

334464

P-33.503

Pos VGF 1266 Sp.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GLANZSTOFF AG., entidad alemana, establecida en
Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN GEL DE POLIURETANO SUSCEP
TIBLE DE SER EXTENDIDO PARA RECUBRIR CUERPOS SUPERFICIALES"

=====

5 En la fabricación de cueros artificiales se parte
usualmente de tejidos o, en los últimos tiempos, de velos
que están unidos con un aglutinante elastómero. Cuando se
utilizan tejidos, éstos sirven sólomente como base de recu-
brimiento para una capa de polímero relativamente gruesa,
que ha de comunicar al cuerpo el tacto similar al del cuero
y el aspecto similar al del cuero. Si se prevé dicho cuero
artificial para el sector o industria del calzado (material
labrado), o para la industria del vestido, resulta evidente
10 que la capa de polímero citada debe poseer también otras pro



piedades. Por razones evidentes, es esencial sobre todo una buena permeabilidad al vapor de agua del material con una simultánea impermeabilidad para el agua líquida, y la capacidad de almacenar vapor de agua.

5 Al utilizar velos pegados con aglutinante polímeros, estos se hacen cargo ya de la función de almacenar vapor de agua y de desprenderlo de nuevo en las superficies, pero en general estos cuerpos son también permeables para el agua líquida y su aspecto es poco similar al del cuerpo a causa de la superficie fibrosa. 10
Por esta causa, en general, los velos pegados o unidos con aglutinantes polímeros son provistos además de con una capa de recubrimiento superior polímera exenta de fibras, que comunica al material un aspecto similar al 15
del cuero y es impermeable para el agua líquida.

El presente invento concierne a la fabricación de masas para recubrimiento susceptibles de ser extendidas, las cuales, cuando son aplicadas sobre un cuerpo plano, son permeables al vapor de agua al mismo tiempo 20
que poseen una amplia impermeabilidad para el agua líquida, y por ello permiten la fabricación de cueros artificiales con propiedades higiénicas especialmente buenas.

Son conocidos en gran número los procedimientos para la fabricación de capas de materiales polímeros con permeabilidad al vapor de agua, es decir de capas micro- 25
porosas.

La mayor parte de estos procedimientos pueden ser clasificados en un esquema unitario o único; se 30
parte de sistemas de dos fases -siendo una de las fases



una solución o dispersión de un polímero- después de la
fabricación de la capa deseada por secado o coagulado
se solidifica el polímero, y se elimina de la capa sub-
siguientemente, por evaporación o extracción, la segunda
5 fase. De esta manera se producen estructuras porosas
que permiten el paso del vapor de agua.

Así, son conocidos procedimientos en los cua-
les se añade a una solución de material sintético una
sal, no soluble en esta solución, en forma sólida (sis-
102 tema de dos fases sólido-líquido), se cuele esta solu-
ción para obtener una capa, se produce una película por
evaporación del disolvente, y subsiguientemente se sepa-
ra por lavado la sal desde esta película. Se obtienen po-
ros que conducen a la permeabilidad al vapor de agua,
15 siempre que estos estén en comunicación entre sí. En
este procedimiento se obtienen poros relativamente grue-
sos que son visibles incluso a simple vista, ya que las
sales utilizadas no pueden ser molidas hasta cualquier
finura deseada y tienen lugar aglomeraciones de gránulos
20 de sal en la solución. Además, la operación de lavado
es larga y finalmente permanecen todavía en la capa grá-
nulos de sal, que están rodeados totalmente por el polí-
mero y por ello no pueden ser separados de ningún modo
por lavado.

25 Procedimientos similares describen la utiliza-
ción de fibras como segunda fase sólida, que después de
la formación de la película de recubrimiento pueden ser
eliminadas, por ejemplo fibras de polí(alcohol vinílico).
Las desventajas son las mismas que se describen anterior-
30 mente.



