

386708

21



386708

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE 008
SUBCLASE 5

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Postfach 9165, D-6202 WIESBADEN-

BIEBRICH

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE

LA PATENTE PRINCIPAL Nº 378.192 POR:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION CON

TINUA DE UNA CAPA HOMOGENEA"

Prioridad: Patente Alemana n.º P 19 64 del 22-12-69
059.6

MP.



386708

1

5

10

15

20

25

30

El objeto de la patente principal n° 378.192 es un procedimiento para la elaboración continua de una capa de material polímero sobre la superficie de una materia de varias capas en forma de banda flexible, mediante la aplicación de la capa citada en primer término sobre la superficie a recubrir de la materia de varias capas, empleando para ello al mismo tiempo calor y presión, que está caracterizado por el hecho de que en una primera etapa del procedimiento se aplica una capa de material termosoldable sobre la superficie de una hoja portadora de material sintético que tiene una temperatura de reblandecimiento superior a 130° C, mientras que en una segunda etapa del procedimiento se aplica a presión la hoja portadora de la capa termosoldable, a la temperatura de soldadura de dicha capa, si bien por debajo del punto de reblandecimiento de la hoja portadora, sobre la superficie consistente en un polímero de estructura microporosa de un material de varias capas, de tal modo que la capa termosoldable del polímero sobre la hoja portadora y la capa de polímero con estructura microporosa del material de varias capas están vueltas una hacia la otra, para en una tercera etapa del procedimiento retirar la hoja portadora de la combinación formada a una temperatura inferior a la temperatura de soldadura de la capa termosoldable.

Si bien la capa de material polímero elaborada de manera continua por el procedimiento de la patente principal sobre la superficie de un material de varias capas, presenta una adherencia suficientemente buena con respecto a la superficie microporosa del material de varias capas, no satisface totalmente la capa cubridora exigencias especial-

- 3 -
386708



1 mente altas en cuanto a resistencia a la abrasión y al ple-
gamiento, que son puestas, por ejemplo, al utilizarse un
material de varias capas recubierto por el procedimiento
conforme a la patente principal en calidad de material su-
5 cedáneo del cuero.

Como perfeccionamiento del procedimiento de la patente
principal en el sentido de obtener productos del procedi-
miento sustancialmente mejorados en las propiedades citadas,
se ha modificado ahora el procedimiento. El objeto del pre-
10 sente invento es, por consiguiente, un procedimiento para
la elaboración continua de una capa de material polímero
sobre la superficie de un material de varias capas en forma
de banda flexible, mediante la aplicación a presión de la
capa citada en primer lugar sobre la superficie a recubrir
15 del material de varias capas, empleando para ello al mismo
tiempo calor y presión, procedimiento en el que en una pri-
mera etapa se aplica una capa de material termosoldable so-
bre la superficie de una hoja portadora de material sinté-
tico que tiene un temperatura de reblandecimiento superior
20 a 130° C, mientras que en una segunda etapa del procedi-
miento se aplica la hoja portadora de la capa soldable a
presión y a la temperatura de soldadura de la capa solda-
ble, si bien por debajo del punto de reblandecimiento de la
hoja portadora, sobre la superficie de estructura micropo-
25 rosa, consistente en un polímero, de un material de varias
capas, de tal modo que la capa termosoldable de polímero so-
bre la hoja portadora y la capa polímera con estructura mi-
croporosa del material de varias capas están vueltas la una
hacia la otra, para en una tercera etapa del procedimiento
30 retirar la hoja portadora de la combinación formada a una

386708



1 temperatura inferior a la temperatura de soldadura de la
capa termosoldable, conforme a la patente n° 378.192, pro-
cedimiento que está caracterizado por el hecho de que en la
5 primera etapa se aplica sobre la superficie de la hoja por-
tadora de material sintético una capa termosoldable de po-
liuretano o superpuestas, al menos dos capas de polímeros
elásticos termosoldables, una de las cuales al menos con-
siste en poliuretano, de tal modo que la capa contigua a la
hoja portadora esté constituida por poliuretano.

10 La hoja portadora de material sintético puede recu-
brirse, en lugar de dotarla con únicamente una sólo capa de
poliuretano sobre una superficie, de manera especialmente
ventajosa también con al menos dos capas superpuestas de
polímeros elastómeros termosoldables, consistiendo al menos
15 la capa limitante con la superficie de la hoja portadora de
material sintético cuantitativamente en su totalidad, o en
una parte preponderante, en poliuretano. Tal pluralidad de
capas superpuestas sobre la superficie de la hoja portado-
ra será denominada a continuación compuesto de capas estra-
20 tificadas. Las capas estratificadas del compuesto de capas
estratificadas están fijamente unidas entre sí.

Es especialmente ventajoso que todas las capas estra-
tificadas de un compuesto de capas estratificadas estén
constituidas a base de poliuretano; en este caso se dife-
25 rencian las diversas capas estratificadas en sus caracte-
rísticas físicas, sobre todo en su temperatura de reblande-
cimiento.

Por polímeros elásticos deben entenderse los que co-
rresponden a la definición para elastómeros en la obra
30 "Textbook of Polymer Chemistry", Nueva York 1967, pág. 154.



386708

1 A continuación debe entenderse por "capa de poliuretano", tanto una capa única de poliuretano sobre la superficie portadora, como también la capa de poliuretano de un compuesto de capas estratificadas que limita con una de sus superficies con la superficie de la hoja portadora de material sintético.

