

327,897



P-32.096

U.S. 464.568

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE D E INVENCION
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de INTERCHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 67 West 44th Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"METODO PARA APLICAR UN REVESTIMIENTO PERMEABLE AL VAPOR DE AGUA SOBRE UNA BASE POROSA FLEXIBLE"



La presente invención se refiere a revestimientos permeables al vapor de agua, que tienen una transmisión de vapor de humedad comparable a la del cuero, y pretende proporcionar un método nuevo para aplicar un revestimiento resistente transpirable a una base porosa flexible, y a un nuevo material compuesto que incluye una base porosa dimensionalmente estable, que tiene una superficie revestida con una película transpirable adherente de un material elástico. Un objeto particular de la invención es proporcionar perfeccionamientos en materiales que se pueden usar



14 JUN

como sustitutos del cuero, particularmente el tipo de cuero flexible que se usa en la manufactura de prendas de vestir, y como parte superior de botas y zapatos y en la preparación de tales sustitutos del cuero.

5 Un buen sustituto del cuero debe tener varias cualidades básicas: 1) Una sensación al tacto como la del cuero; 2) una capacidad de transpiración que se aproxime a la del cuero; 3) buena resistencia al frotamiento o abrasión; 4) capacidad para soportar variaciones de temperatura
10 bastante grandes sin alteración; 5) buena resistencia a la deformación permanentes por doblado o plegado; 6) buena resistencia al desgarre, o resistencia a ser desgarrado; y 7) su parte superior, o superficie expuesta, no debe tener poros visibles.

15 Es sabido que se puede disponer de un material que tiene estas propiedades revistiendo una base porosa flexible, tal como una hoja de tela tejida, con una película transpirable adherente de un poliuretano elastómero. El término "transpirable" se usa aquí en el sentido en que
20 se usa en la industria del cuero, significando que es capaz de transmitir el vapor de agua.

 En tiempos pasados se ha comunicado capacidad de transpirar a tales películas de poliuretano, aplicando una solución del poliuretano a la base porosa flexible, y después "lixiviando" con un líquido miscible con el disolvente,
25 para separar el disolvente. En tal procedimiento, la lixiviación se efectúa generalmente por inmersión de sustrato revestido en el líquido de lixiviación. Tales procedimientos de lixiviación se describen en la Patente EE.UU. nº 3.169.835, solicitud pendiente, serie nº 342.527, de
30



la que es propietario el cesionario de la presente solicitud, y a la cual se hace referencia por permiso, y en la Patente belga nº 636.018.

5 Los revestimientos lixiviados así preparados están compuestos por celdas alargadas tipo columna, llenas de aire, que proporcionan una estructura esencialmente macroporosa, en la que las celdas tienen un diámetro medio de 20 a 200 micras. Cuando se examina de cerca, bajo luz brillante un corte transversal de tal revestimiento se
10 hallará que al menos el 50% de la película de revestimiento está compuesta por celdas visibles a simple vista.

Aunque el procedimiento de lixiviación es capaz de producir un sustituto del cuero aceptable, está sujeto a ciertas desventajas. El aparato usado para lixiviar es
15 relativamente molesto, requiriendo depósitos para el líquido de lixiviación y medios para transportar la tela revestida a través de los depósitos de lixiviación. Los métodos de lixiviación son también relativamente lentos. Además, la lixiviación implica el uso de grandes cantidades
20 de líquido de lixiviación, generalmente agua, en relación al disolvente separado. Debido a la pequeña proporción de disolvente presente en el líquido de lixiviación, la recuperación de disolvente es virtualmente impracticable. Esto es particularmente cierto cuando el líquido de lixiviación
25 es agua, de la que la mayoría de los disolventes miscibles solo se pueden separar con considerable dificultad. En muchos casos en que la recuperación de disolvente no sería práctica, se necesita la separación del disolvente para evitar la contaminación de medios comunales de eliminación de
30 aguas residuales.



Se ha descubierto que se puede preparar un sustituto perfeccionado del cuero, por modificación de la técnica que se ha practicado en tiempos pasados en la preparación de películas de laca "con generación de opacidad".

5 Esta técnica de generación de opacidad, como se ha practicado usualmente en tiempos pasados, es bien conocida (véanse Patentes EE.UU. 2.207.695, 2.262.270, 2.296.337, 2.299.991, 2.306.525, 2.519.660 y 2665.262). Una película ordinaria de laca con generación de opacidad se prepara

10 a partir de un material resinoso normalmente transparente que se hace opaco por modificación de su estructura física, de manera que difunde la luz. La estructura física del material resinoso se modifica para subdividirlo en numerosas partículas interconectadas, o para dispersar en él

15 un gran número de celdas microscópicas, disolviéndolo en una mezcla de líquidos volátiles, uno de los cuales es un disolvente de la resina, y el otro de los cuales no lo es, teniendo el disolvente una velocidad de evaporación mayor que el no disolvente. Cuando se extiende una capa de tal

20 solución sobre una superficie, y se deja que seque, se obtiene una película opaca por generación de opacidad.

