

349086



PATENTE DE INVENCIÓN

Case No. PP. 26.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

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

-----

*Solicitante:* POROUS PLASTICS LIMITED, entidad inglesa, resi-  
dente 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 exclusivamente, a 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.8), memoria de la patente española nº de serie 506.368, 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 incluye 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 ayuda a conformar la mezcla, y
10. tratando la mezcla obtenida con un agente de coagulación que no constituye 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;
15. 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.
20. La memoria principal prevé una gran variedad de relaciones de carga desde 0,5 partes en
- 25.
- 30.



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.

5. Se ha descubierto recientemente que seleccionando determinadas relaciones reducidas de carga a material de trabajo, en combinación con ciertos valores de la relación de material de trabajo a disolvente (representadas por ciertas superficies de una gráfica relativa a estos parámetros), pueden obtenerse materiales dotados de propiedades distintas de las representadas por otra superficie.
10. Los materiales, correspondientes al área seleccionada, tienen una estructura que puede llamarse "celular", comprendiendo 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.
15. En otra estructura de los materiales de la memoria matriz, que puede llamarse estructura "no-celular", por otra parte, no existen macroporos, o solo se presentan en cantidad relativamente pequeña, y la estructura microporosa es más aproximadamente homogénea. Un método para obtener materiales de estructura "no-celular" se describe en la memoria de la Patente británica del mismo solicitante nº
20. 25. 30.

1608/67 n° de Serie  
ria de la Patente número

(Caso PP.27) Memo-  
N° de Serie



- Aunque, en general, la estructura "celular" tiende a ser más débil y menos rígida, a una permeabilidad dada, que la estructura "no-celular", ello puede no tener importancia para ciertas aplicaciones, bien a causa de poder tolerarse una resistencia inferior o debido a la posibilidad de proporcionar un soporte. Por otra parte tiende a poseer un tacto suave o almohadillado, o una sensación de plenitud, especialmente deseable para determinados fines, por ejemplo en los materiales para tapicería y, en determinados casos para la parte superior del calzado.
- 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 el distribuída 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
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- trabajo en una lámina, y eliminando prácticamente todo el disolvente y la carga susceptible de separarse, lavando al material con un líquido de 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 la relación en partes en peso de material de trabajo a disolvente comprendida en la zona cerrada definida por la figura A-B-C-A del diagrama de la figura 1 de los dibujos adjuntos,
- 5.
- 10.

- El lavado del material para separar el disolvente y la carga, puede ser sólo 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 "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.

- Con preferencia, las relaciones en peso de carga a material de trabajo y de éste a disolvente, en la mezcla, están comprendidas dentro del área definida por la figura cerrada D-E-C-D del diagrama fig. 1 de los dibujos adjuntos.
- 25.

- Los materiales dotados de un grado elevado de "celularidad" en el sentido de tener un gran
- 30.



número de macroporos, pueden obtenerse usando una relación ponderal de carga a material de trabajo de 0,5:1 aproximadamente, y una relación en peso de material de trabajo a disolvente, del orden de 5. 30:70 a 37,5:62,5.

10. Con preferencia, la carga se muele en grado tal que más del 50% de las partículas tienen un diámetro del orden de 4 a 20 micras. El diámetro medio de las partículas puede ser del orden de 10 a 14 micras, y con preferencia es de 13 micras; la desviación o diferencia normal, en más o en menos, del tamaño medio, es de 4,5 micras. Este tamaño de partículas, se denominará  $13 \pm 4,5$  micras (desviación normal) en el resto de esta memoria.
15. Un material adecuado para la carga, es el cloruro sódico. Estos tamaños de partículas se miden por medio de un Sedimenómetro de Foto-extinción fabricado por Evans Electro Selenium Ltd. Modelo 41, usado de acuerdo con las instrucciones de los fabricantes basadas en artículos de H.E.Rose en "Engineering" del 31 de marzo y del 14 de abril de 1950 y de "Nature" de 1952, vol. 169, pág. 287.

