

PATENTE DE INVENCION.

SC. 2434/2527.

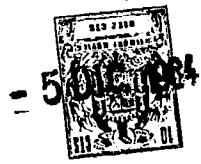
306801

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PELICULAS  
MICROPOROSAS"

*Solicitante:* SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en  
21, rue Jean-Goujon, PARIS, Francia.

El presente invento, en el que han participa  
do los Sres. Jacques LYONNET y Claude SALIGNY, se re  
fiere a un procedimiento para la preparaci3n de peli  
culas microporosas a base de pol3meros lineales que  
5. contienen grupos uretano; igualmente se refiere a



306801

a los productos obtenidas según este procedimiento.

En el sentido de la descripción presente , se entiende por "película" un objeto plano o de conformación diversa, que posee dos dimensiones importan

5. tes con relación a la tercera.

Las películas permeables, especialmente al aire y al vapor de agua, han adquirido recientemente una gran importancia, en particular en los productos que se utilizan para reemplazar el cuero.No obstante

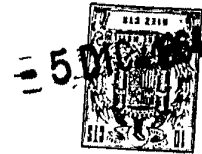
10. las películas de reemplazamiento a base de polímeros sintéticos, empleadas corrientemente hasta el momento, no ofrecen una permeabilidad suficiente, Esta es la razón por la cual, para obtener dicha permeabilidad, se ha propuesto, por ejemplo, perforar u

15. na película insuficientemente permeable con ayuda de un aparato portador de agujas; de este modo se obtienen poros regulares, si bien de diámetro relativamente elevado.

20. Con el fin de realizar películas más permeables, se ha propuesto igualmente mezclar a soluciones de polímeros, agentes porógenos, transformar estas soluciones en películas mediante la evaporación de los disolventes, y después, mediante un medio apropiado, formar poros. Las películas preparadas de este modo comprenden generalmente poros visibles, basante poco uniformes en dimensión y en distribución de suerte que estas películas se hallan todavía demasiado

25.

306901



alejadas de los productos naturales.

- Mas recientemente, se ha tratado de conformar en capas, soluciones de polimeros que contengan grupos uretano en disolventes higroscópicos, exponer las capas así formadas a una atmósfera cargada de humedad y mantenida en las proximidades de la temperatura ambiente, y a continuación eliminar el disolvente residual, ya sea mediante lavado con agua o bien por evaporación a temperatura ambiente o mediante calor.
- 5.
- 10.

- Las películas así preparadas, comparables a los productos naturales, comprenden generalmente poros no visibles. Pero este procedimiento adolece de numerosos defectos prácticos; en particular, para obtener productos de permeabilidad comparable a la de los productos naturales, es necesario exponer las capas conformadas a una atmósfera cargada de humedad durante un tiempo bastante largo, lo que aumenta considerablemente el precio de coste de estos productos.
- 15.
- 20.

- Por ello para disminuir el precio de coste se ha propuesto además, cuando la solución de polímero se han conformado en capa, sumergir ésta, sin otro tratamiento previo, en baños sucesivos constituidos por mezclas homogéneas de líquidos no disolventes del polímero y de líquidos disolventes de éste, mezclables al no disolvente, de modo que
- 25.

- 501



306001

- los baños sucesivos resulten cada vez más ricos en no disolvente y por consiguiente cada vez más pobres en disolvente. Este procedimiento permite obtener de una manera más rápida y más económica películas comparables a las obtenidas por el procedimiento del aire húmedo, pero no proporcionan una completa satisfacción en el plan industrial, puesto que, por una parte, el tiempo de elaboración es bastante importante, y, por otra, las películas preparadas presentan un aspecto todavía demasiado granuloso y tienen a menudo tendencia a enrollarse sobre sí mismas.
- 5.
- 10.

- La firma demandante acaba de poner a punto un procedimiento para preparar películas microporosas a base de polímeros lineales que contienen grupos uretano, que presenta las ventajas de los productos obtenidos por los procedimientos anteriores sin poseer sus inconvenientes. Este procedimiento destaca, por una parte debido a que el tiempo de elaboración de es tos productos es notablemente inferior al utilizado hasta el presente; por otra parte porque los productos obtenidos presentan un aspecto que hasta ahora era muy difícil de conseguir; condiciones todas ellas que facilitan además verdaderamente una explotación industrial.
- 15.
- 20.

- El procedimiento según el invento, para la pre paración de películas microporosas a partir de una so lución que contiene al menos un polímero lineal de -
- 25.