La técnica de generación de opacidad se ha practicado de la forma más extensa en el ramo del papel de copias. Un papel de copias sensible al calor o sensible a

25 la presión se prepara por la técnica de "generación de opacidad", aplicando a una hoja de papel coloreado oscuro una capa delgada de una solución de laca generadora de opacidad, y permitiendo que se evapore el disolvente. La laca que puede generar opacidad se aplica a la superficie del papel

30 con un espesor de revestimiento húmedo de aproximadamente



14 JUL 1969

12,7 a 50,8 micras, con un contenido de sólidos del orden del 10%, y la película resultante es lo suficientemente frágil para permitir que el material resinoso experimente coalescencia bajo la influencia de calor o presión. Así, cuando una hoja de papel de copia que lleva una película con generación de opacidad se somete a presión, por ejemplo con un punzón, o se pliega, el material resinoso experimenta coalescencia a lo largo de los puntos en que se aplica la presión, o a lo largo de las líneas del pliegue, la película se hace transparente en tales puntos, y aparece el papel oscuro bajo la película. Analogamente, en un papel de copia sensible al calor, revestido con una película con generación de opacidad, el material resinoso puede experimentar coalescencia a lo largo de áreas correspondientes a áreas oscuras de un original gráfico, por el procedimiento "termográfico".

En la práctica de la invención, se reviste con una película celular con generación de opacidad una base porosa flexible, a la que se adhiere firmemente, pero las paredes de las celdas que están distribuidas por todo el revestimiento con generación de opacidad son de carácter permanente, y no se destruirán ni experimentarán coalescencia bajo las condiciones de temperatura y presión a que se someten los artículos de vestir hechos de cuero. El material formador de película que se emplea en la práctica de la invención es un poliuretano elastómero termoplástico. Es misión de la base, a la que se aplica tal material elastómero, comunicar estabilidad dimensional al producto acabado, sin perjudicar a su flexibilidad o capacidad de transpiración, y sin darle demasiado volumen, prefiriéndose un material



textil tejido al que se adhiere firmemente el poliuretano.

En el método que se ha inventado para aplicar un revestimiento permeable al vapor de agua, a una base porosa flexible, una superficie de la base es cubierta con un revestimiento que puede generar opacidad, comprendiendo un poliuretano elastómero termoplástico uniformemente distribuido en una mezcla de líquidos volátiles, incluyendo un disolvente y un no disolvente del poliuretano. El disolvente y el no disolvente son miscibles; y el no disolvente es menos volátil que el disolvente. En el revestimiento aplicado se genera opacidad separando sustancialmente todos los líquidos volátiles, por evaporación. El nuevo sustituto del cuero producido por el presente método comprende una base porosa flexible que tiene, firmemente adherido a la misma, un revestimiento con generación de opacidad, transpirable, de un poliuretano elastómero termoplástico que tiene, distribuidas por el mismo, celdas esferoidales microporosas interconectadas, cuyos diámetros varían entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 9 micras, y teniendo dicho sustituto del cuero una transmisión de vapor de humedad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4,0 g/10 cm²/24 horas. El intervalo de transmisión de vapor de humedad del cuero está dentro del mismo intervalo.

El presente revestimiento que puede generar opacidad se aplica a la base como solución del poliuretano en la mezcla líquida volátil, o como dispersión coloidal del poliuretano en tal líquido, y en el término "uniformemente distribuido", tal como aquí se usa, se incluye el estado de solución y el estado de dispersión coloidal del poliuretano en el líquido.

14 JUN 1964

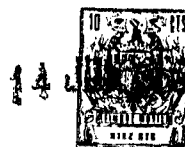


Los mejores resultados se consiguen si el revestimiento que puede generar opacidad se aplica al sustrato de la naturaleza del disolvente, no disolvente, y poliuretano, se ha hallado que, cuando se usa poliuretano en las combinaciones de disolvente/no disolvente usadas en los ejemplos siguientes, el poliuretano se disuelve en la parte líquida de la composición que puede generar opacidad a una temperatura que está preferiblemente comprendida entre 85 y 100°C. Preferiblemente, se disuelve el poliuretano suficiente para proporcionar una solución de contenido de sólidos del 10 al 22%. Ya que la cantidad de disolvente presente, la cantidad de no disolvente presente, y la temperatura son, todas ellas, variables que afectan al contenido de sólidos que se puede alcanzar, las proporciones de disolvente y no disolvente usadas se deben elegir de modo que permitan el contenido de sólidos de 10 a 22%, a las temperaturas de la solución. Se ha hecho el descubrimiento sorprendente de que la composición que puede generar opacidad se puede aplicar al sustrato, de la forma más fácil y eficaz, como dispersión coloidal. Tal dispersión se produce enfriando la solución que puede generar opacidad, hasta que la composición adopta un aspecto opalescente o lechoso. En este momento se puede aplicar la composición, o bien, más preferiblemente, se deja que la temperatura descienda otros 2 a 15°C, permitiendo que la opalescencia se haga más pronunciada antes de la aplicación como revestimiento. La temperatura a la que la composición se hace opalescente variará con el contenido de sólidos y con las proporciones de disolvente y no disolvente presentes; los mayores contenidos de sólidos y los mayores contenidos de no disolvente tienden gene-

14 JUN 1952

ralmente, cada uno, a una opalescencia a mayores temperaturas, mientras que los menores contenidos de sólidos y los mayores contenidos de disolvente tienden, cada uno, a una opalescencia a menores temperaturas. Se prefiere aplicar el
5 revestimiento a una temperatura de 30 a 75°C, y, en consecuencia, se prefieren las proporciones entre disolventes y no disolventes que producen opalescencia dentro de este intervalo de temperaturas, para el intervalo de contenido de sólidos antes mencionados. Las proporciones de disolvente y no
10 disolvente variarán con la naturaleza del disolvente, no disolvente y poliuretano usado. (Se ha de observar que, a no ser que se indique otra cosa, todas las proporciones usadas en esta Memoria y reivindicaciones son en peso).

