



PATENTE DE INVENCION

Case PP 20.

332274

332274

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la manufactura de materiales
plásticos porosos."

Solicitante: POROUS PLASTICS LIMITED,
entidad inglesa, residente en
Dagenham Dock, Essex, Inglaterra.

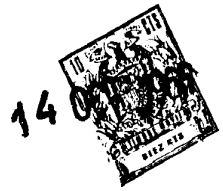
Este invento se refiere a un método para
fabricar materiales plásticos porosos.

De acuerdo con el presente invento, un
método para hacer un material plástico poroso con-
5. siste en dispersar un producto sólido eliminable de



- relleno, en un material para elaborar plásticos termoplásticos sintéticos polímeros, cuando el material a elaborar está en estado plástico o líquido, y luego eliminando por evaporación cualquier disolvente utilizado para formar una mezcla homogénea del relleno y del material a elaborar; calentar la mezcla para que el material a elaborar se vuelva por lo menos plástico, y formar una lámina de la mezcla calentada; exponer la lámina a un agente lixiviador para
5. eliminar el relleno sin afectar de modo adverso al material a elaborar, seleccionando la proporción de relleno al material de elaboración y las condiciones durante la formación de la lámina para asegurar que se forme una lámina continua de la mezcla y que la estructura de dicha lámina sea tal que permita que el
10. relleno sea eliminado para formar una hoja porosa del material de elaboración.
- 15.

- Se notará que la proporción de relleno al material a elaborar y las circunstancias durante la formación de la lámina, particularmente respecto a la temperatura y la presión, tendrán que determinarse en cada caso particular para el material de elaboración de plásticos termoplásticos sintéticos, y para el material de relleno que se utilicen. De modo
20. conveniente la lámina puede formarse modelándola como una capa superficial sobre un soporte. Este puede ser o bien de tal forma que permita que la capa sea eliminada, por lo que el soporte es temporal, o de modo
25. alternativo el soporte puede ser tal, que la tapa se adhiera a él para que el soporte sea permanente.
- 30.



Se hace notar que el método requiere la formación de una mezcla compuesta de un relleno sólido que se pueda eliminar dispersado homogéneamente en un material de elaboración de plásticos sintéticos termoplásticos.

5.

Cuanto más homogénea sea la mezcla más uniforme son las propiedades del material poroso.

- De acuerdo con una modalidad del invento, el material de elaboración y el de relleno pueden mezclarse juntos, disolviendo primeramente el material de elaboración en un disolvente que no lo sea del material de relleno y luego dispersando el material de relleno en el disolvente, utilizando condiciones de mezcla suficientes para realizar la suspensión adecuada y mediante una cuchilla, extender la suspensión en papel susceptible de ser desprendido, eliminar el disolvente por el calor, separar la mezcla seca del papel separable y desmenuzar la mezcla. Cuando el material a elaborar es cloruro de polivinilo o un poliuretano termoplástico esencialmente lineal, por ejemplo uno de los materiales poliuretano patentados citados posteriormente, el disolvente puede ser dimetil formamida y el relleno es de preferencia cloruro sódico molido a un orden de tamaño de partículas de 7 a 25 micras.

10.

15.

20.

25.

De modo alternativo puede formarse la mezcla de material de relleno sólido eliminable, disperso homogéneamente en un material de elaborar plásticos termoplásticos sintéticos, mezclando el material termoplástico a elaborar en forma de par-

30.



5. tículas con el material de relleno en forma de polvo, bajo condiciones en que se elabora considerablemente la mezcla y a una temperatura elevada, suficiente para ocasionar que el material termoplástico a elaborar fluya y forme una masa plástica. Una vez mezclada la masa plástica en una mezcla homogénea puede enfriarse y formarse en gránulos y la lámina puede hacerse de estos gránulos. De forma alternativa puede utilizarse inmediatamente sin enfriarla.

10. Antes de ser mezclados y mientras se calientan, el material a elaborar puede molerse a un tamaño de partículas de aproximadamente 300 micras y el material de relleno puede molerse por separado hasta un tamaño de partículas de 7 a 25 micras. Los dos polvos se pueden mezclar entonces y se ligan revolviéndolos hasta que estén mezclados homogéneamente antes de ser calentados.

15. De acuerdo con una forma de preferencia del invento, se forma una lámina de la mezcla, alimentando la mezcla homogénea a la línea de contacto de un par de rodillos y calentándolos a tal temperatura que vuelvan plástico al material a elaborar, esto es, para tener una temperatura por encima del límite inferior de su zona de temperatura plástica, y suficiente para ocasionar que la mezcla forme una lámina homogénea continua en la superficie de uno de los rodillos, el rodillo de transferencia.

20. Los rodillos pueden girar a diferentes velocidades y con preferencia el rodillo de transferencia debe tener una velocidad sobre 1,3 veces ma-

25.

30.



yor que la del otro rodillo. El rodillo de transferencia puede calentarse a temperatura superior, e la del otro rodillo, siendo la diferencia entre 1 y 20°C.

5. Cuando se desea hacer una lámina porosa sin soporte, se separa esta del rodillo de transferencia por medios adecuados, por ejemplo una placa.

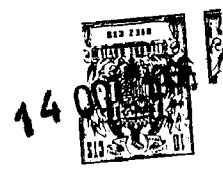
10. De forma alternativa, la lámina de mezcla plástica puede formarse como una capa superficial en un soporte, por ejemplo un material laminar poroso tal como los que se describen posteriormente en mayor detalle, pasando el soporte sobre un rodillo de sustentación que gira en una dirección opuesta a la del rodillo de transferencia, de preferencia a la misma velocidad periférica, y poniendo el soporte sobre el rodillo en contacto con la lámina en el rodillo de transferencia, para transferir la lámina sobre el soporte como una capa superficial continua. El soporte puede calentarse a su vez.

20. Como se mencionó anteriormente, la proporción de relleno al material a elaborar necesitará determinarse en cada caso particular en vista de las propiedades de los materiales utilizados. En general, sin embargo cuando el relleno está dividido finamente, la proporción de relleno al material a elaborar se encuentra preferentemente en el intervalo desde 3:1 partes en peso hasta 6:1 partes en peso basado en el material a elaborar. Esto es más particularmente así cuando el material a elaborar es un poliuretano.

