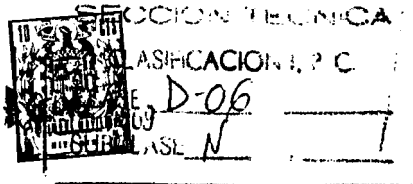


374173

P.- 43.326  
Case 3037.29 - Genset

374173

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GENSET CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 170 West Commercial Avenue, Moonachie,  
Bergen County, Nueva Jersey, E.U.A.

por: "UN METODO PARA FORMAR UNA CAPA GRANULOSA EN Y SOBRE  
UN SUSTRATO FIBROSO".

(Clase Internacional D06n)

29.11.69

- 1 -



Esta Invención se refiere al depósito integral de películas de polímero, permeables al vapor, en y sobre un sustrato flexible. Mas especialmente, se refiere a procedimientos mejorados para depositar la capa granulosa sobre sustratos, para obtener productos que son útiles como sustitutivos del cuero en una diversidad de aplicaciones. En las realizaciones preferidas de la Invención, la película de polímero es depositada sobre sustratos fibrosos.

Se han llevado a cabo, en los últimos años, avances importantes en la obtención de productos sustitutivos del cuero, denominados cueros artificiales. Estos productos pueden adquirirse actualmente en un gran número de calidades, que que son adecuadas para su empleo como palas de zapatos, vestidos, recubrimientos almohadillados, bolsos, y artículos semejantes. Muchos de estos productos comprenden una película transpirable, fina, de elastómero, sobre un sustrato fibroso flexible. Normalmente la película es depositada sobre el sustrato por precipitación desde una solución orgánica, mediante la adición de un líquido que es miscible con el disolvente, pero que no disuelve al polímero.

Es bien conocido el procedimiento de precipitar moléculas de polímeros desde soluciones, introduciendo un líquido no disolvente del polímero, que es miscible con el disolvente de la solución. Sin embargo, para obtener productos semejantes al cuero, es deseable que el polímero se deposite, desde su solución, como una película uniforme, microporosa, sustancialmente libre de macro-huecos. Las películas microporosas, según se emplea esta expresión en la técnica y según se emplea en esta solicitud, son peli-

374173



1963

5 culas celulares en las que las células son tan pequeñas que, generalmente, no son visibles aún con 100 aumentos. Los macro-huecos son visibles, normalmente, a simple vista y su presencia en las películas que son componentes de cue-  
ros artificiales pueden tener efectos perjudiciales sobre las propiedades estáticas y sobre las propiedades físicas, tales como flexibilidad, resistencia al desgarro y semejantes, del producto terminado.

10 Se han ideado ciertos procedimientos para depositar películas microporosas que están libres, sustancialmente, de macro-huecos. Ninguno de ellos es completamente satisfactorio. Los mejor conocidos de estos métodos son:

15 1.- Exposición de la película húmeda de solución de polímero en un disolvente orgánico, a una atmósfera húmeda, por ejemplo, una película húmeda de una solución en dimetil formamida de un elastómero de poliuretano, a una atmósfera acuosa que tiene una humedad relativa controlada. Esto vá seguido de baño en un no-disolvente, como el  
20 agua.

25 2.- Adición de agua u otro no-disolvente a la solución orgánica del polímero, para convertir la solución en una dispersión coloidal. La cantidad añadida de no-disolvente se controla cuidadosamente, de manera que el polímero no forma gel. La suspensión se deposita sobre el sustrato como película húmeda y se completa el depósito bañando en un baño de no-disolvente.

30 3.- Adición de una cantidad suficiente de agua u otro no-disolvente a la solución de polímero,

**374173**

29.11.69



para formar un gel. Se separa el gel y se recubre con él el sustrato. Se completa el depósito, bañando el sustrato recubierto en un baño no-disolvente.

5 4.- Formación, sobre un sustrato, de una película húmeda de solución de polímero, y bañando después el sustrato recubierto, con una mezcla de un disolvente orgánico del polímero y un no-disolvente del polímero, que es, al menos, parcialmente miscible con el disolvente orgánico.

10 Todos estos métodos van seguidos de una etapa en la que el producto se lava con no-disolvente adicional, para eliminar sustancialmente, de esta manera, la totalidad del disolvente. El producto se seca después.

15 Estos procedimientos son capaces de producir películas microporosas, sustancialmente exentas de macrohuecos, pero los procedimientos no están libres de inconvenientes. Las desventajas principales son éstas:

20 1.- El primer método necesita un tiempo de tratamiento largo, para el depósito de una película adecuada, y esto aumenta el costo del procedimiento. También es necesario un equipo de acondicionamiento de aire, caro, al objeto de controlar la humedad relativa.

25 2.- Con el segundo de los métodos, es con frecuencia, difícil efectuar la determinación del punto final, entre la formación de la dispersión coloidal y el punto de gelificación, en especial dada  
30 la tendencia del punto final a variar apreciable-



5

mente de unos lotes a otros de productos que son, aparentemente, los mismos polímeros. Esto conduce, con frecuencia, a la obtención de productos finales con propiedades físicas menores que óptimas. En casos extremos la solución puede, inclusive, hacerse inservible.

10

3.- Con el tercero de los métodos, la necesidad de separar el gel aumenta el costo del procedimiento. Además, la viscosidad del gel es, frecuentemente, tan elevada que causa dificultades en la operación de recubrimiento.

15

4.- En el cuarto método la cantidad relativamente alta de disolvente orgánico que se emplea, causa, con frecuencia, efectos perjudiciales sobre el sustrato, por ablandamiento o incluso alguna disolución de sus componentes. Además, el empleo de dichas cantidades relativamente altas de disolvente orgánico, aumenta el costo de la operación y puede ocasionar riesgos funcionales.

20

En vista de estas dificultades, la técnica ha buscado con ahinco un procedimiento fácil y económico, para preparar películas elastómeras, microporosas, adecuadas como capas granuladas en productos sustitutivos del cuero. Esta Invención proporciona tal método.

25

Antes de describir la Invención con mayor detalle, es conveniente definir ciertas expresiones que serán utilizadas.

30

Fibra: Materiales naturales y sintéticos, de denier, longitud y otras dimensiones, adecuados, como poliésteres, acrílicas, poliamídicas, modacrílicas, vinili-

29.11.69

- 5 -

374173



cas, celulósicas, de lana, seda, etc. Se incluyen fibras inorgánicas, como vidrio, pero las fibras preferidas para preparar composiciones semejantes al cuero, son, habitualmente, fibras orgánicas. Pueden ser poliamidas, como la polihexametileladipamida (nylon 66) o la policaproamida (nylon 6); poliésteres como el poli(tereftalato de etileno) o el poli(tereftalato de dimetilciclohexilo); acrílicas, como el poliacrilonitrilo; vinílicas, como el poli(cloruro de vinilo) o el poli(alcohol vinílico); celulósicas como el rayon, etc, y lana. Pueden emplearse mezclas de dos o más tipos de fibras.

Como se emplea en la presente Memoria, el término "fibra" incluye filamentos de arrastre, crudos, continuos y formas fibrosas similares. Las fibras pueden estar presentes como hilazas. Pueden ser rizadas (por calor o sin calor) o sin rizar. Para preparar diversos sustratos, las fibras empleadas deben tener, generalmente, un denier comprendido entre 0,5 y 6 y, preferiblemente, entre 0,5 y 3. Son deseables longitudes de fibra de 12,7 mm aproximadamente, por lo menos. Por lo general, son adecuados para preparar sustratos fibrosos, fibras cuya longitud sea la habitual en la industria textil, por ejemplo hasta 7,5 o mas centímetros.