La composición se puede aplicar también como solución.
15 ción. Sin embargo, tal método tiene varias características menos que deseables, en comparación con la aplicación de la composición como dispersión coloidal. La solución fluye y se extiende demasiado rápidamente cuando se aplica. Tiene una viscosidad demasiado baja para que se pueda controlar el
20 espesor de revestimiento, particularmente a espesores de revestimiento en húmedo de 3,55 a 5,1 mm. En el estado de dispersión coloidal, la composición fluye mucho más lentamente; se cree que esto es debido a las propiedades tixotrópicas de la dispersión. Los espesores de revestimiento se pueden
25 controlar fácilmente. En segundo lugar, debido a su baja viscosidad, la solución tiende a penetrar más fácilmente en el sustrato, y pasa realmente a través del sustrato, en cierto grado, produciendo una indeseable "penetración". Además, cuando las soluciones aplicadas se están "untando" o nivelando
30 con cuchillas dosificadoras de la forma usual, se ha



observado algo de rayado en la dirección en que se "unta". Aunque estas deficiencias hacen que la aplicación de una solución sea menos deseable que la aplicación de la dispersión coloidal, en la producción comercial a gran escala, las deficiencias se pueden hacer mínimas, en la producción de los materiales revestidos a menor escala, cuidadosamente controlada, para producir telas revestidas deseables.

Los poliuretanos usados en la práctica de la invención son poliuretanos elastómeros termoplásticos de carácter esencialmente lineal. Se preparan a partir de dioles de cadena larga, tales como poliésteres y poliéteres lineales que tengan pesos moleculares comprendidos aproximadamente entre 400 y 6000, y diisocianatos. Los poliuretanos pueden incluir también, además de los dioles y diisocianatos, "extensores de cadena", que son compuestos difuncionales que contienen hidrógeno activo, tales como glicoles, diaminas, aminoalcoholes y agua.

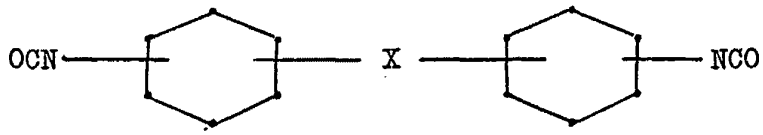
Los poliésteres usados en la preparación de los uretanos de poliéster se preparan por esterificación de ácidos dicarboxílicos tales como adípico, succínico, pimélico, subérico, azelaico y sebácico, o sus anhídridos, con glicoles tales como etilenglicol, butanodiol-1,4, hexametiléndiol-1,6 y octametiléndiol-1,8. En general, el glicol tiene la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, siendo x preferiblemente de 2 a 10.

Los poliéteres usados en la preparación de los uretanos de poliéter implicados en la invención se pueden caracterizar por la fórmula $\text{HO}(\text{RO})_n\text{H}$, donde R es un radical alcohileno divalente, y n es preferiblemente un entero positivo tal que el peso molecular del poliéter esté comprendido



entre 400 y 6000. Estos poliésteres se conocen usualmente como glicoles de poliéter alcohilénico o hidroxilpoli(óxidos de alcohileno). Algunos de los poliésteres usuales que se pueden usar son el glicol de poliéter etilénico, glicol de poliéter propilénico, glicol de poliéter tetrametilénico, glicol de poliéter hexametilénico, glicol de poliéter octametilénico, glicol de poliéter nonametilénico, glicol de poliéter decametilénico, glicol de poliéter dodecimetilénico, y mezclas de los mismos. También se pueden usar los poliglicoles que contienen varios radicales diferentes en la cadena molecular, tales como por ejemplo, el compuesto $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, donde n es un entero mayor que 1.

Los diisocianatos pueden ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos, o mezclas de ellos. Se incluyen el naftaleno-1,5-diisocianato, tetrametilén-1,4-diisocianato, hexametilén-1,6-diisocianato, decametilén-1,10-diisocianato, ciclohexilén-1,4-diisocianato, metilén-bis-(4-ciclohexilisocianato), y tetrahidronaftiléndiisocianato. Sin embargo, se prefieren los ariléndiisocianatos. Entre ellos se incluyen los difenildiisocianatos tales como difenilmetanodiisocianato, difenilmetano-*p,p'*-diisocianato, diclorodifenilmetanodiisocianato, dimetildifenilmetanodiisocianato, difenildimetilmetanodiisocianato, dibencildiisocianato, bitoliléndiisocianato, diisocianato de éter difenílico, y similares, de fórmula





donde X puede ser un enlace de valencia un radical alcohileno que contenga preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, NR, donde R es un radical alcohilo, oxígeno, azufre, SO₂ y similares; y los grupos isocianato están preferiblemente en posición para. Los más preferidos son los difenilmetanodisocianatos, y se obtienen excelentes resultados con difenilmetano-p,p'-diisocianato.

