



P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

UNITED SHOE MACHINERY CORPORATION, sociedad constituida según las leyes del Estado de New Jersey (EE.UU.) con domicilio social en FLEMINGTON y con oficinas en BOSTON (Mass. EE.UU. 140 Federal Street) de nacionalidad norteamericana,

por :

"Procedimiento para obtener un cuerpo solidificado microporoso".

-----:OO:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

Esta invención se refiere a un procedimiento para formar cuerpos microporosos, y particularmente para aplicar un revestimiento poroso sobre una base.

La propiedad de permitir el paso de cierta cantidad de vapor de agua es una condición importante de los materiales para la



confección de calzado, prendas de vestir y tapicería; el cuero ó piel es un excelente material en este aspecto, pues posee una combinación adecuada de vistosidad, duración y capacidad protectora.

5 Los materiales sucedáneos del cuero conocidos comprenden generalmente una capa de base con una capa resinosa en una de sus caras. Se han hecho tentativas para formar poros ó celdillas en la capa resinosa por medios químicos ó mecánicos, a fin de obtener una porosidad que permita eliminar ó transmitir la humedad a través de esos materiales. En general, los procedimientos para formar poros
10 ó celdillas son entretenidos y costosos y no permiten regular bien el tamaño y la naturaleza de los poros ó celdillas.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento original de formación de un cuerpo poroso, ó una capa porosa sobre un soporte, provista de poros ó espacios de tamaño regulado, mediante el empleo de una composición líquida nueva.
15

De conformidad con la presente invención, se parte de una nueva emulsión que comprende gotas de líquido de tamaño regulado, dispersas en una fase continua de material reactivo, con preferencia polimérico, convertible por reacción a un estado tenaz, solidificado, capaz de formar una película elástica, eligiéndose un líquido que ejerza sobre el material polimérico una acción disolvente ó esponjante muy limitada ó nula.
20

El procedimiento para formar un cuerpo ó un revestimiento poroso según la presente patente, consiste en vaciar ó aplicar la citada emulsión sobre una superficie, y hacer reaccionar el material para formar una sustancia tenaz, solidificada con las gotitas de líquido no disolvente atrapadas en el cuerpo sólido. El líquido no disolvente de las gotitas se elimina luego sin dilatar el cuerpo solidificado, dejando espacios que constituyen aberturas ó
25 poros en el material.
30



La formación de poros en un revestimiento, una película ó un cuerpo de material polimérico comprende la acción de las gotitas dispersas del líquido no disolvente para mantener espacios dentro de ese material, y el cambio físico del mismo, en el curso de la reacción, para formar un material polimérico de peso molecular más elevado. Un resultado inicial del aumento del peso molecular es un aumento de la viscosidad, seguido de la gelificación y la solidificación del material polimérico, para retener las gotitas de líquido dentro de la película envolvente ó del cuerpo del polímero. Luego se aumenta la resistencia del gel por medio de una reacción continua del material polimérico, para oponerse al aplastamiento y la obturación de las aberturas que resultan al eliminar el líquido. Los espacios ocupados por las gotitas de líquido no disolvente se mantienen despues de eliminar éste, formando poros en el material polimérico. Además, la reacción encaminada a aumentar el peso molecular, particularmente si hay elementos de enlace reticulado, produce un cambio molecular y un cambio físico, que proporcionan una forma conveniente de estructura celular abierta, con conductos continuos para la transmisión de gases ó vapor.

En el procedimiento del invento se pueden emplear diversos materiales reactivos. Estos materiales, y el líquido no disolvente, se eligen para cooperar unos con otros de manera que la reacción al estado sólido se produzca a temperaturas que permitan mantener líquidas las gotitas dispersas. Es decir, cuando se emplean líquidos no disolventes de elevado punto de ebullición, es posible utilizar materiales que requieran temperaturas de reacción más altas que en el caso de líquidos que hiervan más fácilmente. Además, los materiales reactivos se escogen a base de sus propiedades conocidas de proporcionar tenacidad, flexibilidad, dureza y otras propiedades físicas requeridas en el producto final.