25. La relación precisa de material de trabajo a disolvente y de carga a material de trabajo, a que aparecen los macroporos, depende, en cierto grado, del tamaño de las partículas de la carga, y si este tamaño se reduce, se comprueba que se reduce también la superficie de relaciones dentro de la cual se observa que los macroporos se presentan.
30. Así, el diámetro medio preferido para las partículas,



- es el de 13 micras. Con preferencia, la mezcla usada para formar la capa, se aplica en una etapa única de revestimiento, de tal modo que se consigue un producto poroso, lixiviado y seco,
5. de espesor superior a 1 mm y, con preferencia del orden de 1,2 a 1,6 mm. Las mezclas idénticas en los demás aspectos, tienden a producir materiales menos celulares, al aplicarse en capas más delgadas.
10. Los materiales de trabajo preferidos, son poliuretanos derivados de poliésteres, poliéteres y policaprolactonas.
- Constituyen ejemplos de resinas basadas en poliéster, los 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
15. TN65 EN98AK.
20. Los disolventes para el material de trabajo susceptibles de utilizarse, incluyen la dimetilformamida, el dimetilsulfoxido, la N-metilpirrolidona y la dimetilacetamida, pero el verdadero disolvente elegido en realidad dependerá del
25. material de trabajo empleado. Así para ELASTOLLAN TN61 EH98AK, se prefiere la dimetilformamida.
- La dimetilformamida puede diluirse con otros disolventes más económicos tales como
30. tolueno y metiletilcetona, 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 di-isocianato, y en especial uno en que el poliéster comprenda el producto de reacción de condensación de ácido adípico y etilenglicol, el diol comprende 10. 1,4-butilenglicol y el di-isocianato comprende di-isocianato de 4,4'-difenilmetano, y el isocianato se utiliza en un exceso molar muy ligero. Parte del etilenglicol puede sustituirse por 1,4-butilenglicol.
15. Un líquido preferido de coagulación, es el agua.
20. 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 25. 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  $1,3\text{Kg}/\text{m}^2$ .
30. Convenientemente, el soporte tiene una carga de rotura por tracción superior a  $115 \text{ kg}/\text{cm}^2$  y un alargamiento a la rotura inferior al 25%.



10 EN

- Un ejemplo de un material de esta naturaleza, es que se venda 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 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 más lisa es donde se forma la capa.
- 5.
- 10.

- En una forma preferida de esta 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.
- 15.
- 20.

- 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 in-
- 25.
- 30.



clinada hacia arriba frente a la cuchilla fija desde el punto de vista de los movimientos del soporte.

- Parece que si el contenido de humedad del cloruro sódico es muy inferior a 0,2-0,4% en peso, por ejemplo 0,05% en peso, o muy superior por ejemplo a 0,5% en peso, aumenta la tendencia a la presentación de macroporos. Esta tendencia, no aparece muy explícita y por ello se prefiere utilizar sal con un contenido de humedad de alrededor de 0,2-0,4% en peso, y relaciones del interior de la superficie D-E-C-D. Análogamente, los resultados obtenidos en las condiciones de molturación a humedad superior al 50% de humedad relativa a 25°, parecen indicar una tendencia para una presencia aumentada de macroporos con una humedad aumentada, pero una vez más la tendencia no es evidente y se prefiere por tanto utilizar condiciones de molturación de alrededor del 50% de humedad relativa a 25°C.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Es también conveniente que la molturación sea completa para conseguir que la dispersión de la sal en la solución de poliuretano sea homogénea, dado que aunque las formulaciones que no están suficientemente molidas han aumentado los números de macroporos, son de tamaño y distribución menos regulares.
- 25.

- El aumento en la temperatura de coagulación, por ejemplo a 80°C, parece también aumentar los números de macroporos, pero una
- 30.



- vez más , su tamaño y su distribución son menos regulares cuando se usan temperaturas de coagulación inferiores, con relaciones del orden D-E-C-D. Así, con preferencia, la coagulación se lleva a
5. cabo sumergiendo la capa de revestimiento del soporte, dirigida hacia abajo, en agua á 20°C. Convenientemente, el material se sumerge en frío, por ejemplo á 20°C, en el líquido coagulante, hasta que queda disolvente insuficiente para dar lugar
10. 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 de coagulación calentado, por ejemplo á 60°C, que se hace pasar en contra-corriente con el material.
15. 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
20. 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
25. práctica de proporcionar disolvente para formar una mezcla susceptible de distribuirse, capaz de transformarse en una capa continua.