Como se utiliza en la presente Memoria "fibra" se refiere a un producto que tiene una longitud de 500 veces, por lo menos, su anchura. Esto permite distinguir las fibras, de partículas que normalmente no tienen ninguna dimensión apreciablemente mayor que otra dimensión, y son, con frecuencia, y esencialmente esféricas.

Velo: La estructura obtenida tratando las fibras

374173



5 en el equipo adecuado que incluye, por ejemplo, carda, co-  
locación cruzada, colocación por aire, etc. Se preparan  
sustratos excelentes para su empleo en esta Invención, par-  
tiendo de velos isotrópicos, como los que pueden obtener-  
se en un equipo de colocación por aire. Sin embargo un  
velo colocado en cruz, en unión de otras estructuras diri-  
gidas, como velos cardados, lienzos de tapicería, hilo de  
urdimbre y semejantes, pueden emplearse, asimismo, para  
preparar sustratos. Son también, adecuados, las estructu-  
10 ras de filamentos continuos, isotrópicos.

Espuma: Materiales elásticos, de densidad rela-  
tivamente baja, porosos, celulares, flexibles. Para la  
preparación de sustratos se prefiere la espuma de poliure-  
tano, aunque pueden emplearse, también, látex de caucho,  
15 espumas vinílicas y otras espumas que tienen propiedades  
similares a las espumas de poliuretano.

Tela: El producto obtenido combinando el velo  
y la espuma, como cosiendo el velo a la espuma. Puede ha-  
cerse referencia, también, a telas compuestas en la que hay,  
20 por lo menos, dos componentes de velo.

Sustrato: El producto obtenido depositando un  
elástómero en toda la tela. Se obtienen sustratos compues-  
tos, a partir de telas compuestas, mediante deposito elas-  
tomérico.

25 El término "sustrato" se emplea en la presente  
Memoria en dos sentidos diferentes. Se emplea en sentido  
genérico para designar cualquier base que se utiliza en aso-  
ciación con la capa granulosa de la Invención. Se emplea  
también en el sentido mas restringido de sustratos de los  
30 tres componentes fibra-espuma-carga elastómera, definidos

374173



en el párrafo anterior. No hay que pensar que esto pueda ocasionar confusión alguna.

Capa granulosa: La expresión "capa granulosa" se emplea en asociación con la descripción de esta Inven-  
5 ción, para describir la porción de estructura total que es análoga a la capa granulosa del cuero natural. La capa granulosa puede prepararse a partir de los mismos elastó-  
meros utilizados para preparar los sustratos de sustratos compuestos.

Disolvente: El líquido empleado para disolver  
10 el polímero que se ha de depositar, precipitar o coagular, para formar la capa granulosa.

No-disolvente: El líquido que se emplea para de-  
15 positar el polímero desde la solución. Puede ser agua o una mezcla acuosa. Habitualmente es del todo miscible con el disolvente. No es necesario que el polímero sea total-  
mente insoluble en el no-disolvente.

Líquido humectante: Es el líquido utilizado pa-  
20 ra humedecer el sustrato. Normalmente será idéntico con el no-disolvente pero esto no ha de ser, necesariamente, así. Debe tener, sustancialmente, las mismas caracterís-  
ticas de solubilidad, respecto al polímero, y las mismas características de miscibilidad, respecto al disolvente,  
que el no-disolvente.

25 Las definiciones anteriores, bastantes especializadas, son especialmente útiles para definir los produc-  
tos sustitutivos del cuero, preferidos, que pueden prepara-  
rse conforme con esta invención, en los que se deposita una película de elastómero, como capa granulosa, en los  
30 estratos superiores y sobre la superficie de un sustrato



fibroso que comprende fibras orientadas al azar, enredadas y entrelazadas unas con otras.

La Invención

5 Esta Invención proporciona un procedimiento nuevo, fácil y económico para el depósito de una capa granulosa transpirables, permeable al vapor, sobre un sustrato adecuado, que evita muchas de las dificultades asociadas con los procedimientos antes descritos. De conformidad con esta Invención, el polímero se deposita por un método en  
10 que un sustrato humedecido con un líquido humectante, se recubre con una solución de polímero y la superficie opuesta del sustrato, se pone en contacto con una fuente de líquido, desde el sustrato humedecido, se difunde en la solución de polímero y precipita el elastómero como película  
15 microporosa, sustancialmente libre de macro-huecos.

En un aspecto especialmente preferido de la Invención, el disolvente es dimetilformamida y el agua sirve tanto como no-disolvente y líquido humectante. La Invención no está limitada al agua pura, sin embargo, y pueden emplearse mezclas de dimetilformamida y agua tanto como no-disolvente y líquido humectante. Pueden emplearse, asimismo, disolventes orgánicos que tengan propiedades de solubilidad y miscibilidad similares a las de la dimetilformamida, como se describe con mayor detalle mas adelante.  
20 Las mezclas pueden contener desde el 10% al 90% de agua, en peso, aproximadamente. Una mezcla que es especialmente preferida a causa de los resultados obtenidos, es una mezcla de agua y dimetilformamida conteniendo el 30%, en peso, de la primera.

30 Es sorprendente descubrir que el agua sola pueda

**374173**



emplearse como el no-disolvente, ya que los intentos anteriores de emplear el líquido solo, no dieron como resultado, productos satisfactorios. En efecto, ha sido lo inadecuado del agua pura como medio de precipitación, lo que ha conducido al desarrollo de los procedimientos antes descritos. Una ventaja especial del procedimiento de esta Invencción consiste en que la capa granulosa se deposita en y sobre un sustrato en vez de como capa laminar sobre la superficie del sustrato. Esto mejora el aspecto estático del producto y mejora, también, sus propiedades físicas, especialmente la resistencia a la desastratificación.

Conforme el procedimiento de esta Invencción se deposita una capa granulosapolímera transpirable, permeable al vapor, al vapor, sobre un sustrato de un producto sustitutivo del cuero, humedeciendo el sustrato con un líquido humectante, recubriendo la superficie superior con una solución del polímero en un disolvente, y poniendo, después, la superficie inferior del sustrato en contacto con una fuente de no-disolvente (que puede ser idéntico al líquido humectante) y dejando que el líquido humectante difunda en la solución de recubrimiento sobre la superficie superior del sustrato, hasta que el polímero se deposita en forma de una película. En un aspecto preferido de la Invencción, el sustrato recubierto, humedecido, se coloca sobre un soporte poroso que se satura con líquido humectante y en contacto con una fuente de líquido humectante adicional u otro no-disolvente. El sustrato y el soporte se dejan en contacto, uno con otro, para permitir al líquido humectante que se difunda a través del sustrato hacia la película húmeda, para efectuar el depósito del elastómero.