Los materiales reactivos preferidos son los que dan productos de reacción de poliuretano y poliurea tenaces, flexibles y muy resistentes. Puede servir una mezcla de un compuesto orgánico con no menos de dos hidrógenos activos, como poliol polimérico, por ejemplo, éter alquilénico y/ó poliéster de poliol, con un compuesto reactivo que contenga por lo menos dos grupos -NCO reactivos, como un poliisocianato, ó bien un sistema prepolimérico en el que un producto de reacción terminado en -NCO esté combinado con alargadores de cadena que pueden ser un compuesto de polihidroxilo ó de poliamina. El material reactivo debe ser líquido, ó reducible a líquido mediante calor ó adición de un disolvente.

Los polioles útiles en la mezcla ó para formar el prepolímero reactivo comprenden los polioles de poliéter y poliéster sustancialmente lineales ó poco ramificados resultantes de la condensación de ácidos polibásicos, como los ácidos adípico, sebácico, acelaico, linoleico dimerizado y otros alifáticos y aromáticos dibásicos con polioles tales como butandiol, etilenglicol, propilenglicol y similares. El aceite de ricino es también un poliol adecuado para obtener un prepolímero. En las composiciones destinadas a formar polioles de poliéster pueden incluirse porciones reguladas de polioles ó de ácidos polibásicos con más de dos grupos OH ó -COOH reactivos, para introducir una ramificación ó reticulación moderada.

Se forman prepolímeros mediante procedimientos bien conocidos, que comprenden la reacción de polioles de poliéter ó de poliéster con poliisocianatos orgánicos, como los de tolueno, de metileno y similares. Puede incluirse una proporción de poliisocianato con más de dos grupos isocianato reactivos, para conseguir un grado previsto de reticulación.

La acción del líquido no disolvente productor de poros es ante todo física, es decir, que este líquido constituye un relleno

21 OCT.



fácilmente amovible, presente en forma de gotitas dispersas hasta que el revestimiento se solidifica, en parte al menos, alrededor de ellas, y, al ser eliminado luego, deja espacios abiertos y poros. Esta eliminación se efectúa sin expansión del cuerpo solidificado. Todo líquido que en sustancia no disuelva el material polimérico ni reaccione con él, y posea características adecuadas de volatilidad, sirve para el caso. No es necesaria una insolubilidad absoluta, siempre que se emplee una cantidad que exceda de la solubilidad en la fase continua. Normalmente se prefieren en general hidrocarburos alifáticos líquidos, incluidas fracciones de los hidrocarburos de petróleo, en particular las disponibles comercialmente como esencias minerales, nafta y queroseno, de composición amplia ó totalmente alifática, por ser ésta satisfactoria y por su reducido coste; pero sirven tambien otros líquidos orgánicos sustancialmente inertes, como ésteres alquílicos líquidos, por ejemplo, éter amílico. Tambien es posible emplear agua como líquido disperso, particularmente con alargadores activos de cadena, aunque esto introduce el factor de reacción de parte del agua con grupos isocianato, y requiere agregar más agua para reponer la que haya reaccionado. Para evitar una evaporación prematura desde el revestimiento, de modo que cumpla su función de relleno hasta que éste se solidifique, el líquido productor de poros se escoge con un punto de ebullición superior a la temperatura de reacción elegida, mejor de unos 100 °C., y con preferencia de 130 °C, por lo menos, para poder emplear temperaturas que den una velocidad conveniente de reacción del material polimérico. Por otra parte, el líquido se elegirá con un punto de ebullición suficientemente bajo para poderlo eliminar sin que el calor deteriore el revestimiento ó la base sobre la cual se disponga. Así, el líquido no debe contener cantidades sustanciales de componentes con punto de ebullición alto ó poco volátiles;