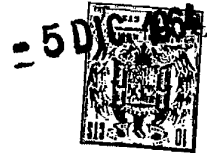


306801

- 50

- bloques uretano, consiste además en depositar sobre un soporte conveniente una capa de esta solución, so meterla a la acción de un fluido no disolvente del polímero pero mezclable al disolvente de éste, extraer
5. después el disolvente que queda en la película obtenida, por lavado con un líquido mezclable al disolvente pero inerte para con el polímero, y por fin secar la película y, si se desea, retirarla de su soporte. Este procedimiento se caracteriza por el
10. hecho de que dicho fluido es un líquido calentado - próximamente a la ebullición y de que el tratamiento de la capa de solución por parte de este líquido puede ir precedido por la evaporación parcial del disolvente del polímero.
15. Como, por regla general, se trata de obtener una película separada, se conforma en capa la solución de polímero sobre un soporte al cual no se adhiere; placa de vidrio o de acero inoxidable, hoja de politeroftalato de glicol, polietileno, polifluorocarburo, silicona. Pero es obvio que, sin salirse -
20. del marco del presente invento, es fácil efectuar esta conformación sobre un substrato cualquiera, so bre el cual por el contrario dicha capa pueda adherirse. En este caso, es preferible que el substrato
25. posea una buena permeabilidad al aire y al vapor de agua para no disminuir la microporosidad del conjunto; pueden utilizarse especialmente géneros, tejidos de

306201



punto, telas sin tejer o papeles.

En el procedimiento según el invento, puede utilizarse como disolvente polímero lineal a base de bloques de poliuretano, la mayor parte de los disolventes conocidos de este polímero y muy especialmente la dimetilformamida.

Si bién existen numerosos compuestos líquidos no disolventes al polímero pero mezclables al disolvente del mismo, se utiliza preferentemente el agua, los alcoholes o sus mezclas. De una manera general se ha observado que se obtienen a menudo los mejores resultados con el agua que, industrialmente, resulta todavía el compuesto más fácil de manipular.

En la mayoría de los casos, se opera ventajosamente a la presión atmosférica. Al operar bajo presión se obtienen resultados sensiblemente idénticos.

Igualmente, puede aplicarse el procedimiento según el invento en una instalación de producción de película en forma continuada. La capa formada sobre un transportador de correa sin fin, sobre la cual - eventualmente se ha colocado con anterioridad el substrato que se desea recubrir, se sumerge entonces progresivamente en el fluido caliente a medida de su formación. Puede entonces suceder que, sin duda a causa de las lentas velocidades de inmersión de ésta en el líquido caliente, los productos obtenidos presenten estrías regulares, dispuestas perpendicularmente en la

306001

-5



- direcciones de avance de la película en el líquido de inmersión, siendo la separación de estas estrías - esencialmente función de la velocidad de inmersión. Puede suprimirse este defecto añadiendo al líquido de inmersión una reducida proporción de agente tenso-activo. Como ya se ha indicado anteriormente, el líquido de inmersión más generalmente utilizado es el agua, pero pueden utilizarse compuestos tenso-acti- vos conocidos y comercializados, por ejemplo, los -
5. sulfonatos de alquilo arilo, especialmente de sodio, los oleatos y lauratos de polietileno glicol, los polietoxiéteres de alcohol laúrico, los alquifenoles condensados con el aldehído y sulfatados. El agente tensoactivo representa ventajosamente de 1 a 5 % o en
10. peso del líquido de inmersión.
- 15.

- En numerosos casos, al secar parcialmente las capas conformadas antes de su inmersión en el líquido caliente, se disminuye mucho su tendencia a enrollarse sobre sí mismas y se mejora su aspecto exterior. Se
20. secan ventajosamente estas capas durante 1 a 5 minutos, en una atmosfera mantenida aproximadamente a 70°C. Se ha comprobado que es posible operar en atmósfera seca, lo que claramente demuestra que pueden obtenerse películas microporosas sin someter la capa de la solu-
25. ción a la acción de la humedad atmosférica.