Este invento puede aplicarse en la práctica de distintos modos y a continuación y por vía

30. de ejemplo se describen varios tipos distintos que



acoplan este invento, haciendo referencia a los esquemas adjuntos en los que:

5. 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 porcentajes 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
10. "no-celulares" se indican por cruces,

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

15. Descripción general del procedimiento - Con referencia a la figura 2, las etapas principales del proceso están numeradas de 32 a 80. Existen dos etapas auxiliares, las de molturación del cloruro de sodio a un tamaño de partículas finas, etapa 26 y la fabricación del soporte, etapa 25.
20. Este último es una lámina de polietileno poroso y aglomerado sinterizado de elevada densidad y se prepara esparciendo una capa homogénea de polvo de polietileno Ziegler de densidad elevada sobre una correa transportadora metálica, lisa, que hace pasar la capa depositada sobre la correa, a
25. través de un horno adecuadamente calentado para hacer que las partículas se sintericen, enfriando la lámina sinterizada y separándola de la correa. La superficie de la lámina sinterizada resultante,
30. que estuvo en contacto con la superficie metálica



es más lisa que la otra cara y es sobre esta cara más lisa donde se distribuye la mezcla.

- En términos generales, la etapa principal del proceso consiste en preparar una pasta
5. 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 de acuerdo
10. 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
15. 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
20. 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
25. minutos en un horno a 120°C es adecuado. Estas
- 30.



son las etapas 60 y 65.

5. 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 carnososa a la superficie que estuvo adherida al soporte.

10. El soporte se trata a continuación para permitir nuevo empleo si es posible, y se recicla a la etapa 25 del proceso, para el nuevo empleo o la recuperación.

15. El material se inspecciona y ensaya a continuación, 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 superficial por distribución en el mismo de dimetilformamida, y secado ulterior. Este procedimiento puede realizarse 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.

20. Puede también recibir otros tratamientos opcionales, mencionados a continuación.

Descripción detallada del proceso.

30. Etapas 20, molturación de la carga - Se obtienen resultados satisfactorios cuando la mayoría de las partículas tienen entre 4 y 20 micras de diámetro



siendo el tamaño modelo preferido de las partículas, de  $13 \pm 4,5$  micras (desviación normal). El tamaño de las partículas de la sal, se miden en un sedimentómetro de foto-extinción, fabricado por Evans

5. Electro Selenium Ltd., Model nº 41 utilizado de acuerdo con las indicaciones del fabricante sobre la base de comunicaciones de H.E. Rose en "Engineering" del 31 de Marzo y 14 de abril de 1950, y "Nature" de 1952, volumen 169 pág. 287.
10. Debe tenerse cuidado en asegurar que las partículas en la suspensión del ensayo, no se han aglomerado y esto puede conseguirse aplicando vibraciones ultrasónicas a la suspensión de ensayo; estas, desde luego, han de ser tales que no destruyan
15. 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
20. 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
25. disco y se encuentran entre los anillos o pasadores del disco opuesto.
30. El material que se muele, consiste en



- cristales de cloruro sódico, de un contenido en humedad no superior á 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 de 0,55 micras (55 Å) de un diámetro medio de partículas, por ejemplo el vendido con el nombre de Microcal 160 (marca comercial). El cloruro sódico molido se cierra herméticamente en un envase y se conserva en condiciones de sequedad de tal modo que el contenido en
5. 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 Ziegler de elevada densidad en polvo sobre una superficie metálica 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
15. 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.
20. El material tiene 558,8 mm de ancho, 1,70 ± 0,10 mm de espesor, con una permeabilidad de
25. 8,49 ± 1,89 litros aire/segundo a una presión estática de 203,2 mm.de agua y pesa 1,3 kg/m<sup>2</sup>.
- Etapas 30 a 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
30. agua, es un poliuretano sobre la base de poliéster obte-



nido del modo siguiente.

- 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°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'-difenílmetano, con agitación enérgica, que se continúa hasta que el sólido se ha disuelto, alcanzando la temperatura alrededor de 100°C. Después de unos 2 minutos, el líquido se vierte sobre placas previamente calentadas entre 110 y 130°C, aproximadamente. Después de unos 10 minutos, 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.
- 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.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- 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.
- 5.
- 10.
15. Cuando se manejan 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.
20. La etapa 35, preparación de la pasta de sustrato, se realiza como sigue. En un mezclador de paletas se colocan 100 partes en peso de una solución filtrada del sustrato, y 15 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.
- 25.
30. Esto se mezcla en un mezclador de paletas y luego se muele en un molino Torrance de triples rodillos para obtener una dispersión homogénea.