30. Para producir un material plástico poro-



- so que sea microporoso, se divide el relleno finamente, teniendo un número substancial de partículas cuyo tamaño es menor de 50 micras. Cuando se desea producir un material que aún teniendo una apreciable permeabilidad al vapor de agua tenga al mismo tiempo una apreciable resistencia al ingreso de agua líquida, el relleno se elige de tal manera que tenga substancialmente partículas con un intervalo de tamaño entre 7 y 25 micras.
- 5.
10. El relleno es convenientemente una sal inorgánica soluble en agua, por ejemplo cloruro sódico o un cuerpo orgánico soluble en agua, por ejemplo un azúcar.
15. Se apreciará que puede utilizarse en el método cualquier material plástico sintético termoplástico, que sea capaz de calentarse para volverse plástico, esto es, por encima del límite inferior de la temperatura de su zona plástica y que es capaz de formar una película en este estado, y de admitir en dispersión homogénea un contenido apreciable de un relleno sólido mientras resiste al mismo tiempo la degradación química o física. Sin embargo, los materiales de trabajo preferidos son el cloruro de polivinilo o un poliuretano.
- 20.
25. El término poliuretano debe entenderse en su más amplio sentido e incluye cualquier material derivado de la reacción, o un producto de la reacción, entre un isocianato, tal como un diisocianato, y una molécula, que se llamará el precursor del poliuretano, que deberá ser en general
- 30.



una molécula polímera, la cual contiene por lo menos dos grupos, tales como grupos hidroxilo, amido o amino, los cuales contienen átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con un grupo isocianato. El precursor

- 5. del poliuretano puede ser un derivado poliéster, o un poliéter diol, o una amina poliéster, o una ϵ -prolactona.

Los siguientes ejemplos son métodos conocidos para preparar un poliuretano. El precursor

- 10. puede hacerse reaccionar con un exceso de di-isocianato para producir un poliuretano que tiene un bajo peso molecular comparativamente, por ejemplo del orden de 10.000, que será llamado un prepolímero de poliuretano, y que tiene grupos terminales isocianato.

- 15. El prepolímero puede extenderse en cadena por reacción con un glicol de bajo peso molecular, para producir un poliuretano poliuretano (que contiene uniones de poliuretano (-NH-CO-O-))
- 20. o una diamina de bajo peso molecular para producir un poliuretano poliurea (que contiene uniones urea (NH-CO-NH-)).

Estos prepolímeros extendidos en cadena pueden finalmente endurecerse. El proceso de endurecimiento se cree que implica reacciones de degradación y ramificación en cadena entre los grupos terminales isocianato sin reaccionar y los grupos activos que contienen hidrógenos en la cadena del prepolímero de poliuretano, y para obtener un elastómero termoplástico debe conservarse en un mínimo el grado de degradación y ramificación en cadena.

- 30.

74 OCT 1968

Un aumento en el grado de degradación modifica las propiedades plásticas del poliuretano, produciendo una tendencia a que sea termoestable más que termoplástico.

- 5. Se desea que el poliuretano usado como material a elaborar para el presente invento sea un elastómero termoplástico y así es de preferencia un poliuretano que tenga un bajo grado de degradación y así puede ser un polímero lineal de forma predominante o esencial.
- 10.

El poliuretano puede derivarse de una caprolactona, por ejemplo el material patentado vendido bajo la marca registrada Elastollan TN 65 EH90AK.

- 15. De modo alternativo, el poliuretano puede derivarse de un poliéster esencialmente lineal que contenga grupos hidroxilo, por ejemplo el material patentado vendido bajo la marca registrada ELASTOLLAN TN 61 EH98AK, o los materiales patentados suministrados por la BF Goodrich Chemical Co bajo la marca registrada ESTANE.
- 20.

El poliéster puede producirse haciendo reaccionar juntos el ácido adípico y etilenglicol, y tiene de preferencia un peso molecular de aproximadamente 2000. El poliuretano puede derivarse del poliéster haciendo reaccionar una proporción mayor en peso del poliéster con una proporción menor en peso de butilenglicol al 1:4 a una temperatura elevada, estando deshidratados tanto el poliéster como el glicol antes de reaccionar juntos. La mezcla de poliéster y butilenglicol al 1:4 puede reaccionar con suficiente isocianato para producir un poliuretano esen-

- 25.
- 30.



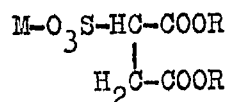
cialmente lineal, siendo el isocianato el 4:4' difenil metano di-isocianato y llevándose a cabo la reacción a elevada temperatura.

5. La resistencia a la penetración de agua líquida en el material poroso puede modificarse sin tener un efecto adverso en la permeabilidad al vapor de agua incluyendo en la mezcla un agente de superficie activa que mejora las propiedades del material de trabajo, con respecto a la penetración de agua.

10. El método particular mencionado anteriormente para la mezcla del material a elaborar y el relleno, el cual entraña el uso de un disolvente permite, de modo muy conveniente, que un agente de superficie activa sea incorporado homogéneamente al material de trabajo.

15. Al mismo tiempo se pueden incorporar al material pigmentos, rellenos permanentes, agentes de elaboración y otros aditivos típicos.

20. Así, de acuerdo con una forma adicional del invento, se incorpora con el material a elaborar un agente humectante que tenga la siguiente fórmula general



25. donde M es un átomo de metal alcalino y R es un grupo alquilo, haciendo el agente humectante que el material terminado sea hidrófilo o humectante. De preferencia, el agente humectante es aquél en que los grupos alquilo son los grupos isobutilo, metil-



amilo, octilo, nonilo, o tridecilo, y M es el sodio.

- El invento es, por lo tanto, aplicable a la producción de materiales en láminas porosas hidrófilas y en particular, según se describirá más adelante en la especificación, para la producción de una zona de superficie en la fabricación de materiales sustitutivos del cuero para varios fines.
5. Cuando la zona de superficie hecha de acuerdo con un método del presente invento incorpora un agente humectante, el material resultante puede utilizarse por ejemplo para forrado de zapatos.
- 10.

- Para tales fines, el agente humectante, debe ser inerte e insoluble con respecto a las sustancias con las que estará en contacto, y en particular ha de ser capaz de hacer hidrófilo al material a un pH de 6-9:
- 15.

- Los agentes humectantes mencionados anteriormente son adecuados para este fin, y ejemplos de materiales adecuados patentados para uso en particular en relación con el forrado de zapatos son las sustancias patentadas vendidas bajo el nombre registrado de MANOXOL, tales como MANOXOL IB, MA, OT, N o TR.
- 20.

- De acuerdo con otra modalidad del presente invento se incorpora al material de trabajo un agente impermeabilizante que se compone de un polímero de larga cadena de unidades dialquil o arilo alquilo siloxano que hacen que el material terminado sea hidrófobo o hidrorrepelente.
- 25.
- 30.