Los poliuretanos se pueden someter a "extensión de cadena" de la forma usual, mediante los "extensores de cadena" usuales, que tienen dos átomos de hidrógeno activo. Los más preferibles de los poliuretanos usados en la invención son los uretanos de poliéter y uretanos de poliéster en los que se usan glicoles como "extensores de cadena". La "extensión de cadena" se efectúa preferiblemente añadiendo el poliéster o poliéter a los glicoles, antes de añadir el diisocianato a la mezcla, y haciendo reaccionar luego a los componentes. Aunque para "extensión de cadena" se puede usar cualquier glicol usual terminado en hidroxilo, los glicoles preferidos son glicoles de cadena recta que contienen de 4 a 10 átomos de carbono, tales como butanodiol-1,4, hexametilénglicol, o cualquier otro de los glicoles de 4 a 10 átomos de carbono, antes indicados.

Los poliuretanos "con extensión de cadena" preferidos, que han dado buenos resultados cuando se usan en la práctica de la invención, son los uretanos de poliéster descritos en la Patente EE.UU. nº 2.871.218, y los uretanos de poliéter descritos en la Patente EE.UU. nº 2.899.411. Los uretanos de poliéter de la Patente EE.UU. nº 2.899.411 son los productos de reacción de aproximadamente 1 mol de glicol de poliéter alcoholénico, aproximadamente de 0,5 a 9;0



moles de un glicol alifático de 4 a 12 átomos de carbono, y aproximadamente de 1,5 a 10 moles de un difenildiisocianato. Los uretanos de poliéster de la Patente EE.UU. nº 2.871.218 se preparan haciendo reaccionar 1 mol de un poliéster que tenga un peso molecular aproximadamente de 600 a 1200, con aproximadamente de 1,1 a 3,1 moles de un difenildiisocianato, en presencia de aproximadamente 0,1 a 2,1 moles de un glicol que contenga aproximadamente de 4 a 10 carbonos. Tanto en los uretanos de poliéster como en los uretanos de poliéter de estas patentes, la cantidad molar de diisocianato que reacciona es esencialmente igual a la cantidad molar total de poliéster o poliéter, más la cantidad molar del glicol "extensor de cadena".

Los poliuretanos se pueden someter también a "extensión de cadena" con extensores usuales de cadena de diamina, tales como hidrazina. También se pueden usar la dimetilpiperazina y etiléndiamina.

También se podrá trabajar en la práctica de la invención con poliuretanos elastómeros termoplásticos que no tienen "extensión de cadena", por ejemplo los uretanos de poliéter de la Patente EE.UU. nº 2.927.906.

El disolvente usado dependerá del poliuretano usado, así como de la naturaleza del no disolvente usado, ya que el disolvente ha de ser miscible con el no disolvente, y ha de ser más volátil que el no disolvente. Una vez elegido un disolvente, las personas versadas en la materia de revestimientos con generación de opacidad podrán determinar fácilmente los no disolventes potenciales. Piridina, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, pirrolidonas, ciclohexanona, y preferiblemente tetrahidrofurano y p-dioxano, son di-



solventes adecuados para los uretanos de poliéster y uretanos de poliéter de las patentes EE.UU. 2.871.218 y 2.899.411, por ejemplo.

5 El no disolvente elegido dependerá del poliuretano que sea miscible con, y menos volátil que el disolvente. Aunque no todos los siguientes no disolventes se podrán usar con cada combinación de disolvente y poliuretano, se pueden usar en combinaciones particulares: alcoholes, incluyendo butanol, hexanol y octanol; e hidrocarburos alifáticos, particularmente los hidrocarburos alifáticos con intervalos de ebullición superiores por encima de 250°C. Desde luego, se pueden usar otros no disolventes, y estos serán obvios para las personas versadas en la material de revestimientos con generación de opacidad.

15 Aunque la base que se prefiere actualmente es un material textil tejido, se pueden utilizar materiales textiles no tejidos. Los materiales textiles de algodón han producido muy buenos resultados. Sin embargo, dará resultados satisfactorios cualquiera de una amplia variedad de materiales textiles naturales y sintéticos a los que se adhiera firmemente el revestimiento, por ejemplo nylon, poliésteres tales como los materiales Dacron, materiales acrílicos tales como Orlón, copolímeros de cloruro de vinilo, materiales celulósicos tales como rayón y acetato de celulosa, así como
20 materiales naturales tales como algodón, lana, ramio, cáñamo y lino. El revestimiento que puede generar opacidad se aplica preferiblemente con espesor de revestimiento húmedo de 0,5 a 5,1 mm, y más preferiblemente con espesor de 3,55 a 5,1 mm.

30 Los poliuretanos usados en la invención tienen pre-



feriblemente un peso molecular de 5,000 a 300,000, y más preferiblemente de 40.000 a 80.000.

5 La capacidad de transpiración, o transmisión de vapor de humedad (TVH) del cuero, y de las nuevas telas revestidas que se han inventado, se puede expresar en términos numéricos determinados de la siguiente forma: la muestra que se está investigando se sitúa en la boca de un vaso Payne, que es circular y tiene un área de 10 cm^2 , de forma que cubra completamente la boca. El vaso Payne contiene 9 g de gránulos de cloruro cálcico de 2,38 mm. Se pesa el vaso tapado, y luego se expone durante 24 horas a una humedad relativa del 90%. Se vuelve a pesar el vaso después de la exposición, y se anota la ganancia de peso. Esta ganancia de peso es el vapor de agua que pasa a través de 10 cm^2 en 24 horas. Así, una muestra de cuero por la que han pasado 2 g de vapor de agua en 24 horas tiene un TVH de 2 g/ $10 \text{ cm}^2/24$ horas. Los valores TVH para el cuero y para el nuevo sustituto del cuero, aquí indicados, se determinaron siguiendo este método.