- 19 349086

10 ENERO 1961



- Dos pasadas a través del molino, producen una dispersión que ensayada en un aparato Hegman, se indica por una lectura de 6,5 a 7 por no tener presentes partículas superiores a 14 micras de diámetro. Esta dispersión, la pasta del
5. sustrato, se almacena en condiciones de sequedad. En resumen, la pasta de sustrato tiene la composición siguiente:
- EJEMPLO 1 - Poliuretano (15-30 centipoise a 25°C)
- 30 partes en peso.
10. Cloruro sodio molido (diámetro medio de las partículas  $13 \pm 4,5$  micras (desviación normal))
- 15 partes en peso.
- Dimetilformamida
- 70 partes en peso.
15. Etapa 40. Formación de la capa. El soporte que se ha conservado en condiciones de sequedad, se hace pasar alrededor de un rodillo de distribución de acero rectificado, por debajo de una hoja de una lámina distribuidora y luego por debajo del rodillo-guía, en el
20. interior de un depósito de coagulación.
- La pasta del sustrato, se mezcla para eliminar cualquier sedimento del cloruro de sodio y para desairear sometido a un vacío en un mezclador y luego se acerca a la lámina distribuidora.
25. Esto se dispone de este modo para proporcionar un vacío de ajuste entre el soporte y la lámina por ejemplo de 2,286 mm. húmeda 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.
30. Etapa 50. Coagulación 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



5. a través de los cuales deslizan los bordes sin revestir del soporte de 558,8 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.
- 10.

- 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. La entrada en el agua se hace lo más suavemente posible para evitar la formación de arrugas en la superficie de la capa.
- 15.
- 20.

Alternativamente, el revestimiento puede hacerse pasar a través de una pulverización atomizada de agua, inmediatamente antes de sumergirse.

25. 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
30. dispuesto en el centro del depósito. El agua se

349086

10 ENE.



5. mantiene a 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 bolas de plástico flotando y cubriendo la superficie del agua.

10. 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. Este 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 cualquier aire del soporte se eleve o se obligue a pasar a través de la capa de poliuretano formando así burbujas o macroporos.

15. 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 presente hasta un grado perjudicial.

20. 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 dejen aflojar ligeramente. El material se mantiene 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

25.

30.



al calentarlo. Para esto se precisan alrededor de 2 horas.

Etapa 60. Lixiviación del cloruro sódico - El ma-

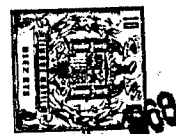
5. (1) pasar, en bucles y a través de calandrias o mengles, con cargas de unos 135 Kg, a través de una serie de depósitos de lixiviación dispuestos de tal modo que el agua se introduzca en contracorriente con el material. Esto precisa unas 4 horas. El agua se
10. calienta a 60°C. De este modo se elimina cloruro sódico suficiente para dar lugar a un producto satisfactorio.

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 ésto 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 ma-

25. terial 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
30. nuevo 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 tales materiales,

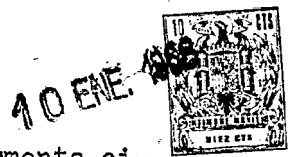
10. La lámina tenía 1,2 mm, de espesor y era "celular".

15. La permeabilidad para el vapor de agua, del producto, se midió por el método de desecado y por el método de "control de platos" (como luego se describe) obteniéndose cifras de 935 g/m<sup>2</sup>/24 horas y de 94,9 mm., respectivamente. El producto tenía una sensación de plenitud que lo hacía especialmente adecuado para usarse como material de tapicería.

20. EJEMPLO 2 - Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 para una formulación dotada de una relación de material de trabajo a disolvente de 25:75, y una relación de carga á material de trabajo de 0,5:1.

Se utilizó una temperatura de coagulación de 20°C y la lámina, una vez seca, tenía un espesor de 1,59 mm. y era "celular".

25. La permeabilidad para el vapor de agua de producto, se midió por los métodos de desecado y de "control de platos", obteniéndose cifras de 2950 g/m<sup>2</sup>/24 horas, y 15,5 mm. El producto tenía una sensación de plenitud que lo hacía especialmente adecuado para usarse como material de tapicería.
- 30.



El método de desecado anteriormente citado para determinar la permeabilidad para el vapor de agua, es el que se describe en la norma británica 3177/1959, pero se aplica a 38°C con un gradiente de humedad nominal de 100% de humedad relativa.

5.