Otros procedimientos describen la utilización de materiales susceptibles de evaporarse como segunda fase. Así se ha hecho conocer un procedimiento en el cual se mezcla bicarbonato de amonio en forma sólida en una solución de polímero, se extiende una película, se seca y se evapora por calentamiento el bicarbonato de amonio a partir de esta película. Tampoco aquí se puede eliminar completamente la segunda fase desde la película. La cantidad de adición de material susceptible de evaporarse debe ser tan grande que la mayor parte de las partículas encerradas por el polímero están en comunicación entre sí ya que de otra manera no se obtiene ninguna permeabilidad al vapor de agua. La consecuencia de esto es que se obtiene más bien una estructura espumosa sin gran resistencia, en vez de una capa sólida permeable al vapor de agua y densa.

Sistemas similares son las pastas de plastificantes y poli(cloruro de vinilo) que contienen un agente de expansión como segunda fase sólida. La formación de poros se debe en este caso a un desprendimiento de gas a partir del agente de expansión durante la solidificación (gelificación) de la masa de poli(cloruro de vinilo). De esta manera se produce también una espuma de poros abiertos que es permeable al vapor de agua. También aquí los poros son relativamente grandes y se obtiene un material espumoso que es permeable al agua líquida además de al vapor de agua.

Se logran muy buenos resultados en la fabricación de estructuras microporosas partiendo de geles de polímero en la fabricación de las capas.

Los geles pueden ser considerados generalmente como sistemas de dos fases, en los cuales al menos una sustancia está dispersada en un medio de dispersión, representando ambos, la sustancia dispersada y el medio de dispersión, sistemas coherentes interpenetrables. La exigencia de coherencia significa que cada fase, es decir, la sustancia dispersada y el medio de dispersión, forma por sí sola un conjunto continuo o coherente. La característica de la coherencia es que en un gel se puede llegar desde cualquier punto deseado de la fase dispersada a cualquier otro punto deseado de la fase dispersada sin abandonar la fase, es decir, sin deber pasar en ningún momento a través del medio de dispersión. Lo mismo ocurre en sentido inverso con el medio de dispersión (véase J. Stauff, Kolloidchemie, Springer - Verlag 1960, página 666).

Es evidente que se pueden obtener estructuras porosas, atravesadas por finos canalillos y extraordinariamente uniformes, cuando se pueden fabricar geles de polímero en los cuales la sustancia polímera constituye la fase dispersada, se extienden dichos geles sobre cuerpos superficiales, se solidifica por coagulación la fase polímera y se elimina el medio de dispersión.

Dicho procedimiento está descrito en la patente belga núm. 624.250.

A una solución de polímero, preferiblemente de poliuretano en dimetil formamida, se añade un no-disolvente para el polímero utilizado, que debe ser miscible o al menos parcialmente miscible con el disolvente utilizado para la solución de polímero, en una cantidad apropiada



da para que tenga lugar una separación en una fase de gel polímero y en una fase líquida. El gas es separado de la fase líquida por centrifugación y es extendido sobre una base o substrato mediante dispositivos de recubrimiento adecuados. Por ulterior tratamiento con el no-disolvente, el gel de polímero es coagulado, y el disolvente es separado por lavado.

Aunque este procedimiento conduce a buenos resultados posee una serie de desventajas que hacen dudar de su economía.

Por razones de coste hay que preferir el agua entre los no-disolventes citados. Sin embargo, es difícil añadir agua a soluciones de polímero, sin que resulten en los puntos en que caen las gotas precipitaciones que se hacen apreciables de forma perturbadora como faltas de homogeneidad en la posterior masa de gel de recubrimiento.

Además, la memoria de patente citada prescribe también que el no-disolvente debe ser diluido con el disolvente utilizado para la sustancia polímera. Esto significa, sin embargo, que se debe utilizar disolvente adicional además del necesario para disolver el polímero.