a ser posible, no más de 90 % de los que hiervan por encima de 230°C. Debe entenderse que es posible recurrir a otros medios distintos de la evaporación, por ejemplo, a extracción, para eliminar líquidos de ebullición difícil ó poco volátiles, y en tales casos no es válido el límite máximo de la zona de ebullición. La dispersión de gotitas del líquido formador de poros en la masa líquida del material polimérico reactivo, para formar una emulsión con este material como fase continua, se efectúa mediante agitación vigorosa mientras se añade el líquido formador de poros a la masa de material polimérico. Los emulsificantes son útiles para ayudar a dispersar el líquido en dicho material y estabilizar la emulsión resultante. Entre los preferidos se cuentan agentes de superficie aniónicos y no iónicos, como los emulsivos de silicona del comercio, los ésteres de ácidos grasos de cadena larga parcial, y los policlialquilenclerivados de tales ésteres, así como ésteres sulfúricos de alcoholes grasos de cadena larga, etc.

La cantidad de líquido formador de poros disperso varía según la porosidad deseada en el producto final, entre no más de 25 partes y no menos de 300 del líquido por 100 de material polimérico. Es preferible emplear unas 60 a 200 partes de líquido por 100 partes del material polimérico. Conviene vigilar las condiciones mecánicas de dispersión del líquido y del polímero, a fin de formar gotitas muy pequeñas, en su mayoría del orden de 0,001 a 0,03 mm. de diámetro aproximadamente.

La reacción del material polimérico a un estado sólido de mayor peso molecular se realiza y regula por las condiciones de tiempo y temperatura al juntar los componentes reactivos, y/ó por la introducción de un catalizador. En el método de un tiempo, en el que un polioliol polimérico, como polioliol de poliéter ó de poliéster, reacciona con un poliisocianato, la mixión y la emulsificación com-

21 OCT. 1944



prende reunir estos materiales con el líquido que ha de dispersarse y con un catalizador, como octoato estannoso ó naftenato de plomo, apropiado para regular la marcha de la reacción. Debe entenderse que cuando la reacción es tan rápida que se hace difícil terminar la emulsión antes de producirse un aumento excesivo de viscosidad ó la solidificación del material polimérico, el líquido formador de poros se puede emulsificar en uno de los reactivos, usualmente el poliol de poliéter ó de poliéster, antes de combinarse con el poliisocianato.

10 En el método de dos tiempos, se combina un prepolímero terminado en -NCO y preparado a partir de un poliol polimérico, como un poliéter ó poliéster terminado en hidroxilo, con un poliisocianato, con el líquido formador de poros, y con alargadores de cadena que reaccionen con el prepolímero para dar materiales de mayor peso molecular, y se emulsifica con el material prepolimérico que forma la fase continua. Alargadores de cadena idóneos para aumentar el peso molecular del prepolímero son compuestos con dos ó más átomos de hidrógeno activo, como p,p'-metilendianilina, 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina), trimetilolpropano, m-fenilendiamina, 1,4-
15 butandiol y trietanolamina.

20 Debe entenderse que en cualquiera de estos tipos de reacciones se puede agregar una cantidad regulada de disolvente al material polimérico, sea poliol polimérico ó prepolímero terminado en -NCO. Los disolventes, cuando se usan, son líquidos orgánicos que
25 sustancialmente no reaccionan con el material polimérico u otros ingredientes de la composición, ni se pueden mezclar con el líquido formador de poros. Comunmente se emplean líquidos orgánicos volátiles, como metiletilestona y benceno. El disolvente se empleará para reducir la viscosidad del material polimérico, a fin de facilitar la emulsificación, y también puede usarse para reducir la
30

21 OCT



5 velocidad de reacción entre el polímero y el material que reacciona con éste, con objeto de aumentar su peso molecular. El disolvente retarda la reacción al diluir los reactivos, y permite que la mezcla se mantenga líquida durante el tiempo requerido para el método intermitente ó por cargas. Mezclando y aplicando en forma continua a máquina, no suele ser necesario emplear disolventes.

