

P.- 35.162

Pos. VGF 1281 Sp.

27 JUN



340880

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG,

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Wuppertal-Elberfeld, República Federal -
Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTRUCTURAS LA -
MINARES MICROPOROSAS SIMILARES AL CUERO" (Clase Inter
nacional D06n).

=====



Es conocido fabricar estructuras laminares similares al cuero a base de una capa de base textil en la que se distribuye uniformemente un aglutinante elastómero. Para la formación de la capa de base textil se parte preferiblemente de velos o esterillas fibrosas no tejidas similares al fieltro, pero se pueden utilizar también tejidos de telar y tejidos de punto o bandas de varias capas. Como aglutinantes elastómeros, que son apropiados para ser distribuidos en estas capas de base se conocieron, por ejemplo, el poliuretano, el poli(cloruro de vinilo) y los copolímeros de butadieno y acrilonitrilo. Estos polímeros son pulverizados o aplicados por inmersión o con espátula o rasqueta, sobre las capas textiles en forma de soluciones. Subsiguientemente, se precipita el aglutinante polímero incorporado en la capa de base textil. Hasta ahora se han logrado los mejores resultados tratando el producto impregnado con un no disolvente, que era al menos en parte miscible con el disolvente para el aglutinante aplicado. Después de impregnar y precipitar, se separan por lavado el disolvente y el no disolvente y se seca el producto acabado. Aunque estas capas de base provistas de un aglutinante elastómero ya muestran propiedades similares a las del cuero, para la mejora de la estructura superficial y consiguientemente del aspecto y de la impermeabilidad al agua, es necesario aplicar una capa de recubrimiento superior sobre la capa de base impregnada.

27 JUN 1952

Ya se han hecho conocer procedimientos para la -
 formación de capas de recubrimiento superior. En estos -
 casos se procede convirtiendo los poliuretanos o las mez-
 clas de poliuretanos con poli (cloruro de vinilo) a la -
 5 forma de gel, y coagulando los geles sobre la capa de ba-
 se textil por tratamiento con no disolventes, preferible-
 mente agua. La conversión de los polímeros a la forma de
 - como disolvente para los poliuretanos es especialmente
 10 apropiada la dimetil-formamida- y añadiendo a la solución
 una cierta cantidad de no disolvente, tal como agua o al-
 cohol. La cantidad del no disolvente se dosifica de ma -
 nera que el polímero comience a gelificar en el momento.
 Tales geles pueden ser concebidos como sistemas de dos -
 15 fases, en los cuales al menos una sustancia está disper -
 sada en un agente dispersante, constituyendo la sustancia
 dispersada y el agente dispersante sistemas coherentes que
 penetran uno en otro. Después de la aplicación del gel de -
 polímero sobre la capa de base textil, se utiliza como ba-
 20 ño de precipitación agua o mezclas de agua y dimetil-for-
 mamida.

Utilizando este procedimiento conocido se ha de-
 bido comprobar, sin embargo, que raramente es posible pro-
 ducir capas de recubrimiento superior que estén completa-
 25 mente exentas de macroporos. Otra desventaja de los méto -
 dos conocidos para la producción de la capa de recubrimien-
 to superior consiste en que es necesario mantener una gran-
 exactitud en la dosificación del no disolvente y del disol-
 vente. Ya desviaciones relativamente pequeñas que se pue -
 30 den producir fácilmente durante el trabajo, conducen a una



estructura de gel, que tiene como consecuencia resultados indeseables. Como "macroporos" se deben comprender o entender poros que se presentan en la capa de recubrimiento superior, que son visibles ya a simple vista, hasta los que son reconocibles todavía como pequeños "vacuolos" o burbujas en fotografías de sección transversal ampliadas a la escala de 1:100, y generalmente se presentan directamente en la superficie de la capa de recubrimiento superior. Estos macroporos están recubiertos por sutiles-películas o están separadas entre sí, y actúan de manera muy desfavorable sobre la permeabilidad del cuero al aire y al agua, y también sobre sus propiedades elásticas. Por el contrario, se habla de una capa de recubrimiento superior microporosa cuando en una fotografía de sección transversal no se muestra o aparece ningún "vacuolo" o burbuja.

El objeto del presente invento es un procedimiento mejorado para la fabricación de estructuras laminares microporosas similares al cuero, que constan de una capa de basetextil en la que está distribuido uniformemente un aglutinante elastómero, así como una capa de recubrimiento superior. Se ha encontrado que se pueden obtener, de manera especialmente conveniente, capas de recubrimiento superior microporosas aplicando un gel de polímero que contiene poliuretano en un disolvente apropiado para el poliuretano, precipitando el polímero con subsiguiente lavado y secado, realizando la precipitación después de la aplicación del gel sobre la capa de base, a temperaturas entre 5 y 80°C, con una solución acuosa de electrolito que muestra un valor de pH situado entre 3 y 9 y una con-



centración de electrolito situada entre 15% en peso y el valor de saturación.