Además se indica en la memoria de patente que una gran parte de toda la cantidad empleada de disolvente debe ser recuperada de manera económica. Sin embargo, en la realidad, según los ejemplos de ensayo citados, no se recupera después de la separación por centrifugación de la fase de gel mucho más disolvente que el que se ha necesitado para disolver el medio de precipitación.



Se ha encontrado ahora que se pueden preparar geles de poliuretano susceptibles de ser extendidos para recubrir cuerpos superficiales de manera más ventajosa, añadiendo nitrato de amonio a una solución de poliuretano en un disolvente apropiado, hasta que el poliuretano precipita en forma de gel, y eliminando subsiguientemente la fase líquida por centrifugación o evaporación.

El procedimiento puede ser realizado añadiendo a la solución de poliuretano una solución de nitrato de amonio en el disolvente utilizado para el poliuretano. En este caso no son críticas ni la concentración de la solución de poliuretano ni la de la solución de nitrato de amonio. Según la concentración de partida en poliuretano y la cantidad añadida de nitrato de amonio, resultan geles con una consistencia más o menos viscosa.

La realización del procedimiento según el invento permite también la adición de nitrato de amonio sólido a soluciones de poliuretano con cualquier concentración sin tener que tener en este caso precipitaciones incontrolables y sin deberse utilizar disolventes adicional para la dilución. De esta manera es también posible, especialmente cuando se parte de soluciones concentradas de poliuretano, preparar geles que no contienen prácticamente ninguna cantidad o sólo limitadas cantidades, de fase líquida.

La forma de trabajo según el invento permite además otras posibilidades de variación. Así, la introducción de nitrato de amonio sólido o de solución de



5 nitrato de amonio puede tener lugar a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada, por ejemplo de 40 a 60°C. Especialmente en el último caso se pueden obtener primeramente soluciones a partir de las cuales precipita el poliuretano en forma de gel por enfriamiento hasta la temperatura ambiente o a temperaturas inferiores.

10 Hay que ver una ventaja especial del procedimiento en el hecho de que la fase líquida (disolvente) en exceso puede ser eliminada no solo por centrifugación sino también por evaporación. Ya que en el sistema de dos fases resultante, además del disolvente empleado, no está presente ningún componente volátil, se puede retirar, sin gran lujo de aparatos, por agitación en vacío la fase líquida presente eventualmente en gran exceso. Esta es recuperada en forma pura. Esta medida tiene además la ventaja de que el gel resultante aparece simultáneamente en forma exenta de burbujas y homogeneizada y puede ser utilizado directamente para recubrir por extensión.

15 La posibilidad de retirar en vacío la fase líquida desde los geles, no se presenta generalmente en los procedimientos conocidos en los cuales la formación de gel se produce por adición de no-disolventes a una solución de poliuretano, a causa de la volatilidad demasiado alta de este medio de precipitación.

25 Los poliuretanos que se utilizan para el recubrimiento de cuerpos superficiales, especialmente para la fabricación de cuero artificial, son generalmente conocidos.



5 Se preparan por reacción de di-isocianatos con polímeros que contienen grupos terminales de hidroxilo, preferiblemente poliéteres o poliésteres, y posterior-reacción con diaminas, agua o glicoles. Las soluciones de poliuretano a utilizar según el invento pueden contener además una cierta cantidad, aproximadamente hasta de 30%, referida al poliuretano, de otro polímero, especialmente poli(cloruro de vinilo). También es posible la adición de pigmentos colorantes o de agentes
10 espesantes.

Los disolventes para poliuretanos son generalmente conocidos a partir de la bibliografía. Para el procedimiento según el invento son especialmente apropiados los que son capaces de disolver relativamente mucho
15 nitrato de amonio. Se han de resaltar la dimetil formamida (33% en peso), la dimetil acetamida (32% en peso) y el sulfoxido de dimetilo (40% en peso). (Los datos porcentuales son las concentraciones de las soluciones saturadas con nitrato de amonio).