Soportes porosos adecuados pueden escogerse entre un cierto número de materiales conocidos, que incluyen fieltro de lana, papel reforzado, espuma de poliuretano u otras espumas poliméricas, y productos semejantes. Una característica especial de la Invención reside en el hecho de que no está limitada por la porosidad del sustrato. Algunos sustratos que son adecuados para productos sustitutivos del cuero pueden ser muy porosos y permitirán la difusión molecular del no-disolvente con una ligereza tal que el polímero se depositará demasiado rápidamente, con el resultado de que se formarán macro-poros. Otros pueden ser de porosidad algo inferior. Con los primeros, se utilizarán soportes que no cedan fácilmente su no-disolvente, mientras que en el último caso se emplearán soportes que retengan el no-disolvente con mayor tenacidad. Un operador experimentado no tendrá dificultades en seleccionar el soporte adecuado. Un operador inexperto puede seleccionar fácilmente el soporte adecuado, después de algunas observaciones preliminares de la película polimérica a medida que se forma.

La Figura 1 es un esquema que ilustra un método de realizar la Invención. En la figura, el sustrato 1 que ha sido humedecido previamente con líquido humectante, es dirigido desde el rodillo alimentador 2, a la estación de suministro de solución de polímero, 3, donde se recubre con una película de solución, húmeda. Se guía entonces sobre el baño de suministro de no-disolvente, 4, donde se pone en contacto con el soporte, 5, que está saturado de no-disolvente. El no-disolvente se difunde hacia el líquido humectante en el sustrato húmedo, para suplementar el

374173



líquido humectante que ha difundido hacia la solución que recubre la capa, para depositar el polímero. El sustrato recubierto pasa a un sistema de recuperación donde se exprime el líquido en exceso y se recupera el disolvente. Finalmente se lava y se seca.

El soporte, 5, es una correa sin fin que pasa al baño de suministro, 4, guiada por las poleas de guía, 6, a través de 11. La polea de guía 8, es adyacente a un rodillo de compresión, 12, para que el no-disolvente que puede estar contaminado con líquido humectante y disolvente pueda ser comprimido en el depósito de recepción, 13, para operaciones de recuperación, si es que se desea.

Los elastómeros utilizados para la capa granulosa, en la práctica de esta Invención, pueden seleccionarse entre un número de productos relativamente grande, que pueden adquirirse comercialmente o pueden prepararse por métodos conocidos. Pueden ser, en efecto, los mismos elastómeros que han sido utilizados en la preparación de productos, conforme los cuatro procedimientos indicados anteriormente. El elastómero elegido debe ser tenaz, flexible, resistente a la abrasión, no estar sometido a flujo en frío, resistente al disolvente y capaz de depositarse como capa microporosa, transpirable, con propiedades de transmisión de vapor de agua, semejantes a las del cuero natural. En la película microporosa las células deben ser muy pequeñas, por lo general, de un orden tal que no son visibles aún con 100 aumentos. Deben formar un sistema de inter-comunicación en el que una proporción grande de las células se abren sobre una o más de sus vecinas. Las células se comunican unas con otras y con ambas superficies. Esto

374173



no excluye la posibilidad de que el elastómero depositado puede contener células cerradas.

5 Una ensayo conveniente para la evaluación inicial de elastómeros potenciales como películas o capas granulosas, consiste en depositar el elastómero, desde una solución, mediante la adición de un no-disolvente miscible. Típicamente, una solución en dimetilformamida de un elastómero de poliuretano que contiene alrededor del 20% de elastómero, se trata con una solución de dimetilformamida-agua, 10 70:30, para ensayar el depósito del elastómero. Si el elastómero se deposita como una película esto representa una indicación de que el elastómero se encuentra en el rango correcto de peso molecular. La película debe secarse hasta una capa microporosa opaca, sustancialmente uniforme, 15 que retenga su opacidad indefinidamente. El desarrollo de transparencia, indica que los microporos de la película se han aplastado, lo que demuestra que la estructura molecular no es suficientemente rígida para producir una película satisfactoria.

20 Si la película seca, opaca, se muestra como de rigidez adecuada, se ensaya, a continuación, para apreciar la transmisión de vapor de agua.

La transmisión del vapor de agua puede ensayarse colocando 10 ml de agua en una taza rebordeada, conocida 25 como la Taza de Permeabilidad de Payne. La película se coloca sobre la taza y se mantiene en su lugar abrazandola entre un anillo circular y el reborde de la taza. La taza, cargada, se coloca entonces en un desecador sobre cloruro cálcico anhidro a temperatura ambiente, sustancialmente constante. La taza se pesa de nuevo al término de 24 30

374173



horas para determinar el peso de agua que se ha infiltrado a través de la película de ensayo y que se pierde, de esta manera, de la taza. Se anota este valor como la transmisión del vapor de agua. El ensayo es un ensayo normal conocido como el Ensayo de Permeabilidad de Payne. Los elastómeros adecuados para su empleo en esta Invención deben producir una película, libre de partículas, de 0,25 mm de espesor, con una densidad comprendida entre 0,32 g/cm<sup>3</sup> y 0,96 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente y una transmisión de vapor de agua entre unos 100 y unos 200 mg/cm<sup>2</sup>/24 horas.

El mismo ensayo puede emplearse para determinar las propiedades de transmisión de vapor de agua de los productos sustitutivos del cuero, preparados conforme a la Invención. Sin embargo, hay que hacer notar, que los valores contenidos variarán algo, lo que depende de si la capa granulosa o el lado opuesto del producto es lo que se pone cara al agua.

Los polímeros preferidos para su empleo en la Invención son los poliuretanos. Estos constituyen una clase bien conocida de elastómeros, obtenidos mediante reacción entre poliisocianatos orgánicos y un producto que contiene hidrógenos activos, como, por ejemplo, poliésteres y poliésteres con una pluralidad de grupos hidroxilo sobre la cadena de polímero. Son preferidos los compuestos dihidroxilados. La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar el compuesto terminado en hidroxilo, con un exceso molar de isocianato orgánico, obteniéndose un prepolímero terminado en isocianato. El prepolímero se hace reaccionar, después, con un compuesto de ampliación de cadena, como, por ejemplo, agua, amino compuestos conteniendo hidrógenos ac-

374173



tivos, amino alcoholes, o dioles tales como n-butanodiol, etilenglicol, propilenglicol y productos semejantes.

Los agentes de ampliación de cadena, adecuados, incluyen agua, hidrazina, N-metil-bisaminopropilamina, dimetilpiperazina, 4-metil-m-fenilendiamina, diaminopiperazina y, etilendiamina. También pueden emplearse mezclas de agentes de ampliación de cadena.

El prepolímero puede prepararse mezclando, primeramente, un exceso molar del poliisocianato con el producto polimérico que contiene hidrógenos activos y calentando la mezcla a unos 50-120°C. O puede hacerse reaccionar el poliisocianato con un exceso molar del producto polimérico que contiene hidrógenos activos, y el producto de reacción acabarse por reacción con mas isocianato.

Pueden emplearse para formar el pre-polímero, isocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, o sus mezclas, Estos incluyen, por ejemplo, 2,4-diisocianato de tolileno; 2,6-diisocianato de tolileno; diisocianato de m-fenileno; 4,4'-diisocianato de befenileno; metilen-bis-(4-fenil-isocianato); diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno; 1,5-diisocianato de naftaleno; 1,4-diisocianato de tetrametileno; 1,6-diisocianato de hexametileno; 1,10-diisocianato de decametileno; 1,4-diisocianato de ciclohexileno; metilen-bis-(4-ciclohexil-isocianato) y diisocianato de tetrahidonaftaleno. Se prefieren los diisocianatos de arileno, es decir, isocianatos en que los grupos isocianatos estan unidos a anillos aromáticos. En general reaccionan mas facilmente que los diisocianatos de alcoholeno.