- El agente impermeabilizante tiene de preferencia la misma composición que los materiales patentados vendidos bajo la marca registrada SILICONE M492 o la que se vende bajo el nombre registrado Silicone R205, por Midland Silicones Ltd.
5. El invento es, por lo tanto, aplicable a la producción de material en láminas hidrófobo poroso, y según se describe más adelante en la especificación, a la producción de zonas en superficie para materiales de sustitución de cuero. Tales zonas de superficie hidrófobas son apropiadas para utilización en la producción de materiales sustitutivos del cuero, por ejemplo, las palas de zapatos y para usos de tapicería en general.
10. Una vez más el agente de superficie activa debe ser inerte e insoluble con respecto a las substancias con las que estará en contacto, mientras al mismo tiempo comunicando propiedades hidrófobas o hidrorrepelencia al material.
15. Los agentes impermeabilizantes mencionados anteriormente son adecuados para este fin.
20. Como ya se ha dicho, el presente invento también encuentra aplicación en la producción de un material adecuado para utilización como un sustitutivo para el cuero, que se citará en adelante como material sustituto de cuero.
25. Estudios microscópicos publicados han indicado que el cuero granulado natural puede considerarse compuesto en esencia de dos zonas, una zona interna que se ha llamado la estructura principal de
- 30.



fibra y una zona de superficie que se ha llamado la capa granulosa.

5. Un material sustitutivo del cuero granulado puede también estar compuesto de una zona que simule por lo menos parcialmente de una manera mayor o menor la capa granulosa del cuero natural, cuya zona se llamará la zona de superficie para los fines de esta descripción, y una zona que simule por lo menos parcialmente la estructura principal de fibra del cuero natural en mayor o menor grado, cuya zona se llamará la base fibrosa para los fines de esta especificación.

10. Se hace notar que el método del presente invento puede utilizarse para formar una zona de superficie en cualquier zona fibrosa de base. En particular pueden utilizarse cualquiera de los descritos en las solicitudes Británicas pendientes del presente solicitante Nº 33048/64 - Base PP 6, 33047/64 - Caso P.P.8, o 43030/64 Caso P.P. 11.

20. Se hace notar que el presente método tiene una ventaja en que la zona de superficie se forma sin el uso de disolventes. Así puede utilizarse el mismo material de trabajo para las zonas de superficie y de base. Esto evita la necesidad o bien de seleccionar cuidadosamente el disolvente para el material de trabajo para la zona de superficie para que no tuviera efectos contraproducentes sobre los componentes de la zona de base o de modo alternativo de eliminar el disolvente inmediatamente después que la zona de superficie se haya formado.
- 25.
- 30.



-13-

Así de acuerdo con una modalidad adicional del invento una lámina compuesta de material comprende como soporte permanente una zona fibrosa de base que consiste en un material fibroso impregnado con un material de base elastómero sintético polímero plástico, y formado directamente sobre una superficie de la zona de base, una zona de superficie de un material termoplástico sintético de plásticos polímeros soluble en un disolvente en el que el material de la zona de base sea soluble, habiéndose formado la zona de superficie por un método de acuerdo con este invento.

La zona fibrosa de base puede formarse impregnando un fieltro formado entremezclando mecánicamente una red de fibras cortadas con el material de zona de base, siendo la cantidad de impregnante usado tal, que la zona de base permanece permeable apreciablemente al vapor. El fieltro puede prepararse de varios vellones superpuestos cruzados formados de fibras cortadas y entremezclados por una serie de pasadas a través de máquinas punzonadoras de agujas de tal manera que la red esté penetrada por una multitud de agujas arponadas. Las fibras cortadas pueden ser de nylon y ser de 3,81 cm y de 1,5 denier. El fieltro puede pesar antes de la impregnación entre 500 y 650 gramos por metro cuadrado.

La zona fibrosa de base puede ser hecha formando una mezcla del material de trabajo de zona de base y un disolvente para el material de zona de base, impregnando el fieltro con la mezcla y elimi-



nando el disolvente por el calor para formar un material laminar poroso flexible. Después que el disolvente se ha eliminado del fieltro impregnado, este puede ser sometido a una operación de calandración para hacerlo compacto mientras aún resulta ser un producto flexible poroso.

5.

De modo alternativo la zona fibrosa

de base puede modelarse formando una mezcla del material de zona de base y un disolvente para el mismo, e impregnando el fieltro con la mezcla, no siendo este disolvente un disolvente para las fibras del fieltro, y exponiendo el fieltro impregnado a uno o más agentes lixivadores que no sean disolventes para el material de zona de base o las fibras del fieltro

10.

para coagular el material de zona de base y eliminar el disolvente para formar una zona base fibrosa flexible porosa.

15.

Antes de ser recubierta con la mezcla

que incluye el material de zona de superficie, la superficie de la zona fibrosa de base debe prepararse rajando la zona de base fibrosa paralelamente a su plano mayor con un cuchillo de cinta para producir una superficie relativamente lisa.

20.

El invento puede ser puesto en práctica

de varias maneras, pero se describirán como ejemplo un proceso preferido y varias fórmulas preferidas para utilizar en relación con la preparación de láminas microporosas coportadas y sin soporte.

25.

Se hace referencia también a materiales

de soporte que pueden utilizarse en conjunción con

30.



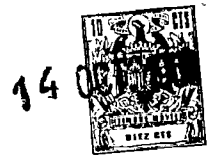
-15-

el método del invento para preparar materiales textiles recubiertos entretejidos y también materiales. Proceso de recubrimiento.

5. Este entraña en general, la formación de una mezcla con un relleno eliminable y un material de trabajo termoplástico de plásticos sintéticos. La mezcla se calienta luego por encima del límite inferior de la zona de temperatura plástica del material para volver plástico al material de trabajo. Este
10. se modela entonces en una lámina continua a través de la cual está homogéneamente disperso el material de relleno. Esta lámina se aplica después a un soporte en forma de una capa de superficie, variando las condiciones de temperatura y presión con que la
15. lámina se aplica al soporte de acuerdo con las propiedades deseadas en el producto final. La capa superficial sobre el soporte se enfría y se lixivía en un disolvente adecuado para el material de relleno, seleccionando este disolvente, desde luego, para
20. que no tenga efectos adversos sobre el material de trabajo.

- Si se desea producir una lámina porosa sin apoyo, el soporte puede ser un papel separable al cual se aplica la lámina de mezcla cuando el
25. papel separable está enfriado, y el proceso entraña la separación subsiguiente de la lámina del papel separable antes que el relleno se haya lixiviado.

- Si se desea producir un material que lleve un soporte permanente, se calienta el soporte antes que la lámina de mezcla se aplique a él. Un
- 30.



ejemplo de tal aplicación del invento está en la producción de un material sustitutivo del cuero y en este caso el soporte es cualquier zona fibrosa de base adecuada. El proceso de recubrimiento preferido implica el uso de una máquina de recubrir por rodillo fundidor. Estas máquinas comprenden dos aspectos esenciales, una línea de soporte y una línea de preparación de recubrimiento fundido.