5 En los casos en que lo requiera la inteligibilidad, se hará una distinción entre estas dos posibilidades, por un lado, así como entre una capa estratificada de poliuretano en el interior de un compuesto de capas, por otro lado.

10 Como capa estratificada de polímero elástico debe considerarse una capa que cuantitativamente consista exclusivamente, o bien al menos en una mitad en un elastómero y en una parte igual o menor de un polímero de carácter no elastómero.

15 La denominación "capa de poliuretano" quiere indicar que ésta consiste cuantitativamente, bien sea exclusivamente en poliuretano, o al menos en una mitad en poliuretano y en la misma o menor proporción, en un polímero químicamente distinto del poliuretano.

20 La expresión "capa polímera termosoldable" o, abreviadamente, "la capa", debe valer tanto para una capa única de poliuretano sobre la superficie de la hoja portadora de material sintético, como también para un compuesto de capas estratificadas sobre la misma, cuya superficie de poliuretano limita con la hoja portadora, y cuya superficie opuesta a la superficie de la hoja portadora puede consistir en un polímero de otra composición química. También para el caso de consistir el compuesto de capas estratificadas en capas estratificadas a base de poliuretano, diferen-

25

30



1 ciándose las diversas capas estratificadas, conforme al in-
 vento, por sus características físicas, especialmente por
 su temperatura de reblandecimiento, se considera válida la
 expresión "la capa".

5 Los polímeros apropiados para la obtención de la capa
 de poliuretano o de las capas estratificadas de poliuretano
 del compuesto de capas, se caracterizan por el hecho de que
 son suficientemente solubles en disolventes corrientes y
 lo bastante termoplásticos.

10 Poliuretanos apropiados se obtienen a partir de poli-
 ésteres, poliéteres, ésteres de poliéteres con grupos OH en
 los extremos, mediante la reacción con excesos de poliiso-
 cianatos, pasando por la etapa de un poliaducto previo, o
 bien por el procedimiento denominado "one-shot", empleando
15 prolongadores de cadena de bajo peso molecular hidroácidos.
 Han demostrado ser favorables, por ejemplo, los poliureta-
 nos siguientes: ESTANE[®] de la B.F. Goodrich, Caprolan[®] y
 Elastollam[®] de la Lemf"order Kunststoff GmbH, así como un
 poliuretano a base de poliéster dibutilenglicólico del áci-
20 do adípico y un isocianato a base de Desmodur[®] 44 de la
 Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

 Como polímeros químicamente diferentes del poliureta-
 no, apropiados para mezclarse con poliuretano, pueden ci-
 tarse, por ejemplo, el policloruro de vinilo, el polinitrilo
25 de acrílo, el policloruro de vinilideno, poliamidas y el és-
 ter celulósico. Especialmente apropiado es un copolímero a
 base de acrilonitrilo de cloruro de vinilideno. Los políme-
 ros apropiados para mezclas citados anteriormente, pueden
 ser utilizados también para mezclarse en capas estratifica-
30 das constituidas por elastómeros que se diferencien quími-



386708

1 camente del poliuretano.

5 La capa se forma sobre la hoja portadora, para lo cual se aplica sobre ella la solución líquida del polímero y se expulsa el disolvente, por ejemplo, mediante la acción de calor en un canal de secado.

10 Como disolventes para la preparación de las soluciones de poliuretano se emplean dimetilacetamida, butirolactona, metilpirrolidona en mezcla con toluol, xilol, acetona, tetrahidrofurano, metiletilcetona, ésteres del ácido acético, si bien en especial dimetilformamida. La concentración del polímero en la solución de poliuretano oscila dentro de la gama comprendida entre 1 y 40 % en peso con relación al peso de la solución, si bien con preferencia dentro de la gama de 8 - 15 % en peso. La solución de poliuretano tiene con ello una viscosidad comprendida en la gama de 20 a 15 1000 cP, especialmente comprendida en la gama de 50 a 200 cP a una temperatura de 25° C.

20 La capa estratificada del compuesto de capas estratificadas que está apoyada sobre la superficie de la hoja portadora debe tener un punto más alto de reblandecimiento con respecto a ésta, y no poseer ninguna termosoldabilidad, o bien tan sólo una escasa termosoldabilidad con relación a dicha superficie. Estas condiciones de propiedades las cumplen en especial capas de poliuretano que están reticuladas 25 parcialmente.

30 Los poliuretanos empleados para el recubrimiento pueden contener materiales auxiliares para mejorar las propiedades de tacto de la capa. Así, por ejemplo, para mejorar las propiedades de resbalamiento y de antipegajosidad de la capa, se pueden incorporar a ésta ventajosamente policloru-

-- 8 --
386708



1 ro de vinilo, poliacetato de vinilo, polinitrilo de acrílo,
policloruro de vinilideno o copolimerizados a base de vini-
lo, éster celulósico o poliamidas, en cantidades de hasta
5 50 % en peso con relación al peso total de la capa. Para
mejorar las propiedades de tacto y las propiedades de anti-
pegajosidad de la capa citada, se pueden agregar a ésta
también ventajosamente pigmentos inorgánicos, por ejemplo,
gel de sílice, ácido silícico, creta y similares, en canti-
dades de hasta 40 % en peso con relación al peso de la ca-
10 pa. Para conseguir el fin citado más arriba, puede ser es-
pecialmente conveniente agregar a la capa de polímero com-
puestos unilateralmente polares, ceráceos, del tipo de las
amidas de ácidos grasos o de los alcoholes, con un número
de carbonos comprendido en la gama de 8 - 20 átomos de car-
15 bono. Especialmente ventajosas son las aminas del ácido
oléico en una cantidad comprendida en la gama de 0,5 a 3 %
en peso de sólidos con relación al poliuretano sólido. Tam-
bién mediante la adición de sustancias ceráceas, con prefe-
rencia ésteres de ácidos grasos, se puede influir en las
20 propiedades de la superficie de la capa de poliuretano, de
manera ventajosa en el sentido citado.

