



1<sup>er</sup>. CERTIFICADO DE ADICION

---

---

Case N<sup>o</sup> PP.30+23B

---

340332

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N<sup>o</sup> 316.369, concedida el 26 de febrero de 1966, por: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES FIBROSAS NATURALES O ARTIFICIALES".

---

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

---

5. Esta invención se relaciona con la producción de materiales laminares flexibles y permeables al vapor de agua, constituyendo una mejora o modificación de la invención expuesta en la patente británica número 33.047/64 (Caso P.P.8.), de los presentes

340332<sup>-2-</sup>

10 MAY.



solicitantes, a la que se hará referencia como descripción original.

- La descripción original expone un método de producción de material laminar flexible y permeable al vapor de agua, mediante la formación de una mezcla que incluye, por lo menos, un material de trabajo plástico polímero natural o sintético y un disolvente para dicho material de trabajo, configuración de la mezcla y separación del disolvente mediante tratamiento de la mezcla configurada con un líquido coagulante que no sea disolvente del material de trabajo, seleccionándose la elección de líquido coagulante y el tiempo de tratamiento de manera que se asegure una separación sustancialmente completa del disolvente, a fin de formar el material laminar permeable al vapor de agua.
- 5.
- 10.
- 15.

- En algunos casos, puede ser ventajoso incluir en la mezcla un agente de relleno sólido separable, molido en una gama muy limitada de tamaños de partículas. En tales casos, el líquido coagulante deberá ser también disolvente del agente de relleno separable y éste deberá separarse durante la coagulación del material de trabajo o después de ella. La mezcla puede comprender un material de trabajo poliuretano, NN-dimetilformamida como disolvente y cloruro sódico como agente de relleno, mientras que el agente lixivador del disolvente y del agente de relleno puede ser agua. El agente de relleno puede tener un número sustancial de partículas cuyos diámetros entren en la gama de 7 a 25 micras.
- 20.
- 25.
- 30.

3  
340332



- La presente descripción prevé el uso de un soporte permanente o de un soporte temporal. Por ejemplo, puede emplearse como soporte permanente un material plástico sintético y poroso del que nunca se separa la capa permeable al vapor, pero en el caso de un soporte temporal, la descripción original sólo sugiere un vehículo de acero inoxidable o una lámina de material plástico sintético resistente a los disolventes o una lámina de papel separable.
- 5.
10. Se ha descubierto ahora, que pueden producirse materiales muy ventajosos con un soporte temporal que tenga una superficie suficientemente recia para causar la adherencia a la misma de la mezcla y también del material de trabajo coagulado, pero del que el material es finalmente separado.
- 15.
20. De acuerdo con la presente invención, un método de producción de un material laminar flexible y permeable al vapor de agua incluye la formación de una mezcla esparcible que comprende una solución de un material de trabajo plástico polímero sintético flexible y formador de películas en un disolvente, la formación de una capa continua de la mezcla sobre un soporte temporal que sea suficientemente tosco para causar la adherencia de la capa al mismo, el tratamiento de la capa sobre el soporte con un líquido coagulante que no sea disolvente del material de trabajo, pero sea, por lo menos, parcialmente mezclable con el disolvente del material de trabajo, a fin de coagular dicho material en forma de lámina, y el lavado con
- 25.
30. líquido coagulante fresco o la continuación del trata-

340332



miento hasta que haya sido separado prácticamente todo el disolvente, el secado del material laminar flexible y permeable al vapor de agua resultante y su separación del soporte temporal.

5. Preferiblemente, el soporte temporal estará constituido por un material plástico polímero poroso, por ejemplo, puede comprender una lámina de material plástico granulado y sinterizado, por ejemplo, polietileno de elevada densidad, tal como se vende bajo la marca comercial registrada de VYON, con un grado filtrante de 1'59 mm.

10. El soporte temporal puede formarse esparciendo una capa uniforme de gránulos de material plástico polímero sobre una superficie metálica lisa y colocando luego esta superficie metálica lisa y la capa citada en un horno adecuadamente calentado para causar la sinterización de los gránulos, siendo la superficie de la lámina sinterizada en contacto con la superficie metálica lisa, más lisa que la otra cara de la lámina sinterizada y formándose la capa de material de trabajo sobre la cara más lisa de la lámina sinterizada.