5.

10.

El esquema que acompaña a esta especificación es una vista de costado esquemática que ilustra una de estas máquinas.

15.

20.

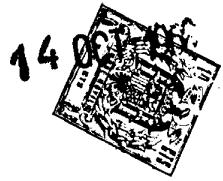
La línea de soporte comprende un rodillo de devanado horizontal 10 en el que se almacena el soporte 11 y desde el cual el soporte pasa sobre una guía 12 situada encima de un rodillo horizontal precalentador 13 y desde aquí por debajo y alrededor de este rodillo. El soporte se alza después hasta un rodillo horizontal guía 14 pasando por detrás de él, y luego sobre un rodillo de salida horizontal cubierto de goma 15. Por medio del rodillo de guía el soporte se obliga a tomar contacto con el rodillo de salida en un punto muy por debajo del eje del rodillo de salida.

25.

30.

En este punto del proceso donde la lámina de material se aplica al soporte.

El soporte con la lámina sobre él pasa entonces sobre el rodillo horizontal de salida 15 por debajo un rodillo de terminado 16 horizontal y desde allí alrededor de la mayor parte de la periferia de un rodillo horizontal de enfriamiento 17 y a



- través de un mecanismo de recortar esquinas 18 de cualquier clase apropiada. La hoja sobre el soporte pasa luego a través de unos tanques lixivadores 25, que son con preferencia del tipo descrito en la So-
5. licitud británica nº 24575/65, Caso P.P. 2 del presente solicitante Solicitud nº
- Después de pasar a través de los tanques lixivadores 25, el material pasa luego a través de estufas apropiadas de secado, por ejemplo del tipo descrito en la
10. patente pendiente británica Solicitud Británica 24576/64 Caso P.P. 1 del presente solicitante Solicitud nº y desde aquí hasta un rodillo de rebobinado 35.
- El rodillo de salida 15 se mueve horizontal-
15. mente en una dirección perpendicular a su eje longitudinal y así puede ser llevado a contactar con presión variable contra un rodillo horizontal de transferencia 40 de la línea de preparación de recubrimiento fundido. El rodillo de salida 15 y por lo tanto el
20. soporte 11 están dispuestos de tal manera para que se muevan a la misma velocidad que la periferia del rodillo de transferencia 40.
- La línea de preparación de recubrimiento
25. fundido comprende una tolva de alimentación 41, que distribuye la mezcla homogénea de relleno y material a elaborar preparado como se describe más adelante, a la línea de contacto 45 de un par de rodillos horizontales de gran diámetro que están situados en
- el mismo plano horizontal que el rodillo de salida 15.
- 30.



- Uno de estos rodillos, el rodillo de transferencia está en sobre un eje fijo 42 y un lado funciona al mismo tiempo que rodillo de salida el cual es de un diámetro menor y el otro lado funciona al mismo tiempo con el otro rodillo de gran diámetro 43 que está montado en un eje móvil y tiene el mismo diámetro que el rodillo de transferencia. La línea de contacto 45 entre los dos rodillos de gran diámetro 40 y 43 puede ajustarse moviendo el eje 44 del otro rodillo 43 atrás o adelante del eje 42 del rodillo de transferencia 40. La tolva suministra la mezcla a la línea de contacto entre el otro rodillo y el rodillo de transferencia que gira hacia la izquierda a una velocidad periférica sobre 1,3 veces mayor que la del otro rodillo. Los rodillos están situados de tal manera que sean calentados a temperaturas suficientes para obligar al material de trabajo a que sea plástico, esto es, a estar a una temperatura por encima del límite inferior de su zona de temperatura plástica. La temperatura del rodillo de transferencia es entre 1 y 20°C mayor que la del otro rodillo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La temperatura de los rodillos y la presión entre la línea de contacto de los rodillos de gran diámetro se seleccionan para la proporción particular de material a elaborar y material de relleno que se utilizan. Estos factores han de ser seleccionados por tanteo para adecuarse a las condiciones particulares del momento pero están dispuestos de tal manera que ocasionen que se forme una lámina
- 25.
- 30.



- continua del material en la superficie del rodillo de transferencia y para hacer que la lámina sea transferida al soporte como una capa superficial continua. Los valores usados en los ejemplos se citan más adelante en las Tablas. T_1 es la temperatura del centro rodillo 43 y T_2 es la temperatura del rodillo de transferencia 40. P es la presión entre estos dos rodillos y se expresa en Kg/cm^2 . La velocidad de traslación del soporte se elige que sea de 5 m/min.
- 5.
10. La lámina tiene el relleno dispersado homogéneamente por toda ella, y así cuando la lámina sobre la superficie del rodillo de transferencia 40 se pone en contacto con el soporte 11 llevado por el rodillo de salida 15, la lámina se transfiere al soporte como una capa superficial continua. La superficie de la capa sobre el soporte se termina adecuadamente por el rodillo de acabado 16 para proporcionarla una superficie tersa mate o en relieve de cualquier forma que se desee.
- 15.
20. Si la capa ha de ir sin apoyo, se separa del soporte por una hoja (no ilustrada) y pasa a través de los tanques de lixiviación sujeta sobre un arrastre de cepillo descrito en las especificaciones antedichas. El soporte 11 se enrolla en un rodillo de enrollado (no ilustrado).
25. Similarmente si se utiliza un soporte permanente, la capa que se adhiere al soporte se pasa a través de los tanques lixivadores de preferencia otra vez sobre el arrastre de cepillo. Cuando se usa el cloruro sódico como relleno y cloruro de po-
- 30.



livinilo o un poliuretano termoplástico como material a elaborar el agente lixiviador puede ser agua a 60°C, y el tiempo total de estancia en los tanques lixivadores 25 es de doce horas aprox.

5. Producción de un material sustitutivo de cuero granulado.

El soporte.

El soporte utilizado como apoyo permanente es un fieltro impregnado con un poliuretano

10. termoplástico especialmente el suministrado por Elastollan Ltd bajo la marca registrada ELASTOLLAN TN 61 EH9OAK siendo la proporción de fieltro al material de trabajo sobre 1:1 en peso.

El fieltro se prepara de varios vellones

15. cruzados sobrepuestos, formados de fibras de nylon cortadas de aprox. 3,81 cm y 1,5 denier, endurecido y mezclados por una serie de pasajes a través de máquinas punzonadoras de agujas de tal manera que la red está atravesada por una multitud de finas agujas arponadas, y antes de la impregnación pesa entre 600
20. y 650 gramos por metro cuadrado.

