-50.000, una tensión al 100 % de alarga-
 miento de 200-1500 psi (14,1-105,2 kg/cm²) aproxima-
 mente, una deformación permanente inferior al 5 % y una
 resistencia a la tracción de unas 3000-50.000 libras/
5 pulgada² (210,9-3515 kg/cm²).

 3. La estructura laminar de la Reivindicación 1,
 en la que dicho sustrato al que está adherido el recu-
 brimiento B se prepara:

10 (1) formando una solución polimérica que contiene como
 constituyentes esenciales un componente polimérico y
 un disolvente de dicho componente polimérico, tenien-
 do el componente polimérico un módulo de tracción se-
 oante al 5 % de alargamiento superior a unas 600 psi
 (42,2 kg/cm²) en la etapa (5) descrita más adelante,

15 (2) añadiendo a dicha solución de polímero, a una tempe-
 ratura a la que se forma una dispersión coloidal, un
 líquido inerte que es un no disolvente del disolven-
 te citado pero que es miscible con dicho disolvente,
 hasta aproximadamente el punto en el que se forma
20 una dispersión de polímero prácticamente coloidal,
 teniendo dicha dispersión prácticamente coloidal una
 viscosidad mayor de 1 poise aproximadamente y una con-
 centración de polímero superior al 7 % en peso apro-
 ximadamente,

25 (3) recubriendo dicha dispersión sobre un sustrato,



1 (4) bañando directamente el recubrimiento resultante,
aproximadamente a la temperatura a la que se ha
formado la dispersión coloidal, con un líquido que
es un no disolvente de dicho componente poliméri-
5 co y miscible con el citado disolvente para sepa-
rar este último, y

(5) secando el producto resultante.

10 4. La estructura laminar de la Reivindicación 3,
en la que el componente polimérico de dicho sustrato
está constituido por el 50 % en peso como mínimo de un
poliuretano y hasta el 50 % en peso de cloruro de poli-
vinilo.

15 5. La estructura laminar de la Reivindicación 1,
en la que el segmento polimérico blando procede de un
poli(alquilen-éster)glicol con una temperatura de transi-
ción vítrea comprendida entre -40°C y -90°C y un peso
molecular de 500-1.000.000 aproximadamente.

20 6. La estructura laminar de la Reivindicación 2,
en la que el segmento polimérico blando procede de un
poli(tetrametilen-éster)glicol con un peso molecular de
500-5000.

25 7. La estructura laminar de la Reivindicación 2,
en la que el segmento polimérico blando procede de un
poli(propilen-éster)glicol con un peso molecular de
500-5000.



1977

- 1 8. La estructura laminar de la Reivindicación 1,
en la que el segmento polimérico blando procede de un
poliéster con una temperatura de transición vítrea com
5 prendida entre -40° y -90°C y con un peso molecular de
5.000-1.000.000 aproximadamente.
9. La estructura laminar de la Reivindicación 8,
en la que el poliéster es el producto de reacción de
un ácido dicarboxílico alifático que contiene de 3 a
12 átomos de carbono y un glicol de 3 a 12 átomos de
10 carbono.
10. La estructura laminar de la Reivindicación 8,
en la que el poliéster es una poli(epsilon-caprolactona).
11. La estructura laminar de la Reivindicación 1,
en la que el segmento polimérico blando es un poli(silo-
15 xano) con una temperatura de transición vítrea comprendi-
da entre -60° y -150°C y un peso molecular de 500-1.000.000.
12. La estructura laminar de la Reivindicación 2,
en la que el segmento polimérico blando es un poli(dime-
20 tilsiloxano), con un grado de polimerización de 18 como
mínimo.
13. La estructura laminar de la Reivindicación 2,
en la que el segmento polimérico blando es un poli(fe-
nilmetilsiloxano) con un grado de polimerización de 6
como mínimo.
- 25 14. La estructura laminar de la Reivindicación 1,



1974

1 en la que el segmento polimérico blando procede de un poli(vinil-alquil-éter), con una temperatura de transición vítrea de -20° a -60°C y un peso molecular de 500-1.000.000 aproximadamente.