Otra posibilidad especialmente ventajosa de influir
favorablemente en la superficie de la capa de poliuretano
con respecto a su comportamiento de tacto, estriba en reti-
25 cular adicionalmente el poliuretano.

Siempre que las capas estratificadas no consistan en
poliuretano como elastómero, deben estar estructuradas pre-
ferentemente a base de copolimerizados de butadieno y acrí-
lonitrilo o éster acrílico. Estas capas se forman aplicando
30 los polímeros, en forma de solución líquida o de disper-

386708

21



1 sión, sobre la superficie portadora, y secándolos. Como disolventes deben considerarse los disolventes orgánicos corrientes y, en el caso de dispersiones, se prefieren aquí las acuosas.

5 Por el procedimiento conforme al invento se obtienen materiales de varias capas en forma de bandas, que están provistos de una capa de cubrición de uretano físicamente homogénea, que presentan propiedades agradables de tacto y que poseen una buena resistencia a la flexión y al plegamiento. Empleando hojas portadoras de material sintético de superficie lisa, presenta la capa de cubrición de poliuretano sobre el material de varias capas una superficie transparente lisa.

10 Es posible naturalmente que el procedimiento, realiz-
15 ble de manera especialmente ventajosa en forma continua, sea puesto en práctica discontinuamente, para lo cual, por ejemplo, se dotan piezas en bruto de la hoja portadora con una capa de polímero termosoldable, y se unen con laminados del tipo citado, que no tengan forma de bandas, bajo la influencia de calor y de presión estacionaria.

20 Como hojas portadoras son apropiadas únicamente las hojas de material sintético que

- 25
1. estén dotadas de una alta resistencia mecánica a base de su estructura química y/o de su proceso de fabricación y que
 2. debido a su composición química sean ampliamente inertes frente al ataque de productos químicos, y que
 - 30 3. como consecuencia del proceso de fabricación y de la composición química, puedan ser empleadas tam-

386708

21 DIC 1961



1 bién a temperaturas superiores a 130° C, sin que
tales hojas se reblandezcan ni encojan.

5 Las condiciones exigibles a la hoja portadora son sa-
tisfechas por hojas de material sintético a base de poliami-
das especiales, así como poliamidas, por hojas estiradas a
base de etilenglicol-tereftalato, así como por hojas a base
de hidrocarburos halogenados, altos polímeros, tales como,
por ejemplo, politetrafluoroetileno, politrifluorocloroeti-
leno, así como policloruro de vinilo. Son apropiadas asimis-
mo hojas a base de polinitrilo de acrílo, así como de poli-
10 formaldehído. Hojas apropiadas son a su vez las a base de
derivados de la celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa
o hidrato de celulosa. Es preferida como hoja portadora una
hoja termoplástica estirada de politereftalato de etilen-
15 glicol, que posea una resistencia mecánica de al menos
1500 kg/cm², así como una temperatura de reblandecimiento
superior a 130° C, y que no presente un encogimiento nota-
ble a por encima de 130° C. Para mejorar el "tacto" de la
capa aplicada sobre el laminado por el procedimiento confor-
20 me al invento, es especialmente ventajoso que la superficie
de la hoja portadora sobre la que se apoya la capa de poli-
uretano sea áspera. De manera especialmente ventajosa se em-
plean para este fin hojas de poliéster, cuya superficie pre-
sente la aspereza deseada de superficie debido a partículas
25 de pigmentos de grano fino sobresalientes, aspereza que, al
ponerse en práctica el procedimiento, se transmite a la su-
perficie vista de la capa de poliuretano de la estructura
de varias capas. Si, por el contrario, se desea una super-
ficie vista especialmente lisa de la capa de poliuretano
30 sobre la estructura de varias capas, entonces es especial-

386708



1 mente ventajoso emplear una hoja portadora de material sintético, cuya superficie sea lisa y brillante.

5 Las estructuras de varias capas dotadas de una capa de cubrición de poliuretano con una superficie vista muy brillante, producida de la manera citada anteriormente, pueden ser utilizados como palas en la fabricación de zapatos de charol.

10 La hoja portadora tiene un grueso comprendido en la gama de 0,005 a 0,050 mm, con preferencia en la gama de entre 0,010 hasta 0,025 mm.

15 Uniendo la hoja portadora recubierta con el laminado, aplicando para ello presión y calor, se produce una estructura plana que puede considerarse como producto intermedio de la segunda etapa del procedimiento, y que será denominada como "combinación".

20 El material de varias capas, mientras no está provisto todavía de la capa de polímero que sirve como ennoblecimiento de la superficie, será denominado "laminado". El laminado presenta una capa superficial dirigida hacia afuera, consistente en un material polímero y con estructura microporosa.