El soporte tiene un espesor de aprox. 1 mm y se forma de una lámina del fieltro impregnado que tiene un espesor que es un múltiplo de este valor por haberlo rajado con una cuchilla de cinta

25. paralelamente a su plano mayor.

Las diferentes muestras de fieltro son susceptibles de tener un amplio intervalo de propiedades físicas y esto es susceptible de reflejarse

30. en las propiedades del fieltro impregnado y por lo



tanto, también en las propiedades del producto recubierto y especialmente aquellas propiedades que dependen en parte o en todo de las propiedades del fieltro.

5. Sin embargo, los valores típicos de ciertas propiedades relevantes del fieltro son las que sigue:

	Permeabilidad al vapor de agua gramos/m ² /24 horas		Mayor de 5000
10.	Carga hidrostática cm Hg		menor de 1
	Resistencia a la tracción Kg/2-1/2 cm/mm	X L	30 45
	Elongación %	X L	100 70

15. La resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación se han medido en una prueba continua sobre una muestra única usando un tensómetro Houndsfield.

20. El material a probar tiene una dirección L, la dirección del recorrido del material durante su formación y una dirección X, la dirección en ángulo recto con la dirección L. Para cada material se hicieron pruebas separadas en las direcciones L y X.

25. Estas se hacen sobre dos muestras de 15,24 cm de largo y 1,27 cm de ancho cortados del material a ser ensayado con las longitudes de las muestras paralelas a las direcciones L y X de material respectivamente. Las muestras se montan en el tensómetro con sus extremos agarrados por las mandíbulas de la máquina. Las muestras se cargan enton-
- 30.

14 OCT 1952

ces para producir un incremento de extensión de 12 cm por minuto.

5. El término resistencia a la tensión usado en esta descripción se define como la carga por unidad de anchura de la mezcla por unidad de espesor a la que la muestra se rompe bajo estas condiciones de carga.

10. El término Elongación %, como se usa aquí, se define como el incremento por ciento en longitud de la muestra al tiempo de la rotura.

La zona de superficie

15. En cada uno de los Ejemplos 1 a 5 para cada una de las muestras 1 a 30 el material a elaborar es un poliuretano derivado de una caprolactona y vendido bajo la marca registrada ELASTOLLAN TN 65 EH9OAK.

20. El relleno eliminable es cloruro sódico dividido finamente y clasificado, la mayoría de cuyas partículas tienen un diámetro de 13 micras y cayendo esencialmente dentro del intervalo de 7 a 25 micras.

Preparación de la mezcla

Método 1 - Dispersión en disolvente

25. El material a elaborar (100 partes) se disuelve en dimetil formamida (aprox. 600 partes en peso). El agente impermeabilizante o mojante se añade en este punto caso de desearlo, como lo son cualesquiera otros aditivos tales como lubricantes, por ejemplo, polímeros de polietileno de bajo peso molecular como coadyuvantes en la formación de pe-

30.



- lícula y ácido esteárico y estearato cálcico como coadyuvante en la reducción de la tendencia del polímero de pegarse a los rodillos. El relleno se añade entonces y se une por igual la mezcla usando un molino de tres rodillos o mecanismos similares para conseguir una consistencia de crema suave extensible. La mezcla se recubre sobre papel separable con espátula y se elimina el disolvente por el calor. Se separa la mezcla seca del papel separable y luego se desmenuza en forma de partículas.
- 5.
- 10.

- Esta mezcla se usa después para recubrir por fundición el soporte elegido, según se describe anteriormente, siendo suministrado a la línea de contacto 45 del aparato de recubrimiento por fundición.
- 15.

Método 2 - Mezcla en fundido.

- Se utiliza un mezclador Banbury tipo OOC, fabricado por David Bridge & Co., Ltd. Las condiciones apropiadas para mezclar son calentar por el vapor el cuerpo y los rotores utilizando vapor a $292,64 \text{ kg/cm}^2$, con la presión del aire a $292,64 \text{ kg/cm}^2$ en el pistón.
- 20.

Un ciclo mezclador adecuado es como sigue:

- Todo el material sólido a elaborar en forma de virutas se coloca en la cámara mezcladora y se hace funcionar los rotores a poca velocidad. Después de un minuto se añade una pequeña cantidad de sal, añadiendo el resto de la sal entre 3 y 8 minutos después, poco a poco junto con el pigmento, lubricantes y otros aditivos que se desee, teniendo cuidado de no sobrecargar el motor. Las condi-
- 25.
- 30.

14 OCT 1964
SERIALS ACQUISITION
MILWAUKEE, WIS. 53233

- ciones de mezclado ocasionan que la temperatura suba durante el período de 8 a 11 minutos a un valor de 160-170°C. A los 12 minutos cuando la temperatura está en este valor la velocidad del rotor se incrementa hasta la más alta. A los 14 minutos la temperatura de la mezcla ha subido hasta 180°C. Este tipo de mezcladora tiene puertas en el fondo de la cámara mezcladora. Se abren estas ahora y la carga de mezcla homogénea de material de trabajo y relleno cae a lo largo de un corto canalón dentro de un molino de dos rodillos donde se moldea en piezas planas. Estas se reducen a virutas las cuales se suministran a la línea de contacto 45 del aparato de recubrimiento en fundición por rodillo.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Ejemplo 1

El fieltro impregnado anteriormente descrito se recubre con una mezcla homogénea de 4 partes de sal a 1 parte en peso de poliuretano. Esta mezcla se prepara por el método 1 descrito anteriormente.

- 20.

Una variedad de diferentes muestras del fieltro impregnado se recubren con espesores variables de esta fórmula para producir las 15 muestras que aparecen en la Tabla I



T A B L A I

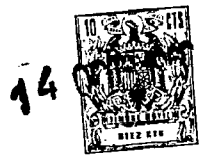
Muestra	T ₁ °C	T ₂ °C	P Kg/cm ²	Espesor de recu brimiento	P.V.A. g/m ² /24 horas	Carga hidr. cm/Hg	Resistencia a la tensión		Extensión %	
							X Kg/2½	L cm/mm	X	L
1	180	180	70	0.250	3900	30	55	43	54	83
2	190	170	100	0.200	3775	55	50	40	55	85
3	180	170	60	0.325	4250	45	52	41	75	125
4	180	170	60	0.550	3750	55	57	46	85	125
5	170	180	80	0.425	3000	76	49	40	70	85
6	170	180	50	0.275	3100	45	73	65	60	83
7	170	180	60	0.200	4900	17	64	57	80	65
8	176	186	50	0.425	3250	91	52	59	75	90
9	176	186	40	0.400	3300	55	41	43	70	92
10	176	186	40	0.400	3300	66	53	40	78	120
11	170	180	60	0.425	3000	40	24	22	95	70
12	170	180	50	0.500	3400	32	41	47	100	70
13	170	180	60	0.375	3000	66	45	39	85	70
14	170	180	60	0.200	3500	76	80	68	81	65
15	170	180	50	0.350	3050	44	34	28	90	70

Ejemplo 2 -

Este sólo se diferencia del Ejemplo 1 en que se usan 5 partes de sal por una parte de poliuretano. La Tabla II da las propiedades de las dos muestras hechas de acuerdo con este ejemplo

5.