En líneas generales parece, por una parte, en cuanto a una misma solución de polímero, que la



306001

- dimensión de los poros depende en gran medida de la temperatura del líquido de tratamiento, del tiempo de permanencia en éste y, llegado el caso, de la duración del tratamiento de secado preliminar y, por
5. otra parte, que el aspecto exterior de las películas obtenidas se halla influenciado por la temperatura de dicho líquido (cuanto más elevada es esta temperatura, más regular resulta el aspecto de las películas obtenidas).
10. El procedimiento según el invento marca cierto progreso con relación a los sistemas conocidos.
- En efecto:
- además de una recuperación facilitada del disolvente, este procedimiento permite realizar tiempos de
15. elaboración notablemente inferiores a los de los procedimientos anteriores;
- aparte de las propiedades mecánicas mejoradas, las películas obtenidas poseen una superficie exterior regular y, de forma sorprendente, no tienen general-
20. mente la tendencia molesta a replegarse ni a enrollarse sobre sí mismas;
- finalmente, si llegado el caso, se elaboran películas previamente depositadas sobre un substrato, se ha comprobado que éstas películas se adhieren mejor al
25. substrato por los conjuntos preparados según el invento que por los preparados por procedimientos anteriores.



706001

- Las películas microporosas preparadas según el invento presentan cualidades comparables a las de las películas obtenidas por los procedimientos conocidos. Pueden por tanto emplearse ventajosamente en numerosos campos, en particular como productos sucedáneos del cuero.
- 5.

- En los ejemplos que siguen, facilitados a título de ilustración pero sin limitación de alcance, se efectúa la medida de la permeabilidad al vapor de agua (P.V.A.) por el método clásico de Kanagy y Vickers, descrito en el "Journal of American Leather Chemists Association" 45, 211-242 (19 Abril 1950), - utilizando una copela de 70 mm de diámetro, llena de cloruro cálcico en forma de gránulos y operando en
- 10.
- 15.
- una atmósfera cargada a 68,6 % de humedad relativa y a una temperatura mantenida en 30°C.

EJEMPLO I.

- Se prepara una solución que contiene 12 g de un poliesteruretano (marca "Texin 480 A") en 88 g de dimetilformamida.
- 20.

- Se deposita esta solución de manera uniforme con la rasqueta sobre una placa de vidrio, de forma que se obtenga una película de 120/100 mm de espesor. Se sumerge esta película durante dos minutos en agua mantenida a 95°C después, durante 15 minutos, en agua a 20°C aproximadamente. Después de secado al aire a 60°C, se obtiene una película con un aspecto de super-
- 25.

306201 - 5 DIC



ficie muy regular, un espesor de 20/100 mm y que posee una P.V.A. de 20 g-m<sup>2</sup>-hora.

5. Para obtener una película sensiblemente idéntica, por el procedimiento a base de aire húmedo, es necesario exponer la solución de polimero durante ochenta minutos a una atmósfera cargada de 65% de humedad relativa a 23° C por el procedimiento de los baños sucesivos, es necesario sumergirla durante veinte minutos aproximadamente en un baño acuoso de dimetilformamida cada vez menos rico en dimetilformamida y durante diez minutos en agua pura.
- 10.

EJEMPLO 2.

15. Se prepara un poliésteruretano en la forma siguiente: en un matraz dotado de una columna de fraccionamiento, que pueda trabajar al vacío y acoplado a una reserva de nitrógeno, se coloca:

- ácido adípico purificado 1460 g (10 moles)
- etileno-glicol 496 g ( 8 moles)
- propileno-glicol-1,2 304 g ( 4 moles)

20. Se calienta esta mezcla durante cuatro horas, bajo atmósfera de nitrógeno. Se establece entonces progresivamente en el aparato un vacío creciente de tal forma que mantenga la destilación del agua. Después de diez horas de maduración, bajo 10 mm Hg a
25. 200°C se obtiene un poliéster incoloro y viscoso de peso molecular 1.730.

Se colocan 50 g de este poliéster en un matraz

306004

- 5D



provisto de una agitación y una circulación de nitrógeno; se calienta a 100°C y se añaden 14,5 g de diisocianato-4,4' difenilmetano; después de disolución, se prosigue el calentamiento durante tres horas.

5. Después de enfriarlo, se disuelve el producto de reacción en 300 cm<sup>3</sup> dimetilformamida, se le añaden después 20 cm<sup>3</sup> de una solución que contiene 1,45 g de hidrato de hidrazina dentro de la dimetilformamida. Se obtiene una solución viscosa, clara e incolora, que se concentra a 30 % en peso, por destilación al vacío.