20 El procedimiento según el invento es explicado detalladamente con ayuda de ejemplos.

EJEMPLO I

40 g de poliuretano son disueltos en un matraz de 3 bocas en 160 g de dimetil formamida aproximadamente
25 a 50°C. A esta carga se añade lentamente una solución de nitrato de amonio en dimetil formamida (al 30% en peso) a la temperatura ambiente, hasta que aparece una separación de fases por formación de gel. Se alcanza el punto de gelificación cuando la masa adherida al comienzo



a la pared de vidrio pierde su adherencia a causa de la separación de fases, y resbala en cierta medida por la pared de vidrio. Después de la adición de 65 ml de solución de nitrato de amonio se ha alcanzado este punto.

5 El gel es centrifugado a la temperatura ambiente durante 10 minutos a 10.000 g/ (g = aceleración gravitatoria). En este caso se separan 27 ml de fase líquida, que además de dimetil formamida y nitrato de amonio contiene sólo 1 a 2% de poliuretano de bajo peso molecular.

10 El gel permanece turbio a la temperatura ambiente a causa de partículas mínimas de líquido ocluidas. Mediante una ligera elevación de temperaturas, el gel resulta transparente.

EJEMPLO 2

15 La solución de nitrato de amonio en dimetil formamida preparada en el Ejemplo I es añadida gota a gota a la temperatura ambiente a una solución de poliuretano al 20%. Para la formación de gel, se consumen 70 ml de solución de nitrato de amonio para 200 g de la

20 solución de poliuretano en dimetilformamida. Seguidamente el gel es enfriado aproximadamente hasta 10°C y por centrifugación se separan 85 ml de fase líquida. Seguidamente se calienta y resulta un gel transparente.

EJEMPLO 3

25 A 40°C se añaden 350 ml de solución de nitrato de amonio en dimetil formamida a 1000 g de solución de poliuretano al 20% durante 15 minutos en un matraz de vidrio cerrado. Resulta en este caso un líquido



transparente que al enfriar se hace turbio lentamente. La turbidez ha de ser atribuida a una formación de gel. A aproximadamente 25°C se alcanza el punto de gelificación. Se enfrió entonces a temperaturas algo inferiores a la temperatura ambiente y se centrifugó durante 10 minutos. En este caso se pueden separar 360 ml de fase líquida. A la temperatura ambiente se obtiene entonces un gel transparente.

EJEMPLO 4

10 300 g de poliuretano son disueltos a 50°C en 700 g de dimetil formamida en un matraz de tres bocas. A esta solución, con una temperatura de 50°C, se añaden gota a gota 250 ml de solución de nitrato de amonio precalentada a 50°C. Resulta un líquido transparente. Al
15 enfriar se establece a aproximadamente 40°C un vacío. Bajo agitación intensa se desgasifica hasta alcanzar la temperatura ambiente. Resulta un gel transparente que se enturbia con una ligera disminución de temperatura a causa de la aparición de una segunda fase. A la tempe-
20 ratura ambiente no se puede separar por centrifugación ninguna segunda fase.

EJEMPLO 5

25 A 200 g de una solución de poliuretano al 20% se añaden, a 50°C en un matraz redondo cerrado, poco a poco y con buena agitación, 17 g de nitrato de amonio sólido pulverizado. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente y de centrifugar durante 10 minutos, se pueden separar algunas gotas de fase líquida. Resulta



un gel turbio.

EJEMPLO 6

5 534 g de una solución de poliuretano al 30% calentada hasta aproximadamente 60°C se mezclan bien con 30 g de pasta de negro de humo (al 22,7% en glicol). Después de añadir 258 ml de dimetil formamida y 200 g de solución de poli(cloruro de vinilo) al 20%, se mezcla con 180 g de solución de nitrato de amonio al 30%, y se separan por destilación en vacío 260 ml de dimetil formamida. En este caso resulta un gel que incluso después de un largo reposo no se separa en dos fases.