15. Ejemplos de otros soportes temporales útiles en el procedimiento de la presente invención, incluyen cintas de Terylene, tela metálica y género tejido de polipropileno Gowring.

20. En ciertas circunstancias, puede ser ventajoso adoptar medidas para facilitar la limpia separación del material del soporte, por ejemplo, si el mismo soporte ha de emplearse un gran número de veces. A tal

340332

10



- fin, el soporte puede humedecerse, antes de aplicarse el material al mismo, con una solución de una sustancia que sea soluble en el líquido coagulante y secarse luego, de manera que quede con un revestimiento de la sustancia que ulteriormente es disuelto por el líquido coagulante, facilitando así la separación del material laminar del soporte. Por ejemplo, cuando el líquido coagulante es agua, el soporte puede tratarse previamente mediante inmersión en una solución acuosa de cloruro sódico.
- 5.
- 10.
- Los siguientes ejemplos describen e ilustran adicionalmente la invención. Todas las partes se indican en peso.
- Los valores de permeabilidad al vapor de agua se expresan en gramos/metro cuadrado/24 horas y se determinan mediante el método descrito en la Especificación Standard Británica 3177/1959, pero llevado a cabo a 38°C con un gradiente de humedad nominal del 100% de humedad relativa. Los valores de alturas hidrostáticas se expresan en mm Hg y se determinan por el método descrito en la Especificación Standard Británica número 2823. Los tamaños nominales de los poros se expresan en micras y se determinan por el método descrito en la Especificación Standard Británica número 1755/1959, usando alcohol N-propílico.
- 15.
- 20.
- 25.
- En los ejemplos, se anotan ciertas propiedades de los productos.
- La resistencia tensil, el módulo inicial, el porcentaje de alargamiento y la resistencia al desgarro se miden en un tensómetro Hounsfield.
- 30.

340332

10 MAY



La resistencia tensil, el porcentaje de alargamiento y el módulo inicial se miden en un ensayo continuo sobre una sola muestra.

- El material a ensayar tiene una dirección L, la dirección de desplazamiento del material durante su formación, y una dirección X, la dirección que forma ángulo recto con la dirección L. Por cada material se realizan ensayos separados en las direcciones L y X.
- 5.
10. Estos se efectúan sobre dos muestras de 152'4 mm. de longitud y 12'7 mm. de anchura, cortadas del material a ensayar, con las longitudes de las muestras paralelas a las direcciones L y X del material, respectivamente.
15. La muestras se montan en el tensómetro con sus extremos retenidos en las mordazas de la máquina. Luego se cargan las muestras para producir una velocidad constante de alargamiento de 101'6 mm. por minuto.
20. El término módulo inicial aquí empleado se define como la carga en kg por mm de anchura de la muestra por mm de espesor requerida para producir un alargamiento del 5% bajo estas condiciones de carga.
25. El término resistencia tensil, tal como aquí se emplea, se define como la carga en kg por mm de anchura por mm de espesor a que se rompe la muestra bajo estas condiciones de carga.
30. El término porcentaje de alargamiento, tal como aquí se usa, se define como el porcentaje de incremento de longitud de la muestra en el momento de la rotura.

340332

10 MAR



- La resistencia al desgarro se mide sobre una muestra especialmente configurada. Al igual que en las otras tres propiedades, las muestras tienen 152'4 mm de longitud y 12'7 mm de anchura y son cortadas con sus longitudes en las direcciones L y X, respectivamente. Además, se practica una pequeña muesca en el punto medio de un lado y se forma una pequeña prominencia correspondiente opuesta a la muesca y extendida hacia el exterior desde el otro lado.
5. Las muestras son de hecho sacadas mediante punzón del material a ensayar.

- La muesca propaga una rasgadura en el ensayo y el término resistencia al desgarro, tal como aquí se emplea, se define como la carga en kg por mm de grosor requerida para romper esta muestra.
10. El término "valor IM" aquí empleado se define como la carga en kg por mm de anchura de la muestra requerida para producir un alargamiento del 5% bajo estas condiciones de carga. Este término se emplea para artículos compuestos, dotados de estructuras que varían a través de su espesor. Análogamente, los términos "valor tensil" y "valor de desgarramiento" se definen sin referencia al grosor de la muestra y se usan para artículos compuestos.

