

349084

PATENTE DE INVENCIÓN

=====

Case No. PP. 27.



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE LAMINAS FLEXIBLES PERMEABLES AL  
VAPOR DE AGUA"

=====

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

=====

Este invento se refiere a la fabricación  
de materiales en plancha flexible, permeables al  
vapor de agua y, en especial, aunque no exclusiva-  
mente materiales artificiales análogos al cuero y  
5. constituye una mejora o modificación del invento

descrito en la solicitud británica del mismo solicitante núm. 33.047/64 (Caso PP.9), memoria de la patente española nº de serie 306.368, que se denominarán patente principal.



5. En los métodos descritos en la memoria principal, el material en forma de plancha flexible, permeable al vapor, se obtiene preparando una mezcla que incluya un material polímero sintético para la preparación de plásticos, en un disolvente que tenga distribuido en el mismo, una carga sólida, susceptibles de eliminarse, que ayude a conformar la mezcla, y tratando la mezcla obtenida con un agente de coagulación que no constituya un disolvente para el material de trabajo pero que sea, por lo menos, parcialmente miscible con el disolvente a fin de coagular el material de trabajo en una plancha, y eliminando la carga por tratamiento de la mezcla moldeada con el mismo agente de coagulación, u otro, que tampoco sea disolvente para el material de trabajo; la elección del agente de coagulación y del tiempo de tratamiento se eligen para asegurar la eliminación de prácticamente toda la carga. La mezcla puede contener un poliuretano como material de trabajo, N,N-dimetilformamida (D.M.F.) como disolvente y cloruro sódico como carga, mientras que el agente o agentes de coagulación pueden ser agua. La carga puede tener un número apreciable de partículas cuyos diámetros estén comprendidos entre 7 y 25 micras.

30. La memoria principal preve una gran variedad de relaciones de carga desde 0,5 partes en peso, a 6 partes en peso de carga, para 1 parte de material de



trabajo, pero todos los casos específicamente descritos, emplean una relación de 3 a 1 ó más.

- Se ha comprobado que en ciertos respectos, los materiales perfeccionados se obtienen eligiendo una relación de carga a material de trabajo, inferior a 3 - 1. En especial, la rigidez o resistencia al desgaste y la resistencia a la propagación del desgarre, tiende a disminuir con el aumento de la proporción de carga.
- 5.
10. Por otra parte, se observa que la reducción de la relación de carga más allá de un punto determinado, dependiente de la relación de material de trabajo a disolvente, dá por resultado un material dotado de una estructura distinta. Esta estructura, se puede denominar "celular" comprende un aglomerante microporoso que tiene interconectado microporos que proporcionan permeabilidad, y un número muy superior de poros, que se denominarán macroporos, que no se prolonga de una cara a la otra de la lámina y son de un tamaño tal que pueden apreciarse a simple vista cuando se observa una sección transversal de la lámina a la luz diurna corriente. En la estructura normal, que puede denominarse "no-celular", por otra parte, no existe macroporos, y la estructura microporosa es más aproximadamente homogénea.
- 15.
- 20.
25. Un procedimiento para la formación de la estructura celular, se describe en la memoria de la patente británica del mismo solicitante núm. (Caso P.P.26), memoria de la patente española nº .
30. En general la estructura "celular" tiende a



- ser más débil y menos tenaz que la estructura "no-celular", y por tanto para fines tales como los materiales análogos al cuero, artificiales, para utilizarse en las partes superiores del calzado en las
5. que se requiera la resistencia y la rigidez, puede ser conveniente evitar la estructura "celular". Así, la selección de materiales dotados de una relación de carga a material de trabajo, en combinación con una relación de material de trabajo a disolvente, inferior
10. a los límites entre los cuales están comprendidos los materiales de la patente principal, pero superior a los límites que se presentan en la estructura "celular", se cree que dará por resultado una combinación especialmente favorable de propiedades; resistencia notable a
15. la rigidez o resistencia al desgaste, y permeabilidad al vapor de agua.

- Desde luego, la producción de un material polímero sintético microporoso, permeable al vapor de agua, suficientemente tenaz y resistente, puede hacer
20. posible al eliminar la necesidad de empleo de un revestimiento por refuerzo o soporte permanente de material fibroso tejido con objeto de comunicar la resistencia necesaria a un cuero artificial para realizar con ello una economía considerable además de eliminar determinadas desventajas que se presentan cuando se emplea un soporte fibroso.
- 25.

- Un material de esta naturaleza que se denominará material sin vellones, se describe en la solicitud de la patente británica del mismo solicitante nº 9.974 de 1.966, 1609/67 (Case P.P. 23A/29), memoria de la patente española nº
- 30.



- Esta proposición elimina también un inconveniente experimentado con determinadas propuestas anteriores para materiales de la parte superior de los calzados, que utilizan materiales fibrosos obtenidos de fieltros o vellones consolidados por punzonado con aguja, que las variaciones resultantes de densidad en el fieltro aparecen como irregularidades de superficie cuando el material derivado de los mismos se tensa o estira. Este problema se denomina convenientemente "efecto de piel de naranja" y no se presenta con los materiales en los que se usa el material sin vellones "no-celular" de este invento.
- 5.
- 10.

- Así, de acuerdo con este invento, un método para la fabricación de material en planchas, flexible, permeable al vapor de agua, que incluye la preparación de una mezcla susceptible de distribuirse, que comprende una solución de un material de trabajo elastómero, polímero y termoplástico, sintético y flexible, formador de películas, en un disolvente que tenga en él distribuida una carga sólida susceptible de eliminarse, movida en forma de películas de tamaño pequeño que constituyen una capa continua de la mezcla sobre un soporte temporal al que la capa se adhiere; el tratamiento de la capa sobre el soporte con un líquido coagulante que no es disolvente del material de trabajo, pero sí de la capa amovible, y por lo menos, es parcialmente miscible con el disolvente para el material de trabajo, para coagular el material de trabajo en una lámina, y eliminando prácticamente todo el disolvente y la carga susceptible de separarse, lavando el material con un líquido de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- coagulación, secando el material en plancha resultante flexible y permeable al vapor de agua, y separando de él el soporte, se caracteriza porque la relación en partes en peso de carga a material de trabajo, y
5. la relación en partes en peso de material de trabajo a disolvente en la mezcla, está comprendida en la zona cerrada definida por la figura A-K-L-M-A del diagrama de la figura 1 de los dibujos adjuntos, pero por encima de la línea A-K.
10. El lavado del material para separar el disolvente y la carga, puede ser solamente la inmersión del material en líquido coagulante, o puede lavarse con líquido coagulante nuevo o continuar el tratamiento con el líquido usado, para llevar a cabo la verdadera coagulación.
15. Dichos materiales es probable que contengan una estructura "no-celular" como se define anteriormente y esta probabilidad puede aumentarse por selección adecuada de los parámetros de espesor de la capa, temperatura a que se realiza la coagulación, y tamaño de las partículas de carga.
20. Sin embargo, a parte de la cuestión de que el material contenga o no macroporos, pueden ser importantes otros factores, por ejemplo permeabilidad adecuada al vapor de agua, y especialmente la resistencia, incluyendo la resistencia al desgaste y al desgarre, y la facilidad de trabajo, especialmente la facilidad de distribución o dispersión.
25. Con relaciones elevadas de material de trabajo a disolvente, aumenta la viscosidad hasta un pun
- 30.



to en el que la distribución o dispersión de la capa se hace difícil; por el contrario, si esta relación es indebidamente reducida, la resistencia puede menos cabarse.

5. Con elevadas relaciones de carga a material de trabajo (dentro de la superficie amplia abarcada por este invento) la permeabilidad ha de ajustarse a requerimientos en general, y la resistencia tiende a ser el factor crítico y, por tanto, si la proporción de carga aumenta, la proporción de material de trabajo a disolvente ha de aumentarse también. Por otra parte, a bajas proporciones de carga a material de trabajo, la permeabilidad puede todavía ser suficiente para cumplir con las exigencias, y además, la cuestión de la resistencia presenta menos dificultad, de tal modo que si la proporción de material de trabajo a disolvente aumenta, puede mantenerse una resistencia adecuada sin temor en cuanto a los macroporos que se presentan en un campo de proporciones de carga con respecto al material de trabajo.
- 10.
- 15.
20. Realizando un balance o comparación entre todas estas consideraciones, se prefiere utilizar relaciones de partes en peso de material de trabajo a disolvente en la mezcla, comprendida en la superficie del interior del área definida por la figura cerrada R-S-T-U-R, en el diagrama de la figura 1, de los dibujos adjuntos.
- 25.
30. Con preferencia, la relación en peso de carga a material de trabajo es del orden de 1,5 á 1, á 2-1 y la relación en peso de material de trabajo a disolvente es del orden de 30:70 á 35:65. Con preferencia, la



- carga se muele de tal modo que más del 90% de las películas tenga diámetros del orden de 4 a 20 micras. El diámetro medio de las partículas puede ser del orden de 10 a 14 micras y es con preferencia de 13 micras; la desviación standard hacia ambos lados es de 4,5 micras.
5. A este tamaño de partícula se hará referencia como  $13_{\pm 4,5}$  micras (una desviación standard) durante el resto de la especificación. Una carga adecuada es el cloruro sódico. Estos tamaños de partículas se miden por medio de un Sedimentómetro de Foto-extinción, fabricado por Evans Electro Selenium Ltd., Modelo nº 41 utilizado de acuerdo con las instrucciones de los fabricantes, basadas en artículos de H.E. Rose publicados en "Engineering" del 31 de marzo y 14 de abril de 1950 y "Nature" de 1952, Volúmen 169, pág 287.
- 10.
- 15.

La relación precisa de material de trabajo a disolvente y de carga a material de trabajo a que la estructura celular se presenta, depende en cierto grado del tamaño de las partículas de la carga, y si éste se reduce, han de reducirse también las cifras de los parámetros entre los cuales se presenta la estructura celular.

20.

Se ha observado que para un peso dado de carga, una reducción del tamaño de las partículas de la misma tiende a aumentar la permeabilidad de producto, sin afectar apreciablemente su resistencia a la tensión.

25.

Se cree que dentro de la superficie A-D-Q-K-A, puede obtenerse un material "no-celular", si el diámetro de la partícula de la carga se mide por el método antes descrito, y es predominantemente inferior<sup>a</sup> 10 mi-

30.



cras. Sin embargo, se prefiere no trabajar en esta superficie en vista de que existe la incertidumbre con respecto a que estructura se obtendrá.

5. Dentro del orden representado por la superficie A-K-L-M-A- del diagrama de la figura 1 de los dibujos adjuntos, se cree que no puede conseguirse una estructura "no-celular" con partículas de tamaño superior.

10. Parece que si el contenido en humedad del cloruro sódico es muy inferior á 0,2-0,4% por ejemplo inferior á 0,05% en peso o muy superior, por ejemplo, 0,5%, la tendencia a que se presenten macroporos aumenta. Se prefiere por tanto utilizar sal cuyo contenido en humedad sea de 0,2 á 0,4% en peso, aproximadamente. Análogamente, los resultados obtenidos de las condiciones de molienda a una humedad relativa superior al 50% á 25°C, parecen indicar una tendencia para la mayor presentación de macroporos, con humedad elevada. Así, se prefiere utilizar condiciones de moli-  
20. turación de alrededor del 50% de Humedad relativa á 25°C. Es también conveniente que la molienda sea muy intensa para asegurar que la dispersión de la sal en la solución de poliuretano sea homogénea, dado que las formulaciones insuficientemente molidas están ex-  
25. puestas a tener macroporos.

A condición de que las relaciones estén comprendidas dentro de la superficie preferida R-S-T-U-R, los macroporos son difíciles de producirse. Sin embargo en el caso de los tamaños de partículas del  
30. extremo inferior de los límites antes citados, la



- tendencia del cloruro sódico a absorber humedad, se aumenta y debe tenerse cuidado de que el contenido en humedad preferido de 0,2-0,4% en peso para el cloruro sódico mencionado, no se exceda, y se cumplan las con
5. diciones antes indicadas de molturación preferida. Además, la temperatura de coagulación ha de mantenerse reducida, si han de evitarse los macroporos.
- Con preferencia, la mezcla usada para formar la capa se aplica en una sola etapa de revestimiento de
10. tal modo que se consiga un producto macroporoso lavado y secado, cuyo espesor sea superior a 1 mm. y con preferencia sea del orden de 1 a 1,2 mm.
- Los materiales de trabajo preferidos, son poliuretanos derivados de poliésteres, poliésteres y policaprolactonas.
15. Constituyen ejemplos de resinas basadas en poliéster, las que se venden con los nombres comerciales ELASTOLLAN TN61 EH98AK y TEXIN. Una resina adecuada sobre la base de poliéster es la vendida con el nombre de ELASTOLLAN TN63 PA98AK. Un poliuretano adecuado sobre la base de caprolactona, es el que se vende con el nombre de ELASTOLLAN TN65 EN98AK.
20. Los disolventes para el material de trabajo susceptibles de utilizarse, incluyen la dimetilformamida, el dimetilsulfoxido, la N-metilpirrolidona y la dimetil
25. acetamida, pero el verdadero disolvente elegido en realidad dependerá del material de trabajo empleado. Así para ELASTOLLAN TN61 EH98AK, se prefiere la dimetilformamida.
30. La dimetilformamida puede diluirse con otras



disolventes más económicos tales como tolueno y metil etilcetona, que aunque no son disolventes para el poliuretano, en su esencia, actúan como disolventes al mezclarse con dimetilformamida.

5. Un material de trabajo preferido, es un poliuretano termoplástico elastómero derivado de un poliéster por reacción con un diol y un diisocianato, y en especial uno en que el poliéster comprenda el producto de reacción de condensación de ácido adípico y etilenglicol, el diol comprende 1,4-butilenglicol y el diisocianato comprende diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y el isocianato se utiliza en un exceso molar muy ligero. Parte del etilenglicol puede sustituirse por 1,4-butilenglicol.
- 10.
15. Un líquido preferido de coagulación, es el agua.
- El soporte temporal, con preferencia, es una lámina de material plástico y sintético poroso, que puede estar formada convenientemente, por aglomeración o sinterización de un polímero termoplástico pulverizado. El polímero termoplástico puede ser un polietileno de elevada densidad. Un soporte especial de esta naturaleza que se ha comprobado es adecuado, tiene un espesor de  $1,70 \pm 0,10$  mm., una permeabilidad de  $8,49 + 1,89$  litros/segundo, a una presión estática de 203,2 mm. de agua, y pesa  $1,3\text{Kg}/\text{m}^2$ .
- 20.
- 25.
- Un ejemplo de un material de esta naturaleza, es que se vende con la marca registrada VYON. Este material se prepara distribuyendo una capa uniforme de polvo de polietileno de elevada densidad Ziegler sobre una superficie metálica fija y luego colocando
- 30.



esta superficie y la capa en un horno adecuadamente calentado para hacer que las partículas se sintericen o aglomeren. La superficie de la lámina resultante sinterizada que estaba en contacto con la superficie metálica lisa, es más lisa que la otra cara, y sobre ésta cara mas lisa es donde se forma la capa.

En una forma preferida de este invento, la carga es cloruro sódico; el material de trabajo comprende poliuretano termoplástico, elastómero, derivado de un poliéster por reacción con un diol, y un di-isocianato; el disolvente comprende dimetilformamida, y la mezcla se forma disolviendo el poliuretano en la dimetilformamida, y luego moliendo cloruro sódico seco en la solución, en condiciones de baja humedad, hasta obtenerse una dispersión homogénea.

Con preferencia, el contenido en humedad de la sal, es del orden de 0,2-0,4% en peso, y las condiciones de molturación no son más húmedas del 50% de humedad relativa a 25°. En este tipo del invento, la capa se corta con una cuchilla sobre el soporte y se hace pasar alrededor de un rodillo aplicándose al soporte dicha capa entre una cuchilla fija, preferentemente vertical y una placa soporte inclinada hacia arriba frente a la cuchilla fija desde el punto de vista de los movimientos del soporte.

Con preferencia, la coagulación se lleva a cabo sumergiendo la capa sobre el soporte con la cara revestida hacia abajo, en agua a 20°C. Convenientemente, el material se sumerge en frío, por ejemplo a 20° C. en el líquido de coagulación, hasta que queda disolven-



5. te insuficiente para aplastar la estructura porosa al calentar, y luego se retira la carga hasta el nivel adecuado calandrando el material en un líquido de coagulación calentado por ejemplo á 60°C, que se hace circular en contracorriente con respecto al material.

10. Se cree que el material dotado de parámetros comprendidos dentro de las superficies determinadas A-K-L-M-A, y especialmente R-S-T-U-R, tiene propiedades deseables que no poseen los materiales en los que el contenido en carga es superior o inferior. En términos generales, si la proporción de carga se aumenta, la estructura del material puede considerarse que se transforma en masa abierta con lo cual aumenta la permeabilidad para el vapor, pero la resistencia o rigidez disminuye de modo correspondientes. Por el contrario, si la proporción de carga se reduce, se llega al punto en que la estructura se transforma en "celular", con lo cual se reduce nuevamente la rigidez o resistencia o la resistencia al desgaste, o la resistencia al desgarre a la propagación del material, aunque en este caso, en general, no existe un aumento notable en la permeabilidad al vapor de agua sino una disminución en la resistencia a la penetración del agua líquida.

15.

20.

25.

30. Se observará que el límite inferior de la relación de material de trabajo a disolvente en la superficie elegida antes indicada, se establece alrededor de 25:75. Así, si esta relación se reduce más aún, o sea, si se aumenta la proporción de disolvente,



el efecto es algo análogo al del aumento de la relación de carga a material de trabajo superior a 3:1, proporcionando una estructura más abierta y más débil. Con respecto al límite superior de esta relación, se halla establecido por la cuestión práctica de proporcionar disolvente para formar una mezcla susceptible de distribuirse, capaz de transformarse en una capa continua.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Además de los parámetros de concentración del material de trabajo, proporción de carga y tamaño de las partículas de ésta, que pueden ejercer una influencia crítica en las propiedades del producto, existen otros parámetros que ejercen una influencia menos marcada o distinguible. Por ejemplo, el vacío de dispersión empleado al formar la capa de material de trabajo sobre el soporte temporal, aparte de determinado espesor del producto, ejerce influencia sobre la permeabilidad y resistencia al desgarre de dicho producto. En general se ha comprobado que, para materiales "no-celulares" la resistencia al desgarre aumenta con el aumento del vacío de dispersión, mientras que la permeabilidad disminuye.

25.

Este invento puede aplicarse en la práctica de distintos modos, y a continuación y por vía de ejemplo se describen varios tipos distintos que acoplan este invento, haciendo referencia a los esquemas adjuntos en los que:

30.

la figura 1 es un gráfico en el cual, en abscisas, se representa la relación en peso de material de trabajo a disolvente, expresada como porcenta



jes del material de trabajo y en ordenadas la relación en peso de carga a material de trabajo. Estos ejemplos que son "celulares" se representan por círculos, mientras que las "no-celulares" se indican por cruces,

5. la figura 2 es un diagrama de flujos del proceso para la preparación de un material de capa o sustrato sencillo.

Descripción general del procedimiento - Con referencia a la figura 2, las etapas principales del proceso están numeradas de 32 á 80. Existen dos etapas auxiliares, las de molturación del cloruro de sodio a un tamaño de partículas finas, etapa 20, y la fabricación del soporte, etapa 25. Este último es una lámina de polietileno poroso y aglomerado sinterizado de elevada densidad y se prepara esparciendo una capa homogéna de polvo de polietileno Ziegler de densidad elevada sobre una correa transportadora metálica, lisa, que hace pasar la capa depositada sobre la correa, a través de un horno adecuadamente calentado para hacer que las partículas se sintericen, enfriando la lámina sinterizada y separando la de la correa. La superficie de la lámina sinterizada resultante, que estuvo en contacto con la superficie metálica es más lisa que la otra cara, y es sobre la cara lisa citada donde se distribuye la mezcla.

25. En términos generales, la etapa principal del proceso consiste en preparar una pasta sustrato que contiene una solución de un poliuretano a base de poliéster, disuelto en dimetilformamida, y cloruro sódico finamente dividido. Estas son las etapas 32 y 35. La pasta sustrato se utiliza para la formación de materiales

30.



de acuerdo con este invento, que encuentran usos numerosos como sustrato para los materiales tipo cuero artificiales. Pueden prepararse capas opcionales adicionales, sobre el material de acuerdo con este invento, o puede proporcionarse solamente un terminado superficial.

Una capa de la pasta sustrato, se distribuye sobre el soporte. Esta es la etapa 40.

El soporte revestido mantenido a una tensión adecuada, en toda esta etapa del proceso, se sumerge en agua suavemente por la cara revestida hacia abajo y se lava con agua (por ejemplo a 20°C) hasta que el poliuretano se ha precipitado todo él fuera de la solución, y se ha separado toda la dimetilformamida. Estas son las etapas 50 y 55. El resto del cloruro sódico, se separa a continuación por lavado con agua calentada (por ejemplo a 70°C), y el material seco con la capa en la parte superior, y cuidando de que el caldeo no arrugue o alabee el soporte veinte minutos en un horno a 120°C es adecuado. Estas son las etapas 60 y 65.

Después de secarse, se separa cuidadosamente del soporte. Esta es la etapa 70. Puede ser más fácil hacerlo mientras el material está todavía caliente. Este proceso comunica un aspecto fibroso o superficie carnosa a la superficie que estuvo adherida al soporte.

El soporte se trata a continuación para permitir su nuevo empleo si es posible, y se recicla a la etapa 25 del proceso, para el nuevo empleo o la recu-



peración.

El material si inspecciona y ensaya a conti  
 nuación, etapa 75 y si cumple con las especificaciones  
 puede recibir a opción, ulteriores revestimientos según  
 se indica más arriba y/o un tratamiento de acabado su-  
 perficial por distribución en el mismo de dimetilforma-  
 mida, y secado ulterior. Este procedimiento puede reali-  
 zarse de acuerdo con el invento descrito en la memoria  
 de la patente británica del mismo solicitante No. 9976/66  
 (Caso PP.15), memoria de la patente española nº .  
 Esta es la etapa 80. Esto comunica un aspecto de grano de  
 piel de becerro de calidad elevada, a la superficie del  
 material. Puede también recibir otros tratamientos op-  
 cionales, mencionados a continuación.

15. Descripción detallada del proceso.

Etapa 20, molturación de la carga - Se obtienen resulta-  
 dos satisfactorios cuando la mayoría de las partículas  
 tienen entre 4 y 20 micras de diámetro siendo el tamaño  
 modelo preferido de las partículas, de 13 + 4,5 micras  
 (desviación normal). El tamaño de las partículas de la  
 sal, se miden en un sedimentómetro de foto-extinción,  
 fabricado por Evans Electro Selenium Ltd., Model nº 41  
 utilizado de acuerdo con las indicaciones del fabrican-  
 te sobre la base de comunicaciones de H.E. Rose en "En-  
 gineering" del 31 de Marzo y 14 de abril de 1950, y "Na-  
 ture" de 1952, volumen 169 pag. 287.

Debe tenerse cuidado en asegurar que las par-  
 tículas en la suspensión del ensayo, no se han aglomera-  
 do y esto puede conseguirse aplicando vibraciones ultra-  
 sónicas a la suspensión de ensayo; estas, desde luego,



- han de ser tales que no destruyan las partículas individuales, sino solamente cualesquiera aglomerados. La molturación se realiza por recirculación de cloruro de sodio entre un molino, produciendo partículas de tamaño más parecido al basto y un clasificador que separa las partículas demasiado gruesas, y las recicla al aparato de molturación. Clásicamente, se recicla, para nueva molienda, alrededor del 50% de la masa total. El aparato de molturación puede ser del tipo que comprende un par de discos coaxiales susceptibles de girar a velocidades distintas o en direcciones opuestas, teniendo cada disco anillos concéntricos de pasadores o clavijas que se prolonga desde dicho disco y se encuentran entre los anillos o pasadores del disco opuesto.
5. El material que se mezcla, consiste en cristales de cloruro sódico, de un contenido en humedad no superior a 0,2-0,4% en peso, al que se añade entre 0,4 y 0,7% en peso de un agente antiaglomerante de sílice y cal, coprecipitado, por ejemplo el vendido con el nombre de Microcal 160 (marca comercial) por Joseph Crosfield and Sons. El cloruro sódico molido se cierra herméticamente en un envase y se conserva en condiciones de sequedad de tal modo que el contenido en humedad de la sal molida no exceda de 0,2-0,4% en peso, y, con preferencia sea de alrededor de este valor.
10. Etapa 25. Fabricación del soporte - El soporte temporal es una lámina de material plástico sintético obtenido distribuyendo una capa homogénea de polietileno de elevada densidad Ziegler en polvo sobre una superficie mo-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tálica lisa y, colocando luego la superficie metálica lisa y la capa en un horno adecuadamente calentado, para hacer que las partículas se aglomeren. La superficie de la lámina sinterizada o aglomerada resultante, que estuvo en contacto con la superficie metálica lisa, es más lisa que la otra cara, y es en dicha cara más lisa donde la capa se forma.

5. El material tiene 558,8 mm de ancho,  $1,70 \pm 0,10$  mm de espesor, con una permeabilidad de  $8,49 \pm 1,89$  litros aire/segundo a una presión estática de 203,2 mm de agua y pesa  $1,3 \text{ kg/m}^2$ .

10. Etapas 30 á 36. Preparación de la pasta del sustrato -

El material de trabajo del cual se obtiene la lámina flexible artificial tipo cuero, permeable al vapor de agua, es un poliuretano sobre la base de poliéster obtenido del modo siguiente.

15. El material de partida es un poliéster lineal que contiene grupos hidroxilo, que se prepara a partir de ácido adípico y etilenglicol, de un peso molecular aproximado de 2000, un índice alcalino de alrededor de 50 y un índice de acidez de 1. Se calientan 1000 g. de este poliéster a  $120^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente, con 90g. de 1,4-butilenglicol; ambos reactivos se han desecado adecuadamente, con anterioridad. A la mezcla calentada se añaden 400 g. de di-isocianato de 4,4'-difenilmetano, con agitación enérgica, que se continúa hasta que el sólido se ha disuelto, alcanzando la temperatura alrededor de  $100^{\circ}\text{C}$ . Después de unos 2 minutos, el líquido se vierte sobre placas previamente calentadas entre 110 y  $130^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente, Después de unos 10 minutos,



5. la masa se despega de las placas, se deja enfriar a la temperatura ambiente, y se granula en una máquina granuladora convencional. Este material tiene una dureza Shore de 98 en la escala A a 25°C. Una solución al 10% en peso en dimetilformamida, tiene una viscosidad del orden de 15 a 30 centipoise a 25°C.

10. En una modificación, parte de este material de etilenglicol se sustituye por 1,4-butilenglicol de tal modo que el poliéster básico es en realidad un copolímero de 2 dioles.

El material puede contener estabilizadores convencionales.

15. La etapa 32 de la figura 2, preparación de la solución de sustrato, se lleva a cabo pesando 3 partes en peso de este polímero y disolviéndolo en 7 partes en peso de dimetilformamida seca (menos de 0,01% de humedad, suministrada por I.C.I. Ltd. de acuerdo con su especificación para dimetilformamida seca) en un mezclador vertical con un elevado grado de cizallado. Debe tenerse cuidado, manteniendo la temperatura por debajo de 40° durante la mezcla, o puede presentarse la degradación del poliuretano. La solución del sustrato, se almacena en condiciones de sequedad.

20. Cuando se manejen soluciones de dimetilformamida, hay que tener mucho cuidado toda vez que el vapor es tóxico y además higroscópico. Así, cuando es posible, las etapas de mezclado se realizan cerradas y se mantienen a baja humedad, idealmente inferior a 50% de humedad relativa a 25°C.

30. La etapa 35, preparación de la pasta de sus



trato, se realiza como sigue. En un mezclador de paletas se colocan 100 partes en peso de una solución filtrada del sustrato, y 53,4 partes en peso de sal molida obtenida de los envases cerrados, que se añaden después de tamizar a través de un tamiz de 60 mallas, norma británica, en un aparato vibratorio.

5.

Esto se mezcla en un mezclador de paletas y luego se muele en un molino Torrance de triples rodillos para obtener una dispersión homogénea. Dos pasadas a través del molino, producen una dispersión que ensayada en un aparato Hegman, se indica por una lectura de 6,5 á 7 por no tener presentes partículas superiores a 14 micras de diámetro. Esta dispersión, la pasta del sustrato, se almacena en condiciones de sequedad.

10.

En resumen, la pasta de sustrato tiene la composición siguiente:

15.

EJEMPLO 1 - Poliuretano (15-30 centipoise a 25°C)  
30 partes en peso.

20.

Cloruro sódico molido (diámetro medio de las partículas  $13 \pm 4,5$  micras (desviación normal))  
15 partes en peso.

Dimetilformamida.

70 partes en peso.

25.

Tiene una viscosidad del orden de  $1,5 \times 10^6$  centipoise a 25°C.

30.

Etapa 40. Formación de la capa - El soporte que se ha conservado en condiciones de sequedad, se hace pasar al rededor de un rodillo de distribución de acero rectificado, por debajo de una hoja de una lámina distribuidora, y luego por debajo del rodillo-guia, en el interior de



un depósito de coagulación.

5. La pasta del sustrato, se mezcla para eliminar cualquier sedimento del cloruro de sodio, y para desairear sometida a un vacío en un mezclador, y luego se acerca a la lámina distribuidora.

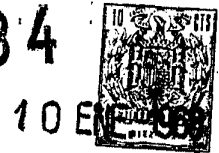
10. Esto se dispone de este modo para proporcionar un vacío de ajuste entre el soporte y la lámina por ejemplo de 2,206 mm. húmedo, y de 457,2 mm. de ancho. Esta capa después de lavada y seca pesa 450 gr/m<sup>2</sup> y tiene 1,2 mm. de espesor.

15. Etapa 50. Conmutación de la capa - Como antes se indicó, el soporte revestido penetra en el depósito, pasando por debajo una guía. Situados a lo largo de la parte interior de las paredes laterales del depósito, existen canales horizontales a través de los cuales deslizan los bordes sin revestir del soporte de 550,0, mm. de ancho. Este, sobresale del depósito alrededor de un rodillo de guía y a través de un dispositivo de arrollamiento accionado por un motor de velocidad variable y se introduce en un rodillo de bobinado.

20. El soporte con la capa en su parte superior, se hace girar a 1,20 m./minuto en el depósito de agua mantenido a 20°C con, como se observará, su cara revestida hacia abajo. La capa se sumerge de este modo durante alrededor de medio minuto después de formarse.

25. La entrada en el agua se hace lo más suavemente posible para evitar la formación de arrugas en la superficie de la capa.

30. Alternativamente, el revestimiento puede hacerse pasar a través de una pulverización atomizada de



agua, inmediatamente antes de sumergirse.

5. Los canales y la tensión en el soporte lo mantienen unos 50,8 mm. por debajo de la superficie del agua. Mediante una bomba se introduce agua nueva en el depósito desde los dos extremos y el nivel se mantiene por un rebosadero dispuesto en el centro del depósito. El agua se mantiene á 20°C mediante bolas de plástico que flotan en ella y cubren su superficie, y un revestimiento de vapor en el fondo del depósito y
10. bolas de plástico flotando y cubriendo la superficie del agua.

15. El material se hace pasar por el interior de un depósito de 18 metros de largo, y el tiempo total de inmersión es de 45 minutos. Esto tiene por objeto permitir que el poliuretano microporoso que precipita de la solución en pocos minutos, se endurezca. El material se mantiene con la superficie revestida en dirección inferior durante esta etapa, para impedir que cualquiera
20. aire del soporte se eleve o se obligue a pasar a través de la capa de poliuretano formando así burbujas o macroporos.

25. La capa de poliuretano se contrae durante la precipitación, pero el forro se tensa de manera que la curvatura o alabeo y la contracción en longitud o anchura no se presenta hasta un grado perjudicial.

30. La etapa 55, lixiviación de la dimetilformamida, se lleva a cabo como sigue. El material se bobina en un rollo que se traslada a un depósito fijo que contiene agua fría, el que las capas o pliegues del rodillo se dejan aflojar ligeramente. El material se man-



tiene en este depósito hasta que la cantidad de dimetilformamida restante en dicho material no es suficiente para dar lugar al aplastamiento de la estructura porosa al calentarla. Para esto se precisan alrededor de 2 horas.

5.

Etapa 60. Lixiviación del cloruro sódico - El material desde el depósito de conservación, se hace pasar, en bucles y a través de calandrias o mangles, con cargas de unos 135 Kg, a través de una serie de depósitos de lixiviación dispuestos de tal modo que el agua se introduzca en contracorriente con el material. Esto precisa unas 4 horas. El agua se calienta á 60°C. De este modo se elimina cloruro sódico suficiente para dar lugar a un producto satisfactorio.

10.

15.

La etapa 65, secado del material, se lleva a cabo haciendo pasar éste con su lado revestido en la parte superior, a través de un horno á 120°C, en 20 minutos. Toda sal que haya quedado, tiende a depositarse en el soporte mejor que en la capa, y esto no obstaculiza la distribución del disolvente, etapa 80.

20.

Esta temperatura y tiempo en el horno, no hace que el soporte se tuerza o se alabee.

Etapa 70. Soltura del material del soporte - El material se separa del soporte, se bobina en un rodillo después de pasar por cuchillas circulares con borde de corrección, y se bobina en un rodillo para ello, de velocidad constante, impulsado a través de un embrague de fricción, para impedir la tensión indebida del material, El soporte se hace retornar a la instalación de aglomeración para la refrigeración o nuevo

25.

30.



uso y el material se dirige a la etapa 75, inspección y ensayo. El material puede entonces recibir ulteriores revestimientos y/o recibir una pulverización de terminado, como antes se indica.

- 5. El material producido por este procedimiento, después de pulverizarse con el disolvente, tiene el aspecto de un cuero de becerro de grado elevado, en cuanto al grano, y este cuero artificial puede utilizarse para sustituir determinados materiales, por ejemplo en la parte superior del calzado masculino.

Las microfotografías indican que tiene una estructura porosa fina e interconectada.

EJEMPLO 2 - Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que la temperatura de coagulación fué de 40°C.

- 15. La lámina se secó luego hasta 1,2 mm. de espesor y era "no-celular". La permeabilidad para el vapor de agua del producto, se midió por el método desecante (1), obteniéndose una cifra de 4000 g/m<sup>2</sup>/24 horas. El producto acusaba propiedades satisfactorias para el desgaste.

- 20. (1) - El método desecante para determinar la permeabilidad al vapor de agua es como se describe en la norma británica 3177/1959, pero se realizó a 38°C con un gradiente nominal de temperatura de 100% de humedad relativa.

- 25. EJEMPLOS 3 a 22 - Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 pero con las distintas formulaciones siguientes:

<u>Ejemplo</u>	<u>Relación carga material de trabajo</u>	<u>Relación carga material de trabajo disolvente</u>
3	1:1	37.5:62.5
30. 4	1.2:1	35:65



<u>Ejemplo</u>	<u>Relación carga material de trabajo</u>	<u>Relación carga material de trabajo disolvente</u>	
	5	1.4:1	35:65
	6	1.5:1	35:65
	7	1.6:1	35:65
5.	8	1.78:1	35:65
	9	2.0:1	35:65
	10	1.5:1	32.5:67,5
	11	2.0:1	32.5:67.5
	12	2.0:1	30.6:69,4
10.	13	1.5:1	30:70
	14	2.0:1	30:70
	15	0.5:1	37:5:62.5
	16	0.5:1	35:65
	17	0.8:1	35:65
15.	18	0.5:1	32.5:67,5
	19	1.0:1	32.5:67.5
	20	0.5:1	30:70
	21	1.0:1	30:70
	22	1.5:1	25:75

20. Estos ejemplos se representan en la figura 1. Las muestras celulares, se representan por círculos, mientras que las no-celulares están representadas por cruces.

25. Como variante, en adición, el material puede barnizarse.

30. El material puede alternativamente suministrarse por teóricas conocidas con uno o más revestimientos adicionales que pueden ser pulverizados para el termino y/o barnizado.

-N O T A-



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También, se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra nº 1608/67 de 11 de enero de 1967 acogido, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE LAMINAS FLEXIBLES PERMEABLES AL VAPO DE AGUA", caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento de fabricación de láminas flexibles permeables al vapor de agua, caracterizado por que en una primera etapa, se prepara una mezcla susceptible de esparcirse, que contenga una solución de una película que forme material de trabajo elástico y termoplástico, polímero sintético, flexible, en un disolvente que tenga distribuido en él una carga molida a tamaños de partículas comprendidos entre límites muy estrechos, siendo tal la relación, en partes en peso, de la carga al material de trabajo que se halle comprendida entre 1,5 : 1 y 2 : 1, preferentemente 1,78:1 y siendo tal la relación, en partes en peso, del material de trabajo al disolvente, que se halle comprendida entre 30 : 70 y 35 : 65, preferentemente 30:70; en una segunda etapa, se forma una capa continua de la citada mezcla sobre



- un soporte temporal al que la capa se adhiere; en una tercera etapa se trata la capa sobre el soporte con un líquido coagulante, no disolvente para el material de trabajo pero disolvente para la carga separable y que es, por lo menos, parcialmente miscible con el disolvente para el material de trabajo, a fin de coagular este último en una lámina, y en una cuarta y última etapa se separa practicamente todo el disolvente y la carga amovible, lavándose el material con un líquido coagulante, secándose el material de la lámina flexible permeable al vapor de agua, resultante y separándose del soporte.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la carga se muele de tal modo que el 50% de las partículas tenga un diámetro comprendido entre 4 y 20 micras, y con preferencia, que el diámetro medio de las mismas se halle comprendido entre 10 y 14 micras.
- 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla usada para formar la capa, se aplica en una sola etapa de revestimiento de tal modo que se consiga un producto microporoso lixiviado y seco, cuyo espesor es superior a 1 mm., preferentemente del orden de 1 a 1,2 mm.
- 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como material de trabajo se emplea un poliuretano derivado de un poliéster, un poliéster o una policaprolactona.
- 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el poliuretano se deriva de un po-



liester, mediante reacción con un diol y un di-isocianato.

5. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el poliester se constituye por el producto de reacción de condensación de ácido adípico y etilenglicol, el diol por 1,4-butilenglicol y el di-isocianato por 4,4'-difenilmetano-di-isocianato, empleándose el isocianato en un exceso molar muy reducido.
10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque parte del etilenglicol se sustituye por 1,4-butilenglicol.
15. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como disolvente para el material de trabajo, se emplea un disolvente orgánico polar, miscible con agua.
20. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como disolvente se emplea dimetilformamida, como carga se emplea cloruro sódico, y la coagulación se lleva a cabo con agua.
25. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como soporte temporal se emplea una lámina de material plástico sintético, poroso.
30. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el soporte temporal se obtiene por sinterización de un polímero termoplástico pulverizado.
- 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque como polímero termoplástico



se emplea un polietileno de elevada densidad.

5. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque como soporte se emplea uno que tiene  $1,7 \pm 0,1$  mm. de espesor, una permeabilidad de  $8,49 \pm 1,89$  litros aire/segundo a una presión estática de 203,2 mm. de agua, y pesa  $1,3 \text{ Kg/m}^2$ .

10. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla se forma disolviendo el poliuretano en la dimetilformamida y luego moliendo cloruro sódico seco en la solución en condiciones de baja humedad, hasta obtener una dispersión homogénea.

15. 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado porque el contenido en humedad de la sal se halla comprendido entre 0,2 y 0,4% en peso, y las condiciones de molturación no son más húmedas que el 50% de humedad relativa a  $25^{\circ}\text{C}$ .

20. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa se obtiene mediante una hoja distribuidora sobre el soporte mientras éste pasa alrededor de un rodillo, aplicándose la capa al soporte entre una cuchilla fija y una placa de respaldo inclinada hacia arriba, situada antes de la cuchilla fija, desde el punto de vista del movimiento del soporte.

25. 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la coagulación se realiza sumergiendo la capa con la cara revestida hacia abajo sobre el soporte, en agua a  $20^{\circ}\text{C}$ .

30. 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ma



10 ENE. 1968

5. terial se sumerge en frio en un líquido coagulante hasta que queda disolvente insuficiente para dar lugar al aplastamiento de la estructura porosa al calentar, y luego la carga se elimina hasta un nivel adecuado por calandrado del material en un líquido coagulante calentado, que se hace pasar en contracorriente con el material.

10. 192.- "Procedimiento de fabricación de láminas flexibles permeables al vapor de agua", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

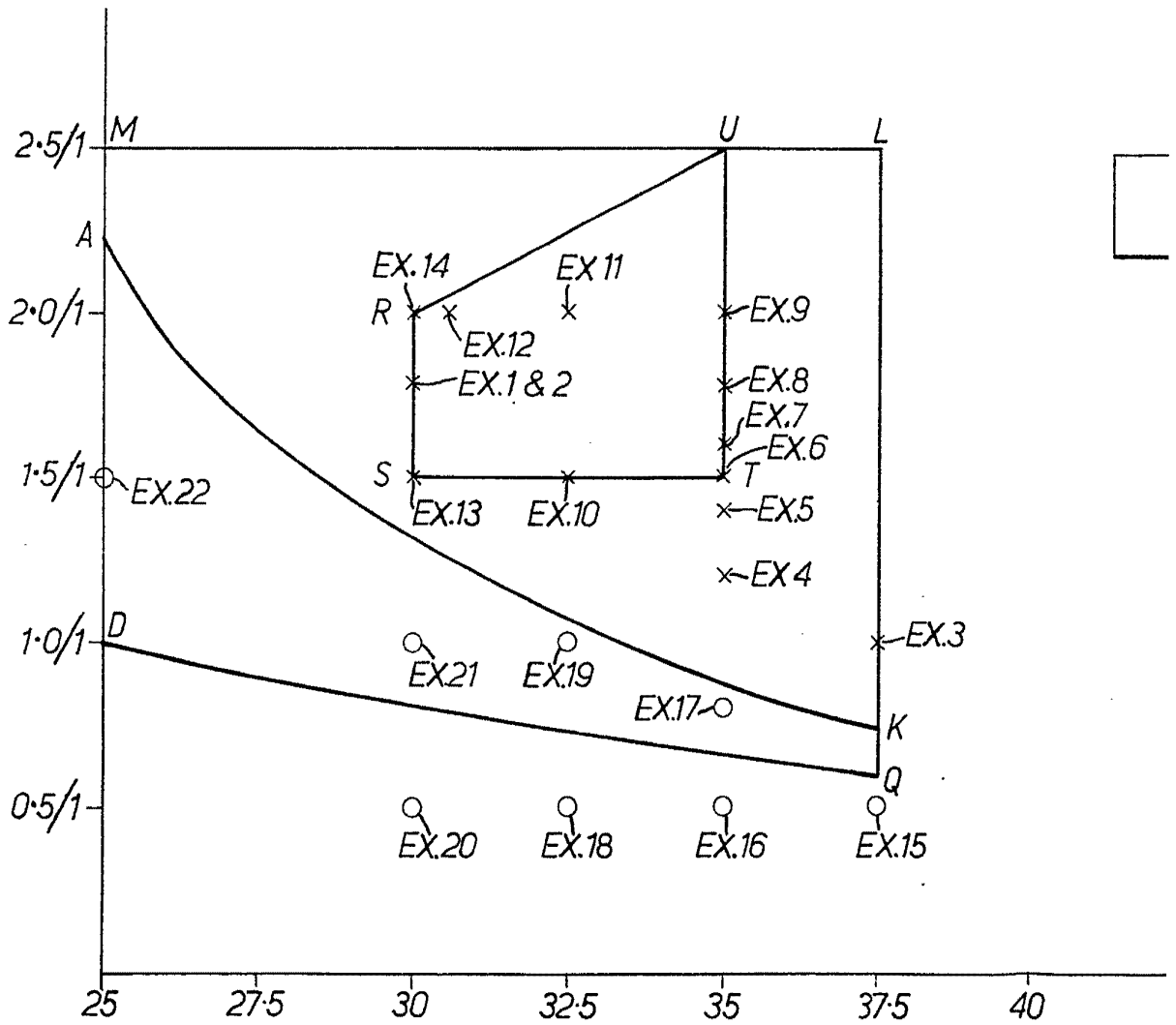
10 ENE. 1968

PORDUS PLASTICS LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ

p.p. Firmado: F. Hernández Ruiz





349084

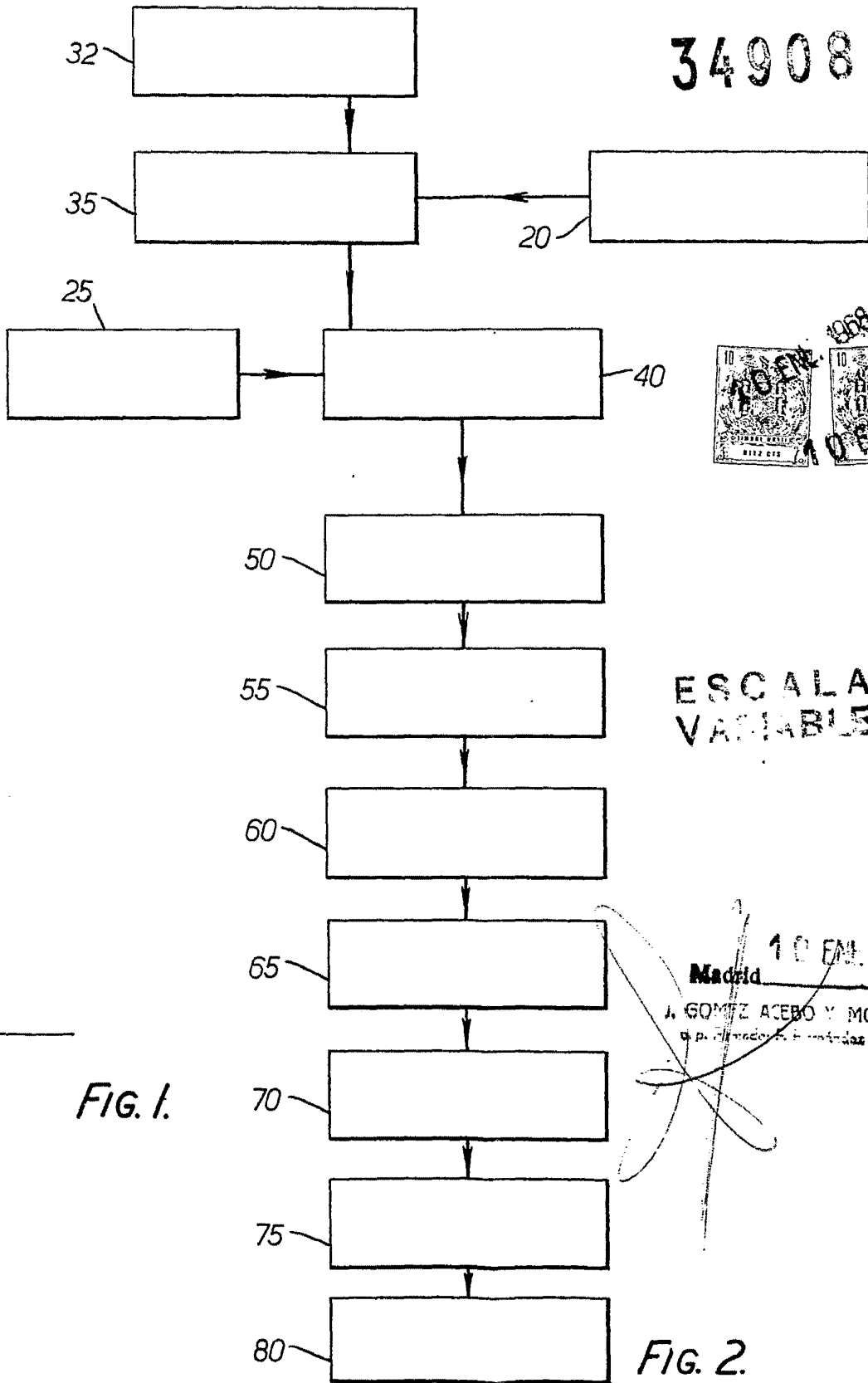


FIG. 1.

FIG. 2.