20 Las telas revestidas descritas en la invención pueden ser coloreadas por los métodos usuales para colorear cuero.

25 Para que la invención pueda ser totalmente disponible para las personas versadas en la materia, se dan los siguientes ejemplos específicos.

EJEMPLO 1

30 Se disuelven en 160 g de p-dioxano 40 g de un uretano de poliéter preparado con hidroxilpoli(óxido de tetrametileno), difenilmetano-p,p'-diisocianato, y butanodiol-1,4, según el método indicado en la Patente EE.UU. nº 2.899.411,



Ejemplo 3. Luego se calienta la solución a 95°C, y se mantiene a de 90 a 95°C mientras se añaden en un período de 12 min, con agitación continua, 57,1 g de un hidrocarburo alcánico disolvente, que tiene un intervalo de ebullición de 177 a 198°C, un valor K.B. igual a 27, y un punto de turbidez de anilina igual a 84,7°C. Se forma una solución de aspecto transparente. Se enfría la solución, a 42°C la solución se hace opalina. Se deja que la composición se enfríe a 39°C. Luego se aplica la composición como revestimiento, con espesor de 4,8 mm, sobre la superficie de una hoja de algodón que tiene un peso de 88 g/m², y se seca al aire durante un período de 16 horas a temperatura ambiente. Como alternativa, el revestimiento se puede secar al aire durante aproximadamente 1,5 horas, a temperatura ambiente, y luego durante 2 horas a 65°C. Después de secar, el revestimiento tiene un espesor de aproximadamente 1,06mm, una sensación al tacto que se parece mucho a la del cuero, excelente resistencia al frotamiento y abrasión y una transmisión de vapor de humedad, o capacidad de transpiración, igual a la del cuero.

La tela revestida de este ejemplo dejaba pasar 1,9 g de vapor de agua en 24 horas. El TVH de la tela se puede indicar como 1,9 g/10 cm²/24 horas, en comparación con el cuero, que tiene un TVH de 0,5 a 3,5 g/10 cm²/24 horas, según el tipo de cuero.

El método descrito en el anterior ejemplo se puede repetir usando un uretano de poliéter, de hidroxilpoli(óxido de tetrametileno), difenilmetano-p,p'-diisocianato y decanodiol-1,10, preparado según la Patente EE.UU. n° 2.899.411, Ejemplo 2, y con el uretano de poliéter del Ejemplo 4 de



dicha patente, que comprende hidroxilpoli(óxido de tetrametileno), bitoliléndiisocianato y butanodiol-1,4, sustancialmente con los mismos resultados.

EJEMPLO 2

5 Se disuelven en 160 g de p-dioxano 40 g de un uretano de poliéster, preparado según el método para preparar prepolímeros indicado en la Patente EE.UU. nº 2.927.905, particularmente en el Ejemplo 5 de ella, salvo en que se
10 usa un glicol de poliéster tetrametilénico, que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.000, en vez del poliéster de óxido de propileno. La solución se calienta a y se mantiene a 90°C, mientras se añaden, durante un período de 15 min, con agitación continua, 64 g de un hidrocarburo alcánico disolvente, que tiene un intervalo de ebullición
15 de 177 a 196°C, un valor K.B. igual a 27, y un punto de turbidez de anilina igual a 84,7°C. Se forma una solución opalina. Se enfría la solución. Se deja que la composición se enfríe hasta 40°C, y luego se aplica como revestimiento, con un espesor de 4,8 mm, sobre la superficie de una hoja
20 de algodón que tiene un peso de 88 g/m², y se seca al aire durante un período de 16 horas, a temperatura ambiente. Después de secar, el revestimiento tiene un espesor de aproximadamente 1 mm, una sensación al tacto que se parece mucho a la del cuero, excelente resistencia al frotamiento y abrasión, y una transmisión de vapor de humedad, o capacidad
25 de transpiración, igual a la del cuero.

 La tela revestida de la invención dejó pasar 2,5 g de vapor de agua en 24 horas. El TVH de la tela se puede indicar como 2,5 g/10 cm²/24horas, en comparación con el cuero, que tiene un TVH de 0,5 a 3,5 g/10 cm²/24 horas, según el
30



tipo de cuero.

EJEMPLO 3

Según el método indicado en la Patente EE.UU. nº 2.871.218, columna 5, líneas 13 a 27, se prepara un uretano de poliéster que tiene un peso molecular de aproximadamente 60.000. Una mezcla de 1447 g (1,704 moles) de hidroxilpoli(adipato de tetrametileno), peso molecular igual a 849, índice de hidroxilo igual a 130,4, índice de ácido igual a 0,89, y 109,6 g (1,218 moles) de butanodiol-1,4, se funde en un recipiente de 4 litros, y se agita con un agitador de cinta en espiral, durante aproximadamente 20 min, a presión de aproximadamente 5 a 6 mm, a de 100 a 110°C. A esta mezcla se añaden 730 g (2,92 moles) de difenilmetano-p,p'-diisocianato. Está mezcla se agita durante aproximadamente 1 min, y luego se vierte en un bidón de 3,8 litros, lubricado, que se cierra herméticamente enseguida, con una tapa de ajuste por fricción, y se sitúa el bidón en una estufa a 140°C durante 3,5 horas. Luego se enfría el producto. Se prepara una solución al 20% del uretano de poliéster en p-dioxano.