25 Se ha descubierto que se obtiene una adherencia especialmente buena de la capa sobre la superficie microporosa del laminado, por un lado, y una fácil aptitud de desprendimiento, sin dejar residuos, de la capa de encima de la hoja portadora de material sintético, por otra parte, al mismo tiempo que una resistencia suficientemente alta a la pegajosidad, por otro lado, y un tacto seco del material de varias capas recubierto, si el recubrimiento termosoldable
30 sobre una superficie de la hoja portadora se constituye por

- 12 -
386708

21 D



1 al menos dos capas estratificadas superpuestas de un polí-
mero soldable , distinguiéndose las diversas capas en su
composición química y sus propiedades de soldadura y de ad-
herencia con respecto a los substratos en cuestión. Las
5 distintas capas estratificadas del compuesto de capas es-
tratificadas sobre la superficie de la hoja portadora de
material sintético están a este respecto superpuestas de
tal modo, que la que limita con la superficie de la hoja
portadora y consistente en poliuretano tiene la temperatura
10 de reblandecimiento más alta de las capas estratificadas
del compuesto de capas estratificadas, disminuyendo las
temperaturas de reblandecimiento de las capas estratifica-
das desde la superficie de la hoja portadora en dirección
hacia afuera.

15 Esto se consigue por el hecho de emplearse para la
formación de las capas estratificadas poliuretanos distin-
tos que, como consecuencia de su constitución química di-
ferente, se distinguen en su punto de reblandecimiento, o
bien porque la primera capa de poliuretano aplicada sobre
20 el portador se reticula más fuertemente por medio de sus-
tancias adicionales apropiadas. Esto último se realiza me-
diante la adición de otros isocianatos polifuncionales de
bajo peso molecular, o bien empleando peróxidos.

25 La capa de poliuretano está adherida sobre la super-
ficie de la hoja portadora justo lo necesariamente fuerte
para que, por un lado, resulte imposible que la capa se
suelte impremeditadamente de la hoja portadora, mientras
que, por otra parte, la hoja portadora pueda ser desprendi-
da de la capa con suficiente facilidad y sin que queden re-
30 siduos de la capa de poliuretano sobre ella, al llevarse a

386708



1

la práctica la tercera etapa del procedimiento.

5

La adhesión de la superficie dirigida hacia afuera de la capa microporosa del material de tres capas sobre la superficie lindante de la capa termosoldable, debe proporcionar una adherencia suficiente de la capa aplicada sobre la superficie microporosa del substrato.

10

Por unión suficientemente fuerte debe entenderse a este particular una unión que impida que en la gama de las temperaturas de aplicación del material de varias capas ennoblecido en su superficie, la capa de recubrimiento se suelte impremeditadamente de la superficie del laminado, o bien que en la gama de temperaturas de empleo del material de varias capas ennoblecido exista una resistencia suficiente a la separación de éste de la capa fijada sobre él.

15

La adhesión entre la superficie de la hoja portadora y la superficie limitante con ella de la capa tiene que ser a temperatura ambiente sustancialmente menor que la adhesión entre la superficie de la capa que está unida con la superficie de estructura microporosa del material de varias capas.

20

25

La temperatura de reblandecimiento de la hoja portadora debe ser superior a la temperatura de reblandecimiento o a la gama de temperaturas de reblandecimiento de la capa polímera termosoldable, o de cada una de las diversas capas estratificadas del compuesto de capas estratificadas. La temperatura de reblandecimiento caracteriza a este respecto el límite inferior de la temperatura de la gama de reblandecimiento de la hoja portadora de material sintético, o bien de la capa polímera termosoldable o de cada una de las capas estratificadas del compuesto de capas estratificadas.

30

386708

21



1 La unión de la capa estratificada soldable existente sobre la hoja portadora con el laminado, tiene lugar siempre con la superficie microporosa del mismo.

5 El grueso total de la capa no debe ventajosamente ser mayor que 0,025 mm. La capa de material polímero termosoldable o las diversas capas estratificadas del compuesto de capas estratificadas se aplican sobre el portador de hoja en forma de solución de los polímeros en un disolvente adecuado.

10 En el caso de que la capa existente sobre la superficie del portador de hoja consista en varias capas individuales, se aplican éstas ventajosamente sucesivamente por capas sobre la hoja portadora, en intervalos de tiempo.

15 Es especialmente ventajoso no aplicar la capa de poliuretano directamente sobre la superficie de la hoja portadora en forma de una solución líquida de poliuretano y expulsar seguidamente el disolvente, sino en forma de una solución líquida de varios componentes, que eventualmente contenga un catalizador. La solución de varios componentes contiene como componentes reactivos, por un lado, al menos dos grupos -NCO y, por otro lado, al menos dos compuestos que estén dotados de grupos -OH. Si una capa líquida de una solución de varios componentes del tipo citado se expone sobre la hoja portadora a una acción suficiente de calor, entonces tiene lugar sobre la hoja portadora la reacción de los componentes disueltos, que proporciona un poliuretano. El disolvente se expulsa.

25 En determinadas condiciones es ventajoso provocar la reticulación de la capa de poliuretano mediante la incorporación de isocianatos trifuncionales, por ejemplo, un iso-

30



1 cianato a base de trimetilolpropano y toluilendiisocianato.
Estos isocianatos trifuncionales se agregan en cantidades
comprendidas entre 5 y 50 % en peso con relación al poli-
5 uretano. Al secarse esta capa sobre la superficie de la ho-
ja a una temperatura de 120° C, tiene lugar entonces tam-
bién la reacción de reticulación.

Las soluciones de polímeros se pueden aplicar sobre el
portador de hoja por procedimientos de aplicación usuales,
tal como, por ejemplo, la aplicación a rodillo, o también
10 por procedimientos de impresión conocidos, por ejemplo, por
huecograbado o serigrafía. La aplicación de la capa o capas
de material polímero sobre la hoja portadora con ayuda de
un procedimiento de impresión, permite también estructurar
estas capas de tal modo, que proporcionen una decoración de
15 moda.