Son preferidos, como productos poliméricos que contienen hidrógenos activos, para la formación de prepoli-

374173



meros, poli(éter-alcoholenglicoles) y poli(ésteralcoholenglicoles), por razones de adquisición y economía. Los glicoles tipo poliéter más útiles, tienen un peso molecular comprendido entre 300 y 5000, preferiblemente entre 400 y 2000, e incluyen, por ejemplo, poli(éter de etilenglicol), poli(éter de propilenglicol), poli(éter de tetrametilenglicol) poli(éter de hexametilenglicol), poli(éter de octametilenglicol), poli(éter de nonametilenglicol), poli(éter de decametilenglicol), poli(éter de dodecametilenglicol) y sus mezclas. Pueden emplearse, asimismo, poliglicoles que contienen varios radicales diferentes en la cadena molecular, como, por ejemplo, el compuesto  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n$  en el que  $n$  es un número entero mayor de 1.

Los poliéter glicoles que pueden utilizarse en asociación con los poli(éter alcoholenglicoles), pueden obtenerse haciendo reaccionar ácidos, ésteres o haluros de ácido, con glicoles. Son glicoles adecuados los polimetilenglicoles, como los etilenglicoles, propilenglicoles, tetrametilenglicoles y decametilenglicoles, los polimetilenglicoles sustituidos, como el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, los glicoles cíclicos como el ciclohexanodiol, y los glicoles aromáticos, como el xilenglicol. Se prefieren, por lo general, los glicoles alifáticos cuando se desea una flexibilidad máxima del producto. Estos glicoles se hacen reaccionar con ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o ésteres de alcohol inferior o sus derivados que forman ésteres, obteniendo polímeros de peso molecular relativamente bajo, teniendo, preferentemente, un punto de fusión inferior a unos 70°C y pesos moleculares semejantes a los indicados para los poli(ésteralcoholenglicoles).



Son ácidos adecuados para preparar tales poliésteres, por ejemplo los ácidos succínico, adípico, subérico, sebácico, tereftálico y hexahidrotereftálico y los derivados alcoholados y halogeno-sustituídos de estos ácidos.

5                   La reacción de ampliación de cadena, puede efectuarse a una temperatura hasta de unos 80°C, pero habitualmente se lleva a cabo a temperatura próxima a la del ambiente, es decir, entre 25°C y 35°C. Durante la reacción, las moléculas de pre-polímero se juntan llevando a un polímero  
10 de poliuretano, sustancialmente lineal, cuyo peso molecular es, habitualmente, de 5000 por lo menos y a veces llega a ser de 300.000. La reacción puede llevarse a cabo sin un disolvente en un equipo de mezclado de rendimiento máximo, o puede llevarse a cabo en una solución homogénea.

15                   Dado que el polímero de poliuretano resultante tiene elasticidad semejante al caucho, se le denomina "elastómero", aunque el grado de elasticidad y de resiliencia semejante al caucho, puede variar ampliamente de un producto a otro, según la estructura química del polímero y los  
20 materiales en combinación con él.

                  Puede utilizarse poli(cloruro de vinilo) en asociación con el poliuretano descrito mas arriba. Al fabricar un material flexible, para palas de zapato o producto semejante, partiendo de una mezcla de elastómero de poliuretano y polímero de poli(cloruro de vinilo) se prefiere,  
25 a menudo, emplear una proporción mayor (mas del 50 por ciento en peso) del polímero y una proporción menor (menos del 50 por ciento en peso) del último. Sin embargo, son también obtenibles películas útiles, conforme con esta Invención,  
30 cuando la mezcla elastómera contiene una proporción mayor (51% en peso, por lo menos) de poli(cloruro de vinilo).

                  Pueden añadirse a la solución de elastómero diversos aditivos, como estabilizadores, agentes colorantes, plastificantes y semejantes, para mejorar las propiedades



o el aspecto del producto final.

Como se ha indicado anteriormente, el disolvente preferido para preparar la solución de elastómero es la dimetil formamida, a causa de su elevado poder disolvente y dado el que es miscible con el agua, que es el líquido preferido de deposición o coagulación. Sin embargo, pueden emplearse también otros disolventes y mezclas disolventes. La dimetil formamida y la metil-etil-cetona, en proporciones diversas, constituyen disolventes útiles para su empleo asociadas al agua. Los criterios seguidos para seleccionar el disolvente o mezcla disolvente, son que deben disolver el elastómero y deben ser miscibles, al menos parcialmente con el no-disolvente y el líquido humectante.

El agua es el no-disolvente y el líquido humectante preferido, dada que es el menos caro. Pueden emplearse otros líquidos no-disolventes, incluyendo mezclas acuosas como agua y alcohol. Por consiguiente, es preferible que el disolvente del elastómero sea miscible con agua o mezclas acuosas.

El procedimiento de esta Invención es aplicable a los sustratos fibrosos, flexibles, porosos, que han sido sugeridos antes para su empleo con los métodos de depósito de películas elastómeras descritos anteriormente. Se adapta especialmente bien el empleo con los sustratos y sustratos compuestos descritos y reivindicados en la Solicitud de Patente pendiente y cedida universalmente, número de serie 734.887, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente Memoria por referencia. Con propósitos de ilustración, esta Invención será descrita como aplicada a la preparación de productos sustituitivos de cuero que utilizan los sus-



tratos compuestos preferidos descritos en dicha Solicitud.

5 Los sustratos compuestos preferidos descritos  
en dicha solicitud son combinaciones de tres componentes,  
espuma-fibra-carga. Se preparan mediante un procedimiento  
en el que se cose un velo a una espuma para formar una te-  
la de base. Se cose después a la tela de base un velo su-  
perior que comprende un par de fibras, una de las cuales  
es termoplástica, para formar una tela compuesta. El denier  
de las fibras en el velo superior puede ser tan grande co-  
10 mo el de las fibras en el velo inferior, pero nunca mayor.  
La tela compuesta se somete después a un tratamiento a pre-  
sión, a temperatura elevada. Normalmente este tratamiento  
se efectúa a unos 121°C-190°C, a una presión de unos 0,35  
a 7,0 kgs/cm<sup>2</sup>, durante un período de tiempo comprendido  
15 entre 20 segundos y cinco minutos.

La tela compuesta comprimida se impregna, segui-  
damente, con una solución de material de carga elastómero,  
preferiblemente un elastómero de poliuretano, y la carga  
se deposita dentro de la tela. Esto puede realizarse ba-  
20 ñando la tela impregnada, en un líquido que es miscible  
con el disolvente de la solución, pero que no disuelve el  
elastómero. El elastómero puede ser cualquiera de los  
descritos anteriormente en conexión con la descripción de  
elastómeros adecuados para la formación de una capa granu-  
25 losa.

El sustrato compuesto con la carga elastómera de-  
positada puede desecarse entonces, bruffirse y someterse a  
un tratamiento térmico suave a unos 149 - 176°C, a una pre-  
sión comprendida entre 0,14 y 0,35 kgs/cm<sup>2</sup> durante un tiem-  
30 po comprendido entre 10 y 30 segundos.