10 La emulsión se aplica y se configura en seguida despues de formada, antes de que la reacción llegue a un punto en el que la composición se gelifica por aumento del peso molecular. El material poroso obtenido por maduración y tratamiento ulterior de la emulsión da principalmente una película delgada, tenaz, flexible y permeable por sí misma ó asociada a una superficie de soporte; pero la composición se puede vaciar tambien en un molde y tratarla de modo que proporcione un artículo moldeado poroso de más espesor.

15 El material de revestimiento se puede aplicar a superficies por cualquiera de varios medios, como aspersion, pincelación, inmersión, extensión con espátula, etc. Los espesores de la capa pueden variar desde depósitos muy delgados, pero continuos, por ejemplo, de 0,2 mm de espesor en húmedo, hasta 2,5 mm de espesor en húmedo.

20 Las superficies que pueden cubrirse comprenden las superficies de piezas fundidas, como las de vidrio, ó láminas formadas por desprendimiento, por ejemplo, de papel recubierto de silicona ó tratado de otro modo, del cual puede desprenderse la película resultante una vez solidificada, y bases porosas, como material laminar fibroso, tejido ó no, papel, fieltro, etc., sobre las cuales forme un revestimiento permanente el material depositado.

25 Una base preferida es un material laminar flexible tenaz, de fibra abierta, obtenido impregnando una napa de fibras entrelazadas en una dispersión acuosa de fibras de colágeno de dimensiones

30

21 OCT



microscópicas, y tratando luego la hoja impregnada para reagrupar las fibras de colágeno en una estructura mayor, lo cual refuerza las fibras entrelazadas y la napa inicial contra desplazamientos. La capa se puede aplicar asimismo a otras bases fibrosas tejidas
5 ó no tejidas.

Para obtener una película porosa integralmente unida a una capa de soporte, la emulsión se puede extender directamente sobre la superficie de soporte, ya que la viscosidad de la emulsión y la penetrabilidad de tal superficie no permiten una penetración excesiva. Aditivos tixotrópicos, como aerogel de sílice, son útiles
10 para comunicar una viscosidad que evita una penetración excesiva. También es posible extender la emulsión sobre una lámina impermeable, por ejemplo, de vidrio, ó hoja desprendible vaciada, y aplicar luego sobre el revestimiento, mientras continúa líquida la emul-
15 sión, la hoja porosa de fibras textiles tejidas ó no.

La base a que haya de asociarse el revestimiento puede afectar en cierto modo al funcionamiento del sistema. En particular, cuando la base absorbe con preferencia, por ejemplo, el componente líquido formador de poros, las condiciones reinantes locales junto
20 a la superficie pueden hacer allí menos poroso el material polimérico que en otros sectores. Este factor se puede regular mediante un revestimiento preliminar de la base, por ejemplo, con un depósito discontinuo de caucho natural ó sintético, ó de una resina como polímero ó copolímero de éster acrílico, a fin de graduar la absorción, ó bien humedeciendo previamente la base con el componente,
25 agua ó líquido orgánico, que tienda a ser absorbido con más facilidad.

La fase continua de la emulsión se solidifica por aumento del peso molecular mediante reacción del material polimérico, y una
30 vez solidificado, atrapa las gotitas de líquido. En tal momento,

21 OCT 1960



el material solidificado se puede separar de una placa de vidrio u otra superficie impermeable, sobre la cual se haya vaciado, ó puede retirarse de un molde, sometiendo los artículos solidificados a ulterior tratamiento para completar la maduración. Como ésta suele comprender aplicación de calor, asegura la evaporación del líquido de las gotitas atrapadas cuando la maduración termina. Debe observarse que, por el estado físico del material polimérico solidificado y parcialmente madurado al efectuar esta ulterior aplicación de calor, el líquido de las gotitas puede escapar, sin que se agranden mucho los poros, a través de conductos abiertos en la fase continua del material polimérico. El espesor de la película ó del artículo suele disminuir durante la evaporación de las gotitas.