El método de "control de platos" para la medición de la permeabilidad con respecto al vapor de agua, se describe en The Textile Research Journal, Vol. XXV, No. 3 ppg. 197 a 205, Marzo de 1966 y en D.R.M.L. No. 121-3, (P.C.C. Proyecto No. D 49-75-70-12) publicado por Defence Research Medical Laboratories P.O. Box 62 Postal Station K Toronto, Canadá, fechado en Enero de 1959 en la medición de la permeabilidad de los materiales para vestuario, al vapor de agua.

10.

15.

EJEMPLOS 3 a 19 - 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	0.5:1	40:60
20.	4	0.5:1	37.5:62.5
	5	0.4:1	35:65
	6	0.5:1	35:65
	7	0.6:1	35:65
	8	0.7:1	35:65
25.	9	0.8:1	35:65
	10	0.5:1	32.5:67.5
	11	1.0:1	32.5:67.5
	12	1.0:1	30:70
	13	1.0:1	25:75
30.	14	1.5:1	25:75



<u>Ejemplo</u>	<u>Relación carga material de trabajo</u>	<u>Relación carga material de trabajo disolvente</u>	
	2.0:1	25:75	
5.	16	1.0:1	37.5:62.5
	17	1.2:1	35:65
	18	1.5:1	32.5:67.5
	19	1.5:1	30:70

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

Como variante, en adición, el material puede barnizarse.

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

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra nº 1612/67 de 11 de enero de 1967; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento

25.

30.



y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE LAMINAS FLEXIBLES PERMEABLES AL VAPOR DE AGUA, caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de fabricación de láminas flexibles permeables al vapor de agua, caracterizado porque en una primera etapa, se prepara una mezcla susceptible de esparcirse, que contenga una solución de una película que forme material
10. de trabajo elastómero 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 la relación, en partes en peso, de la carga al material
15. de trabajo del orden de 0,5:1 y siendo tal la relación, en partes en peso, del material de trabajo al disolvente, que se halle comprendida entre 30:70 y 37,5:62,5;
20. 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
25. trabajo, a fin de coagular este último en una lámina, y en una cuarta y última etapa se separa prácticamente 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
30. resultante y separándose del soporte.



5. 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.

10. 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 1,2 a 1,6 mm.

15. 4ª.- 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. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el poliuretano se deriva de un poliéster, mediante reacción con un diol y un di-isocianato.

25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el poliéster 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.

30. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación



6ª, caracterizado porque parte del etilenglicol se sustituye por 1,4-butilenglicol.

5. 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.

10. 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.

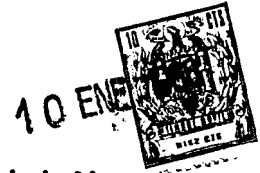
15. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como soporte temporal se emplea una lámina de material plástico sintético, poroso.

20. 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.

25. 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 Kg/m<sup>2</sup>.

30.



5. 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.
10. 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°C.
15. 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
20. 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°C.
30. 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material se sumerge en frío en un líquido coagulante hasta que queda disolvente insuficiente

10 ENE 1968



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.

19.- Procedimiento de fabricación de láminas flexibles permeables al vapor de agua; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

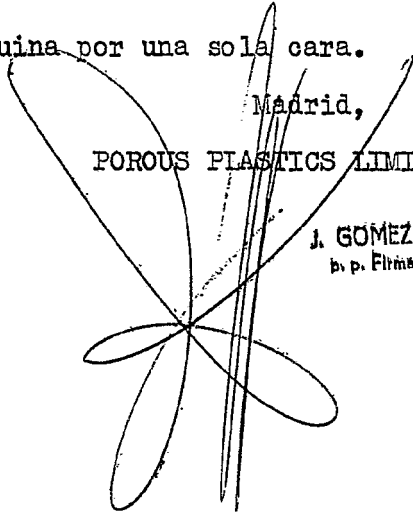
10. Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

POROUS PLASTICS LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER  
b. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