374173



El sustrato compuesto así formado es especialmente preferido para su empleo en esta Invención Puede definirse como una composición de hoja fibrosa, transpirable que tiene un gradiente de densidad que aumenta desde el fondo a la parte superior, que comprende una tela de base que es un retículo entrelazado de fibras orientadas y distribuidas al azar en una espuma de poliuretano, con espacios huecos entre ellas; un velo superior que comprende una pluralidad de fibras adicionales unidas en puntos apartados espaciados, estando dicho velo unido mecánicamente a la superficie de dicha tela de base, siendo el denier de dichas fibras adicionales no superior al denier de las fibras orientadas al azar teniendo las fibras adicionales intersticios finos entre ellas y estando situadas, predominantemente, en un plano horizontal; y una carga elastómera, blanda, elástica, que llena sustancialmente, pero completamente, los espacios huecos e intersticios.

La tela compuesta contiene, típicamente, del 10% al 80%, aproximadamente, de fibras y del 20% al 90% de espuma, basado en el peso total.

El contenido en carga elastómera seca del sustrato, está comprendido entre el 25% y el 75%, aproximadamente, en peso, el contenido en espuma entre el 10% y el 60% en peso, aproximadamente, y el contenido en fibra entre el 5% y el 55% en peso, aproximadamente, todos basados en el peso total de la composición. El peso del velo superior en un sustrato compuesto es, típicamente, de alrededor del 10% al 25% del peso total del sustrato compuesto. Con las fibras que pueden adquirirse habitualmente en el comercio, en el rango habitual de denier, al peso de fibra termoplás-



5 tica en el velo superior está comprendido entre el 15% y el 50%, en peso, aproximadamente, basado en el peso total de fibras en el velo superior.

5 Una fibra es "termoplástica", dentro del significado de la expresión tal y como se emplea en esta Memoria, si se ablanda suficientemente, por los tratamientos térmicos y de presión descritos anteriormente, formando una unión con ella misma o con otras fibras en puntos en cruz, al enfriar. Fibras típicas que se encuentran dentro de  
 10 esta definición, incluyen fibras de poli(cloruro de vinilo), como Vinyon, poliésteres como Fortrel, acrílicas, olefinicas, modacrílicas, acetatos y tri-acetatos.

15 Como se ha establecido anteriormente, las espumas preferidas son espumas de poliuretano. Esto es debido a que se adquieren fácilmente, son fáciles para trabajar, y son resistentes a la abrasión y tenaces. Se preparan de acuerdo con procedimientos conocidos, por reacción entre  
 20 poliésteres y compuestos similares hidroxilados, y poliisocianatos orgánicos, en presencia de agentes espumantes, como el agua hidrócarburos halogenados líquidos.

25 Los poliuretanos celulares, flexibles, tal y como la expresión se utiliza comúnmente en la técnica, son espumas que dan un alargamiento final de, aproximadamente, 100%, como mínimo, a temperatura ambiente y tienen la capacidad de deformarse fácilmente bajo la acción de una carga. Son espumas típicas, útiles en la práctica de esta  
 30 Invención, aquellas que requieren una compresión de unos 0,004 a 0,14 kgs/cm<sup>2</sup> para producir una flexión del 25%, efectuándose las medidas sobre una muestra de 5 cm de espesor a 25°C, conforme al número de ensayo ASTM 1564-59T, para

374173



flexión por carga a indentación. La lámina de espuma debe tener, preferiblemente, una resistencia a la tensión comprendida entre unos 0,35 y unos 2,5 kgs/cm<sup>2</sup>, un alargamiento final comprendido entre el 100 y el 400%, aproximadamente, y una resistencia al desgarro comprendida entre 0,1 y 0,9 kgs por cm, aproximadamente. Las espumas preferidas deben tener también, entre 10 y 40 células por cm lineal, aproximadamente, y una densidad del orden de 0,013 a 0,096 gramos por centímetro cúbico.

El poliuretano celular, flexible, empleado en la práctica de esta Invención, se prepara mediante reacción de un poliisocianato orgánico con un compuesto orgánico que tiene dos átomos de hidrógeno, por lo menos, reactivos con isocianato. Preferentemente, el compuesto orgánico que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, debe tener un peso molecular de 200, por lo menos. Puede ser un poliéter de polialcoholeno preparado polimerizando un alcoholenglicol u óxido de alcoholeno. Los poliéteres convenientes incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, copolímeros de glicoles con trioles tales como el 1,2,6-hexanotriol o trimetilol propano, copolímeros de dos o más óxidos, como copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno, etc. Puede ser, también, un poliéster, como los preparados por reacción de etilenglicol propilenglicol, tetrametilenglicol, hexanotriol, trimetilolpropano y sus polímeros, con ácidos dicarboxílicos tales como los obtenidos de aceite de ricino, ácidos grasos de aceite de tall, y otros ácidos grasos; o ácidos dicarboxílicos como el ácido adípico, ácido succínico, ácido maleico, ácido ftálico, etc.

374173



1809

Los poliisocianatos orgánicos útiles, incluyen diisocianatos o triisocianatos de arileno, típicamente diisocianato de tolileno, diisocianato de fenileno, triisocianato de tolileno, diisocianato de bencidina, diisocianato de mesitileno, diisocianato de durileno, diisocianato de naftaleno, etc; poliisocianatos alifáticos, típicamente, diisocianato de hexametileno, 4,4'-metileno-bis-ciclohexil-isocianato, diisocianato de decametileno, etc. Los poliisocianatos preferidos son los diisocianatos de arileno y en particular, la mezcla, que puede adquirirse comercialmente, de 2,4- y 2,6- diisocianato de tolileno 80, 20.

Los poliuretanos celulares se preparan mediante reacción de un poliisocianato orgánico, típicamente tolileno diisocianato, con el compuesto orgánico que tiene átomos de hidrógeno reactivos, en presencia de un agente productor de gas. El agente productor de gas puede ser agua, que reacciona con el isocianato para formar dióxido de carbono, o puede ser un líquido inerte, volátil o un gas. Pueden encontrarse presentes, también, componentes adicionales como modificadores celulares, emulgentes, colorantes, etc.

Los poliuretanos celulares preferidos, son poliéter o poliéster uretanos celulares, flexibles. Pueden tener una estructura de célula abierta o de célula cerrada, pero son preferidos los de estructura de célula abierta. La expresión "célula abierta" significa que al menos el 90% de las células están interconectadas y exentas de membranas de separación de células. Los poliuretanos celulares de célula abierta pueden prepararse por técnicas espumantes adecuadas o abriendo las células de una espuma de

374173



1969

célula cerrada, química, mecánica o explosivamente.

Una vez preparada la espuma, generalmente en forma de masa redondeada se transforma en láminas adecuadas para su empleo en esta Invención mediante cualquier técnica adecuada, como cortando en rabanadas, partiendo, o descortezando la masa redondeada. El espesor de la lámina puede variar en una zona extensa, lo que depende del producto final deseado. Por ejemplo, pueden emplearse láminas de 0,5 mm a 3,75 cm. Para productos para palas de zapatos, el espesor de lámina seleccionado se encuentra comprendido, normalmente, entre 0,5 mm y 3,18 mm.