Los siguientes ejemplos servirán para ayudar a comprender la invención.

15

EJEMPLO 1
=====

Se añadieron 1,75 g de un emulsificante de silicona no iónico a una solución de 30 g de un prepolímero de éter politetrametilénico de glicol y uretano, con peso molecular aproximado de 2000 y un 4,2 % en peso de -NCO reactivo en 30 ml de metiletiletona.

Se añadieron lentamente 64 ml de una mezcla de hidrocarburos parafínicos líquidos, con zona de ebullición entre 175° y 205°C, agitando vigorosamente, para formar una emulsión donde la fase dispersa era el hidrocarburo líquido. A la emulsión se agregaron 2,9 g de metilendianilina fundida, agitando con energía, para conseguir una mezcla uniforme, y se vació en seguida sobre una placa de vidrio una película de 0,8 mm de espesor de la mezcla resultante.

El material de la película aumentó rápidamente de viscosidad, y no tardó en gelificarse. El material sólido se secó a 100 °C durante una hora en una estufa de aire circulante.

30



La película obtenida se desprendió de la placa de vidrio en forma de lámina blanca, tenaz y flexible, de 0,5 mm. de espesor y estructura porosa fina uniforme. La velocidad de transmisión del vapor de agua, determinada por un procedimiento usual, fue de 5 0,94 g/30 cm²/24 horas (0,5 mm).

EJEMPLO 2

=====

Se disolvieron en 25 ml de benceno 30 g de un prepolímero de poliéster adípico de glicol y uretano, con peso molecular de unos 10 2000 y un 4,2 % en peso de -RGO reactivo, y se enfrió la solución a 10 °C. Luego se añadieron despacio, con agitación, 45 ml de una solución compuesta de 50 g de un agente aniónico de superficie, sulfato de alcohol laurílico, y 11,8 g de trietilamina en 1000 ml de hidróxido de sodio a 0,04 % en agua. La agitación produjo una emulsi- 15 sión con fase interna acuosa.

A esta emulsión se añadieron 6 ml de una solución de 48 g de metilendianilina en metiletilcetona suficiente para completar 100 ml de solución.

Se agitó la emulsión brevemente despues de terminar la adic- 20 ción de la solución de diamina, y se centrifugó para eliminar las burbujas de aire atrapado; luego se vació a modo de película sobre un vidrio plano. La película se dejó reposar quince minutos a temperatura ambiente y treinta minutos a 40 °C. y al cabo de este tiempo se había solidificado con las gotitas incluídas. Seguidamente 25 se secó a 100 °C durante una hora en una estufa de aire circulante. La película desecada se desprendió del vidrio como un producto blanco tenaz y flexible. Despues de eliminar una delgada cutícula, la transmisión de vapor de agua fue de 2,11 g/30 cm²/24 horas (0,40 mm). La densidad aparente del producto era de 0,522, frente a 1,25 del 30 prepolímero. Análisis porosimétricos con mercurio revelaron que el

21 OCT. 1966



diámetro de la mayoría de los poros era del orden de 5 a 11 micras.

EJEMPLO 3

=====

5 Se mezclaron 60 g del mismo prepolímero de poliéster y uretano empleado en el ejemplo 2 con 3,3 g de un polioxialquilenderivado de monooleato de sorbitana como emulsivo y 40 ml de metiletilcetona. A la solución se añadieron 90 ml de una mezcla de hidrocarburos parafínicos líquidos, con punto de ebullición entre 175° y 205 °C., y se emulsificó mediante agitación vigorosa. La fase interna estaba constituida por gotitas finas del hidrocarburo líquido.