La fijación de la capa polímera termosoldable sobre la
capa microporosa del laminado se efectúa mediante la apli-
cación de calor y presión, de tal modo que la hoja portado-
ra de la capa polímera termosoldable se junta continuamente
20 con el laminado bajo la presión en la abertura de los rodi-
llos de un par de rodillos caldeados, siendo las dos estruc-
turas planas citadas alimentadas de tal modo a la abertura
entre rodillos, que la capa polímera termosoldable de en-
cima de la hoja portadora, y la capa microporosa de material
25 polímero del laminado estén vueltas una hacia la otra.

La temperatura de los rodillos es a este particular
superior a 130° C, si bien oscila preferentemente entre 135
y 180° C. La presión de apriete asciende hasta 200 kp/cm de
ancho de la banda, oscilando preferentemente en la gama de
30 entre 10 y 100 kp/cm de ancho de la banda.

386708



1 En la puesta en práctica del procedimiento resulta especialmente conveniente, por razones una resistencia especialmente buena de la unión, precalentar la superficie del laminado de forma de banda constituida por material polímero y que presenta estructura microporosa, poco antes de que
5 sea hecha entrar en la abertura de prensado del par de rodillos. Esto puede realizarse, conforme a los procedimientos conocidos, en un canal de calefacción y/o mediante radiadores de calefacción y/o rodillos de caldeo.

10 Después de enfriada la combinación obtenida de la manera descrita, se quita la capa formada por la hoja portadora de material sintético. El material de varias capas, recubierto conforme al invento de la manera descrita, se enrolla entonces de manera continua. La hoja portadora retirada de la combinación se enrolla asimismo de manera continua
15 y, eventualmente, se aprovecha para su renovado empleo como hoja portadora.

20 Sorprendentemente se consigue, simultáneamente con el proceso de doblaje de las dos estructuras planas para la obtención de la combinación, llevar a cabo un gofrado de la superficie del material de varias capas en forma de banda, si la superficie del rodillo que entra en contacto con la superficie de la hoja portadora está dotada de la grabación correspondiente. La grabación se transmite en la abertura
25 entre rodillos de prensado, pasando a través de la delgada hoja portadora de material plástico, para llegar hasta la superficie de la capa polímera contigua y a la superficie del material de varias capas. Esta forma del procedimiento posibilita de manera muy sencilla la obtención de superficies gofradas, que son deseables para muchos fines.
30

386708



1970

1 La puesta en práctica del procedimiento conforme al
invento será explicada en una forma de realización prefe-
rente del mismo, a base de un dibujo. En el dibujo en sec-
ción transversal, representado esquemáticamente, una banda
5 portadora de hoja de poliéster estirada, con una resisten-
cia mecánica superior a 1500 kg/cm^2 y una gama de reblande-
cimiento de por encima de 130° C y un grueso comprendido en
la gama de $5 - 50 \mu$, en especial de entre $10 - 25 \mu$, es he-
cha avanzar y se dota continuamente en una superficie con
10 un compuesto estratificado de varias capas, consistente en
un material polímero termosoldable. La formación de las di-
versas capas estratificadas tiene lugar mediante la aplica-
ción de varias capas líquidas sucesivas de una solución o
dispersión, que contiene disueltos o dispersos los políme-
ros capaces de formar las capas. A continuación se extrae
15 el disolvente o dispersante mediante la acción de calor. La
acción del calor puede tener lugar, por ejemplo, en un ca-
nal de secado que se carga con aire caliente de una tempe-
ratura comprendida en la gama de 60 a 150° C . La capa o ca-
20 pas se aplican con ayuda de dispositivos conocidos, por
ejemplo, por medio de un mecanismo para recubrir por rodi-
llos, mediante una caja con ranura de colada, o por recu-
brimiento por cepillos neumáticos, con un grueso de la capa
en húmedo comprendido en la gama de entre 10 y 200 g/m^2 .
25 Después del secado, cada capa suelta tiene un espesor que
oscila entre $0,4$ y 20 g/m^2 . El grueso de un compuesto es-
tratificado de varias capas puede estar comprendido en la
gama de entre 5 y 20 g/m^2 . Un compuesto de capas estratifi-
30 cadas sobre la superficie de la hoja portadora se obtiene
aplicando sucesivamente, de la manera descrita, varias ca-

386708



DIC. 1978

1 pas superpuestas. La aplicación de las capas se realiza de
manera continua sobre la superficie de la banda de hoja por-
tadora, movida a una velocidad constante comprendida en la
5 gama de entre 5 a 20 m/minuto, o bien sobre la superficie
de una capa existente ya sobre la superficie de la banda de
hoja portadora.

El avance de la banda de varias capas tiene lugar sus-
tancialmente a la misma velocidad que la de la banda de ho-
ja portadora.

10 La hoja portadora recubierta y una banda de laminado,
una de cuyas superficies está formada por una capa micropo-
rosa de material polímero, son alimentadas desde sendos rol-
los de reserva, que no han sido representados en el dibu-
jo, continuamente al espacio entre un par de rodillos cal-
15 deados, dispuestos paralelamente entre sí, de modo que la
capa microporosa de material polímero de la banda de lamina-
do y la superficie dirigida hacia afuera de la capa termo-
soldable situada sobre la hoja portadora, están dirigidas
una hacia la otra. En esta disposición se doblan las dos
20 estructuras planas de forma de banda en la abertura entre
los rodillos, bajo la acción de calor y presión, formando
la denominada combinación. Después de que la combinación ha
salido de la abertura entre los rodillos, se quita la hoja
portadora continuamente de la combinación, a una temperatu-
25 ra inferior a la temperatura de soldadura de la capa termo-
soldable. La hoja portadora, por un lado, y el material de
varias capas provisto de una capa polímera homogénea, con
una superficie de poliuretano dirigida hacia afuera, por
otro lado, se arrollan por separado sobre rollos de reserva
30 que no han sido mostrados en el dibujo.