T A B L A II



Mues- tra	T ₁ °C	T ₂ °C	P kg/cm ²	Espesor de recu- brimien- to	P.V.A. g/m ² /24 horas	Carga hidr. cm/Hg	Resistencia a la tensión		Extensión %	
							X Kg/2½	L cm/mm	X	L
16A	180	190	20	0.200	3000	17	69	69	83	55
16B	180	190	20	0.200	4000	17	69	69	83	55

Ejemplo 3 -

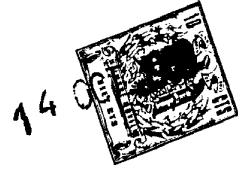
Este sólo se diferencia del Ejemplo 1 en que se usaron 6 partes de sal por una parte en peso de poliuretano. La Tabla 3 dá las propiedades de tres muestras hechas de acuerdo con este ejemplo.

T A B L A III

Mues- tra	T ₁ °C	T ₂ °C	P kg/cm ²	Espesor de recu- brimien- to	P.V.A. g/m ² /24 horas	Carga hidr. cm/Hg	Resistencia a la tensión		Extensión %	
							X Kg/2½	L cm/mm	X	L
17	170	180	50	0.475	3500	36	42	41	87	60
18	170	180	30	0.500	3700	48	60	67	80	65
19	180	190	25	0.375	3300	34	44	47	85	62

Ejemplo 4 -

Este ejemplo difiere sólo del ejemplo 1 en que la sal y el poliuretano se mezclan por el método 2. La tabla IV dá las propiedades de nueve muestras hechas de acuerdo con este ejemplo.



T A B L A IV

Muestra	T ₁	T ₂	P Kg/cm ²	Espesor de recu brimien to	P.V.A. g/m ² /24 horas	Carga hidr. cm/Hg	Resistencia a la tensión		Extensión %	
	°C	°C					X Kg/2½	L cm/mm	X	L
20	170	180	100	0.625	2500	76	58	59	69	90
21	170	180	90	0.450	2900	61	72	75	75	60
22	170	180	100	0.300	4900	37	36	39	90	66
23	170	180	90	0.300	4000	41	34	35	86	62
24	170	180	80	0.450	3200	42	36	38	84	60
25	170	180	70	0.500	3250	42	37	38	88	65
26	170	180	60	0.450	3500	36	39	42	92	65
27	170	180	50	0.600	3400	34	38	45	81	66
28	170	180	40	0.750	3700	28	37	44	90	64

Cada una de las muestras citadas en las tablas I y IV resistió 200,000 flexiones en una máquina Bally de flexionar.

Producción de una lámina porosa sin apoyo

5. Ejemplo 5 -

El apoyo usado fué papel y la mezcla usada la misma que la del Ejemplo 1. La Tabla V dá ciertas propiedades para dos mezclas hechas de acuerdo con este ejemplo.

10.



T A B L A V

<u>Muestra nº</u>	<u>29</u>	<u>30</u>
P.V.A. ($\text{g/m}^2/24 \text{ hrs}$)	7000	7400
Carga hidrostática (cm Hg)	14	14
5. Resistencia a la tensión ($\text{kg}:2-1/2 \text{ cm/mm}$)	10,2	11
Extensión %	117	153
Módulo inicial (Kg/cm/mm)	0,39	0,5
10. Resistencia al desgarre (Kg/mm)	0,08	0,085
Peso ($\text{g/m}^2/\text{mm}$ de espesor)	438	452
Tamaño de los poros (micras	Max	8,1
	Med	3,3
Flexiones Bally	200,000	200,000
15. Espesor (mm)	0,325	0,24
T_1 °C	160	160
T_2 °C	170	170
P Kg/cm^2	60	60

20. El módulo inicial se mide en la misma prueba como son la resistencia a la tensión y porcentaje de extensión. La prueba se lleva a cabo como se describe anteriormente.

25. El término módulo inicial usado aquí se define como la carga/unidad de anchura de la muestra/unidad de espesor que se necesita para producir una extensión del 5% en longitud bajo las condiciones de carga de la prueba.

30. La resistencia al desgarre se mide sobre una muestra especialmente cortada. En cuanto a las otras tres propiedades las muestras son de 15,24 cm



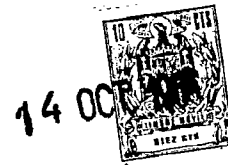
-29-

- de largo y 1,27 cm de ancho y se cortan con sus longitudes en las direcciones L y X (si tienen tales direcciones). En adición se corta una pequeña muesca en el punto medio de un lado y un saliente pequeño correspondiente en el lado opuesto y questo a la muesca. Las muestras en realidad se sacan por bocado del material a ensayar. La muesca propaga una rotura en la prueba y el término Resistencia a la rotura, según se usa aquí, se define como la carga por unidad de espesor requerida para romper la muestra. Las muestras 29 y 30 no tienen direcciones L y X.
- 5.
- 10.

- Las iniciales P.V.A. representan la permeabilidad de vapor de agua y los resultados se expresan en $\text{gr/m}^2/24$ horas, y se determinan por el método descrito en B.S.S. 3177/1959 pero efectuados a 38°C , con un gradiente nominal de humedad de 100% de humedad relativa.
- 15.

- Los valores de tamaño de los poros citados se determinan por el método BSS 1755 usando n-propanol. El tamaño de los poros medidos de esta manera no es el diámetro de los poros sino es un valor relacionado a las dimensiones más pequeñas de la estructura porosa. Los poros mismos pueden por lo tanto ser mayores.
- 20.

- El examen microscópico de la muestra 1 y 6 indica que el recubrimiento tiene una estructura porosa que consiste en pequeños poros interconectados. Los poros mismos son más o menos esféricos de forma y tienen diámetros que van entre 1 y 20 micras, siendo la media sobre 10 micras.
- 25.
- 30.



Los productos de los Ejemplos 1 a 5 encuentran utilidad en el calzado, vestido y tapicería.

Ejemplo 6 -

5. Se mezclan por el método 1, 100 partes de material termoplástico poliuretano, un material patentado suministrado por B.F. Goodrich Chemical Co. Ltd, bajo la marca registrada de ESTANE 58054, con 300 partes de sal finamente dividida y graduada como en los Ejemplos 1 a 5.
- 10.