10. Por medio de un dispositivo de colada a rasqueta se extiende esta solución sobre una placa de vidrio en una película de 70/100 mm de espesor. Se coloca la película así obtenida durante tres minutos en una estufa regulada a 70°C, se la sumerge después durante un minuto en el agua llevada a la ebullición. Se elimina el disolvente residual por lavado, durante quince minutos aproximadamente, en agua a temperatura ambiente. Después de secarlo a 60°C, se obtiene una película que posee un aspecto de superficie regular, un espesor de 30/100 mm y una P.V.A. de 40 g-m<sup>2</sup>-hora.

15. Para preparar una película sensiblemente idéntica por el procedimiento del aire húmedo, es necesario exponer la solución de polímero durante treinta minutos aproximadamente en una atmósfera cargada de

20. Para preparar una película sensiblemente idéntica por el procedimiento del aire húmedo, es necesario exponer la solución de polímero durante treinta minutos aproximadamente en una atmósfera cargada de

25. Para preparar una película sensiblemente idéntica por el procedimiento del aire húmedo, es necesario exponer la solución de polímero durante treinta minutos aproximadamente en una atmósfera cargada de

706001



- 63% de humedad relativa a 23°C, por el procedimiento de los baños sucesivos, hace falta sumergirla durante siete minutos en un baño acuoso de dimetilformamida cada vez menos rico en dimetilformamida y durante cinco minutos en agua pura.
- 5.

EJEMPLO 3.

Se utiliza la misma solución de poliesteruretano que en el ejemplo 2.

10. Se extiende esta solución en forma continua sobre una banda transportadora lisa que avanza a la velocidad de 30 cm-minuto, y forma una película de 90/100 mm de espesor, a la cual la banda hace atravesar en 3 minutos un recinto calentado a 70°C y a continuación en un minuto un baño de agua en ebullición que contiene 3% en peso de dibutil naftaleno sulfonato sódico (marca depositada "LEONIL SA"). Después de lavado y secado a 60°C siempre en forma continua, se obtiene una película exenta de defectos, con una P.V.A. de 54 g-m<sup>2</sup>-hora.
- 15.

20. Operando en las mismas condiciones, pero con un baño de agua pura, se obtiene una película que presenta estrías perpendiculares en el sentido de avance de la película y espaciadas aproximadamente en 3 mm. Esta película tiene una P.V.A. de 41 g-m<sup>2</sup>-hora.

25. EJEMPLO 4

A partir de la misma solución y por medio del mismo dispositivo de colada que en el ejemplo 2, se

366201



prepara una serie de películas de 70/100 mm de espesor, que se pasa en forma continua, durante tres minutos, en una estufa regulada a 70°C. A continuación se sumerge cada película en un baño de agua, siendo la temperatura de ésta variable de un baño a otro y el tiempo de inmersión regulado en tal forma que se obtengan productos que posean una P.V.A. próxima. Después de la inmersión, se lava cada película durante quince minutos en agua a temperatura ambiente, y después se seca a 60°C.

5. De los resultados agrupados en la tabla que se muestra a continuación se desprende claramente que - cuanto más disminuye la temperatura del baño de inmersión más aumenta el tiempo necesario para la elaboración y más se deteriora el aspecto de superficie (para temperaturas del baño de inmersión inferiores a 80°C ya no es satisfactorio el estado de superficie). Las películas obtenidas al calor se separan fácilmente con el raspador de la placa de vidrio y no presentan tendencia alguna a replegarse o enrollarse sobre sí mismas.
10. mas.

<u>temperatura del baño de inmersión (°C)</u>	<u>tiempo de inmersión (minutos)</u>	<u>aspecto exterior del producto final</u>
100	1	regular
90	2	bueno
25. 80	3	aceptable
50	5	tendencia a enrollarse, poros visibles.
20	7	gran tendencia a enrollarse, superficie irregular

706004



EJEMPLO 5

Se repite el ejemplo precedente, o sea con una sola modificación: la atmósfera de la estufa se mantiene anhídrida por medio de una copela llena de  $P_2O_5$ .

5. No se observa ninguna diferencia notable entre las películas así obtenidas y las preparadas en el ejemplo 4.

16 4

EJEMPLO 6

10. Se prepara una solución de polímero como en el ejemplo 2, pero desde el momento de su conformación en capa se evapora totalmente el solvente al aire libre; en cualquier caso, sea cual fuere la velocidad de evaporación, para temperaturas superiores a 40° se obtienen películas impermeables al vapor de agua.

15. Lo que muestra claramente que el secado de las capas conformadas previamente a la inmersión, incluso en presencia de humedad atmosférica, no serviría por sí solo para conducir a la microporosidad.