Luego se calientan 43,5 g de la solución a, y se mantienen a 75°C, al tiempo que se añaden lentamente 56,5 g de n-butanol. Se forma una mezcla turbia. La mezcla se calienta a 80°C, en cuyo momento se hace transparente. Luego se enfría la solución hasta que se hace opalina. La composición opalina se aplica después como revestimiento, con un espesor de 2,4 mm, sobre la superficie de una tela de algodón que tiene un peso de 88 g/m², y se seca al aire durante un período de 16 horas a temperatura ambiente. La superficie revistida tiene una sensación al tacto que se pa-



rece mucho a la del cuero, excelente resistencia al frotamiento y abrasión, y una transmisión de vapor de humedad, o capacidad de transpiración, igual a la del cuero.

La tela revestida de la invención dejó pasar
5 2,7 g de vapor de agua en 24 horas. La TVH de esta tela se puede indicar como 2,8 g/10 cm²/24 horas, en comparación con el cuero, que tiene una TVH de 0,5 a 3,5 g/10 cm²/24 horas, según el tipo de cuero.

EJEMPLO 4

10 Se repite el método descrito en el Ejemplo 3, salvo en que se usa una solución al 20% del uretano de poliéster en tetrahidrofurano. Luego se calientan hasta y se mantienen a 30°C 50 g de la solución, mientras se añaden 50 g de n-butanol. La mezcla se calienta con agitación a
15 aproximadamente 65°C, temperatura a la que la mezcla es una dispersión opalina. Luego se aplica la dispersión como revestimiento, con un espesor de 2,4 mm. sobre la superficie de una hoja de algodón que tiene un peso de 88 g/m², y se seca al aire durante un período de 16 horas, a temperatura
20 ambiente. La superficie revestida tienen una sensación al tacto que se parece mucho a la del cuero, excelente resistencia al frotamiento y abrasión, y una transmisión de vapor de humedad, o capacidad de transpiración, igual a la del cuero.

25 La tela revestida de la invención dejó pasar 2,7g de vapor de agua en 24 horas. La TVH de la tela se puede indicar como 2,8 g/20 cm²/24 horas, en comparación con el cuero, que tiene una TVH de 0,5 a 3,5 g/10 cm²/24 horas.

EJEMPLO 5

30 Se repitió el método descrito en el Ejemplo 3,



usando una solución al 20% del uretano de poliéster en p-dioxano. Luego se calientan hasta y se mantienen a aproximadamente 90°C 400 g de la solución, mientras se añaden durante un período de 10 min 53 g de un hidrocarburo alcánico disolvente que tiene un intervalo de ebullición de 177 a 196°C, un valor K.B. igual a 27, y un punto de turbidez de anilina igual a 84,7°C. Se forma una solución nebulosa u opalina. La solución se enfría a 70°C y se aplica como revestimiento, con un espesor de 4,8 mm, sobre la superficie de una hoja de algodón que tenía un peso de 88 g/m², y se secó al aire, a temperatura ambiente. La superficie revestida tiene una sensación al tacto que se parece mucho a la del cuero, buena resistencia al frotamiento y abrasión, y una transmisión de vapor de humedad o capacidad de transpiración, de aproximadamente 0,9 g/10 cm²/24 horas.

EJEMPLO 6

Se repite el método descrito en el Ejemplo 3, usando una solución al 20% del uretano de poliéster en p-dioxano. Se calientan hasta y se mantienen a de 90 a 92°C 150 g de la solución, mientras se añaden lentamente durante un período de 15 minutos, 110 cc de n-hexanol. La solución es transparente. Luego se enfría lentamente la solución hasta que aparece opalescencia, a 42°C. La solución se enfría otros 5°C más, y se aplica como revestimiento, con espesor de 4,8 mm, sobre la superficie de una hoja de algodón que tiene un peso de 88 g/m², y se seca al aire, a temperatura ambiente, durante un período de 10 horas, seguido por calentamiento a 65,5°C durante aproximadamente 1,5 horas. La superficie revestida tiene una sensación al



14 JUN 1966

tacto que se parece mucho a la del cuero, buena resistencia al frotamiento y abrasión, y una transmisión de vapor de humedad de aproximadamente $3,4 \text{ g}/10 \text{ cm}^2/24 \text{ horas}$.

EJEMPLO 7

5 Se repite el método descrito en el Ejemplo 2, usando los mismos ingredientes, método y proporciones, salvo en que se usa un uretano de poliéster preparado por calentamiento de proporciones equimolares de hidroxilpoli(óxido de tetrametileno), peso molecular igual a 3020, y
10 difenilmetano-p,p'- diisocianato, a aproximadamente 140°C , durante aproximadamente 2,5 horas.

La tela revestida resultante tiene todas las propiedades deseables de la tela revestida del Ejemplo 2, y una TVH de $2,12 \text{ g}/10 \text{ cm}^2/24 \text{ horas}$.