5 Para ser utilizados según el procedimiento del invento son apropiados prácticamente todos los poliuretanos, que se pueden convertir a la forma de gel. Sin embargo, son especialmente apropiados geles de polímero que contienen poliuretano, que contienen 15 a 35% en peso de un poliuretano lineal, 0 a 15% en peso de uno o varios polímeros adicionales, 5 a 30% en peso de un no di-
10 solvente para poliuretanos y 20 a 80% en peso de un disolvente para poliuretanos, en el que el no disolvente es al menos parcialmente soluble. Una forma de realización preferida prevé la utilización de geles de polímero que contienen 20 a 30% en peso de poliuretano, 0 a 10% en peso de uno o varios polímeros adicionales, 5 a 15% en peso de no disolvente y 45 a 75% en peso de disolvente. Los poliuretanos lineales que poseen una viscosidad de 20 a 100 poises en solución al 20% de dimetil-formamida a 20°C, son especialmente apropiados para ser convertidos a la
15 forma de gel.
20

El gel de polímero que se ha de utilizar de acuerdo con el invento puede contener, además de poliuretano, uno o varios polímeros adicionales, al menos parcialmente miscibles con poliuretano. Preferiblemente, se
25 utiliza, en calidad de componente adicional del gel, poli(cloruro de vinilo) homopolímero, copolímeros de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros de butadieno y acrilonitrilo o de butadieno y estireno. También son especialmente apropiados el caucho clorado o la nitrocelulosa.
30 Entre los copolímeros de poli (cloruro de vinilo) hay que



indicar preferiblemente los de anhídrido de ácido maleico o de poli(acetato de vinilo). La nitrocelulosa utilizada tiene preferiblemente un contenido de nitrógeno de 10,8 a 14% en peso.

5

En la tabla I siguiente se reúnen algunos polímeros apropiados para transformación en común con poliuretano.

TABLA I.

10 Ejemplos de copolímeros apropiados para la transformación con poliuretano:

a) Copolímeros de poli (cloruro de vinilo):

- 1) 80% en peso de cloruro de vinilo + 10% en peso de maleato de etilo + 10% en peso de maleato de metilo.
- 15 2) 80% en peso de cloruro de vinilo + 20% en peso de acrilato de metilo.
- 3) 80% en peso de cloruro de vinilo + 10% en peso de acrilato de metilo + 10% en peso de maleato de isobutilo.
- 4) 87% en peso de cloruro de vinilo + 13% en peso de acetato de vinilo.
- 20 5) 80% en peso de cloruro de vinilo + 20% en peso de éster dietílico del ácido maleico.
- 6) 85% en peso de cloruro de vinilo + 15% en peso de cloruro de vinilideno.
- 7) 80% en peso de cloruro de vinilo + 20% en peso de anhídrido de ácido maleico.
- 25 8) 70% en peso de cloruro de vinilo + 30% en peso de vinil-isobutil-éter.

b) Copolímeros de butadieno y acrilonitrilo:

- 9) 72% en peso de butadieno + 28% en peso de acrilonitrilo

30

24.6.67



10) 10% en peso de butadieno + 90% en peso de acrilonitrilo

(y todas las mezclas situadas dentro de estos límites)

c) Copolímeros de estireno y butadieno:

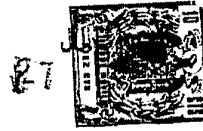
5 11) 80% en peso de estireno + 20% en peso de butadieno.

d) Copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilonitrilo/
metaacrilato.

10 En calidad de no disolvente apropiado para la preparación de los geles, son muy apropiados el agua - y los alcoholes de bajo peso molecular, tales como alcohol metílico o alcohol etílico. Los geles que se han de utilizar según el invento contienen preferiblemente como no - disolvente 5 a 10% en peso de agua o 5 a 30% en peso de nitrato de amonio.

15 Según es conocido, son buenos disolventes - para el poliuretano dimetil-formamida, tetrahidrofurado, sulfóxido de dimetilo, gamma-butiro-lactama, gamma-butiro-lactona y épsilon-caprolactama. El gel de polímero que se ha de utilizar según el invento contiene preferiblemente -
20 dimetil-formamida como disolvente.