386708



1970

1 En el dibujo representa A la hoja portadora de forma
de banda, B y C las capas estratificadas de un compuesto de
capas estratificadas sobre la superficie de A, diferencián-
dose las capas entre sí en su composición química y presen-
tando una estructura química distinta con respecto a la ho-
ja portadora, y consistiendo la capa B en poliuretano. E es
5 una banda de velo y D una capa microporosa de material po-
límico sobre la superficie de la banda de velo E; F repre-
senta un rodillo caldeable de un par de rodillos. 1a y 1b
representan cajas con ranura de colada, que están llenas de
10 un líquido 2 ó 3 respectivamente, que contienen respectiva-
mente los polímeros A ó B formadores de las capas. 4 repre-
senta un túnel de secado cargable con aire caliente, dotado
de una abertura de entrada o de salida para el aire calien-
te.

15 Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar el in-
vento que, no obstante, no está limitado a las condiciones
especiales de los ejemplos. Las partes indicadas son partes
en peso.

20 Ejemplo 1

Se prepara una solución a base de 4 partes de un poli-
uretano (por ejemplo, Caprolan[®] TN 65 - CH 98 A-K de la
Lemförder Kunststoff GmbH), 18 partes de dimetilformamida
anhidra y 18 partes de toluol.

25 Con esta solución se recubre continuamente la superfi-
cie de una hoja estirada de politereftalato de etileno de
20 μ de grueso, hecha avanzar en la dirección de la banda a
una velocidad de 10 m/minuto, utilizando para ello un me-
canismo de recubrimiento por rodillos y aplicando un grueso
30 de capa en húmedo de 50 g/m². La hoja provista de la capa

-20-
386708



1 líquida recorre después un canal de secado, cargado con aire
caliente de 120° C, en el que se evapora el disolvente con-
tenido en la capa aplicada. Sobre la superficie dirigida ha-
cia afuera de la capa de poliuretano aplicada sobre la hoja
5 portadora se aplica entonces, mediante recubrimiento por
cepillos neumáticos y a una velocidad de avance de la hoja
de 10 m/minuto, un líquido de la composición siguiente: 30
partes de un copolimerizado a base de butilacrilato-estirolo-
acrilonitrilo (por ejemplo, Plastoderm® B de la Farbwerke
10 Hoechst AG, Frankfurt-Hoechst), 10 partes de un copolimeri-
zado a base de butilacrilato-estirolo-vinilacetato (por ejem-
plo, Plastoderm® FD de la Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt-
Hoechst), 10 partes de un condensado mixto a base de ácido
maleico y acrilonitrilo (por ejemplo, Meluderm® ZWE de la
15 Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt-Hoechst), 2 partes de una
parafina sulfoclorada saponificada parcialmente (por ejem-
plo, Meluderm-aceite® S de la Farbwerke Hoechst AG, Frank-
furt-Hoechst), 10 partes de una papilla acuosa-glicólica
de colorante negro (por ejemplo, Melustralschwarz® PR de
20 la Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt-Hoechst) y 26,5 partes de
agua. Grueso de la capa en húmedo: 20 g/m².

Esta capa líquida se seca al pasar la banda a través
de un horno de secado, que está cargado con aire caliente
de 120° C. El compuesto estratificado de dos capas situado
25 sobre la superficie presenta un grueso total de 10 μ. La
hoja portadora recubierta descrita anteriormente es intro-
ducida, conjuntamente con un laminado en forma de banda,
que consiste en un fieltro de fibras de politerentalato de
etileno aglutinadas por vía química y que presenta en una
30 superficie una capa microporosa de poliuretano, de tal modo



DIC. 1970

386708

1 en la abertura entre un par de rodillos caldeados, que la
capa estratificada de poliuretano del compuesto de estratos
de encima de la hoja portadora, y la superficie microporosa
de la capa de laminado, están vueltas una hacia la otra. La
5 temperatura de los rodillos asciende a este particular a
150° C, y se ejerce una presión de 30 kp/cm de ancho de
banda sobre el material en forma de banda existente en la
abertura entre los rodillos. Después de abandonar la aber-
tura entre los rodillos, se enfría la combinación en un
10 trayecto al aire hasta una temperatura inferior a la tempe-
ratura de soldadura de la capa termosoldable, se quita con-
tinuamente la hoja portadora, y se arrollan ésta y la banda
recubierta por separado. El material de varias capas recu-
bierto presenta una capa superficial homogénea de poliure-
15 tano. El material estratificado, de forma de banda, obteni-
do de este modo, tiene un tacto agradable, se caracteriza
por una resistencia excelente a la flexión y por una solidez
muy alta a la fricción, y puede ser transformado en ma-
terial para palas de calzado.

20 Ejemplo 2

Se prepara una solución líquida a base de 3,2 partes
de un poliuretano (por ejemplo, Elastolan[®] TN 61 EH-85 AK
de la Lemförder Kunststoff GmbH), 14,4 partes de dimetil-
formamida, 14,4 partes de toluol, 1 parte de una solución
25 al 75 % en etilacetato de un isocianato trifuncional a ba-
se de trimetilolpropano y tolulendiisocianato, y 1 parte
de una solución al 10 % en toluol de amida de ácido oléi-
co (por ejemplo, Armid 0 de la Armour Corp.).