15. EJEMPLO 1 -

20. Mezcla 1.

Disolvente: 75 partes de N,N-dimetilformamida.

Material de trabajo de la capa básica: 25 partes de un poliuretano termoplástico a base de poliésteres, que es el material comercial vendido por Elastollan

25. Mezcla 1.
30. Disolvente: 75 partes de N,N-dimetilformamida.
- Material de trabajo de la capa básica: 25 partes de un poliuretano termoplástico a base de poliésteres, que es el material comercial vendido por Elastollan



340332

Limited con el nombre de ELASTOLLAN TN 61 EH98AK.

Este poliuretano deriva de un poliéster lineal que contiene grupos hidroxilos y que se produce reaccionando ácido adípico con etilenglicol. Este poliéster

5. tiene un peso molecular de 2000 aproximadamente, un índice alcalino de 50 aproximadamente y un índice de acidez de 1. Este poliéster (1000 g) se calienta aproximadamente a 120°C con 1,4-butilenglicol (90 g). Tanto el poliéster como el glicol son adecuadamente
10. deshidratados antes de reaccionar conjuntamente. Se añade 4-4'-difenilmetano-di-isocianato sólido (400 g) a la mezcla calentada, con vigorosa agitación, que se continúa hasta que se ha disuelto el sólido, alcanzando la temperatura aproximadamente 100°C. Al cabo
15. de dos minutos aproximadamente, se vierte el líquido sobre placas precalentadas a 110-130°C aproximadamente. Al cabo de unos 10 minutos se separa la masa de las placas, se deja enfriar a temperatura ambiente y se granula en una máquina granuladora convencional.
20. Este material tiene una dureza Shore de 98 en la escala A a 25°C. Una solución al 10% en peso en dimetilformamida a 25°C tiene una viscosidad del orden de 15 a 30 centipoises.

- El material de trabajo se disuelve en el
25. disolvente y se forma una capa de Mezcla 1 sobre un soporte temporal. Este es proporcionado por la superficie lisa de una lámina de 1.59 mm de polietileno Ziegler sinterizado y de elevada densidad, que tiene un tamaño nominal de poros de 50 micras. Tal producto
  30. es vendido por Porous Plastics Limited con la marca

340332

10 MAY



- comercial registrada de VYON (grado filtrante). Se forma esparciendo una capa uniforme de gránulos de polietileno Ziegler de elevada densidad sobre una superficie metálica lisa y colocando luego la superficie metálica lisa y la capa en un horno adecuadamente calentado para causar la sinterización de los gránulos. La superficie de la lámina sinterizada resultante, que estaba en contacto con la superficie metálica lisa, es más lisa que la otra cara.
- 5.
10. La capa de material de trabajo se forma sobre este soporte temporal mediante revestimiento con una espátula, usando un ajuste de hueco de 2'413 mm. Luego se sumerge el material en agua y se lava con ella a 70°C, hasta que todo el material de trabajo ha salido de la solución y toda la dimetilformamida ha sido separada de la capa. Esto requiere aproximadamente 12 horas. Luego se seca la capa sobre el soporte a 100°C durante 30 minutos. Seguidamente se separa la capa del soporte temporal. La superficie de la capa que estaba en contacto con el soporte se asemeja a la superficie cárnica de un cuero natural y el material puede tener aplicación por consiguiente como cuero de antecortado.
- 15.
- 20.
25. El producto de este ejemplo, puede utilizarse como ante para vestidos o para palas de calzado. También puede utilizarse como capa básica en la producción de un material sustitutivo del cuero granular. Pueden obtenerse unas características perfeccionadas de resistencia al desgaste, si se usa un material de trabajo poliuretano que posea una incrementada dureza.
- 30.



340332

10 MAY 1961

Pero también pueden tener aplicación unos materiales de trabajo más blandos en la producción de materiales adecuados para su utilización en la confección de guantes y materiales de tapicería.