25 El gel de polímero que contiene poliuretano puede ser aplicado sobre la capa de base textil, sin dificultades especiales, por pulverización, por inmersión o con espátulo. Se debería buscar una aplicación con un espesor de capa de 0,4 a 1,5 mm. La preparación de la solución de electrolito prevista para la precipitación según el invento tampoco necesita ninguna medida especial. Como electrolito, son especialmente apropiadas soluciones salinas que en la concentración prescrita comunican al baño de
30



precipitación un valor de pH situado entre 4,5 y 8. Además se encontró que puede ser muy conveniente la presencia de 5 a 10% en peso de dimetil-formamida en la solución de electrolito. Como electrolito se pueden utilizar también mezclas de sales, siempre que las mezclas sean solubles en agua a las concentraciones precisas. Según una forma de realización preferida, la concentración de la solución de electrolito debe estar entre 20% en peso y el valor de saturación. Como valor de saturación hay que entender el de la concentración de electrolito que se establece en la saturación del baño de precipitación a las temperaturas previstas en cada caso para la precipitación, es decir entre 5 y 80°C. Se obtuvieron resultados especialmente favorables con una precipitación de gel que se realizó a temperaturas entre 15 y 60°C.

Las concentraciones óptimas de electrolito, necesarias para obtener una capa de recubrimiento superior microporosa, pueden ser determinadas fácilmente mediante ensayos para cada caso particular. Se comprobó que generalmente ya no se obtiene ninguna ventaja adicional elevando la concentración de la solución salina hasta valores muy por encima de la concentración mínima de sal necesaria para obtener la estructura microporosa. Evidentemente tampoco resulta ninguna desventaja con una concentración de sal más alta, por lo que se aconseja trabajar alejado de manera suficiente de la concentración mínima necesaria. Si se añade electrolito más abundantemente que con la concentración mínima, se produce, como ventaja adicional especial del procedimiento según el invento, una constancia de resultados relativamente grande, ya que en-

340880



tonces, tal como se encontró, no se producen prácticamente ni oscilaciones en la concentración ni desviaciones de temperatura en el producto final.

En la siguiente tabla II están reunidos un cierto número de sales utilizables como electrolito en el sentido del invento, y su solubilidad en agua a 20°C.

TABLA II

	<u>Sal</u>	<u>Solubilidad en agua a 20°C.</u>
10	NaCl	26,4%
	NaNO ₃	46,8%
	NH ₄ Cl	27,1%
	NH ₄ NO ₃	65,2%
	KCl	25,6%
15	ZnSO ₄	62,9%
	CaCl ₂	43,0%
	(NH ₄) ₂ SO ₄	43,0%
	MgCl ₂	75,2%

Preferiblemente, son apropiadas para la precipitación del poliuretano las soluciones acuosas de sales de metal alcalino, de metal alcalino-térreo, de amonio o de zinc. La precipitación del gel de polímero que contiene poliuretano, según el modo del invento, no está ligada de por sí con el mantenimiento de un determinado tiempo de precipitación. En la realización técnica no son necesarios, sin embargo, períodos de tiempo más largos que 15 minutos. Evidentemente, el tiempo de reacción necesario para la precipitación del gel depende de la temperatura del baño de precipitación. Frecuentemente, la precipita - -



ción ya está completa después de un minuto con baños de -
precipitación muy calientes próximos a 80°C. Para lograr -
una estructura uniforme de la capa de recubrimiento supe -
rior se ha encontrado especialmente ventajoso realizar la -
5 precipitación del gel con la solución de electrolito en un
espacio de 2 a 10 minutos. Después de la precipitación del
gel de polímero, la capa de recubrimiento superior es lava-
da con agua de manera de por sí conocida, hasta la elimina-
ción completa del disolvente y del no disolvente, y espe-
10 cialmente de las sales, y finalmente es secada. Se mostró-
que la utilización de soluciones salinas no prolonga el -
tiempo de lavado necesario usualmente para la eliminación-
de los materiales extraños indeseables. Las sales pueden -
ser eliminadas de forma claramente más fácil que los disol-
15 ventos pueden ser separados por lavado.