30 Con esta solución se recubre continuamente una hoja
estirada de poliéster de 20 μ de grueso, hecha avanzar a

386708



1 una velocidad de 15 m/minuto en la dirección de la banda,
aplicándose un grueso de capa en húmedo de 40 g/m^2 . El re-
cubrimiento se realiza con un mecanismo usual de recubri-
5 miento por rodillos. La hoja portadora, provista de la capa
líquida, recorre entonces un canal de secado hecho funcio-
nar con aire caliente de 120° C . Los disolventes son expul-
sados con ello de la capa aplicada. La capa polímera seca
tiene un grueso de capa de 4 g/m^2 . A una velocidad de la
banda de 15 m/minuto se recubre la superficie de la capa de
10 poliuretano aplicada sobre la hoja portadora, de manera con-
tinua y mediante recubrimiento por rodillos, de la manera
conocida, con una solución líquida de la composición si-
guiente:

15 4 partes de un poliuretano (por ejemplo, Elastolan^R
TN 61 EH 85 AK), 18 partes de dimetilformamida, 18 partes
de toluol, 4 partes de una pasta de pintura a base orgánica
(Egalonschwarz de la casa Farbenfabriken Bayer, Leverkusen).
La capa aplicada tiene un grueso de capa en húmedo de 40
 g/m^2 . La banda recubierta doblemente recorre de nuevo un
20 canal de secado cargado con aire caliente de 120° C , con lo
que se eliminan los disolventes de la capa aplicada ultima-
mente. El estrato de dos capas existente sobre la hoja por-
tadora tiene un grueso total de 8 g/m^2 . La transmisión del
compuesto estratificado desde la superficie de la hoja por-
25 tadora de poliéster a la superficie de un laminado se rea-
liza de la manera indicada en el ejemplo 1.

30 Se obtiene un material en forma de banda, que puede
ser transformado en palas para calzado, en lugar de cuero
natural, y que se caracteriza por un tacto agradable, resis-
tencia excelente a la flexión y abrasión, así como por una

386708



buena solidez frente a toda clase de disolventes.

Ejemplo 3

Se prepara una solución líquida consistente en 10 partes de un poliuretano (por ejemplo, Estane 5707 de la casa Goodrich), 40 partes de dimetilformamida y 40 partes de acetona, y se le agrega una solución consistente en 10 partes de un copolimerizado a base de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo (por ejemplo, Saran[®] F 220 de la Dow Chemical) y 10 partes de dimetilformamida, así como 8 partes de un pigmento negro (por ejemplo, Printex U de la casa Degussa, Frankfurt). Este líquido se aplica con un grueso de capa en húmedo de 100 g/m² sobre la superficie de una hoja estirada de poliéster de un grueso de 20 μ , hecha avanzar a 15 m/minuto en la dirección de la banda. Después de seca la capa de la manera indicada en el ejemplo 1, resulta una capa polímera de 10 g/m² sobre la hoja portadora. Esta capa de poliuretano modificada por un copolimerizado de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, existente sobre la hoja portadora, se transmite continuamente a la superficie de un laminado, de la manera indicada en el ejemplo 1.

Se obtiene de la manera descrita un material que, en lugar de cuero natural, puede ser transformado en palas para calzado, y que se caracteriza por un tacto agradable de la superficie y buen resbalamiento en su manipulación.

Ejemplo 4

Se disuelven 5 partes de un poliuretano (por ejemplo, Caprolan[®] TN 65 - CH 98 AK de la Lemförder Kunststoff GmbH) en una mezcla a base de 22 partes de dimetilformamida y 22 partes de toluol. A esta solución se le agrega, agitando, una solución consistente en 1,5 partes de un copoli-

386708



DIC. 1978

1 merizado a base de cloruro de vinilo-alcohol vinílico-vinil-
acetato (por ejemplo, Vinylite[®] VAGH de la Union Carbide
Corp., USA) y 13,5 partes de dimetilformamida, así como 4
5 partes de un pigmento negro (por ejemplo, Printex[®] U de la
casa Degussa, Frankfurt/Main).

Con esta mezcla se recubre, en las mismas condiciones
de trabajo que se han indicado en el ejemplo 3, continuamen-
te una hoja portadora de poliéster del tipo citado en el
ejemplo 3, y se seca de la manera allí descrita. Lo mismo
10 que ha sido descrito en el ejemplo 1, se traspasa la capa
modificada de poliuretano situada sobre la superficie de la
hoja portadora, a la superficie de una estructura de varias
capas, descrita asimismo en el ejemplo 1.

Se obtiene un material que, en lugar de cuero natural,
15 puede ser transformado en palas para calzado, y que se ca-
racteriza por un tacto agradable y buen resbalamiento en su
manipulación.

Ejemplo 5

20 23 partes de un poliéster lineal con un índice OH de
75, formado a partir de ácido adípico y dibutilglicol (4,4'-
dihidroxi-dibutiléter), 4 partes de negro de humo (por ejem-
plo, Printex[®] U de la Degussa, Frankfurt/Main) y 16 par-
tes de dimetilformamida, se remueven en una mezcla consis-
tente en 7 partes de un triisocianato alifático a base de
25 hexametilendiisocianato (por ejemplo, Desmodur[®] N de la
Farbenfabriken Bayer, Leverkusen) y 50 partes de etilaceta-
to. La mezcla líquida reactiva se aplica continuamente, me-
diante un mecanismo de recubrimiento por rodillos y con un
grueso de capa en húmedo de 30 g/m², sobre la superficie de
30 una hoja estirada de poliéster de un grueso de 22 μ, hecha

25
386708



D.O.C. 1970

1 avanzar a 15 m/minuto en la dirección de la banda.