10 Se añadieron luego a la emulsión 10 ml de una solución de metilendianilina a 48 % en metiletilcetona, y se mezclaron íntimamente. El producto, centrifugado para eliminar burbujas de aire atrapado, se vació en forma de película sobre un vidrio plano. La película se solidificó, sin variar de configuración, después de someterla 40 minutos a temperatura ambiente y 30 minutos a 40 °C. El producto se secó durante tres horas a 100 °C en una estufa de aire circulante. Al cabo de este tiempo, el hidrocarburo líquido se había eliminado por evaporación, dejando un producto poroso fino, blanco y tenaz, que se desprendió con facilidad de la placa de vidrio. Después de un ligero pulimento para retirar la cutícula superficial, la transmisión de vapor de agua fue de 2,60 g/30 cm²/24 horas (0,4 mm).

25 EJEMPLO 4

=====

Se mezclaron 30 g de prepolímero de poliéster adípico de glicol y uretano, con peso molecular de unos 1400 y un 6,2 % de -NCO reactivo, con 1,65 g de emulsivo no iónico de silicona y 25 ml de metiletilcetona.

30 Se añadieron a la solución 60 ml del hidrocarburo parafínico

21 OCT 1967



líquido empleado en el ejemplo 3, y se agitó vigorosamente para dispersarlo en gotitas finas, que constituirían la fase interna de la emulsión resultante.

5 Se agregó a la emulsión una mezcla fundida de 0,59 g de trimetilolpropano, 0,033 g de octoato estannoso y 2,61 g de metilendianilina, y se mezcló todo íntimamente. Se centrifugó la mezcla, para eliminar burbujas de aire atrapado, y se vació en forma de película de 0,5 mm de espesor sobre un vidrio plano.

10 Se dejó fraguar la película, y se secó como en el ejemplo 3, para obtener un producto blanco tenaz y flexible, de 0,4 mm de espesor. La transmisión de vapor de agua en la película sin pulir era de 2,45 g/30 cm²/24 horas (0,4 mm).

EJEMPLO 5

15 Se mezclaron 30 g del prepolímero de poliéster y uretano empleado en el ejemplo 4 con 1,65 g de emulsivo de silicona no iónico y 20 ml de metiletilcetona. Se añadieron a la solución 47 ml de éter amílico, y se emulsificó como fase interna mediante agitación vigorosa.

20 Con la emulsión se revolvió íntimamente una mezcla fundida de 0,59 g de trimetilolpropano, 0,033 g de octoato estannoso y 2,61 g de metilendianilina. Después de incorporar bien la mezcla fundida, se centrifugó la emulsión para eliminar las burbujas de aire atrapado, y se vació a modo de película de 0,5 mm de espesor sobre un vidrio plano. La película se solidificó después de mantenerla
25 treinta minutos a temperatura ambiente y treinta minutos a 40 °C, sin deformarse, con las gotitas de éter amílico incluídas; después se desecó durante dos horas a 120 °C, y al cabo de este tiempo se había evaporado el éter amílico. El producto era blanco, tenaz y
30 flexible, de 0,3 mm de espesor, con una transmisión de vapor de agua

21 OCT 1954



de 0,55 g/30 cm²/24 horas (0,3 mm.).

EJEMPLO 6

=====

5 Se mezclaron 60 g de un prepolímero de poliéter y uretano
empleado en el ejemplo 1, con 3,5 g de un emulsivo no iónico de si-
licona; se añadieron 66 g de una mezcla líquida de hidrocarburos
parafínicos, con puntos de ebullición entre 175° y 205°, y se emul-
sificó mediante agitación vigorosa en gotitas finas, que constituían
la fase acuosa. La emulsión resultante se desgasificó, y agitando
10 suavemente, se diluyó con una mezcla de 60 ml de la misma mezcla lí-
quida de hidrocarburos y 60 ml de metiletilcetona. Se añadieron
5,76 g de metilendianilina fundida, y la emulsión se vació en segui-
da en forma de película de 0,8 mm de espesor sobre un vidrio plano.
A los tres y medio minutos de añadir la metilendianilina, se deposi-
15 tó sobre la película una tela no tejida de fibras de polipropileno,
de 1,4 mm de espesor, y se prensó ligeramente para asegurar un buen
contacto. El conjunto se tuvo sesenta minutos a la temperatura am-
biente, y se secó durante sesenta minutos a 100 °C.; entretanto,
los líquidos volátiles se eliminaron por evaporación. El revesti-
20 miento desecado tenía 0,38 mm. de espesor.