EJEMPLO 7

20. Se prepara una película como en el ejemplo 2, pero después de su conformación, en lugar de tratarla en la estufa a 70°C y después en agua hirviendo, se la sumerge directamente durante tres minutos en alcohol etílico rectificado industrial mantenido aproximadamente a 78°C.

25.

Después de enjuagarla durante diez minutos en alcohol etílico a temperatura ambiente, y después

306901



de secarla, se obtiene una película de 30/100 mm de espesor, con un aspecto de superficie muy bueno, y que presenta una P.V.A. satisfactoria para aplicaciones indumentarias.

5. EJEMPLO 8

Se repite el ejemplo 4, pero sin secar previamente la capa de solución de polímero.

Los resultados agrupados en la tabla que sigue muestran que, como en el ejemplo 4, cuanto mas disminuye la temperatura de inmersión más aumenta el tiempo necesario para la elaboración y más se deteriora el aspecto de la superficie, si la P.V.A. de estas películas es superior a las películas obtenidas en el ejemplo 4, para temperaturas del baño de inmersión inferiores a 90°C ya no es satisfactorio el estado de la superficie (contra 80°C en el ejemplo 4).

<u>temperatura del baño de inmersión °C</u>	<u>tiempo de inmersión (minutos)</u>	<u>aspecto exterior del producto final</u>
100	2	regular
90	2	aceptable
20. 80	3	mediocre
50	5	malo, algunos poros visibles, tendencia a enrollarse.
20	7	poros visibles, superficie granulosa, considerable retracción, enrollamiento.

306001



EJEMPLO 9

Se prepara un polieteruretano en la forma siguiente: en un matraz, bajo atmósfera de nitrógeno, se coloca:

5. - poliéter del polipropileno glicol, de peso molecular 2025 (marca "EMKAPYL") 101,25 g(0,05 mol)  
disocianato-4,4' difenilmetano 25 g(0,1 mol).

Se calienta esta mezcla al baño maría durante tres horas, a base de agitación. Se disuelve el diuretano de poliéter así obtenido en 700 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida, se añade después una solución que contiene 2,5 g de hidrato de hidrazina disueltos en 100 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida.

15. Se obtiene entonces una solución viscosa que se concentra a 30% en peso por destilación al vacío.

Por medio de un dispositivo de colada a rasqueta, sobre una placa de vidrio, se conforma esta solución en una película de 70/100 mm de espesor.

20. Se sumerge esta película durante dos minutos en agua mantenida aproximadamente a 90°C después, durante quince minutos, en agua a temperatura ambiente. Después de secado a 60°C, se obtiene una película con un aspecto de superficie regular, un espesor de 30/100 mm, y una buena P.V.A.

25. N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,

Z06001



55 DA

- debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a
5. una solicitud de patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 6 de diciembre de 1.963, nº P.V. 956.327 y 26 de junio de 1.964, nº P.V. 979.845, a cogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo
10. que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PELICULAS MICROPOROSAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la preparación de películas microporosas, caracterizado por el hecho de que se deposita sobre un soporte una capa de una solución que contiene al menos un polímero lineal de bloques de poliuretano, se somete dicha capa a la acción
20. de un fluido no-solvente del polímero pero mezclable al disolvente del mismo, se elimina el disolvente residual mediante lavado, se seca la película y, si se desea, se la retira de su soporte, caracterizado además por el hecho de que el fluido es un líquido calentado próximamente a su punto de ebullición y de que
25. el tratamiento por este líquido va precedido eventualmente por la evaporación parcial del solvente del po-

306801



límero.

2.- Procedimiento según 1, caracterizado porque la capa de solución se trata directamente por agua calentada entre 90 y 100°C.

5. 3.- Procedimiento según 1, caracterizado porque se evapora parcialmente el disolvente de la capa de solución durante 1 a 5 minutos en el aire calentado aproximadamente a 70°C, y después se trata la película resultante en agua calentada entre 80 y 100°C.

10. 4.- Procedimiento según 1, caracterizado porque al líquido de inmersión no-disolvente del polímero pero mezclable en el disolvente del mismo se le añade una pequeña proporción de agente tenso-activo.

15. 5.- Procedimiento según 4, caracterizado porque se añade de 1 a 5 %, de agente tenso-activo.

20. 6.- Procedimiento para preparación de películas microporosas; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 DIC. 1964

SOCIETE RHODIACETA

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