- Esta mezcla se utiliza luego para revestir el mismo fieltro impregnado que se usa en los ejemplos 1 a 4. El espesor de la capa es aproximadamente de 0,04 mm. El producto tenía una P.V.A. de 1540 y una carga hidrostática de 17 cm Hg, y encuentra usos en los campos del calzado, vestido y tapicería.
- 15.

Ejemplo 7 -

- Se utiliza la misma mezcla que en el Ejemplo 6 para recubrir un soporte de nylon tejido de 0,1 mm de espesor con una capa de 0,04 mm de espesor aproximadamente.
- 20.

- El producto tiene una O.V.A. de 7770 y una carga hidrostática de 0,6 cm Hg y encuentra usos en el campo de vestido protector ligero.
- 25.

Ejemplo 8 -

- Se utilizan los mismos componentes que en el ejemplo 6 en las mismas proporciones.

- El material de trabajo se muele a un tamaño de partícula de aproximadamente 300 micras, y
- 30.



se mezcla con el relleno, revolviendo durante 12 horas.

5. Esta mezcla se usa luego para recubrir el fieltro impregnado del Ejemplo 6: El espesor de la capa es de 0,34 cm y el producto tiene una P/V.A. de 1510 y una carga hidrostática de 50 cm Hg, encontrando su utilidad en los campos del calzado, vestido y tapicería.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, 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 una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 43858/65 de 15 de octubre de 1965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
15. siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE MATERIALES PLASTICOS POROSOS"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª - Procedimiento para la manufactura de materiales plásticos porosos, caracterizado porque comprende dispersar un sólido de relleno eliminable en un material de elaboración termoplástico sintético polímero plástico cuando el material está en estado plástico o líquido y luego eliminar cualquier
25. 30.

14 OCT 1954

-32-

- disolvente utilizado por evaporación para formar una mezcla homogénea del relleno y el material a elaborar, calentando la mezcla para que el material a elaborar se vuelva por lo menos plástico y forme una lámina de la mezcla caliente, y exponer la lámina a un agente lixiviador para eliminar el relleno pero no afectar adversamente al material a elaborar, siendo las condiciones durante la formación de la lámina seleccionadas para asegurarse que se forme una lámina continua de la mezcla y que la estructura de la hoja es tal que permite que el relleno sea eliminado para formar una hoja porosa del material a elaborar.
- 5.
- 10.

- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el material y el relleno se mezclan juntos disolviendo primeramente el material a elaborar en un disolvente que no sea un disolvente del relleno, y luego dispepsando el relleno en el disolvente usando unas condiciones de mezcla suficientes para hacer que la suspensión sea adecuada para recubrir con espátula la suspensión en papel separable eliminando el disolvente por el calor, separar la mezcla seca del papel separable y desmenuzando la mezcla.
- 15.
- 20.

- 3ª - Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el material a elaborar es cloruro de polivinilo ó un poliuretano termoplástico esencialmente lineal, el disolvente es dimetil formamida y el relleno es cloruro sódico molido hasta un tamaño de partícula que vá de 7 a 25 micras.
- 25.
- 30.



4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de un relleno sólido eliminable disperso homogéneamente en un material a elaborar termoplástico sintético

5. plástico se forma mezclando el material termoplástico en forma de partículas con el relleno en forma de polvo bajo condiciones en que se hace un trabajo considerable sobre la mezcla y a una temperatura elevada suficiente para ocasionar que el material termoplástico fluya y forme una masa plástica.

10.

5ª - Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la masa plástica una vez mezclada en una mezcla homogénea se enfría y se forma en gránulos y la lámina se forma de estos gránulos.

15.

6ª - Procedimiento según la reivindicación 4ª ó 5ª, caracterizado porque el material a elaborar se muele primeramente a un tamaño de partícula de aproximadamente 300 micras y el relleno se muele separadamente a un tamaño de partícula que vá de 7 a 25 micras.

20.

7ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 6ª, caracterizado porque la mezcla homogénea se suministra a la línea de contacto de un par de rodillos y los rodillos son calentados a temperaturas tales que vuelvan plástico al material a elaborar y suficiente para ocasionar que la mezcla forme una lámina homogénea continua en la superficie de uno de los rodillos de transferencia.

25.

8ª - Procedimiento según la reivindicación

30.



ción 7ª, caracterizado porque los rodillos giran a diferentes velocidades.

5. 9ª - Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el rodillo de transferencia tiene una velocidad periférica sobre 1,3 veces mayor que la del otro rodillo.

10. 10ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque el rodillo de transferencia se calienta a una temperatura mayor que la del otro rodillo.

11ª - Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la diferencia entre el rodillo de transferencia y el otro rodillo está entre 1°C y 20°C.

15. 12ª - Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque la lámina se separa del rodillo de transferencia para formar una lámina porosa sin apoyo.

20. 13ª - Procedimiento, según la reivindicación 12ª, caracterizado porque la lámina se separa del rodillo de transferencia por medio de una cuchilla.

25. 14ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 11ª caracterizado porque la lámina se formaron como una capa superficial sobre un soporte pasando el soporte sobre un rodillo de apoyo que gira en dirección opuesta al rodillo de transferencia y llevando el soporte sobre el rodillo de soporte en contacto con la lámina en el rodillo de transferencia para transferir

30.



la lámina desde el rodillo de transferencia hasta el soporte como una capa continua de superficie.

5. 15^a - Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizado porque el relleno está dividido finamente y la proporción de relleno a material de elaboración está entre el intervalo de sobre 3:1 partes en peso hasta 6:1 partes en peso basado en el material a elaborar.

10. 16^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el relleno está finamente dividido y un número substancial de partículas tiene un tamaño de partícula menor de 50 micras para que la lámina porosa de material que se produce sea microporosa.

15. 17^a - Procedimiento según la reivindicación 16^a, caracterizado porque el relleno está finamente dividido y substancialmente comprende partículas que tienen un tamaño entre 7 y 25 micras.

20. 18^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el relleno es una sal inorgánica soluble en agua, por ejemplo, cloruro sódico, o un compuesto orgánico soluble en agua, por ejemplo, un azúcar.

25. 19^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material a elaborar comprende el cloruro de polivinilo.

30. 20^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado



porque el material a elaborar incluye un poliuretano.

5. 21ª - Procedimiento según la reivindicación 20ª, caracterizado porque el poliuretano deriva de una caprolactona.

22ª - Procedimiento según la reivindicación 20ª, caracterizado porque el poliuretano se deriva de un poliéster esencialmente lineal que contiene grupos hidroxilo.