La transmisión de vapor de agua de la lámina revestida era
de 1,00 g/30 cm²/24 horas.

EJEMPLO 7

=====

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 4, pero empleando
30 ml de metiletilcetona y 87 ml de hidrocarburo parafínico líquido.

La película, solidificada y desecada, dió una permeabilidad
al vapor de agua de 2,90 g/30 cm²/2 horas (0,4 mm.).



EJEMPLO 8
=====

Se mezclaron 10 g de un prepolímero de poliéster y uretano con peso molecular de unos 1200 y alrededor de 10,6 % de -NCO reactivo, y 0,6 g de un emulsivo no iónico de silicona. Como fase dispersa, en forma de gotitas finas, se emulsificaron 18 ml de la mezcla líquida de hidrocarburos parafínicos, mediante vigorosa agitación.

Se añadieron 3,34 g de 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina) fundida, y la emulsión se agitó vigorosamente para mezclar bien. Una película de la emulsión reactiva se vertió sobre un vidrio plano, se dejó reposar treinta minutos a la temperatura ambiente, y se dejó luego sesenta minutos a 60 °C. en una estufa de aire circulante, y sesenta minutos a 110 °C. La película así obtenida no contenía líquidos volátiles, y después de un ligero pulimento, mostró una permeabilidad al vapor de agua de 0,020 g/30 cm²/24 horas (0,65 mm).

EJEMPLO 9
=====

Se mezclaron 30 g de un prepolímero de poliéster y uretano del ejemplo 1, con 2,5 g de un emulsivo no iónico de silicona y 30 ml de metiletilcetona. Se dispersaron 64 ml de la mezcla líquida de hidrocarburos parafínicos, en forma de gotitas finas, en una fase continua del prepolímero, mediante agitación vigorosa, y se añadió a la emulsión 1 g de pigmento negro en pasta, para darle color. Se añadieron 2,33 g de 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina) fundida, se mezclaron uniformemente, y la emulsión se vertió en un plato de borde alto. Después de reposar durante la noche a la temperatura ambiente, la placa formada se mantuvo treinta minutos a 60 °C y sesenta minutos a 110 °C. Una sección central de la placa, de 6,35 mm de espesor, mostró una permeabilidad al vapor de agua de 0,45 g/30 cm²/24 horas (0,9 mm).



EJEMPLO 10
=====

5 Otra porción de la fracción reactiva del ejemplo 9, se extendió con espátula sobre otra porción de la napa de fibras de polipropileno con colágeno empleada en el ejemplo 6. A los 18 minutos de aplicarla, el material revestido se calentó treinta minutos a 60 °C y sesenta minutos a 100 °C. El revestimiento así obtenido tenía 0,38 mm de espesor, y la permeabilidad de la lámina revestida era de 0,61 g/30 cm²/24 horas.

10 EJEMPLO 11
=====

15 Se mezclaron 60 g del prepolímero de poliéster y uretano empleado en el ejemplo 2, con 3,3 g de un polioxialquilenderivado de monoleato de sorbitana y 40 ml de dimetilformamida. Se emulsificaron 90 ml del hidrocarburo líquido, como fase interna en esta mezcla, mediante agitación vigorosa.

20 Se añadieron luego 10 ml de metilendianilina a 48 % en metiletilcetona, y se revolviéron bien. La emulsión reactiva se centrifugó para eliminar burbujas de aire, y se vertió sobre un vidrio plano a modo de película de 1,1 mm de espesor. Después de una noche de reposo a la temperatura ambiente, la película se calentó 60 minutos a 40 °C en una estufa de aire circulante, y tres horas a 100 °C. La película secada y curada tenía 0,75 mm de espesor. Su permeabilidad al vapor de agua era de 0,67 g/30 cm²/24 horas (0,75 mm).