EJEMPLO 8

15 Se repite el método descrito en el Ejemplo 3, usando una solución al 20% del uretano de poliéster, en p-dioxano. Se calientan hasta y se mantienen a 90°C 150 g de la solución, mientras se añaden lentamente, durante un
20 período de 15 min, 90 cc de n-hexanol. La solución es transparente. Luego se enfría la solución hasta que aparece opalescencia a 32°C . La solución se enfría a 14°C , y se aplica como revestimiento, con espesor de 2,4 mm, sobre la superficie de una hoja de algodón que tiene un pe-
25 so de $88 \text{ g}/\text{m}^2$, y se seca al aire, a temperatura ambiente durante un período de 10 horas, seguido por calentamiento a $65,5^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 1,5 horas. La superficie revestida tiene una sensación al tacto que se parece mucho a la del cuero, buena resistencia al frotamiento y abrasión,
30 y una transmisión de vapor de humedad de aproximadamente

14 JUN



1,78 g/10 cm²/24 horas.

EJEMPLO 9

Se preparan 150 g de solución al 20% del uretano de poliéster descrito en el Ejemplo 3, en p-dioxano, y se calientan hasta y se mantienen a 90°C, mientras se añaden 110 cc de n-hexanol. Se forma una solución transparente. La solución se enfría lentamente a 35°C, momento en que aparece opalescencia. La solución opalina se sigue enfriando hasta 28°C (temperatura ambiente), y se aplica como revestimiento, con espesor de 2,4 mm, sobre la superficie de una hoja de algodón que tiene un peso de 88 g/m² y se seca al aire, a temperatura ambiente, durante un período de 16 horas. La superficie revestida tiene una sensación al tacto que se parece mucho a la del cuero, buena resistencia al frotamiento y abrasión, y una transmisión de vapor de agua aproximadamente igual a 3,0 g/10 cm²/24 horas.

EJEMPLO 10

Se preparan 150 g de una solución al 20% del uretano de poliéster descrito en el Ejemplo 3, en p-dioxano, y se calientan hasta y se mantienen a 90°C, mientras se añaden 130 cc de n-hexanol durante un período de 17 min. Se forma una solución transparente. La solución se enfría a 50°C dentro de un período de aproximadamente 10 min, y aún sigue siendo una solución transparente. A esta temperatura la solución se aplica como revestimiento, con espesor de 4,8 mm, sobre la superficie de una hoja de algodón que tiene un peso de 88 g/m², y se seca al aire a temperatura ambiente. La superficie revestida tiene una sensación al tacto similar a la del cuero, buena resistencia

14 JUN 1956

al frotamiento y abrasión, y una transmisión de vapor de humedad de aproximadamente $3,2 \text{ g}/10 \text{ cm}^2/24 \text{ horas}$.

EJEMPLO 11

5 Se preparan 150 g de una solución al 20% del uretano de poliéster descrito en el Ejemplo 3. Se añaden 90 cc de n-hexanol durante un período de aproximadamente 25 min, a temperatura ambiente, y se forma una dispersión opalina. La composición se aplica como revestimiento, con espesor de 2,4 mm, sobre la superficie de una hoja de algodón que
10 tiene un peso de $88 \text{ g}/\text{m}^2$, y se seca al aire, a temperatura ambiente. La superficie revestida tiene una sensación al tacto que se parece mucho a las del cuero, buena resistencia al frotamiento y abrasión, y una transmisión de vapor de humedad de aproximadamente $3,3 \text{ g}/10 \text{ cm}^2/24 \text{ horas}$.

EJEMPLO 12

15 Se preparan 150 g de una solución al 20% de uretano de poliéster descrito en el Ejemplo 3, en p-dioxano, y se calientan hasta y se mantienen a 90°C , mientras se añaden durante un período de 32 min 130 cc de n-hexanol. Se forma
20 una solución transparente. Esta solución se mantiene a aproximadamente 90°C durante 1 hora, con agitación constante. Luego se enfría la solución hasta que aparece opalescencia, a 49°C . Se continúa el enfriamiento hasta que aparece opalescencia, a 49°C . Se continúa el enfriamiento hasta 41°C , y el
25 material se aplica como revestimiento, con espesor en húmedo igual a 4,8 mm., sobre la superficie de una hoja de algodón que tiene un peso de $88 \text{ g}/\text{m}^2$, y se seca al aire, a temperatura ambiente, durante un período de 16 horas. La superficie revestida tiene una sensación al tacto similar a la del
30 cuero, buena resistencia al frotamiento y abrasión, y una



transmisión de vapor de humedad de aproximadamente 3,2 g/10 cm²/24 horas.

5 Se ha hallado también que las películas de los uretanos de poliéster usados en la invención, sin soportar en un substrato, tendrán también propiedades análogas al
cuero, que se acercan a las propiedades de las telas revestidas de la invención. Solo en dos aspectos tienen deficiencias estas películas no soportadas, en comparación con las
10 telas revestidas: su resistencia a la deformación por doblado o plegado, y su resistencia al desgarre no son tan buenas como las de las telas revestidas. Sin embargo, en todos los demás aspectos, las propiedades de estas películas sin soporte son equivalentes a las de las telas revestidas, y las películas proporcionan un sustituto muy bueno del cuero.
15 Las películas se preparan por colada sobre un substrato usual, tal como vidrio o acero.