Las cargas o materiales de relleno, útiles, que pueden emplearse en esta Invención incluyen una amplia variedad de sustancias termoplásticas o termoestables, blandas, elásticas, que incluyen, por ejemplo, poliuretanos y copolímeros de butadieno y acrilonitrilo. Son especialmente preferidos los elástómeros de poliuretano preparados a partir de diversos poléteres o poliésteres, mediante reacción con isocianatos polifuncionales. Se preparan por procedimientos conocidos, que utilizan los mismos productos químicos básicos utilizados en la obtención de espumas de poliuretano, como se ha descrito anteriormente, pero bajo condiciones tales que ellos, normalmente, no espuman. Pueden contener diversos tensoactivos, lubricantes y productos semejantes. Constituyen una clase bien conocida de sustancias poliméricas y pueden adquirirse fácilmente a un cierto número de productores comerciales. Habitualmente, se obtienen comercialmente en líquidos orgánicos como la dimetilformamida.

El procedimiento de esta Invención puede repetir-

**374173**



se cierto número de veces para aumentar el espesor de la  
capa granulosa. Es un aspecto especial de la Invención,  
el que la capa no aumenta en capas discretas separadas,  
si no que mas bien, a causa del empleo del método, cada  
5 película superpuesta se une a la película depositada pre-  
viamente, para llegar a ser, de esta manera, integral con  
ella.

En un aspecto de esta Invención, especialmente  
preferido, al menos una de las capas húmedas que se depo-  
10 sita sobre el sustrato, debe contener partículas dispersas.  
Este aspecto de la Invención se describe y reivindica en  
la Solicitud de Patente, pendiente, Serie nº 719.219, cu-  
yas enseñanzas se incorporan en esta Memoria a título de  
referencia.

De conformidad con la Invención descrita en dicha  
solicitud la solución de elastómero se prepara conteni-  
do partículas inertes orgánicas o inorgánicas que varían  
en tamaño desde unos 200 Angstrom hasta 150 micras. El  
peso de las partículas en la solución varía desde unas 30  
20 a unas 120 partes en peso de partículas inertes por 100  
partes en peso de elastómero seco. El elastómero puede  
ser, por ejemplo, poliuretano o una mezcla de poliuretano  
y poli(cloruro de vinilo), tal y como se ha descrito ante-  
riormente. Las películas de elastómero preferidas se pre-  
25 paran conteniendo de 50 a 80 partes en peso, de partículas  
inertes que tienen un tamaño promedio comprendido entre  
20 y 70 micras.

Son típicas de las películas orgánicas e inorgá-  
nicas que pueden emplearse en la Invención, el carbón vege-  
30 tal, el polvo de aluminio y otros polvos metálicos; polvo

**374173**



de cuero; nylon; óxidos de silicio como el dióxido; silicatos, como silicato aluminico sódico y silicato aluminico magnésico; y óxidos de calcio y de bario, como baritas, así como talco. Estos productos pueden adquirirse comercialmente en tamaños de partícula adecuados, o pueden comprarse y molerse hasta obtener los tamaños adecuados. Se prefieren las partículas elásticas, microcristalinas, microporosas, dada su capacidad para mejorar la absorción de agua y la transmisión de vapor de agua de los productos preparados utilizándolas. Los productos preparados utilizándolas tienen una estructura celular mas uniforme en la capa granulosa. Son preferidas, en especial, las partículas celulódicas, elasticas, microcristalinas, microporosas, que pueden prepararse mediante hidrolisis ácida de la celulosa, seguida de cizallamiento mecánico en una masa pastosa acuosa, y desecación. Un procedimiento típico para preparar estas partículas se describe en Industrial and Engineering Chemistry, vol. 54, Nº 9, páginas 20-29, Septiembre 1962. Al onjeto de distinguir estas partículas, especialmente preferidas, de otras partículas que pueden emplearse en la práctica de esta Invención, se las designa en esta Memoria como partículas celulósicas, microcristalinas, microporosas. Se pueden adquirir comercialmente bajo el nombre Avicel, de la Food Machinery Corporation.

Son adecuados los colágenos microcristalinos, como los que se preparan a partir de colágeno de bovino, comestible, como sales de ácido, insolubles en agua. De manera semejante pueden emplearse, asimismo, silicatos microcristalinos, como el silicato magnésico hidratado que se obtiene del asbesto crisotilo, en forma de partículas de



tamaño inferior a la micra, coloidales, de forma de varilla. Estos productos pueden adquirirse a la Food Machinery Corporation que los expenden bajo los nombres Avitene y Avibest, respectivamente.

5           La función principal de estas partículas es el de enmascarar la "transparencia". Este es un problema en el que las irregularidades del sustrato son evidentes, a través del recubrimiento polimérico.

10           Si la capa granulosa total ha de obtenerse alternando el recubrimiento, y depositando dos o mas veces para producir una capa granulosa final, es conveniente, con frecuencia, recubrir el sustrato húmedo por transferencia de una película húmeda a la superficie del mismo, desde una superficie de liberación, flexible, que puede ser un  
15           papel especialmente tratado o una película de plástico, como polietileno o polipropileno. El "paquete" resultante que incluye el sustrato, la película húmeda y la capa de liberación, puede hacerse pasar a través de rodillos prensores antes de depositar el elastómero. Esto ayuda a la  
20           formación de una superficie uniforme que sirve de base para el subsiguiente depósito del elastómero. Una vez que se ha depositado el elastómero, o bien por inmersión en un baño de no-disolvente, tal como el agua, o por difusión del no-disolvente hacia arriba, desde un soporte saturado,  
25           como se ha indicado antes, la capa de liberación se separa.

30           Típicamente, las soluciones elastómeras utilizadas para formar las capas granulosas de esta Invención, deben contener de 2% a 45%, aproximadamente, en peso, del elastómero, basado en el peso de la solución; y, como se ha indicado anteriormente, pueden contener de 30 a 120 partes,

**374173**



en peso, aproximadamente de partículas inertes, por 100 partes en peso de elastómero.

Los productos obtenidos son los más útiles como sustitutivos del cuero natural, y tienen, normalmente de 0,5 a 2,5 mm de espesor. El espesor de la capa granulosa, terminada, por encima de la superficie representará, típicamente, del 5% al 33% del espesor total del producto, o desde unos 0,12 mm a unos 0,5 mm. Como se ha establecido anteriormente, la capa granulosa se prolonga hacia el sustrato. La principal razón de esto es que la solución de elastómero se deposita, como recubrimiento, sobre un sustrato húmedo. Esto permite alguna difusión hacia el sustrato, pero no demasiada, ya que el líquido humectante tiene las mismas características de solubilidad y miscibilidad que el no-disolvente. En relación con esto debe apreciarse que la cantidad de líquido humectante en el sustrato, se mantiene a un nivel tal, que no hay película superficial de líquido humectante, ya que esto tendería a evitar la penetración del elastómero hacia el sustrato.

Esta Invención ha sido descrita, principalmente, como aplicada a sustratos de tres componentes, carga-espuma-tejido. Es aplicable a otros sustratos tales como los descritos, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 2.910.763; 2.978.785; 2.723.935; 3.067.483; 3.238.055 y 3.000.757.

Se dan los siguientes Ejemplos a título ilustrativo solamente, y no han de interpretarse como limitaciones a la Invención.