Las capas de recubrimiento superior prepara-
das según el invento muestran, además de una excelente es-
tructura microporosa, una resistencia a la fatiga por fle-
xiones repetidas claramente mejor que las capas de recu -
20 brimiento superior en las que existen todavía macroporos.-
En las capas de recubrimiento superior con macroporos en el
ensayo de flexiones repetidas se rompen preferiblemente -
las delgadas pelliculitas situadas sobre las vacuolos o bur-
bujas. En uno de tales lugares de rotura se propaga muy rá-
25 pidamente la rotura a la capa de recubrimiento superior. En
un ensayo de la resistencia a la fatiga según I.U.F. 20 -
en un flexómetro de Bally (firma Bally A.G. Schönenwerd/
Suiza) se pudo determinar que capas de recubrimiento supe-
rior que contienen macroporos resultan destruidas en prome-
30 dio después de 10000 flexiones, mientras que las capas de



recubrimiento superior microporosas, preparadas según el invento, resisten inalteradas sin daño al menos 200.000 flexiones.

Los siguientes ejemplos deben explicar aún más -
5 el invento:

Ejemplo 1.-Según procedimientos conocidos, se preparó en primer lugar, por cardado de fibras de celulosa - regenerada y de poliamidas de longitud usual de fibras - cortadas, un velo fibroso, el cual fué impregnado subsi -
10 guientemente de la manera usual con un poliéster-poliuretano lineal. Después de lavar y secar la estructura laminar textil se aplicó con una espátula un gel de polímero en un espesor de 1,1 mm. El gel de polímero estaba compuesto por
15 20% en peso de poliéster-poliuretano lineal, 4% en peso - de poli (cloruro de vinilo), aproximadamente 6% en peso - de nitrato de amonio y aproximadamente 70% en peso de di- metil-formamida. La capa de base textil recubierta con - este gel de polímero, a la que corresponde también la de- signación de "substrato", es conducida subsiguientemente
20 a través de una solución de cloruro de sodio al 20%, re- gulado a 20°C. Después de un tiempo de actividad de 5 mi- nutos, se lava con agua y se seca. El producto resultan- te muestra una capa de recubrimiento superior muy uniforme y de poros muy finos. No se observaron poros con un diá-
25 metro de 10 micras. La mayor parte de los microporos for- mados eran esencialmente más pequeños. La estructura la- minar acabada mostraba una permeabilidad al vapor de agua de 650 g/m²/día. En un ensayo de comparación, se realizó - la precipitación de manera conocida con ayuda de agua pu-
30 ra. La capa de recubrimiento superior estaba llena de mi-



87

croporos con un diámetro superior a 20 micras.

Ejemplo 2. - Tal como se describe en el Ejemplo 1, se recubrió un velo fibroso con un gel de polímero. Sin embargo, para la realización de la precipitación se utilizó un baño de electrolito que, además de 20% en peso de cloruro de sodio, contenía 10% en peso de dimetil-formamida. La realización de la precipitación tuvo lugar a una temperatura del baño de 50°C. La estructura laminar microporosa similar al cuero resultante mostró una estructura de poros extraordinariamente finos. El ensayo de la permeabilidad al vapor de agua de acuerdo con la norma DIN 53.333 dió un valor de 750 g/m²/día.

Ejemplo 3. - De acuerdo con un procedimiento conocido, a partir de fibras cortadas de poliamidas y celulosa regenerada y sobre una máquina papelera, se preparó un velo de fibras que es impregnado con un poliuretano lineal en mezcla con poli (cloruro de vinilo). Después del lavado y del secado, se aplicó sobre el substrato una capa de 0,8 mm. de espesor de un gel de polímero que poseía aproximadamente la siguiente composición: 25% en peso de poliuretano y 5% en peso de un copolímero de 80 partes de poli(cloruro de vinilo) y 20 partes de anhídrido del ácido maleico, 10% en peso de agua y 60% en peso de dimetil-formamida. Se conduce al substrato correspondientemente recubierto, y con un tiempo de permanencia de 3 minutos, a través de un baño de precipitación, que contiene 32% en peso de nitrato de potasio y está regulado a 65°C. Después del lavado y del secado, se obtuvo una estructura laminar con una capa de recubrimiento superior de poros muy finos.

Ejemplo 4. - Tal como se describe en el Ejemplo 3,

24.6.67

340880



se aplica un gel de polímero sobre un sustrato preparado a base de un velo fibroso. La composición del gel corresponde a la del ejemplo 3, pero en lugar del copolímero de poli (cloruro de vinilo) se empleó nitrocelulosa en la misma cantidad. Para la precipitación del gel de polímero, se conduce al sustrato recubierto, en un tiempo de permanencia de 8 minutos, a través de una solución al 50% de nitrato de amonio, cuya temperatura era de 23°C. Después del lavado y del secado, se obtuvo una estructura laminar, que permaneció inalterada después de 500.000 flexiones en un ensayo de la resistencia a la fatiga por flexiones repetidas según I.U.P. 20 con un flexómetro de Bally.