EJEMPLO 13

Se preparan 150 g de una solución al 20% del uretano de poliéster descrito en el Ejemplo 3, y se calientan a
20 90°C mientras se añaden durante un período de aproximadamente 20 min 100 cc de n-hexanol. La solución es transparente. Luego se enfría la solución hasta que aparece opalescencia, y luego otros 5°C más. Después se moldea la solución por colada, con espesor de 4,8 mm, sobre una superficie de una placa de vidrio, y se seca al aire a temperatura ambiente durante
25 40 horas, y luego se seca a 66°C durante 2 horas. Se separa la película. Tienen una sensación al tacto que se parece mucho a la del cuero, buena resistencia al frotamiento y a la abrasión, y una transmisión de vapor de humedad de
30 3,5 g/10 cm²/24 horas. Su resistencia a la deformación per-



manente por doblado o plegado, o su resistencia al desgarrar, aunque son mejores que las de algunos cueros, no son tan buenas como las de las telas revestidas producidas según los Ejemplos 1 a 5.

5 Las películas hechas según el método del Ejemplo 13 tienen preferiblemente espesores comprendidos entre 0,51 y 1,52 mm.

Aunque se han descrito las que actualmente se consideran como realizaciones preferidas de la invención, será evidente para las personas versadas en la materia que se pueden hacer en ella diversos cambios y modificaciones sin salir de la invención tal como se define en las siguientes reivindicaciones, y, por tanto, se pretenden cubrir todos los cambios y modificaciones que caigan dentro del verdadero espíritu y ámbito de la invención.

10

15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 16 de junio de 1965, bajo el nº 464.578, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

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

14 JUN.



1.- Método para aplicar un revestimiento permeable al vapor de agua sobre una base porosa flexible, que comprende cubrir una superficie de dicha base con un revestimiento que puede generar opacidad, que comprende un poliuretano elastómero termoplástico uniformemente distribuido en una mezcla de un disolvente volátil de dicho poliuretano, y un líquido volátil miscible con dicho disolvente, el cual líquido no es disolvente de dicho poliuretano, y es menos volátil que dicho disolvente; y eliminar sustancialmente toda la mezcla volátil, por evaporación.

2.- Método según el punto 1, donde el poliuretano se distribuye como dispersión coloidal en la mezcla volátil.

3.- Método según el punto 1, donde dicho revestimiento que puede generar opacidad se aplica a dicha base porosa a temperatura elevada.

4.- Método según el punto 2, donde dicho revestimiento que puede generar opacidad se aplica a un substrato textil a temperatura elevada.

5.- Método según el punto 2, donde dicho poliuretano es un uretano de poliéster.

6.- Método según el punto 5, donde dicho uretano de poliéster es un elastómero de uretano de poliéster esencialmente lineal, que es el producto de reacción obtenido calentando una mezcla que comprende como ingredientes esenciales del poliuretano: (1) 1 mol de un poliéster terminado en hidroxilo, esencialmente lineal, de un glicol alifático saturado que tenga de 4 a 10 átomos de carbono, y que tenga grupos hidroxilo en sus átomos de carbono terminales, y un material elegido del grupo que consta de un ácido di-



carboxílico de fórmula $\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH}$, donde R es un radical alcohileno que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, y su anhídrido, teniendo dicho poliéster un peso molecular medio de 600 a 1200, y teniendo un índice de ácido menor que 10, y (2) de 1,1 a 3,1 moles de un difenildiisocianato que tenga un grupo isocianato en cada núcleo fenílico, en presencia de (3) aproximadamente de 0,1 a 2,1 moles de un glicol alifático saturado libre, que contenga de 4 a 10 átomos de carbono, y que tenga grupos hidroxilo en sus átomos de carbono terminales, siendo la cantidad molar de dicho poliéster y de dicho glicol libre, combinados, esencialmente equivalente a la cantidad molar de dicho difenildiisocianato, con lo que no hay esencialmente grupos de la clase consistente en grupos isocianato e hidroxilo, en dichos productos de reacción.

7.- Método según el punto 6, donde dicho uretano de poliéster es un poliéster lineal, terminado en hidroxilo, producido por reacción de hidroxilpoliadipato de tetrametileno y butanodiol-1,4, y dicho diisocianato es difenilmetano-p,p'-diisocianato.

8.- Método según el punto 2, donde dicho poliuretano es un uretano de poliéster.

9.- Método según el punto 8, donde dicho uretano de poliéster es el producto de reacción de un ariléndiisocianato y un glicol de poliéster alcohilénico.

10.- Método según el punto 9, donde dicho uretano de poliéster es el producto de reacción de difenilmetano-p,p'-diisocianato y glicol de poliéster tetrametilénico.

11.- Método según el punto 9, donde dicho uretano de poliéster es el producto de reacción de un ariléndiisocianato



5 cianato, un glicol de poliéter alcoholénico, y un glicol alifático saturado que tenga de 4 a 12 átomos de carbono siendo la cantidad molar de dicho glicol de poliéter alcoholénico y de dicho glicol alifático, combinados, sustancialmente equivalente a la cantidad molar de dicho ariléndiisocianato.

12.- Método según el punto 11, donde los reaccionantes son difenilmetano-p,p'-diisocianato, hidroxilpolióxido de tetrametileno y butanodiol-1,4.

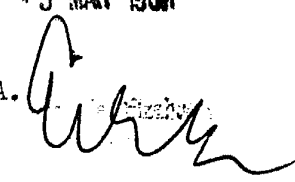
10 13.- Método según el punto 11, donde los reaccionantes son bitoliléndiisocianato, hidroxilpolióxido de tetrametileno y butanodiol-1,4.

14.- Método para aplicar un revestimiento permeable al vapor de agua sobre una base porosa flexible.

15 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 MAR 1967
P.A. 

RM