#### Ejemplo 1

Fibras de nylon 66 del 100%, de 1,5 deniers por 3,75 cm, se colocan por aire sobre una máquina de tejer,

**374173**



para obtener un velo de  $0,010 \text{ g/cm}^2$ . Este velo se integra con una lámina de  $0,63 \text{ mm}$  de espesor, de espuma de poliuretano poliéster, que tiene una densidad de  $0,024 \text{ g/cm}^3$ , como sigue:

5 a) 94 penetraciones por centímetro cuadrado desde el lado de la fibra (47 penetraciones a una profundidad de  $17,5 \text{ mm}$ , 47 penetraciones a una profundidad de  $11,11 \text{ mm}$ )

La tela con el lado fibroso hacia arriba, se pone entonces en contacto con un velo nuevamente colocado, de una mezcla 2:1 de nylon 66 de  $1,5 \text{ denier}$  por  $3,75 \text{ cm}$  y fibra poliéster de  $1,5 \text{ denier}$  por  $3,75 \text{ cm}$ . La densidad del velo es de  $0,005 \text{ g/cm}^2$ . Se hace pasar de nuevo a través de un telar de aguja con el lado de la fibra hacia arriba, para producir una tela compuesta. La densidad de penetración es de 94 penetraciones por centímetro cuadrado a una profundidad de  $7,15 \text{ mm}$ .

La tela compuesta resultante se comprime en una prensa giratoria durante un tiempo de residencia de un minuto, a una presión de la correa de  $0,35 \text{ kgs/cm}^2$  mientras se aplica calor al lado de la fibra, a  $157^\circ\text{C}$ , para hacer que la fibra éster se una a la fibra de nylon, en puntos separados.

La tela compuesta se impregna después con una solución de elastómero de poliuretano poliéster en dimetilformamida, que tiene una concentración de sólidos del  $15\%$ , y se hace pasar a través de rodillos medidores para que la cantidad de sustancia húmeda añadida sobre ella sea  $500\%$ . El elastómero es el producto de reacción del éster del dietilenglicol y el ácido adípico, hecho reaccionar con diisocianato de tolueno para formar un pre-polímero



que se amplió entonces, en la cadena, con p,p'-metilendianilina. El producto se vende como Helastic 1360. La tela impregnada se hace pasar, a continuación, a un baño de agua para depositar el elastómero, de esta manera, sobre  
5 la tela compuesta. El baño de agua está equipado con rodillos para que camine el producto. El producto se lava con agua, pasándole a través de un segundo baño de agua equipado, de manera semejante, con rodillos, y finalmente se  
seca.

10 El sustrato seco, así producido, se sumerge en un baño acuoso. El producto húmedo es comprimido a través de rodillos produciendo un sustrato húmedo que no tiene película superficial de líquido. Se recubre a cuchillo  
15 entonces, la superficie, con una solución que contiene el 25% en peso de un elastómero de poliuretano poliéster en dimetilformamida, para producir una película de 0,76 mm, aproximadamente, de espesor. La superficie inferior del sustrato recubierto se posa sobre una correa sin fin, porosa, de fieltro de lana que está saturada con agua. Casi  
20 inmediatamente la película de polímero comienza a depositarse sobre la superficie del sustrato. Al término de unos pocos minutos está completamente depositado y el sustrato recubierto con la película se hace pasar después a través de rodillos compresores, y a un depósito de agua, para lavarle. El producto lavado se seca y es útil como sustitutivo del cuero natural.

30 La solución de elastómero utilizada en la preparación de la capa granulosa, se prepara haciendo reaccionar 74 partes en peso de adipato de polietilenglicol, terminando en grupo hidroxilo, que tiene un peso molecular de 2000,



aproximadamente, y un contenido en hidroxilo de 1,5%, a 100-110°C durante una hora, con 19,75 partes en peso de diisocianato de p,p'-metilendifenilo en dimetilformamida anhidra, y ampliando la cadena por reacción a 35°C durante una hora con 7,1 partes en peso de p,p'-metilendianilina, en forma de solución al 30% en dimetilformamida. La solución resultante contiene, aproximadamente, el 25% en peso del elastómero.

### Ejemplo 2

Se recubre a cuchillo, una película de polipropileno con una película húmeda de 0,1 mm de espesor de la composición siguiente:

Partes en peso :

Elastómero de poliuretano del	
Ejemplo 1 (al 25% en DMF)	100
DMF	25
Colorante azoico negro, oleoso	0,15
Avicel, Calidad Técnica	16
Sílice coloidal- Cab-O-Sil	1,5

Se sumerge en agua un sustrato compuesto idéntico al sustrato del Ejemplo 1, y se comprime a través de rodillos prensores hasta una cantidad total de líquido añadido sobre él, de 60%. La superficie del sustrato compuesto está desprovista de cualquier película superficial de líquido. El sustrato húmedo se estratifica con el polipropileno recubierto, pasándole a través de rodillos prensores. El "paquete" así formado se mantiene en un baño de agua durante unos 4 minutos para depositar el elastómero. La película de polipropileno se separa después.

El producto resultante se comprime de tal manera

374173



que quede todavía húmedo pero no tenga película superficial de líquido humectante y se deposita, sobre la superficie que soporta ya la capa granulosa de base, un película húmeda de 0,89 mm de la misma composición descrita antes para preparar la capa granulosa de base. El sustrato compuesto recubierto se posa, recubierto por el lado superior, sobre una espuma de poliretano de célula abierta, que ha sido saturada con agua. Esta disposición de sustrato recubierto, espuma y agua, se mantiene durante 10 minutos mientras el elastómero se deposita en forma de una película fina. El producto se lava luego con agua y se seca. El producto es un producto flexible, transpirable que tiene un aspecto y un tacto semejante al cuero. La capa granulosa tiene, aproximadamente, 0,25 mm de espesor y cuando se examina en corte transversal se aprecia que esta libre de macro huecos. La superficie es suave y atractiva. La resistencia a la flexión Bally es de mas de 4000 ciclos. La permeabilidad al vapor es de  $135 \text{ mg/cm}^2/24 \text{ horas}$ .

Los mismos resultados se obtienen utilizando fieltro de lana, como soporte, en lugar de la espuma de poliuretano.

Ambos productos son útiles como palas de zapato.

#### Ejemplo 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, con la excepción de que el no-disolvente y el líquido humectante empleados, son, ambos, mezclas en peso, 70:30, de dimetilformamida y agua. Las propiedades del producto son similares a las propiedades de los productos del Ejemplo 2.

#### Ejemplo 4

Se preparan productos similares a los preparados



5 en el Ejemplo 2, siguiendo el procedimiento de este Ejemplo, con la excepción de que la solución empleada para preparar la película húmeda de 0,89 mm, se convierte en una dispersión coloidal mediante la adición de agua antes de depositar la película húmeda sobre el sustrato.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 4 de Diciembre de 1.968, bajo el número Nº 780.988 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

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

25 1.- Un método para formar una capa granulosa en y sobre un sustrato fibroso, que comprende aplicar una solución de un polímero en un disolvente, a la superficie superior de un sustrato que se humedece con un líquido miscible con el disolvente y que es también no-disolvente del polímero, poner en contacto la superficie inferior del  
30 sustrato recubierto resultante, con un soporte poroso que

**374173**



se humedece con un líquido que tiene, sustancialmente, las mismas características de solubilidad y miscibilidad que el no-disolvente, y mantener dicho contacto hasta que el polímero se deposita en y sobre la superficie superior del sustrato, como película microporosa, exenta, sustancialmente, de macro-huecos.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el disolvente es dimetilformamida.

3.- Un método según la reivindicación 2, en el que el no-disolvente y el líquido humectante son, ambos, mezclas de dimetilformamida- agua, que contienen del 10 al 90% en peso de agua.