10. 23ª - Procedimiento según la reivindicación 22ª, caracterizado porque el poliéster se produce haciendo reaccionar juntos ácido adípico y etilenglicol.

15. 24ª - Procedimiento según la reivindicación 23ª, caracterizado porque el poliéster tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000.

20. 25ª - Procedimiento según la reivindicación 22ª, caracterizado porque el poliuretano se deriva del poliéster haciendo reaccionar una proporción elevada, en peso, del poliéster con una proporción menor en peso de 1:4 butilenglicol a una temperatura elevada, estando tanto el poliéster como el glicol deshidratados antes de hacerlos reaccionar juntos.

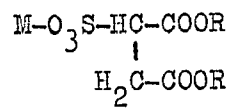
25. 26ª - Procedimiento según la reivindicación 25ª, caracterizado porque la mezcla de poliéster y 1:4 butilenglicol se hace reaccionar con suficiente isocianato para producir un poliuretano esencialmente lineal, siendo el isocianato el 4:4' difenil metano di-isocianato y llevando a cabo

30.



la reacción a elevadas temperaturas.

5. 27ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se incorpora en el material a elaborar un agente humectante que tiene la siguiente fórmula general



en la que M es un átomo de metal alcalino, y R es un grupo alquilo haciendo el agente humectante que el material sea hidrófilo o humectable.

10. 28ª - Procedimiento según la reivindicación 27ª, caracterizado porque los grupos alquilo son los grupos isobutilo, metilamilo, octilo, nonilo, o tridecil, y M es el sodio.

15. 29ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 26ª, caracterizado porque se incorpora al material a elaborar un agente impermeabilizante comprendiendo un polímero de larga cadena de unidades dialquilo o aril-alquil-siloxano que transforma al producto terminado en hidrófobo o hidrorrepelente.
- 20.

30ª - Procedimiento para la manufactura de materiales plásticos porosos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.



-38-

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

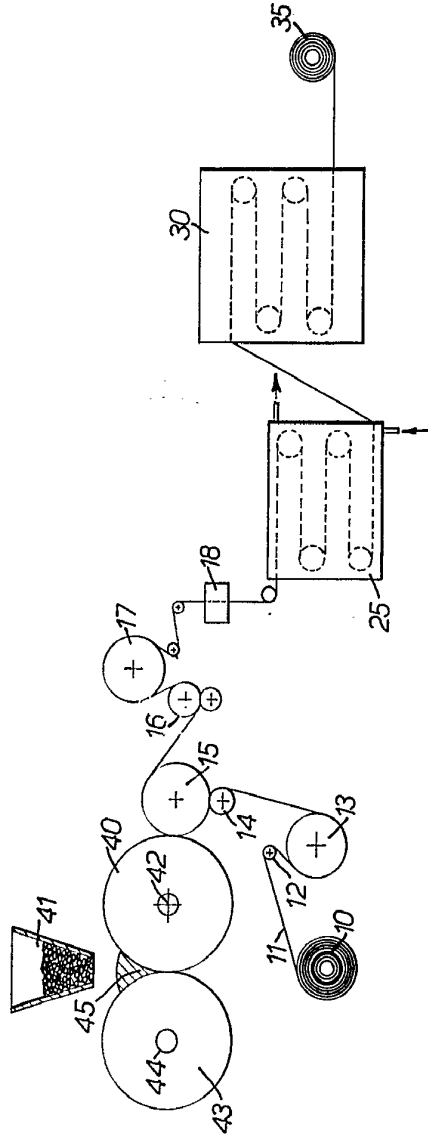
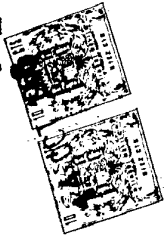
Madrid, 14 OCT 1968

POROUS PLASTICS LIMITED,

J. GOMEZ MATEO Y MODEI
p. Firmado: J. Gomez Mateo y Modei

332274

332274

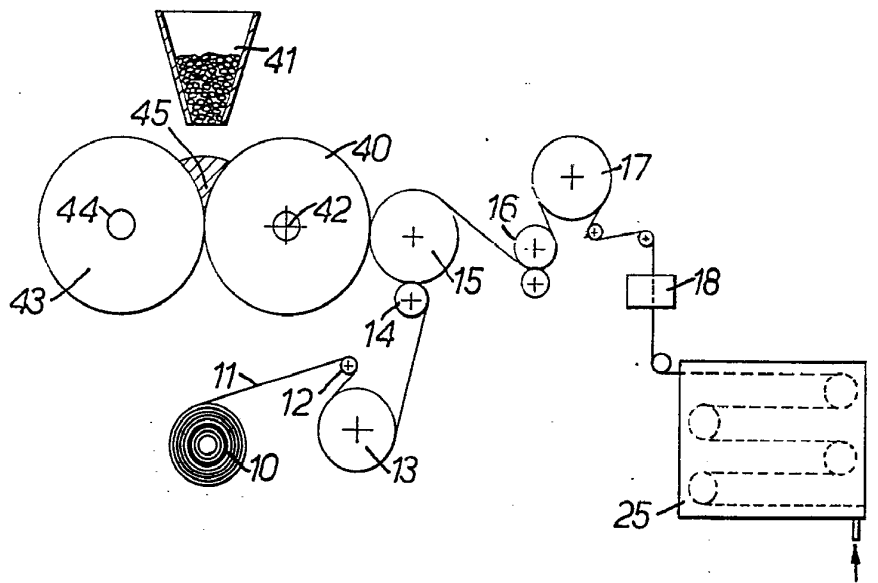


ESCALA VARIABLE

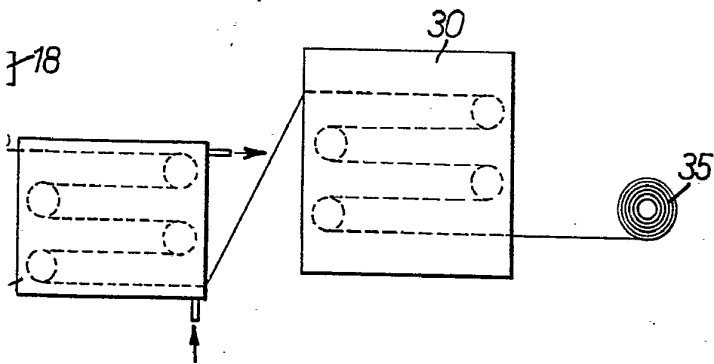
14 00 198

Madrid
J. GOMEZ DE CO Y MODER
P. P. E. Madrid, S. R. L. - Ferrnandez 5. 198

332274



332274



ESCALA
VARIABLE

14 OCT 1958
Madrid
J. GOMEZ ARBO Y MODET
p. p. Elmadro F. Hernández Ruiz