10 ENE 1968



349086

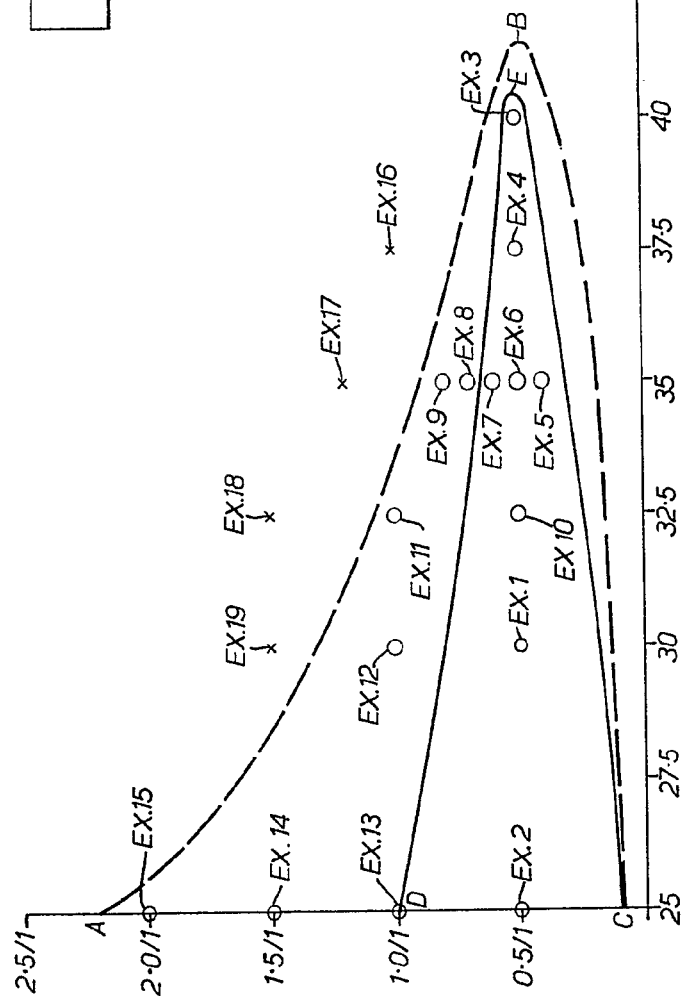


FIG. 1.