Ejemplo 5.- Sobre un velo fibroso impregnado con poliuretano se aplicó un gel de polímero, que contenía aproximadamente las siguientes sustancias: 24% en peso de poliéster-poliuretano lineal, 6% en peso de nitrato de amonio y 70% en peso de dimetil-formamida. Para la precipitación del gel de polímero, aplicado con un espesor de capa de 0,5 mm, se utilizó una solución acuosa al 22% de electrolito a una temperatura de 30°C, que contenía 70 partes de cloruro de sodio y 30 partes de cloruro de potasio. Después del lavado y del secado se obtuvo una capa de recubrimiento superior de poros muy finos. Una fotografía de sección transversal con un aumento de 1:100 mostró una estructura totalmente microporosa en la capa de recubrimiento superior producida.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 18 de Junio de 1.966,



bajo el número V 31.290 VIIa/8h, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

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

15

1). Procedimiento para la fabricación de estructuras laminares microporosas similares al cuero, que constan de una capa de base textil en la que está distribuido uniformemente un aglutinante elastómero, así como de una capa de recubrimiento superior que es producida por aplicación de un gel de polímero que contiene poliuretano en un disolvente apropiado para poliuretanos, precipitación del polímero con subsiguiente lavado y secado, caracterizado, porque después de la aplicación del gel sobre la capa de base se lleva a cabo la precipitación a temperaturas entre 5 y 80°C con una solución acuosa de electrolito, que muestra un valor de pH situado entre 3 y 9 y una concentración de electrolito situada entre 15% en peso y el valor de saturación.

20

25

2). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la formación de la capa de recubrimiento superior se aplica un gel de polímero que contiene poliuretano, que contiene 15 a 35% en peso de un poliuretano lineal, 0 a 15% en peso de uno o varios poli-

30

24.6.67.

27 JUN 1967



meros adicionales, 5 a 30% en peso de un no disolvente para poliuretanos y 20 a 80% en peso de un disolvente - para poliuretanos, en el que el no disolvente es al menos parcialmente soluble.

5 3). Procedimiento según las reivindicaciones - 1 y 2, caracterizado porque el gel de polímero contiene - 20 a 30% en peso de poliuretano, 0 a 10% en peso de uno o varios polímeros adicionales, 5 a 15% en peso de no disolvente y 45 a 75% en peso de disolvente.

10 4). Procedimiento según las reivindicaciones - 1 a 3, caracterizado porque se utilizan poliuretanos lineales que poseen una viscosidad relativa de 20 a 100 poises - en solución al 20% de dimetil-formamida a 20°C.

15 5). Procedimiento según las reivindicaciones - 1 a 4, caracterizado porque como polímero adicional presente en el gel se utiliza poli(cloruro de vinilo) homopolímero o copolímeros de policloruro de vinilo preferiblemente con anhídrido de ácido maleico o con poli(acetato de - vinilo).

20 6). Procedimiento según las reivindicaciones - 1 a 4, caracterizado porque como polímero adicional presente en el gel se utilizan copolímeros de butadieno y acrilonitrilo y/o copolímeros de butadieno y estireno.

25 7). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como polímero adicional presente en el gel se utiliza nitrocelulosa.

8). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como no disolvente se utiliza - 5 a 10% en peso de agua.

30 9). Procedimiento según las reivindicaciones 1 -



a 7, caracterizado porque como no disolvente se utiliza 5 a 30% en peso de nitrato de amonio.

5 10). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como disolvente se utiliza dimetil-formamida.

11). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se realiza la precipitación a temperaturas entre 15 y 60°C.

10 12). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se realiza la precipitación con una solución de electrolito que muestra un valor de pH situado entre 4,5 y 8.

15 13). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se realiza la precipitación con una solución de electrolito, que muestra una concentración de electrolito situada entre 20% en peso y el valor de saturación.

20 14). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la solución de electrolito contiene adicionalmente 5 a 10% en peso de dimetil-formamida.

15 15). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque como electrolito se utilizan sales de metal alcalino, de metal alcalino-térreo, de amonio o de zinc.

25 16). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque como electrolito se utilizan mezclas de sales.

30 17). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se realiza la precipitación

27 JUN 1967

del gel con la solución de electrolito dentro de un espacio de tiempo de 1 a 15 minutos.

5 18). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque se realiza la precipitación del gel con la solución de electrolito dentro de un espacio de tiempo de 2 a 10 minutos.

19). Procedimiento para la fabricación de estructuras laminares microporosas similares al cuero.

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

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

27 JUN 1967

15

Alberio del Elzabete
Por Fianza

20

340800