- 5. El producto del ejemplo 1 presenta las siguientes propiedades físicas: grosor, 1,25 mm; tamaño nominal de poros, 0,9; permeabilidad al vapor de agua, 2.500; altura hidrostática, superior a 300 mm Hg; resistencia tensil, L 26 x 31; módulo inicial, L 4,8 x 4,4; porcentaje de alargamiento, L 300% x 335%; resistencia al desgarró, L 9,0 x 9,0.

EJEMPLO 2 -

- 15. El producto del ejemplo 1 presenta una capa de ligadura formada sobre el mismo y una zona superficial formada sobre la capa de ligadura.

La capa de ligadura.

- 20. La capa básica todavía fijada al soporte temporal es revestida mediante una espátula con una capa de la siguiente mezcla, usando un ajuste de hueco de 0'381 mm.

Material de trabajo de la capa de ligadura

- 25. Poliuretano a base de poliéster termoplástico, material comercial, vendido por B.F. Goodrich Chemical Company, con el nombre de ESTANE 5701 FI. 25
- Disolvente. Dimetilciclohexanona 75
- Agente de relleno separable. Cloruro sódico molido a un tamaño de partículas del orden de 20-25 micras. 75

340332



El material de trabajo de la capa de ligadura tiene una dureza de 90 en la escala Shore A en estado sólido continuo a 25°C. La mezcla se forma mediante molido con rodillo triple, seguido de desgasificación bajo vacío.

5.

La capa se seca a 100°C durante 15 minutos.

El revestimiento superficial.

La superficie secada de la capa de ligadura es revestida mediante espátula con una capa de la siguiente mezcla, usando un ajuste de hueco de 0.889 mm.

10.

<u>Material de trabajo superficial</u>	25
ELASTOLLAN TN 61 EH98AK	
<u>Disolvente - DMF</u>	75
<u>Agente de relleno separable</u>	75

15.

Cloruro sódico molido a un tamaño de partícula comprendido entre 20 y 25 micras.

<u>Pigmento</u>	1,25
-----------------	------

20.

La mezcla se forma mediante molido con rodillo triple y desgasificación bajo vacío.

La lámina compuesta, todavía fijada al soporte temporal, es sumergida en agua a 20°C durante 20 minutos y luego lavada en agua a 80°C durante 2 horas. Luego se seca a 100°C durante 1 hora y seguidamente se separa del soporte temporal.

25.

El producto de este ejemplo se asemeja a un cuero natural de ternera y puede usarse como sustituto de dicho material.

30.

El producto presenta las siguientes propiedades físicas:

340332



Grosor - 1,6 mm

Valor tensil - L 80 - 72

Valor IM - L 11 x 10

Porcentaje de alargamiento - L 350 x 330

5. EJEMPLO 3 -

- Se preparó una solución al 30% en peso (basado en el peso total de la solución), en dimetilformamida, de material de trabajo ELASTOLLAN TN61 EH98AK en una mezcladora Sirvenson, manteniendo la temperatura de la mezcla por debajo de 50°C. Se mezcló sal (cloruro sódico) en la solución para dar una relación entre sal y material de trabajo de 1,78:1, moliéndose luego la mezcla en un molino de tres rodillos Torrence y desgasificándose seguidamente. Luego se aplicó la formulación como revestimiento mediante espátula sobre la superficie más lisa de un soporte formado por polietileno de elevada densidad, sintetizado, con poros de 1'59 mm y de baja permeabilidad, vendido con la marca comercial registrada de VYON (grado filtrante) y se sumergió en agua a 40°C, con la cara revestida vuelta hacia abajo, para coagular el polímero. Este tratamiento se continuó hasta que prácticamente toda la dimetilformamida y la sal habían sido separadas de la muestra, que fue luego secada a 90°C y separada del soporte.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- El tamaño de partícula de la sal era de 13 micras, medido por medio de un sedimentómetro de fotoextinción, fabricado por Evans Electro Selenium Ltd., Modelo N° 41, usado de acuerdo con las instrucciones de los fabricantes basadas en publicaciones de H.E.
- 30.

340332



Rose en Engineering del 31 de marzo y 14 de abril de 1950 y en Nature de 1952, Volumen 169, página 287.