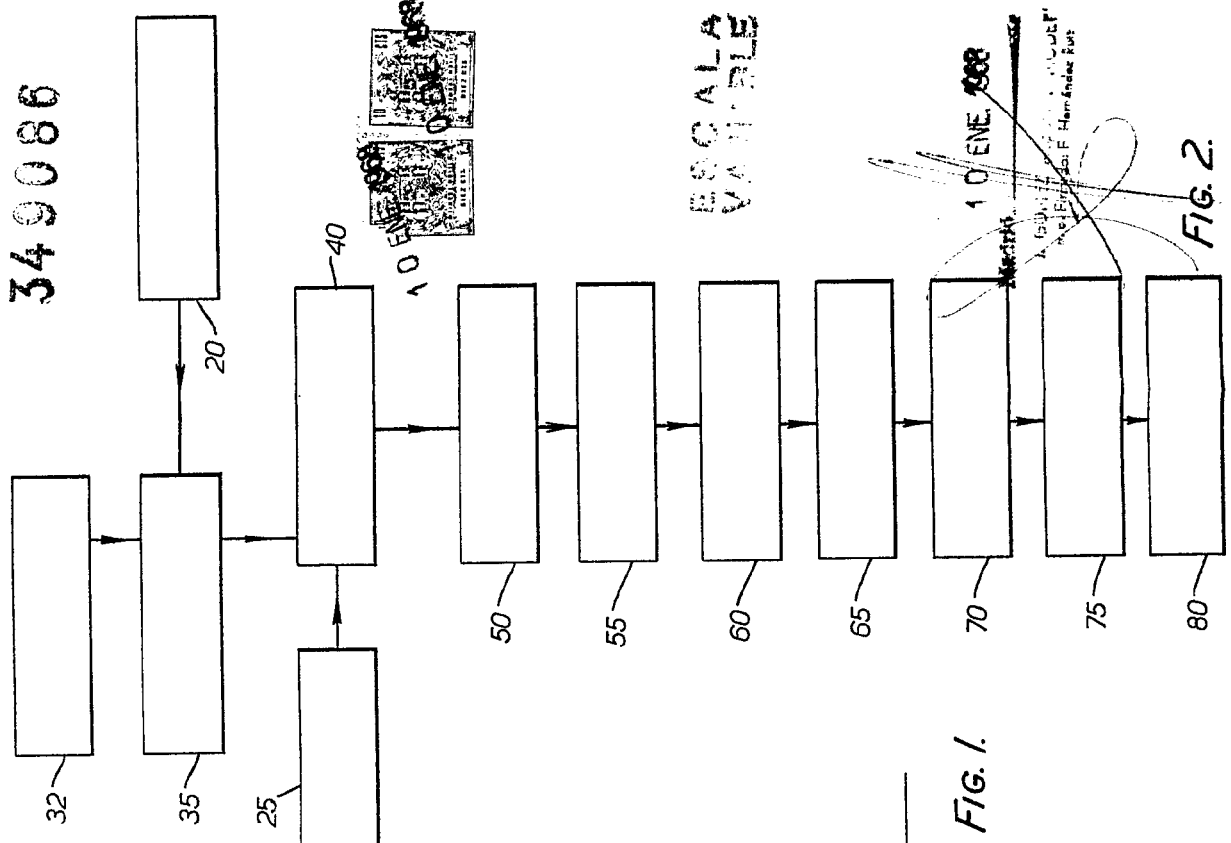
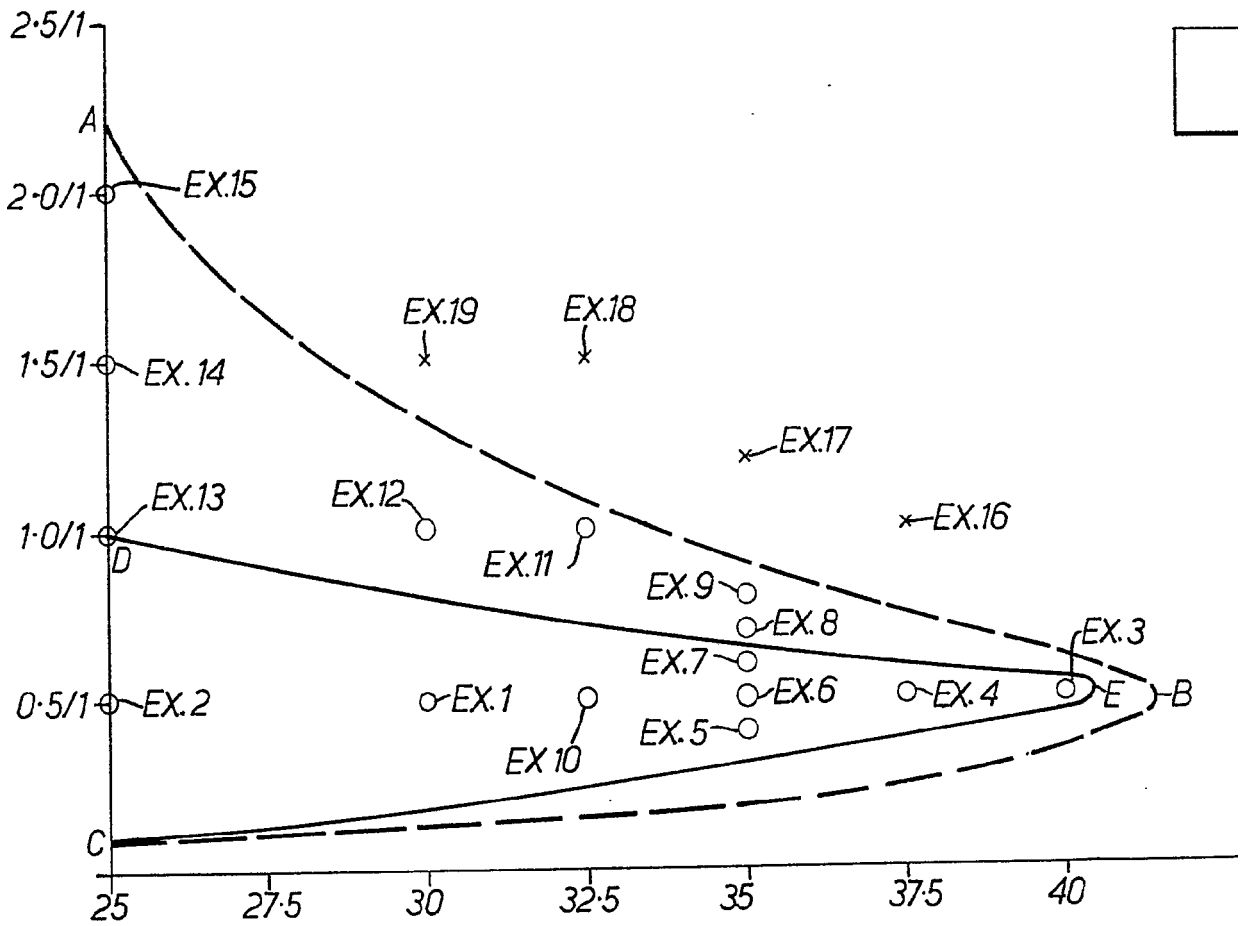
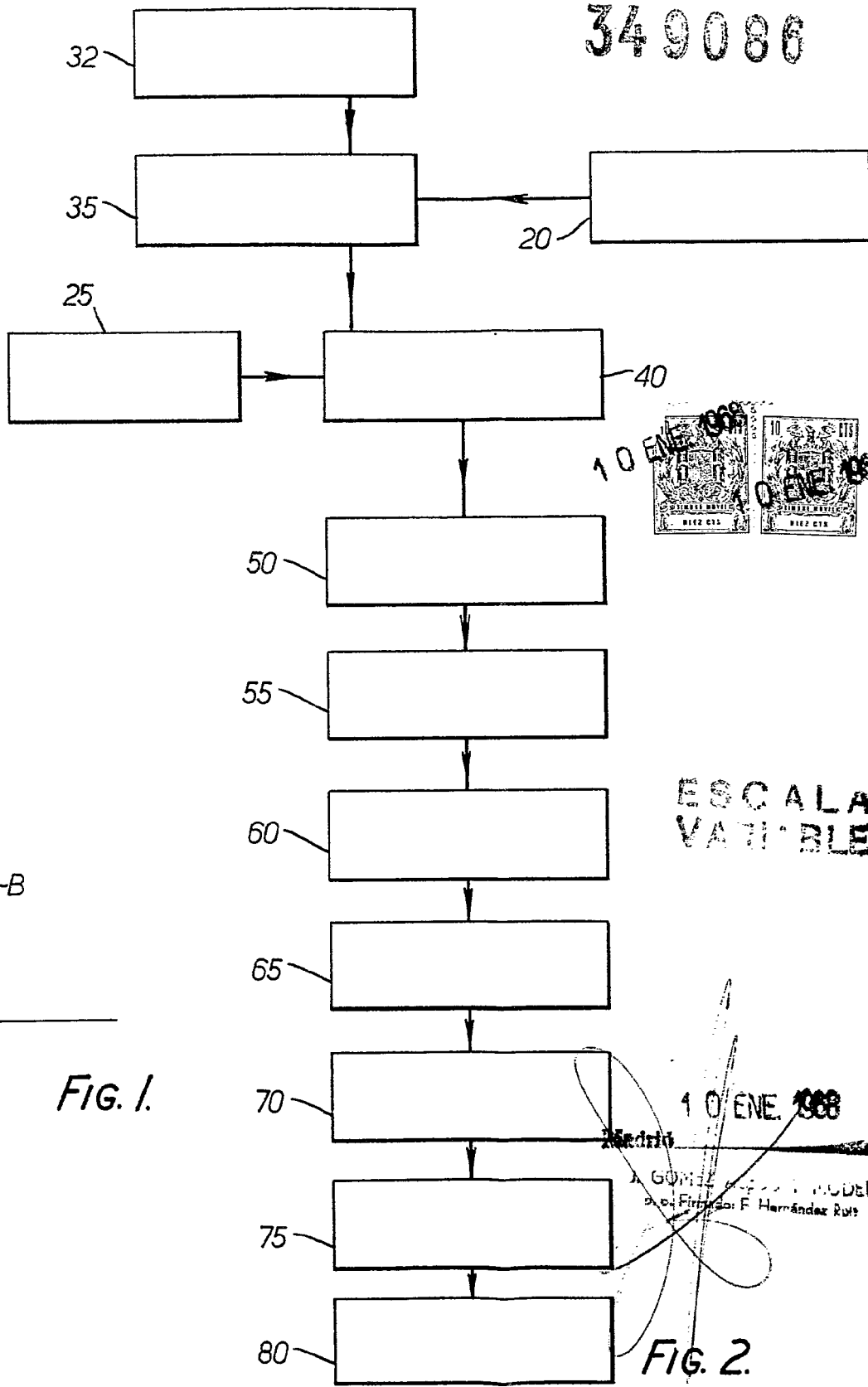


FIG. 2.

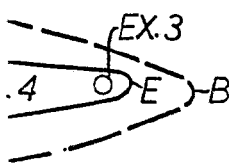
349,086



349086



16



40

FIG. 1.

FIG. 2.