5 15. La estructura laminar de la Reivindicación 1, en la que el segmento polimérico blando procede de un poli(acrilato de alquilo), con una temperatura de transición vítrea de -20° a -70°C y un peso molecular de 500-1.000.000 y en el que el grupo alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

10 16. La estructura laminar de la Reivindicación 1, en la que el segmento polimérico blando procede de un copolímero hidrocarbonado con una temperatura de transición vítrea de -30° a -80°C , un peso molecular de 500-1.000.000 y en el que las unidades hidrocarbonadas de dicho copolímero contienen de 2 a 12 átomos de carbono.

15 17. La estructura laminar de la Reivindicación 16, en la que el copolímero hidrocarbonado es un copolímero formado por 60-30 % en peso de unidades de etileno y el 40-70 % en peso restante de unidades de acetato de vinilo.

20 18. La estructura laminar de la Reivindicación 2, en la que el segmento polimérico duro es una poliurea, con un peso molecular de 70-5000 aproximadamente, selee

25



1 MAR 1971

1 cionada entre el grupo formado por una poliurea con
 una temperatura de transición vítrea superior a 50°C,
 una poliurea con un punto de fusión cristalino supe-
 5 rior a 100°C y una poliurea con una temperatura de
 ablandamiento superior a 100°C.

19. La estructura laminar de la Reivindicación
 18, en la que la poliurea es el producto de reacción
 de un di-isocianato alifático y una diamina secundaria
 alifática.

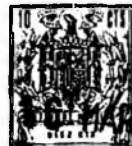
10 20. La estructura celular de la Reivindicación
 18, en la que la poliurea es el producto de reacción de
 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil-isocianato) y piperazina.

15 21. La estructura laminar de la Reivindicación
 18, en la que la poliurea es el producto de reacción de
 hexamtilen-di-isocianato y piperazina.

22. La estructura laminar de la Reivindicación
 18, en la que la poliurea es el producto de reacción
 de di-isocianato de xilileno y piperazina.

20 23. La estructura laminar de la Reivindicación
 18, en la que la poliurea es el producto de reacción de
 toluen-di-isocianato y piperazina.

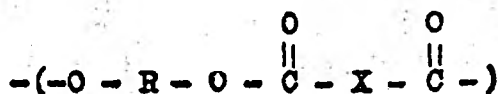
25 24. La estructura laminar de la Reivindicación 2,
 en la que el segmento polimérico duro es un poliuretano,
 con un peso molecular de 70-5000 aproximadamente,
 seleccionado entre el grupo formado por un poliuretano



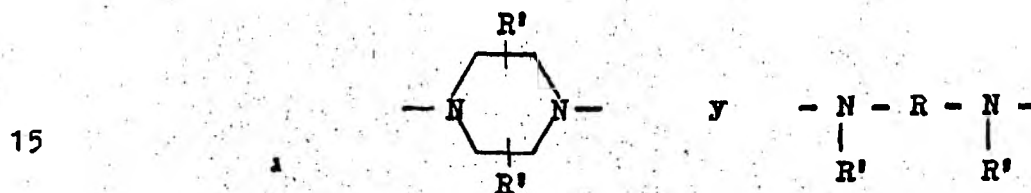
1971

1 con una temperatura de transición vítrea superior a 50°C, un poliuretano con un punto de fusión cristalino superior a 100°C y un poliuretano con una temperatura de ablandamiento superior a 100°C.

5 25. La estructura laminar de la Reivindicación 24, en la que el poliuretano tiene la siguiente estructura:

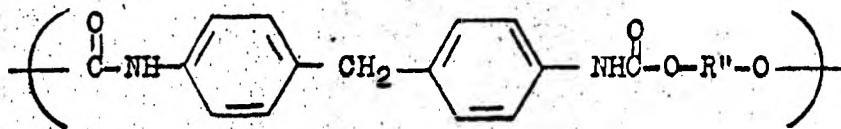


10 donde R está seleccionado entre el grupo formado por un radical alquileo de 2 a 20 átomos de carbono y un radical cicloalquileo de 2 a 20 átomos de carbono; X es un radical seleccionado entre el grupo:



20 donde R' está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y en el que R es el definido anteriormente.

25 26. La estructura laminar de la Reivindicación 24, en la que el poliuretano tiene la siguiente estructura:





1 donde R" está seleccionado entre el grupo formado por
un radical alquileo de 2 a 8 átomos de carbono y un ra
dical cicloalquileo de 2 a 8 átomos de carbono.