10

EJEMPLO 7

15 300 g de poli(cloruro de vinilo) son disueltos en un matraz cerrado a aproximadamente 30°C, en 700 g de dimetil formamida. 40 g de esta solución son mezclados con 200 g de solución de poliuretano al 20%. En este líquido se introducen gota a gota, durante 15 minutos a aproximadamente 10°C, 59 ml de solución de nitrato de amonio en dimetil formamida. Resulta en este caso un gel turbio que es desgasificado en vacío al calentar hasta la temperatura ambiente. A la temperatura ambiente este gel es todavía ligeramente turbio.

20

EJEMPLO 8

25 A una mezcla de 1200 g de solución de poliuretano al 30% en dimetil formamida y de 600 g de solución de poli(cloruro de vinilo) al 15% en dimetil formamida se añaden gota a gota a aproximadamente 60°C, 495 g de



la siguiente solución: 480 g de solución de nitrato de amonio al 30% en dimetil formamida mezclados con 10 ml de solución al 25% de un agente auxiliar de dispersión en agua, y 100 g de una pasta colorante consistente en 22,8% de negro de humo en glicol. La pasta para extensión en forma de gel es desgasificada bajo agitación en un recipiente de vacío a 40°C y 35 torr, es enfriada hasta 25°C y puede ser utilizada inmediatamente para recubrir cuerpos superficiales.

10 Los geles de los ejemplos I a 8 fueron ensayados en cuanto a su permeabilidad al vapor de agua de la siguiente manera:

15 Sobre la máquina papelera y a partir de una dispersión fibrosa de 500 g de una mezcla fibrosa, consistente en fibras de poliamida y de celulosa regenerada en 1000 litros de agua, se prepara un velo. Después de secar a 100°C, el velo fibroso es impregnado a 50°C con una solución de poliuretano. El velo así impregnado es llevado entonces, para la precipitación del poliuretano, a un baño de agua a 50°C, y es lavado subsiguientemente con agua hasta quedar exento de disolvente. El substrato secado hasta 85°C así preparado, es pulido por ambos lados hasta obtener el espesor deseado. Sobre este substrato se extienden entonces los geles a ensayar con una espátula con un grueso de capa de 1 mm. Con una velocidad de 40 cm/minuto, el sustrato recubierto es introducido en un baño de agua a una temperatura de 45°C para precipitar la capa superior de poliuretano. El material lavado subsiguientemente hasta quedar exento de dimetil formamida es secado a 80°C y es ensayado en cuanto a su



permeabilidad al vapor de agua según la norma DIN
53.333.

	<u>Gel del Ejemplo</u>	<u>Permeabilidad al vapor de agua g/m²/24 horas</u>
	1	710
5	2	746
	3	695
	4	720
	5	733
	6	658
10	7	673
	8	690

Esta solicitud, que corresponde a la presenta-
da en la República Federal Alemana el 17 de Diciembre de
1965, bajo el número V 29.954 IVc/39b, se acoge a los be-
neficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

N O T A

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



1.- Un procedimiento para preparar un gel de poliuretano susceptible de ser extendido para recubrir cuerpos superficiales, caracterizado porque a una solución de poliuretano en un disolvente apropiado se añade nitrato de amonio, se precipita el poliuretano en forma de gel y se elimina subsiguientemente la fase líquida por centrifugación o evaporación.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade una solución de nitrato de amonio en dimetil formamida a una solución de poliuretano en dimetil formamida, y se separa la fase líquida en exceso del gel de poliuretano que se precipita.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade nitrato de amonio sólido a la solución de poliuretano en dimetil formamida, y se separa la fase líquida en exceso del gel de poliuretano que se precipita.

4.- Un procedimiento para preparar un gel de poliuretano susceptible de ser extendido para recubrir cuerpos superficiales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16 de Mayo de 1956

P.A.

Alfredo de la Haza
P. A. de la Haza