25 EJEMPLO 12
=====

30 Se mezclaron 60 g de un poliéster adipico de glicol que presentaba un número de OH de 52,8 y un número ácido de 1,5, y 2,47 g de un polioxialquilenderivado de monolaurato de sorbitana y 0,83 g de este monolaurato, 1,25 g de una solución activa a 24 % de nafte-



nato de plomo, y 7,75 g de 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina)fundida.

La mezcla se puso en un recipiente con nitrógeno seco, y en ella se dispersaron, en forma de gotitas finas, 60 ml del hidrocarburo líquido. Se añadieron 9,12 ml de diisocianato de tolueno a la emulsión, y se agitó vigorosamente por espacio de 30 segundos. Luego se centrifugó la mezcla para eliminar burbujas de aire, y se vertió sobre un vidrio plano. La película se calentó treinta minutos a 40 °C y dos horas a 120 °C. Después de frotarla para desprender una cutícula superficial, la película tenía una permeabilidad al vapor de agua de 1,07 g/30 cm²/24 horas (0,35 mm).

EJEMPLO 13

Una tela de algodón fina, con una cuenta de 35 x 39 en cm², se sumergió en una solución acuosa a 5 % de alcohol polivinílico, se estrujó para escurrir el exceso, y se secó sobre una superficie caliente lisa.

Una emulsión idéntica a la preparada según se describe en el ejemplo 4, se depositó sobre una lámina de vidrio plano en una capa de 2 mm de espesor en húmedo. La tela secada se puso sobre la capa húmeda, y el conjunto se mantuvo quince minutos a la temperatura ambiente; luego se llevó a una estufa de aire circulante, donde el aire se mantuvo treinta minutos a 45 °C y noventa minutos a 120 °C. El espesor en seco de la tela revestida era de 1,5 mm, y la transmisión de vapor de agua, de 1,81 g/30 cm²/24 horas.

21 OCT. 1948



N O T A
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente :

5 1. - Procedimiento para obtener un cuerpo solidificado microporoso, caracterizado por el hecho de comprender las fases de
verter una emulsión de al menos dos compuestos orgánicos en fase
continua y que reaccionen entre sí formando una película solidificada y elástica, que contiene de 25 a 300 % en peso sobre el peso
de los compuestos reactivos, de gotitas de un líquido sustancialmente no disolvente de dichos compuestos reactivos y que presenta
10 un punto de ebullición superior al de los compuestos reactivos; de hacer reaccionar los compuestos a una temperatura inferior a la del punto de ebullición del líquido suspendido para hacer gelificar y solidificar la emulsión con las gotitas retenidas en el material solidificado; y de eliminar las gotitas de manera que se formen poros
15 en el material solidificado.

2. - Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la fase continua comprende un compuesto orgánico con no menos de dos grupos -NCO por molécula, y otro compuesto orgánico con no menos de dos átomos de hidrógeno activo por molécula, que reaccionan con los grupos -NCO.
20

3. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto que tiene grupos -NCO comprende un producto de reacción, terminado en -NCO, de un poliál de poliéster ó poliéter con poliisocianato.

25 4. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fase continua es una solución de los compuestos reactivos en un líquido orgánico volátil sustancialmente inmiscible con el líquido de las gotitas.

5. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diámetro de las gotitas dispersas en la fase
30



continua está comprendido entre 0,001 y 0,03 mm.

6. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el líquido disperso es un hidrocarburo alifático con punto de ebullición superior a 130 °C.

5 7. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el líquido disperso es un éter acrílico con punto de ebullición superior a 130 °C.

8. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el líquido disperso es agua.

10 9. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la emulsión se vierte en capa uniforme sobre una superficie.

10. - Procedimiento para obtener un cuerpo solidificado microporoso.

Esta memoria consta de diecinueve páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA,

P. A.

21 OCT 1966