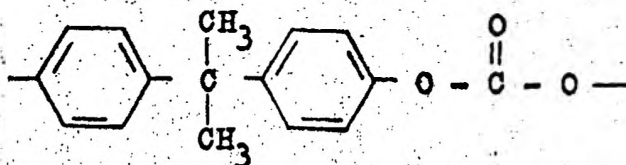
5 27. La estructura laminar de la Reivindicación 2,
en la que el segmento polimérico duro es un poliéster
de un ácido dicarboxílico aromático y un glicol alifá-
tico con un peso molecular de 70-5000 aproximadamente
y una temperatura de transición vítrea de alrededor de
65-75°C.

10 28. La estructura laminar de la Reivindicación
27, en la que el poliéster es poli(tetrametilenteresta-
lato).

15 29. La estructura laminar de la Reivindicación 2,
en la que el segmento polimérico duro es un poli(carbo-
nato) con un peso molecular de 500-5000 aproximadamente
y una temperatura de transición vítrea de 125-225°C.

30. La estructura laminar de la Reivindicación
29, en la que el poli(carbonato) tiene la fórmula es-
tructural

20



y una temperatura de transición vítrea de 145-155°C.

25

31. La estructura laminar de la Reivindicación 2,



1971

- 1 en la que el segmento polimérico duro es un polímero
de adición de vinilo con un peso molecular de 100-
200.000 aproximadamente y se trata de un polímero de
adición de vinilo seleccionado entre el grupo formado
5 por un polímero de adición de vinilo con una tempera-
tura de transición vítrea superior a 50°C, un políme-
ro de adición de vinilo con un punto de fusión cristali-
no superior a 100°C y un polímero de adición de vinilo
con una temperatura de ablandamiento superior a 100°C.
- 10 32. La estructura laminar de la Reivindicación 2,
en la que el polímero elastomérico contiene como míni-
mo dos segmentos poliméricos duros por cada segmento po-
limérico blando y dichos segmentos están dispuestos de
forma que se alternan a lo largo de la cadena poliméri-
ca de dicho polímero elastomérico.
- 15 33. La estructura laminar de la Reivindicación
32, en la que el polímero elastomérico es el producto
de reacción de poli(alquilen-éter)glicol, un di-isocia-
nato orgánico de 2 a 20 átomos de carbono y una diamina
secundaria.
- 20 34. La estructura laminar de la Reivindicación
32, en la que el polímero elastomérico es el producto
de reacción de poli(tetrametilen)glicol, con un peso
molecular de 1500-3000, hexametilen-di-isocianato y pi-
perazina que reaccionan en una relación molar de 1/1,5/
- 25



10 1974

1 0,5-1/4/3 .

35. La estructura laminar de la Reivindicación 32, en la que el polímero elastomérico es el producto de reacción de poli(tetrametilen-éter)glicol, peso molecular 1500-3000, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil-isocianato) y piperazina que han reaccionado en una relación molar de 1/1,25/0,25-1/2/1.

36. La estructura laminar de la Reivindicación 32, en la que el polímero elastomérico es el producto de reacción de un poli(alquil-éter)glicol, un di-isocianato de 2 a 20 átomos de carbono y un glicol C₂-C₂₀.

37. La estructura laminar de la Reivindicación 32, en la que el polímero elastomérico es el producto de reacción de poli(tetrametilen-éter)glicol, con un peso molecular de 1500-3000, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil-isocianato) y 1,4-butanodiol, que reaccionan en una relación molar de 1/1,25/0,25-1/4/3.

38. La estructura laminar de la Reivindicación 2, con una capa de polímero acrílico superpuesta por adherencia al acabado (B) y con una capa final de acetato-butirato de celulosa superpuesta por adherencia a dicha capa de polímero acrílico.

39. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el modelo de utilidad que se solicita: "UNA ESTRUCTURA DE MATERIAL LAMINAR MICROPOROSO



1971

1

SINTETICO, CORIACEO Y PERMEABLE AL VAPOR".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de setenta y cuatro páginas mecanografiadas, y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 2 julio 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.D.

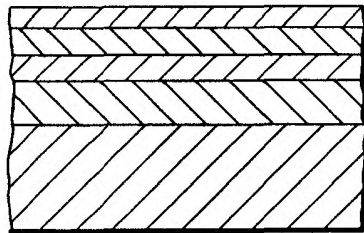
10

15

20

25

772038



MADE IN U.S.A.
JULIO
RECORDED
DATE