4.- Un método según la reivindicación 3, en el que el no-disolvente y el líquido humectante son mezclas idénticas que contienen el 30% en peso de agua.

5.- Un método según la reivindicación 1, en el que el no-disolvente es agua.

6.- Un método según la reivindicación 5, en el que no-disolvente y el líquido humectante son, ambos, agua.

7.- Un método según la reivindicación 1, en el que el disolvente es dimetilformamida y el no-disolvente y el líquido humectante son, ambos, agua.

8.- Un método según la reivindicación 1, en el que el polímero es un elastómero de poliuretano.

9.- Un método según la reivindicación 8, en el que el elastómero de poliuretano se mezcla con policloruro de vinilo.

10.- Un método según la reivindicación 1, en el que la solución de polímero contiene entre 30 y 120 partes en peso, aproximadamente, de partículas inertes, por 100

374173



partes en peso de elastómero seco, de rango de tamaños comprendido entre unos 200 Angstroms y 150 micras.

5 11.- Un método según la reivindicación 10, en el que las partículas son partículas celulósicas, microporosas, microcristalinas, elásticas.

12.- Un método para formar una capa granulosa en y sobre un sustrato fibroso.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 3 DIC. 1969

15

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder.

20

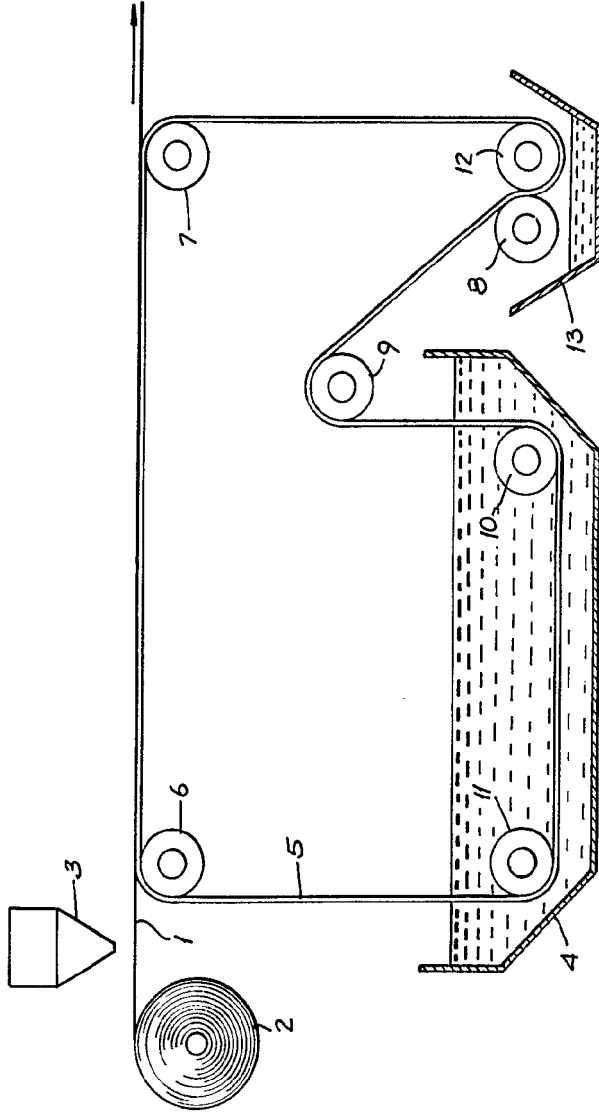
25

30

374173

29.11.69  
L.Q.G.

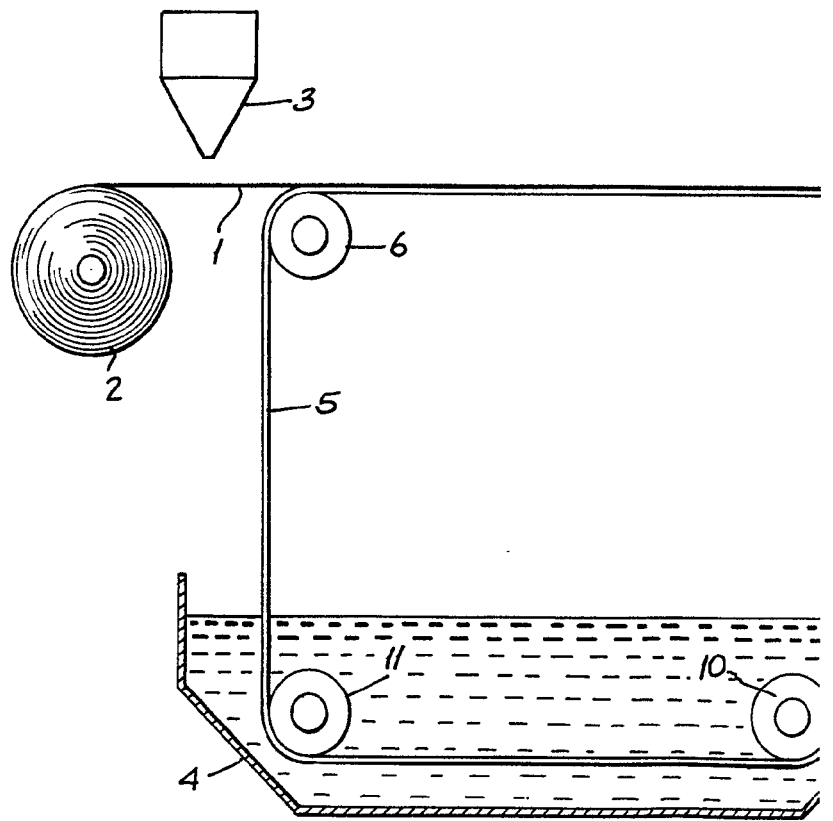
37-173

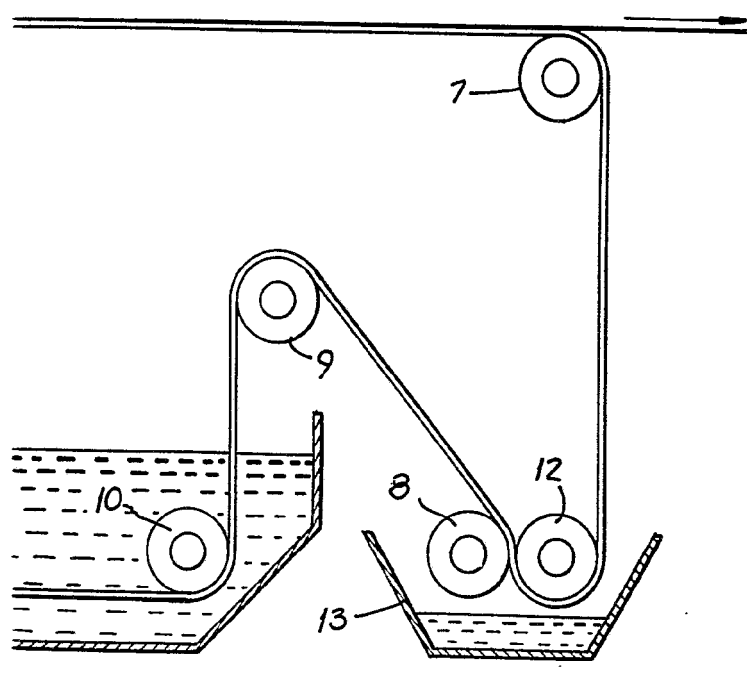


*Armed*



37-173





*Art*