EJEMPLO 4 -

5. Se preparó una solución al 30% en peso de cloruro sódico disolviendo la sal en agua caliente y dejando enfriar la solución.  
Luego se humedeció el soporte temporal del ejemplo 1 con dicha solución y se secó a 80°C durante 30 minutos aproximadamente.
10. Luego se repitieron los procedimientos de los ejemplos 1, 2 y 3, usando este soporte previamente tratado. El soporte temporal resultó ser reutilizable un gran número de veces cuando se empleó este procedimiento, efectuándose así una economía en el mismo. El producto presentaba todavía el ventajoso aspecto superficial cárnico sobre la cara que había estado en contacto con el soporte.
15. 

- N O T A -
20. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1<sup>er</sup>. Certificado de Adición en España: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 316.369, concedida el 26 de febrero de 1966, por: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES FIBROSAS NATURALES
- 25.
- 30.

340332



10 MAY. 1967

O ARTIFICIALES"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 316.369, concedida el 26 de febrero de 1966, por: "Procedimiento para el tratamiento de superficies fibrosas naturales o artificiales", caracterizadas porque comprende la formación de una mezcla esparcible constituida por una solución de un material de trabajo plástico polímero sintético flexible y formador de película, en un disolvente; la formación de una capa continua de la mezcla sobre un soporte temporal que sea suficientemente áspero para causar la adherencia de la capa al mismo; el tratamiento de la citada capa sobre el soporte con un líquido coagulante que no sea disolvente del material de trabajo, pero que sea, por lo menos parcialmente miscible con el disolvente del material de trabajo, a fin de coagular este último material en forma de lámina, y su lavado con líquido coagulante fresco o la continuación del tratamiento hasta que prácticamente todo el disolvente haya sido separado; el secado del material laminar flexible y permeable al vapor de agua resultante y su separación del soporte temporal.
5. 10. 15. 20.
- 2ª.- Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el soporte temporal es poroso.
- 25.
- 3ª.- Mejoras, según la reivindicación 2ª, caracterizadas porque el soporte temporal está constituido por un material plástico polímero.
- 4ª.- Mejoras, según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el material plástico polímero
- 30.

- 15 -  
340332

10 MAY. 1940



poroso comprende una lámina de material plástico granulado y sinterizado.

5. 5ª.- Mejoras, según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque el material plástico granulado y sinterizado comprende polietileno de elevada densidad.
10. 6ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 4ª o 5ª, caracterizadas porque el soporte temporal se forma esparciendo una capa uniforme de gránulos de material plástico polímero sobre una superficie metálica lisa y colocando luego dicha superficie metálica lisa y la mencionada capa en un horno adecuadamente calentado, para causar la sinterización de los gránulos, siendo la superficie de la lámina sinterizada en contacto con la superficie metálica lisa más lisa que la otra cara de la lámina sinterizada y formándose la capa de material de trabajo de la zona básica sobre la cara más lisa de la lámina sinterizada.
15. 7ª.- Mejoras, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque la mezcla esparcible incluye un agente de relleno desmenuzado, que es separado mediante tratamiento con un agente lixivador, mientras la mezcla se encuentra sobre el soporte temporal.
20. 8ª.- Mejoras, según la reivindicación 7ª, caracterizadas porque el agente de relleno es cloruro sódico y el agente lixivador es agua.
25. 9ª.- Mejoras, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque el soporte temporal, antes de aplicarse el material al mismo
- 30.

340332



es humedecido con una solución de una sustancia que es soluble en el líquido coagulante y luego es secada, de manera que quede con un revestimiento de la sustancia que es virtualmente disuelto por el líquido coagulante, facilitándose así la separación del material laminar del soporte.

5.

10ª.- Mejoras, según la reivindicación 7ª, caracterizadas porque el soporte temporal es previamente tratado mediante inmersión en una solución acuosa de cloruro sódico y el líquido coagulante es agua.

10.

11ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 316.369, concedida el 26 de febrero de 1966, por: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES FIBROSAS NATURALES O ARTIFICIALES"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

Madrid,

POROUS PLASTICS LIMITED

10 MAY. 1967

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz