

349003

PATENTE DE INVENCION

Case No. PP. 28.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de láminas flexibles permeables al vapor de agua"

==.==.==.==.==.==.==.==.

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

==.==.==.==.==.==.==.==.

5. Este invento se refiere a la fabricación de materiales en forma de planchas, porosas, flexibles, permeables al vapor de agua, especialmente a materiales microporosos y, sobre todo, aunque no exclusivamente, a materiales artificiales análogos al cuero, preparando una mez



- cla, susceptible de distribuirse, que contenga una solu
ción en un disolvente, de un material de trabajo forma-
dor de películas, flexibles, sintético, polímero y plás-
tico; preparando una capa continua de la mezcla sobre
5. un soporte temporal, al que la capa se adhiere; tratan-
do la capa superpuesta al soporte, con un líquido coagu-
lante, no disolvente para el material de trabajo y par-
cialmente miscible con el disolvente para dicho material
a fin de coagular éste en una plancha microporosa y la-
10. vando con líquido coagulante nuevo o continuando el tra-
tamiento hasta que prácticamente se halla eliminado todo
el disolvente, secando el material en forma de plancha
resultante, y retirándolo o separándolo del soporte tem-
poral.
15. Este invento se relaciona con los métodos en
los que, por una u otra razón, el material se prepara
en dos capas superpuestas. Pueden existir varias razo-
nes para preparar el material en dos capas. Por ejemplo,
el cuero natural contiene una capa principal de fibras y
20. una capa superficial denominada capa de grano, y en la
preparación de un cuero artificial se juzga a menudo con
veniente proporcionar dos capas de propiedades bastantes
distintas, para simular las dos capas del cuero natural.
En otros casos, el propósito de la capa expuesta puede
25. ser sencillamente el proporcionar un aspecto atractivo,
o un color deseado mientras que para la mayor parte del
espesor se emplea un material dotado de otras cualidades
deseables, tal como la resistencia, la rigidez, o la eco
nomía. Además, puede ser conveniente que la capa expues-
ta sea impermeable, mientras que la otra puede tener un
- 30.



10 ENE 1900

cierto grado de absorción de agua.

- En algunos procesos conocidos, se ha presentado la dificultad de que cuando la mezcla para la segunda capa se aplica a la primera capa ya formada, el disolvente de la primera disuelve parcialmente la superficie de la última y afecta perjudicialmente su estructura, por ejemplo aplastando sus microporos y reduciendo su permeabilidad para el vapor de agua. Para evitar esta dificultad se ha propuesto interponer una capa tercera o de unión entre las otras dos capas, eligiéndose el disolvente para cada capa de tal modo que no disuelve o afecte perjudicialmente la capa anterior. Como es natural, esto aumenta considerablemente la complejidad del método.
- 5.
- 10.
15. Se ha comprobado finalmente que si la mezcla de la segunda capa se deposita sobre la mezcla de la primera antes de la coagulación de ésta, las dos capas pueden coagularse simultáneamente y no se presentan las dificultades antes mencionadas.
20. Así, de acuerdo con este invento, un método para la fabricación de material en planchas flexible y permeable para el vapor de agua, incluye la preparación de una mezcla susceptible de esparcirse, que comprendan una solución de un material de trabajo polímero, elastómero, termoplástico sintético formador de partículas flexibles, en un disolvente; la preparación de una capa continua de la mezcla sobre un soporte temporal al que la capa se adhiere, y, antes de separar el disolvente, la formación de una segunda capa también de una mezcla susceptible de distribuirse, que comprenda una solución en un disolvente
- 25.
30. de un material de trabajo polímero, elastómero, termoplás



5. tico sintético, flexible y formador de películas, sobre la superficie de la primera capa; el tratar ambas capas sobre el soporte con un líquido coagulante que no es disolvente para el material de trabajo pero, por lo menos, es parcialmente miscible con el disolvente para dicho material a fin de coagular el material de trabajo de ambas capas; el retirar prácticamente todo el disolvente lavando el material con un líquido coagulante, secando el material en lámina y separándolo del soporte temporal. La denominación lavado, incluye el sumergir solamente el material en un líquido coagulante.

10. Con preferencia la viscosidad de la mezcla que constituye la primera capa es superior a la viscosidad de la mezcla que forma la segunda capa. La viscosidad de la mezcla de la primera capa, puede ser superior a 700 poises, medida a 25°.

15. En algunos casos puede ser conveniente incluir en la mezcla de cualquiera o de ambas capas, una carga sólida susceptible de retirarse, molida en partículas de tamaño muy limitado; la carga ha de ser insoluble en el disolvente para el material de trabajo, y con preferencia, soluble en el líquido coagulante, permitiendo así que la carga se retire durante la coagulación del material de trabajo, o después de ella sólo continuando el tratamiento con el líquido coagulante.

20. Preferentemente, la carga se muele de tal modo que más del 50% de las partículas tengan un diámetro comprendido entre 4 y 20 micras. El diámetro medio de las partículas puede hallarse comprendido entre 10 y 14 micras y es preferentemente de 13 micras; la desviación standard hacia ambos lados tiene un promedio de

25.

30.



- 13 \pm 4,5 micras. A este tamaño de partículas se hará referencia como 13 \pm 4,5 micras (una desviación standard) durante el resto de la especificación. Un material de carga adecuado, es el cloruro sódico. Estos tamaños
5. de partículas se miden mediante un Sedimento de Foto-extinción, fabricado por Evans Electro Selenium, Ltd Mod. nº 41 utilizado de acuerdo con las instrucciones de los fabricantes, basadas en artículos de H.E. Rose en "Engineering" del 31 de Marzo y 14 de Abril de 1950 y de "Nature" de 1.952, volumen 169 pag. 287.
- 10.

- La mezcla usada para formar la segunda capa puede contener una cantidad de carga sólida susceptible de retirarse, tal que la relación de carga a material de trabajo en la mezcla sea del orden de 0,5:1 á 6:1 en partes en peso, y con preferencia de 3:1 á 6:1.
15. La mezcla usada para formar la primera capa, puede contener una cantidad de carga sólida amovible, tal que la relación de la carga al material de trabajo sea del orden de 0,5:1 á 3:1, en partes en peso, y con preferencia de 1,78:1.
- 20.

- Además de la simplificación, este invento tiene o puede tener algunas otras ventajas. Así, la coagulación simultánea de las dos capas tiende a producir una mayor resistencia de laminación, o sea una
25. mayor resistencia a la separación de las dos capas. Además, se comprueba que algunas formulaciones tienen una tendencia a producir lo que se denomina "estructura celular" que comprende un número relativamente grande de células o macroporos suficientemente grande
30. para poderse apreciar a simple vista, en un aglomerante



5. microporoso, y esta estructura tiende a tener una rigidez reducida, una resistencia al desgarre o una resistencia a la propagación del desgaste. Se comprueba que determinadas formulaciones que producen esta estructura celular en las capas cuando se preparan individualmente, no hacen cuando las capas se coagulan simultáneamente de acuerdo con este invento.

10. En la mezcla para la primera capa, la relación de material de trabajo a disolvente, puede ser del orden de 25:75 á 35:65 en partes en peso y, con preferencia, de 30:70.

15. En la mezcla para la segunda capa, la proporción de material de trabajo a disolvente puede ser del orden de 20:80 á 30:70 en partes en peso, y con preferencia, de 25:75.

20. En la mezcla utilizada para la formación de la primera capa, la relación de carga a material de trabajo y de material de trabajo a disolvente, puede estar encerrada en la superficie definida por la figura cerrada DQIMD, por ejemplo AKLMA, con preferencia RSTUR, de la figura 5 de los dibujos adjuntos.

25. A condición de que las relaciones estén comprendidas en el interior de la superficie RSTUR es difícil que se produzcan los macroporos en el sustrato. Sin embargo, en el caso de tamaños de partículas del cloruro sódico próximos al extremo inferior de la superficie mencionada, la tendencia del cloruro sódico a absorber la humedad aumenta y ha de tenerse cuidado para conseguir que el contenido preferido en humedad de 0,2-0,4% en peso para el cloruro sódico a conti-

30.



5. nuación mencionados no se exceda, y las condiciones de molturación sean tales que puedan lograrse dispersiones homogéneas. Además, la temperatura de coagulación ha de mantenerse baja y los macroporos han de evitarse.

Estas ideas están de acuerdo con el invento descrito y reivindicado en la memoria de la solicitud británica del mismo solicitante Nº 1612/67 (Caso P.R.27) memoria de la patente española Nº

10. Con preferencia, la mezcla usada para preparar la primera capa tiene una relación de carga á material polímero de trabajo de 1,78:1 partes en peso aproximadamente y la mezcla utilizada para formar la segunda capa tiene una relación de carga a material polímero de trabajo, aproximadamente de 3:1, y la carga se muele en partículas de un diámetro medio de 10 á 14 micras.

20. La mezcla que constituye la primera capa, se aplica con preferencia de tal modo que se consiga una capa de un espesor, en el producto final lixiviado y seco, del orden de 1,1 á 1,3 mm. La mezcla empleada para formar la segunda capa se aplica, con preferencia de tal forma que se consiga un producto microporoso compuesto y terminado, lixiviado y seco cuyo espesor total sea del orden de 1,6 á 1,8 mm. Ambas capas pueden aplicarse por revestimiento laminar.

25. Los materiales de trabajo preferidos son poliuretanos derivados y de poliésteres, poliéteres o policrapolactonas.

30. Son ejemplos de resinas sobre la base de poliésteres, las vendidas con los nombres comerciales



10

de ELASTOLLAN TN61 EH98AK y TEXIN. Una resina adecuada, a base de poliéster es la vendida con la denominación de ELASTOLLAN TN63 PA98AK. Un poliuretano adecuado a base de caprolactona es el que se vende con el nombre de ELASTOLLAN TN65 EN98AK.

5. Los disolventes para el material de trabajo, susceptibles de aplicarse, incluyen: dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona y dimetilacetamida, pero el verdadero disolvente elegido dependerá del material de trabajo empleado. Así, para ELASTOLLAN TN61 EH98AK, se prefiere la dimetilformamida.

10. La dimetilformamida puede diluirse con otros disolventes más económicos tales como tolueno y metil-etilcetona que aunque no son disolventes para el poliuretano, en esencia, actúan como disolventes, cuando se mezclan con dimetilformamida.

15. Un material de trabajo preferido para ambas capas, es un poliuretano elastómero termoplástico derivado de un poliéster, por reacción con un diol y un di-isocianato, y en especial en el que el poliéster comprenda el producto de la reacción de condensación de ácido adípico y etilenglicol, el diol comprenda 1,4-butilenglicol y el di-isocianato comprenda 4,4'-difenilmetano-diisocianato, y el isocianato se utilice en un exceso molar muy reducido. Parte del etilenglicol puede sustituirse por 1,4-butilenglicol.

20. Un líquido coagulante preferido es el agua, pero pueden usarse otros disolvente, por ejemplo disolventes orgánicos, o mezclas de otros disolvente con agua.

25. 30.



- El soporte temporal es, con preferencia, una hoja o lámina de material plástico sintético y poroso, que convenientemente, puede estar formado mediante la sinterización o aglomeración de un polímero termoplástico pulverizado. El polímero termoplástico puede ser un polietileno de elevada densidad. Un soporte de esta naturaleza que se ha comprobado que resulta adecuado, tiene un espesor de $1,70 \pm 0,10$ mm, una permeabilidad de $8,49 \pm 1,89$ litros de aire/segundo a una presión estática de 203,2 mm de agua, y pesa $1,3 \text{ Kg/m}^2$.
- Convenientemente, el soporte tiene una resistencia a la tensión superior a 115 kg/cm^2 , y un alargamiento a la rotura, inferior al 25%.
- Un ejemplo de este material es el que se vende con el nombre comercial de VYON, constituido distribuyendo una capa uniforme de polvo de polietileno de elevada densidad Ziegler sobre una superficie metálica lisa, y colocando luego la superficie metálica y la capa en un horno adecuadamente calentado para hacer que las partículas se aglomeren. La superficie de la lámina aglomerada resultante, que estaba en contacto con la superficie metálica lisa, es más lisa que la otra cara, y es sobre ésta cara más lisa en la que se forma la capa.
- En una forma preferida de este invento, la carga para ambas capas es el cloruro sódico; el material de trabajo comprende poliuretano elastomero termoplástico, derivado de un poliéster, por reacción con un diol y un diisocianato, el disolvente comprende dimetilformamida y las mezclas se forman disolviendo el poliuretano en
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



10 DE 1968

- la dimetilformamida y moliendo a continuación el cloruro sódico seco en la solución, en condiciones de baja humedad, hasta obtener una dispersión acuosa. Con preferencia, el contenido en humedad del cloruro sódico
5. no es superior a 0,3-0,4% en peso, y las condiciones de molturación son de una humedad no superior al 50% de humedad relativa á 25°C. En esta forma de este invento, la viscosidad de la mezcla de la primera capa es superior a la de la segunda capa y las capas se revisten laminarmente sobre el soporte al pasar alrededor de un rodillo aplicándose la primera capa al soporte entre
10. una primera cuchilla preferentemente vertical y una placa de soporte inclinada hacia arriba situada por delante de la primera cuchilla desde el punto de vista del movimiento del soporte y la segunda capa se aplica entre
15. la primera cuchilla y una segunda cuchilla, situada por debajo de la primera cuchilla; de este modo, la segunda capa se aplica inmediatamente sobre la parte superior de la primera capa.
20. Con preferencia la coagulación se lleva a cabo sumergiendo la capa; sobre el soporte revestido, con la cara revestida hacia abajo, en agua a 20°C. Convenientemente, el material se sumerge en frío, por ejemplo á 20°C. en el líquido coagulante, hasta que queda
25. líquido disolvente insuficiente para aplastar la estructura porosa al calentarse, y a continuación la carga se extrae hasta un nivel adecuado, por calandrado del material en el líquido coagulante calentado, por ejemplo a 60°C, que se hace pasar en contracorriente con
30. el material.



La superficie de la segunda capa del producto microporoso lavado y secado puede rociarse con un disolvente para el material de trabajo, a fin de aplastar parcialmente la estructura microporosa de la superficie a la vez que se deja la permeabilidad, para el vapor de la superficie tratada, todavía apreciablemente superior a la del material de trabajo al hallarse en estado no poroso. Este tratamiento comunica al material un grano más parecido al del cuero y permite usarlo como material similar al cuero de becerro artificial, por ejemplo en las partes superiores del calzado.

Este tratamiento está de acuerdo con el invento reivindicado en la memoria de la solicitud británica del mismo solicitante nº 9976/66 caso PP15, memoria de la Patente Española nº .

Un producto típico obtenido de acuerdo con este invento, como antes se ha descrito, además del espesor del sustrato y del revestimiento superior, y de las temperaturas de coagulación de 25-30°C y de lixiviado, de 70-80°C, tiene un espesor de sustrato de 0,95 mm y de 0,75 mm de revestimiento superior, y un peso de 747,6 g/m². Su respirabilidad se indica por una permeabilidad para el vapor de agua de 1455 g/m²/24 horas (medida por el procedimiento de desecación), mientras que su resistencia a la absorción de agua líquida se indica por una carga hidrostática de 9 cm de mercurio. El material, es adecuado para usarse como material para las partes superiores del calzado.

El método o procedimiento de desecación para determinar la permeabilidad con respecto al vapor de



agua, se describe en la norma Británica 3177/1959, pero aplicada a 38°C con un gradiente nominal de humedad de 100% de humedad relativa.

5. La carga hidrostática se mide por el método descrito en la Norma Británica 2823.

Este invento puede aplicarse en la práctica de distintos modos y a continuación y por vía de ejemplo se describe un proceso específico de acuerdo con aquel, haciendo referencia a los dibujos adjuntos en los que:

10. la figura 1 es un esquema del proceso de fabricación;

15. La figura 2 es un alzado lateral esquemático de un dispositivo doble de revestimiento 400 y de depósito de coagulación 500 utilizado para formar una capa de pasta para el sustrato sobre soporte y una capa de pasta para el revestimiento superior por encima de la capa de pasta del sustrato y para coagular ambas capas, etapas 40, 41 y 50 respectivamente, en la figura 1;

20. la figura 3 es una vista esquemática del dispositivo doble representado en la figura 1,

la figura 4 es una vista esquemática, en corte transversal del extremo de entrada del depósito de coagulación 500, por la línea IX-IX de la figura 2; y

25. la figura 5 es un gráfico, con relaciones en partes en peso del material de trabajo a disolvente expresadas en porcentajes de material de trabajo en abscisas, y las relaciones correspondientes en partes en peso de carga a material de trabajo en ordenadas.

30. Descripción general del procedimiento - Con referencia



a la figura 1, las etapas principales del mismo se numeran de 31 a 80. Existen dos etapas auxiliares: las de molturación del cloruro sódico a partículas de gran finura, etapa 20, y la fabricación del soporte, etapa 25. Este último es una pieza de polietileno poroso, aglomerado de elevada densidad y se prepara depositando una capa uniforme de polvo de polietileno Ziegler de elevada densidad sobre una correa transportadora metálica lisa; haciendo pasar la capa sobre la correa a través de un horno adecuadamente calentado, para hacer que las pérdidas se aglomeren; enfriando el conjunto sinte-

5. rizado y desprendiéndolo de la correa. La lámina sinte-

10. rizada o aglomerada resultante que estaba en contacto con la superficie metálica lisa, es más suave que la otra cara, y sobre esta superficie más lisa es sobre la

15. que se distribuye la mezcla.

En términos generales, las etapas principales del procedimiento consisten en preparar dos pastas diferentes que contengan una solución de un poliuretano, derivado de poliésteres, disuelto en dimetilformamida, cloruro sódico finamente dividido y negro de carbón pig-

20. mento; la primera (o pasta sustrato), tiene más polí-
mero, menos sal, menos pigmento y una viscosidad más elevada que la segunda (o capa superior). Estas etapas son la 31 a 36.

25.

Una primera capa de la primera pasta se distribuye sobre el soporte y luego, inmediatamente, se reparte una capa más delgada de la otra pasta sobre la anterior. Estas son las etapas 40 y 41.

30. El soporte revestido, mantenido a una tensión



adeucada, en esta etapa del proceso, se sumerge suavemente, con la cara revestida hacia abajo, en agua fría y se lava con ella (20°C) hasta que el poliuretano se ha precipitado por completo de la solución y se ha retirado toda la dimetilformamida. Estas son las etapas 5. 50 y 55. El resto del cloruro sódico se retira a continuación lixivando con agua calentada a 60°C y el material se seca con la capa superior hacia arriba, cuidando de que el caldeo no deforme el soporte. Son suficientes 20 minutos a 120°C . Estas son las etapas 10. 60 y 65.

Después del secado, se desprende cuidadosamente del soporte. Esta etapa es la 70. Puede ser más fácil realizarla cuando el material está todavía caliente. Este proceso comunica una superficie de aspecto 15. carnoso, o fibroso, a la del sustrato que estaba adherida al soporte.

Este se trata a continuación para permitirle su nuevo empleo, si es posible, y se devuelve a la 20. etapa 25 del proceso para el nuevo uso y la recuperación.

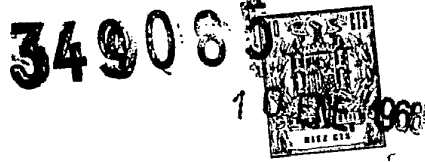
El material se inspecciona y ensaya luego y si cumple con las normas debidas, recibe un tratamiento de acabado rociándolo con dimetilformamida y secándolo. Este procedimiento puede estar de acuerdo con 25. el invento descrito en la Memoria de la Patente Británica del mismo solicitante nº 9976/66 (Caso PP 15) Memoria de la Patente Española No. Esta es la etapa 80. Así se comunica un aspecto de 30. grano de becerro de elevada calidad a la capa superfi-



cial superior.

- Etapa 20; molienda de la sal.- Se obtienen resultados satisfactorios cuando la mayoría de las partículas tienen un diámetro comprendido entre 4 y 20 micras, siendo de $13 \pm 4,5$ micras (desviación standard) el diámetro medio preferido para las mismas. El tamaño de las partículas de la sal, se mide en 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 en "Engineering", del 31 de marzo y 14 de abril de 1950, y "Nature", de 1952, vol 169, pag 287. Hay que tratar de conseguir que las partículas de la suspensión de ensayo no se aglomeren, y esto puede conseguirse aplicando vibraciones ultrasónicas a la misma, que han de ser de tal naturaleza que no rompan las partículas individuales, sino, solamente, cualesquiera aglomerados. La molturación se realiza haciendo reciclar el cloruro sódico entre un molino que proporcione partículas del tipo de las más bastas, y un clasificador que separe las mayores y las haga reciclar al molino. Clásicamente, se reciclan a la remolturación alrededor del 50% de la masa total. El molino puede ser del tipo que comprende un par de discos coaxiales que pueden girar a velocidades distintas o en direcciones opuestas, cada uno de ellos provisto de anillos concentricos o clavijas sobresalientes del mismo y acoplados entre los anillos de clavijas del disco combinado.

- El material que se mule está constituido por cristales de cloruro sódico con un contenido en humedad



- no superior a 0,2-0% en peso, al que se añade de 0,4 a 0,7% en peso de cal coprecipitada con sílice, agente antiaglutinante, por ejemplo el que se vende con el nombre de Microcal 160 (Marca Comercial) por Joseph Crosfield and Sons. El cloruro sódico molido se cierra herméticamente en envases y se almacena en condiciones de sequedad, de tal modo que el contenido en humedad de la cal molida no exceda de 0,2-0,4% en peso y sea, aproximadamente de este valor, con preferencia.
- 5.
- 10.

- Etapas 25: fabricación del soporte.- El soporte temporal es una lámina de material plástico sintético y poroso obtenida distribuyendo una capa uniforme de polvo de polietileno Ziegler de elevada densidad, sobre una superficie metálica lisa y colocando luego la superficie metálica y la capa en un horno adecuadamente calentado, para hacer que las partículas se aglomeren. La superficie de la lámina aglomerada resultante que estaba en contacto con la superficie metálica lisa, es más lisa que la otra cara y sobre ésta cara más lisa es donde se forma la capa.
- 15.
- 20.

- El material tiene 558,8 mm de ancho, $1,70 \pm 0,10$ mm de espesor, tiene 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 kg/m².
- 25.

- Etapas 31 a 36: preparación de las pastas para sustrato y capa superior - El material de trabajo de que está formada la lámina flexible artificial tipo cuero, permeable para el vapor de agua, es un poliuretano sobre la base de poliéster, preparado como sigue:
- 30.

El material de partida es un poliéster lineal



- que contiene grupos hidroxilo, obtenido a partir de ácido adípico y etilenglicol , que tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000, un índice alcalino de alrededor de 50 y un índice de acidez de 1. Se calientan a unos 120°C, 1.000 g de este poliéster, con 90 g de 1,4-butilenglicol, habiendo desecado previamente ambos reactivos. Se agregan 400 g de di-isocianato de 4,4'-difenilmetano a la mezcla calentada, con agitación energética, que se continúa hasta que el sólido se ha disuelto, alcanzando la temperatura unos 100°C. Después de unos dos minutos, el líquido se vierte sobre placas calentadas previamente entre 110 y 130°C. Después de unos 10 minutos, la masa se separa 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 dimetilformamida, tiene una viscosidad del orden de 15 á 30 centipoises a 25°C.
- En una modificación de este material, parte del etilenglicol se sustituye por 1,4-butilenglicol, de tal modo que el poliéster básico es, en realidad un copolímero de dos dioles.
- El material puede contener también estabilizadores convencionales.
- La etapa 32 de la figura 1, preparación de la solución de sustrato, se lleva a cabo pesando tres partes en peso de este polímero y disolviendolas en siete partes en peso de dimetilformamida seca (menos de 0,01% de humedad, suministrada por I.C.I. Ltd. de acuerdo con su especificación para la dimetilformamida seca). En
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. un mezclador vertical con un grado elevado de cizalladura, por ejemplo un mezclador Silverson. Hay que tener cuidado de mantener la temperatura interior a 40°C durante la mezcla, o puede presentarse la degradación del poliuretano. La solución para el sustrato se almacena en condiciones de sequedad.

10. Debe tenerse cuidado al manejar las soluciones de dimetilformamida, dado que el vapor es tóxico y además higroscópico. Así, cuando es posible, las etapas de mezcla se realizan cerradas y se mantienen a baja humedad, idealmente inferior al 50% de humedad relativa, a 25°C .

15. Las etapas 31 y 33, mezclado y curado de la capa superior de poliuretano, y preparación de la solución para la capa superior, se llevan a cabo en un mezclador "ribbob" y un mezclador Silverson, idéntico al empleado para la etapa 32.

20. El polímero de una viscosidad de 15 á 30 centipoises á 25° , en una solución al 10% en peso, se cura y mezcla en seco.

El curado se realiza a 75° en atmósfera inerte, por ejemplo de nitrógeno, hasta que la viscosidad de la solución al 10% en peso del poliuretano curado, a ascendido a 70-90 centipoises a 25°C .

25. Se pesa 1 parte en peso del poliuretano curado y se mezcla con 3 partes en peso de dimetilformamida seca, del mismo modo que la solución de sustrato, y se conserva en condiciones de sequedad.

30. La dimetilformamida se conserva también en condiciones de sequedad.



- La etapa 34, preparación de la masa de pigmento principal se lleva a cabo como sigue se filtran 60 partes en peso de la solución para la capa superior, con objeto de eliminar toda aglomeración o sólidos no disueltos. La solución filtrada se coloca luego en el recipiente de un mezclador de paletas de 22,5 litros de capacidad y se mezcla con 30 partes en peso de dimetilformamida seca y 10 partes en peso de negro de carbón, pigmento, de partículas de un diámetro medio de 20 micras. La mezcla se muele a continuación en un molino Torrance de triple rodillo, para obtener una dispersión homogénea, y se almacena en condiciones de sequedad.
- 5.
- 10.

- La molturación se realiza en un recinto de aire acondicionado y el aire filtrado calentado se hace penetrar a 25°C y con una humedad de alrededor del 50% de humedad relativa.
- 15.

- Etapa 35, preparación de la pasta para el sustrato; se lleva a cabo del modo siguiente: 100 partes en peso de solución filtrada para el sustrato, se coloca en un mezclador de paletas; se añaden 1,5 partes en peso del pigmento de la masa principal y 53,4 partes en peso de sal molida obtenida de los envases cerrados, después de tamizarse a través de una tamiz de 60 mallas normas británica, en un aparato vibratorio.
- 20.

- Esto se mezcla en un mezclador de paletas y luego se muele en el molino de triple rodillo para obtener una dispersión homogénea que al ensayarse en un aparato Hegman proporcione una lectura de 6,5-7 que indica la no-existencia de partículas superiores a 14 micras de diámetro. Esta dispersión, la pasta del sustra-
- 25.
- 30.



to, se almacena en condiciones de sequedad.

Para resumir, la pasta para el sustrato tiene la composición siguiente:

5. Poliuretano (15-30 centipoises á 25°C), 30 partes en peso
" (70-90 " á 25°C) 0,23 partes en peso.

10. Cloruro sódico molido (diámetro medio de las partículas $13\frac{1}{4}$,5 micras (desviación standard) 53,4 partes en peso.

Dimetilformamida 71,13 partes en peso

Pigmento negro de carbón, 0,15 partes en peso

Tiene una viscosidad del orden de $1,5 \times 10^5$ centipoises á 25°C.

15. Etapa 36, preparación de la pasta para la capa superior; se realiza como sigue: 100 partes en peso de solución filtrada para la capa superior se coloca en el recipiente un mezclador de paletas; se añaden 12,5 partes en peso de la masa del pigmento principal y 80,73 partes en peso de sal molido obtenida de los envases cerrados, se añaden después de tamizarse a través de un tamiz normal británico de 60 mallas, en un aparato vibratorio. Esto se mezcla en el mezclador de paletas y se muele en el molino de triple rodillo exactamente igual que para la pasta para la capa superior, en la etapa 35 y la pasta resultante para la capa superior, se conserva en condiciones de sequedad.

Para resumir, la pasta para la etapa superior tiene la composición siguiente:

30. Poliuretano (70-90 centipoises a 25°C), 26,86

10 ENE 1968

partes en peso.

Cloruro sódico molido (partículas de diámetro medio $13\pm 4,5$ micras (desviación standard 80,63 partes en peso.

Dimetilformamida, 84,38 partes en peso.

5. Pigmento de negro de carbón 1,25 partes en peso.

Tiene una viscosidad del orden de 1×10^6 centipoises a 25°C .

10. Disposición de extremo doble para el revestimiento 400 y depósito de coagulación 500 (figura 2 a 4). El soporte 403 que se ha conservado en condiciones de sequedad, se monta en forma de bobina 401 en un soporte de desarrollo 402. El forro pasa alrededor de un rodillo 404 de 457,2 mm de diámetro, de acero esmerilado, por debajo de dos cabezales de revestimiento y por debajo de un rodillo de guía 405, al interior de un depósito de coagulación 500.

15. El dispositivo de revestimiento de dos cabezales incluye una primera lámina de revestimiento 406 situada inmediatamente a la derecha de la figura 3 del dentro del rodillo 404, y ajustablemente montada en el soporte 407 que sostiene el rodillo 404. Una artesa 408 está constituida por una placa 409 posterior y piezas laterales 410 y 411 ajustablemente montadas en el soporte 407. Una segunda hoja o lámina de revestimiento 412 está situada formando un ángulo de unos 35° con la primera lámina 406 y está también ajustablemente montada en el soporte 407. Una segunda artesa 413 está formada entre las láminas primera y segunda 406 y 412, con piezas laterales 414 y 415 ajustablemente montadas en el so-
- 20.
- 25.
- 30.



porte 407.

Las hojas 406 y 412 tienen bordes posteriores 416 y 417 achaflanados, y bases planas.

Etapa 40, formación de la capa de pasta de sustrato

5. en el soporte, que se realiza como sigue:

La pasta para sustrato del depósito, se mezcla para eliminar cualquier sedimento de cloruro sódico y se desairea en vacío en un mezclador y luego se vierte en la artesa 408.

10. La lámina 406 se ajusta para proporcionar una separación entre el soporte y la lámina 2,54 mm de manera que se obtenga una capa húmeda de 2,3 mm y una anchura de 457,2 mm. Esta capa si se lixivia y seca pesa 450 g/m^2 y tiene 1,2 mm de espesor.

15. Etapa 41, formación de la capa de pasta para el revestimiento superior sobre la capa de sustrato, se lleva a cabo como sigue. La pasta para el revestimiento superior, se mezcla para eliminar todo sedimento de cloruro sódico y se desairea en vacío en un mezclador de paletas y se vierte en la artesa 413.

20. La lámina 412 se dispone ajustada en una separación total entre el soporte y la lámina de 3,43 mm y produce un revestimiento superior húmedo de 1,2 mm de espesor. El revestimiento superior después de lixiviado y seco pesa 200 g/m^2 .

25. Como antes de indicé el soporte revestido penetra en el depósito 500 pasando por debajo de una guía 405. Situados a lo largo de la parte interior de las paredes laterales del depósito 500, existen canales horizontales 501 por los cuales se desliza

30.



- los bordes no revestidos del forro de 558,8 mm de ancho. El soporte 403 sale del depósito alrededor de un rodillo de guía 502 y a través de un dispositivo de bobinado 503 de velocidad constante, accionado por un motor de velocidad variable, y un tren de engranajes y se hace pasar a un rodillo de bobinado 504.
- 5.

Etapa 50, coagulación de ambas capas, realizada como sigue:

- El soporte con las dos capas superpuestas se hace atravesar a 1,2 m/minuto por el interior del depósito de agua mantenida a 20°C con, como se observará, la cara revestida hacia abajo. Las capas, por tanto, se sumergen al cabo de medio minuto aproximadamente, después de formarse. La penetración en el agua se realiza lo más suavemente posible para evitar la formación de arrugas en la superficie de la capa superior.
- 10.
- 15.

Como variante, la capa puede pasar a través de una pulverización atomizada de agua antes de sumergirse.

- Los canales 501 y la tensión en el soporte mantienen a éste unos 5 cm. por debajo de la superficie del agua. Se introduce agua nueva en el depósito por ambos extremos y el nivel se conserva por un rebosadero 505 del centro del depósito. El agua se conserva a 20°C mediante un revestimiento de vapor 507 en el fondo del depósito y bolas 506 de plástico que flotan y cubren la superficie del agua.
- 20.
- 25.

- El material se hace pasar al interior del depósito de 18 metros de longitud, y el tiempo total de inmersión es de 45 minutos. Esto tiene por objeto permitir que el poliuretano microporoso que precipita fuera de la so-
- 30.



- lución en pocos minutos, se endurezca. El material se mantiene con la superficie cubierta en dirección inferior durante la etapa para impedir que el aire del soporte ascienda o se impulse a través de las capas de poliuretano formándose con ello burbujas o macroporos.
5. Las capas de poliuretano se contraen durante la precipitación, pero el soporte se tensa de manera que la deformación y contracción en longitud o anchura no se presente hasta un grado perjudicial.
10. Etapa 55, lixiviado de la dimetilformamida, que se realiza como se indica a continuación. El material se recoge en un rodillo 504 que se traslada a un depósito 550 (no representado) que contiene agua fría estática, en la que las espiras del rodillo se aflojan ligeramente para soltarse. El material se mantiene en este depósito hasta que una cantidad de dimetil formamida se queda en el material es insuficiente para dar lugar al aplastamiento de la estructura porosa al calentarse. Para esta etapa se precisan unas dos horas.
15. Etapa 60, lixiviación del cloruro sódico: El material procedente del depósito de contención 550, se hace pasar en bucles y a través de calandras con cargas de alrededor de 135 kg, a través de una serie de depósitos de lixiviado dispuestos de tal modo que el agua se introduce en contracorriente con el material. En esto se tardan unas cuatro horas. El agua se calienta a 60°C. Esto elimina cloruro sódico suficiente para obtener un producto satisfactorio.
20. Etapa 65, El secado del material se realiza haciéndolo pasar, en húmedo, con el lado revestido en la parte superior,
- 25.
- 30.



a través de un horno calentado a 320°C durante 20 minutos. Cualquier sal restante tiende a depositarse en el soporte mejor que en la capa superior, y por tanto no obstaculiza la pulverización de disolvente, etapa 80.

5. Estas temperatura y tiempo en el horno, no dan lugar a la deformación del soporte.

Etapa 70, desprendimiento del material del soporte. El sustrato del material del revestimiento superior, se separa del soporte, se llevan alrededor de un rodillo después de las cuchillas circulares de arreglo de los bordes y se bobina en un rodillo de bobinado a velocidad constante accionado mediante un embrague de fricción, para impedir el tensado indebido del material. El soporte se hace reciclar a la instalación de aglomeración para su recuperación y nuevo uso, y el sustrato y el material de la capa superior pasan a la etapa 75, inspección y comprobación. El material puede luego recibir una pulverización de acabado, como antes se indicó.

10. El material producido por este proceso, después de pulverizarse con el disolvente, tiene el aspecto del grano de un cuero de becerro de calidad elevada, y este material artificial análogo al cuero puede utilizarse como sustituyente para materiales tales como por ejemplo el material de la parte superior del calzado para caballeros.

15. Las microfotografías indican que tienen una estructura porosa fina e interconectada.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

30.



- 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
5. de patente presentada en Inglaterra con el nº 1611/67 de 11 de Enero de 1967, acogiendo 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
10. 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE LAMINAS FLEXIBLES PERMEABLES AL VAPOR DE AGUA", caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento de fabricación de láminas flexibles permeables al vapor de agua, caracterizado porque
15. en una primera etapa, se prepara una mezcla susceptible de distribuirse, que contenga una solución de material de trabajo polímero, elastómero, termoplástico y sintético, flexible y formador de películas, en un disolvente; en una segunda etapa, se forma una capa continua de la citada mezcla sobre un soporte temporal al que la capa se adhiere, y antes de que el disolvente se retire, se forma una segunda
20. capa de la mencionada mezcla sobre la superficie de la primera capa; en una tercera etapa, se tratan ambas capas sobre el soporte, con un líquido coagulante, no disolvente
25. para el material de trabajo, pero por lo menos parcialmente miscible con el disolvente para el material de trabajo, a fin de coagular dicho material de trabajo de las dos capas, y en una cuarta etapa, se separa prácticamente todo el disolvente, se lava el material con un líquido coagulante,
30. se seca el material en plancha y se separa del soporte.



5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca racterizado porque, por lo menos, a una de las mezclas usadas para formar la capa se añade una carga sólida sus ceptible de separarse, molida a un tamaño de partículas muy limitado, siendo dicha carga insoluble en el disolven te para el material de trabajo, y soluble en el líquido coagulante.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca racterizado porque la carga se muele de tal modo que más del 50% de las partículas tienen un diámetro comprendido entre 4 y 20 micras, y con preferencia, que el diámetro medio de las partículas se halle comprendido entre 10 y 14 micras.
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque a la mezcla usada para formar la segunda capa, se añade una carga sólida susceptible de separarse, en cantidad tal que la relación, en partes en peso, de carga a material de trabajo en la mezcla se halle comprendida entre 0,5:1 y 6:1, con preferencia 3:1, apro ximadamente.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin dicaciones 2 a 4, caracterizado porque a la mezcla usada para formar la primera capa, se añade una carga sólida sus ceptible de separarse, en cantidad tal que la relación, en partes en peso de carga a material de trabajo se hallè comprendida entre 0,5:1 y 3:1, con preferencia 1,78:1 aproximadamente.
25. 6.- Procedimiento según cualquiera de las rei vindicaciones anteriores, caracterizado porque la rela ción, en partes en peso de material de trabajo a disolven-
- 30.



te, en la mezcla usada para formar la primera capa, se halla comprendida entre 25:75 y 35:65.

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación, en partes en peso de material de trabajo a disolvente, en la mezcla usada para formar la segunda capa, se halla comprendida entre 20:80 y 30:70.

10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las mezclas usadas para formar la primera y segunda capa, se aplican de tal modo que se consigan unas capas microporosas de un espesor, en el producto terminado lixiviado y seco, del orden de 1,1 a 1,3 mm, y de 1,6 a 1,8 mm respectivamente.

15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como material de trabajo se emplea un poliuretano derivado de un poliéster, un poliéter, o una policaprolactona.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el poliuretano se deriva de un poliéster, por reacción con un diol y un di-isocianato.

25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque como poliéster se emplea el producto de la reacción de condensación de ácido adípico y etilenglicol, como diol se emplea 1,4-butilenglicol, y como di-isocianato se emplea isocianato de 4,4'-difeníl metano, utilizándose el isocianato en un exceso molar muy reducido.

30. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque parte del etilenglicol se sustituye



ye por 1,4-butilenglicol.

5. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como soporte temporal se emplea una lámina de material plástico sintético y poroso.
10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el soporte temporal se obtiene aglomerando polímero termoplástico pulverizado.
15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque como polímero termoplástico se emplea un polietileno de elevada densidad.
15. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, 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 $1,3 \text{ kg/m}^2$.
20. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como carga sólida, para ambas capas, se añade cloruro sódico, como disolvente se emplea dimetilformamida y las mezclas se forman disolviendo el citado poliuretano en la dimetilformamida y a continuación se muele el cloruro sódico seco en la solución, en condiciones de humedad reducida, hasta obtenerse una dispersión homogénea.
25. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el contenido en humedad del cloruro sódico se halla comprendido entre 0,2 y 0,4% en peso, y las condiciones de molturación no son de una humedad superior al 50% de humedad relativa a 25°C .
30. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivin



- dicaciones anteriores, caracterizado porque la viscosidad de la mezcla de la primera capa es superior a la de la mezcla para la segunda capa, y las capas se revisten mediante cuchillas o láminas sobre el soporte mientras pasan alrededor de un rodillo; la primera capa se aplica al soporte entre una primera cuchilla y una placa de apoyo inclinada hacia arriba situada antes de la primera cuchilla desde el punto de vista del movimiento del soporte, y la segunda capa se aplica entre la primera cuchilla y una segunda cuchilla situada hacia abajo desde la primera cuchilla, aplicandose la segunda capa, por tanto, inmediatamente en la parte superior de la primera capa.
- 5.
- 10.
- 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la coagulación se lleva a cabo sumergiendo las capas con las caras revestidas hacia abajo, sobre el soporte, en agua a 20°C.
- 15.
- 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material se sumerge en frío en el líquido coagulante, hasta que queda disolvente insuficiente para hacer que se aplaste 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 contra-corriente con el material.
- 20.
- 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie de la segunda capa y el producto microporoso lixiviado y seco, se rocia con un disolvente para el material de trabajo de tal modo que aplasta parcialmente la estructura microporosa de la superficie, mientras que deja que la per-
- 25.
- 30.



meabilidad al vapor, de la superficie tratada, sea todavía apreciablemente superior a la del material de trabajo cuando se halla en estado no poroso.

5. 23.- Procedimiento de fabricación de láminas flexibles permeables al vapor de agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.

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

Madrid,

10 ENE. 1968

POROUS PLASTICS LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Por Firmado: F. Hernández Ruiz

349085

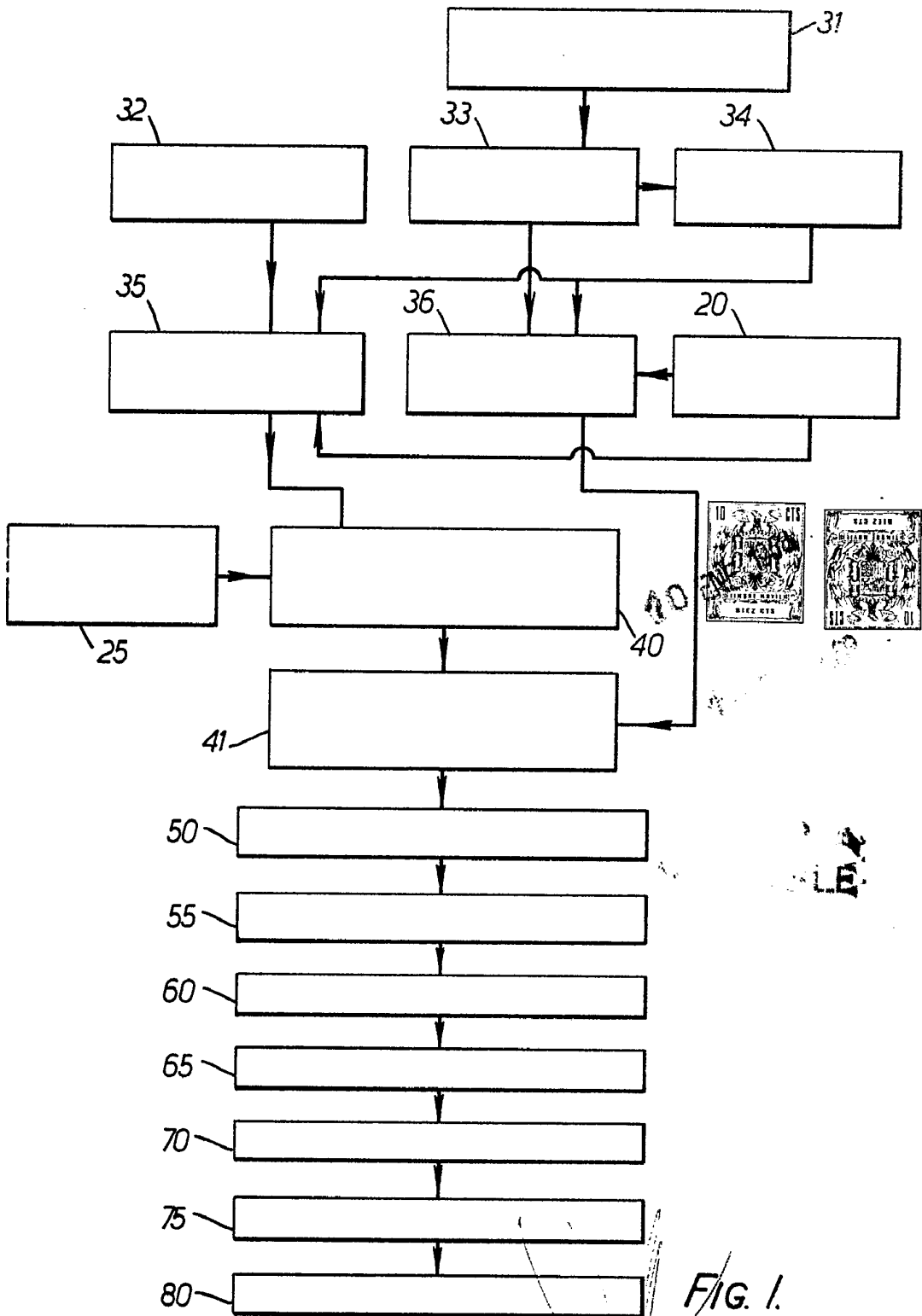
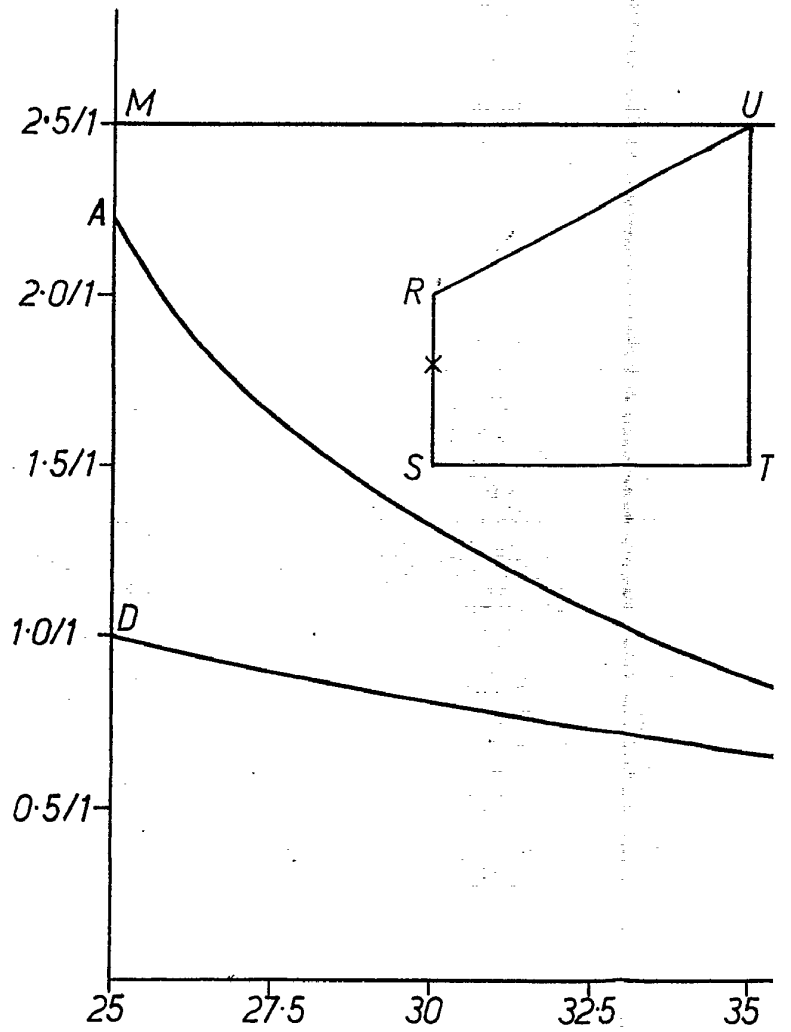
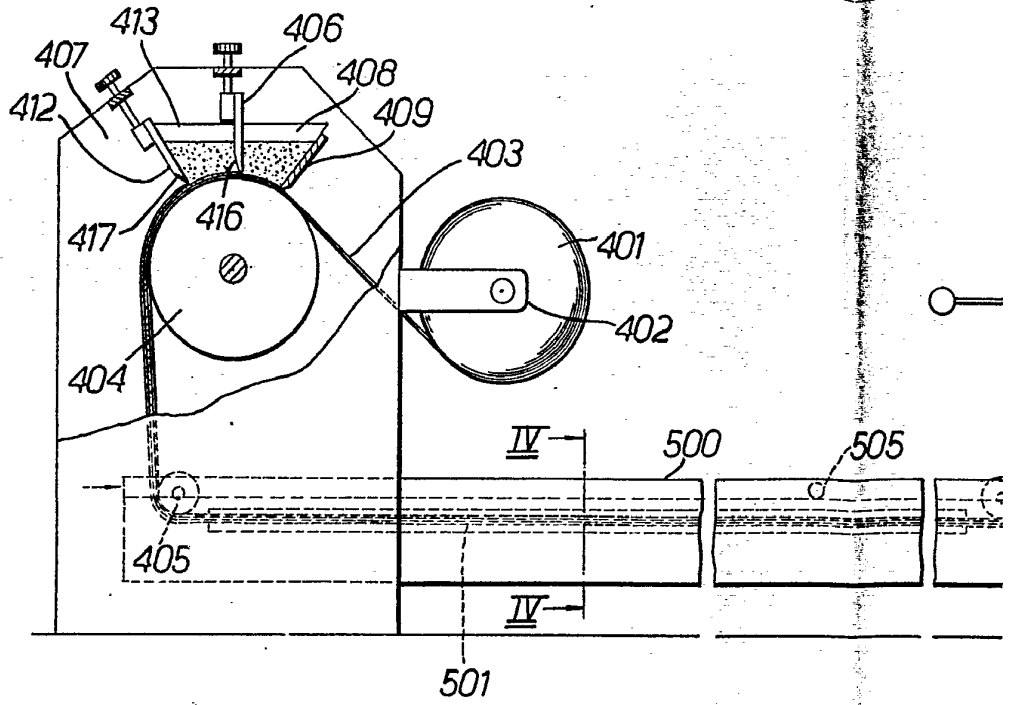
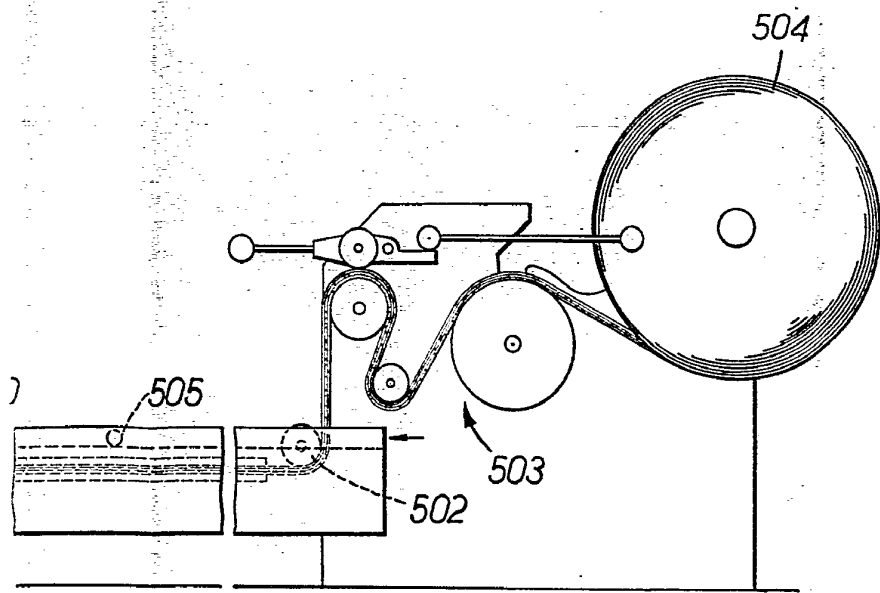


FIG. 1.

March 11 1963
POST





349085



FIG. 2.

ESCALA
VARIABLE

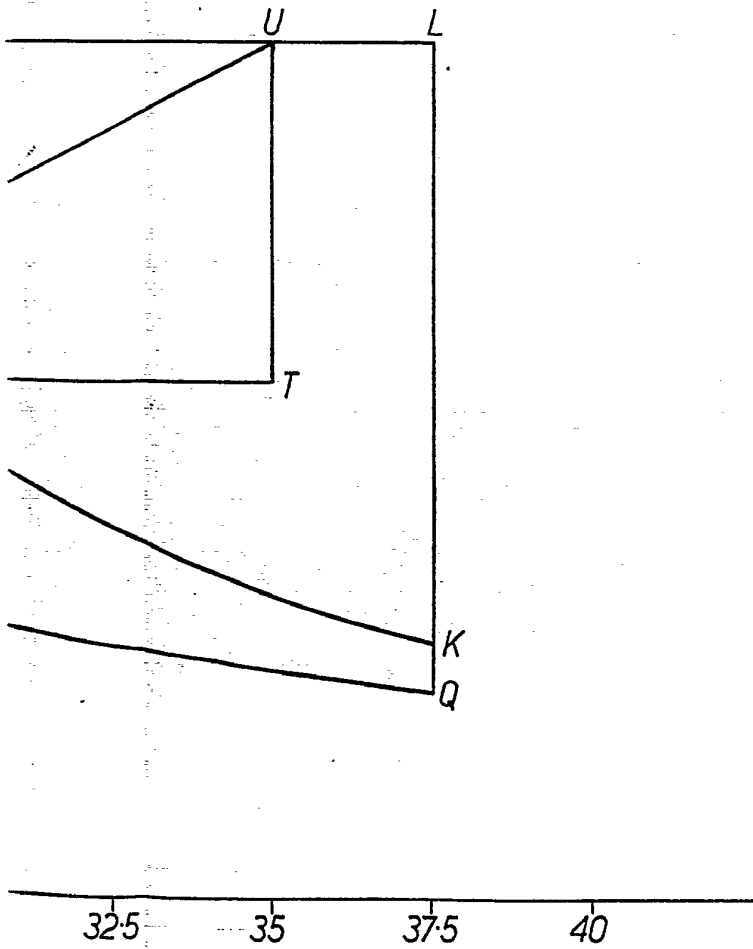
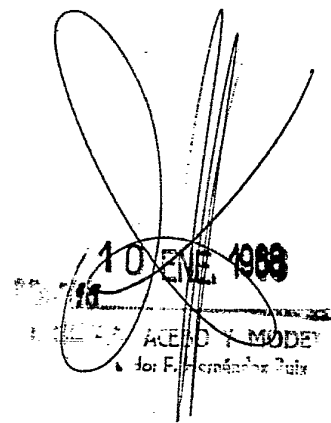


FIG. 5.



342105

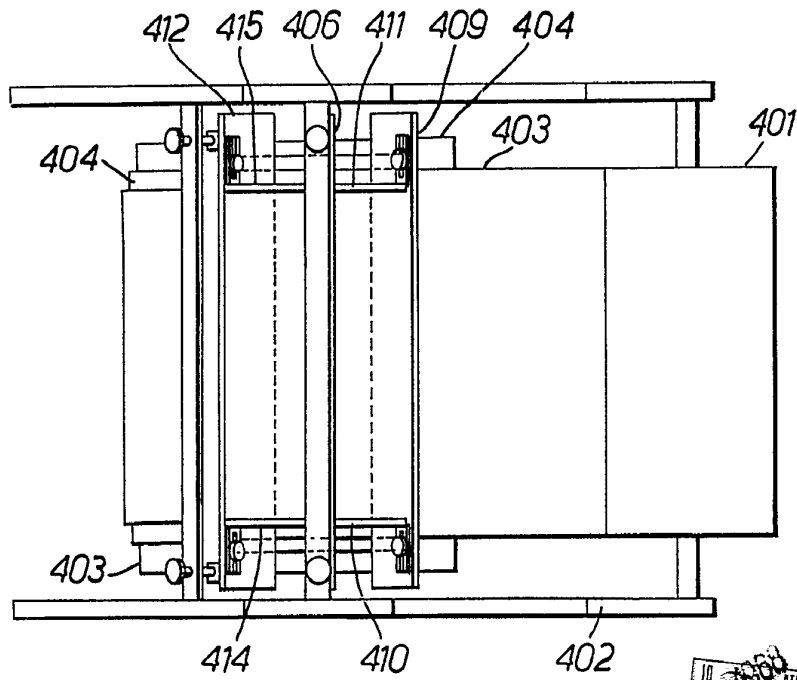


FIG. 3.

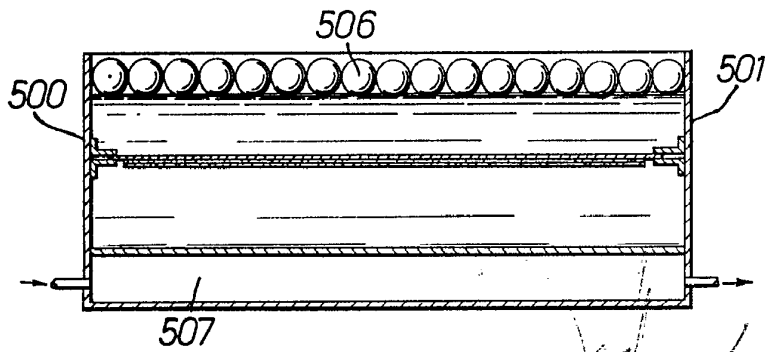


FIG. 4.