La hoja portadora, dotada de una capa líquida, se conduce después, de la manera indicada en el ejemplo 1, a través de un canal de secado que está cargado con aire caliente de 120° C. Después de evaporado el disolvente, queda sobre la hoja portadora una capa de 10 μ de grueso. Siguiendo las indicaciones del ejemplo 1, se traspasa esta capa a la superficie de un material de varias capas.

10 Se obtiene de este modo un material de varias capas que se caracteriza por su comportamiento a manera de cuero, y que presenta una superficie de un brillo excelente y que posee una resistencia extraordinaria a la abrasión.

En resumen, el primer Certificado de Adición que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15 - REIVINDICACIONES -

1. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la formación continua de una capa homogénea" de material polímero sobre la superficie de un material de varias capas en forma de banda flexible, mediante aplicación a presión de la capa citada en primer lugar sobre la superficie a recubrir del material de varias capas, aplicando al mismo tiempo calor y presión, procedimiento en el que en una primera etapa se aplica una capa de material termosoldable sobre la superficie de una hoja portadora de material sintético que tiene una temperatura de reblandecimiento superior a 130° C, en una segunda etapa del procedimiento se aplica la hoja portadora de la capa termosoldable a presión y a la temperatura de soldadura de la capa termosoldable, pero inferior a la temperatura de reblandecimiento de la hoja portadora, sobre la superficie de estructura microporosa, consistente en un



C. 1970

386708

1 polímero, de un material de varias capas, de tal modo que la
capa termosoldable de polímero existente sobre la hoja por-
tadora, y la capa polímera microporosa del material de varias
5 capas, están vuelta una hacia la otra, mientras que en una
tercera etapa del procedimiento se quita de la combinación
formada la hoja portadora a una temperatura inferior a la
temperatura de soldadura de la capa termosoldable, caracte-
rizadas porque en la primera etapa del procedimiento se
aplica sobre la superficie de la hoja portadora de material
10 sintético una capa termosoldable de poliuretano, o bien,
superpuestas, al menos dos capas estratificadas de un polí-
mero elástico termosoldable, de las que por lo menos una
consiste en poliuretano, haciéndose la aplicación de tal
modo que la capa apoyada sobre la hoja portadora consiste
15 en poliuretano.

2. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la forma-
ción continua de una capa homogénea", de acuerdo con la
reivindicación 1, caracterizadas porque el estrato de po-
20 límero termosoldable es de una sola capa y consiste en po-
liuretano.

3. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la forma-
ción continua de una capa homogénea", de acuerdo con la
reivindicación 1, caracterizadas porque el estrato de polí-
25 mero termosoldable es de una sólo capa y consiste, al menos
en la mitad, en poliuretano y en la misma o menor propor-
ción, en un polímero químicamente distinto.

4. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la forma-
30



C. 1970

386709

1 ción continua de una capa homogénea", de acuerdo con las
reivindicaciones 1 y 3, caracterizadas porque el estrato
termosoldable es de una sola capa y consiste en un 50 % en
5 peso en poliuretano, y en un 50 % en peso, en un copolime-
rizado a base de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo.

5. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la forma-
ción continua de una capa homogénea", de acuerdo con la rei-
vindicación 1, caracterizadas porque el estrato de polímero
10 termosoldable es de varias capas y consiste en capas estra-
tificadas a base de poliuretano.

6. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la forma-
ción continua de una capa homogénea", de acuerdo con las
15 reivindicaciones 1 y 5, caracterizadas porque el estrato
termosoldable es de varias capas y consiste en capas estra-
tificadas de poliuretano de temperatura de reblandecimiento
distinta.

7. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la forma-
ción continua de una capa homogénea", de acuerdo con las
20 reivindicaciones 1, 2, 5 y 6, caracterizadas porque la for-
mación de la capa de poliuretano tiene lugar mediante la
reacción de un componente con contenido de grupos -OH y un
25 componente con contenido de grupos -NCO de una solución de
varios componentes, sobre la superficie del portador.

8. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la forma-
ción continua de una capa homogénea", de acuerdo con las
30 reivindicaciones 1, 2, 5 y 6, caracterizadas porque la ca-

30

386708



1 pa adosada al portador consiste en poliuretano reticulado.

5 9. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la formación continua de una capa homogénea", de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizadas porque el poliuretano se reticula mediante componentes en exceso que contienen NCO.

10 10. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la formación continua de una capa homogénea", de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 8, caracterizadas porque la capa termosoldable contiene pigmentos inorgánicos.

15 11. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la formación continua de una capa homogénea", de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 7, caracterizadas porque la capa termosoldable contiene amidas de ácidos grasos, alcoholes y ésteres de ácidos grasos con un número de átomos de carbono comprendido en la gama de entre 8 - 20.

20 12. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la formación continua de una capa homogénea", de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 10, caracterizadas porque la hoja portadora presenta una superficie áspera.

25 13. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal n° 378.192 por: "Un procedimiento para la formación continua de una capa homogénea", de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 10, caracterizadas porque la hoja portadora de material sintético presenta una superficie lisa.

386708



DIC. 1970

1

14. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el PRIMER CERTIFICADO DE ADICION que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 378.192 POR: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION CONTINUA DE UNA CAPA HOMOGENEA".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de veintinueve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 21 de Diciembre de 1970

10

BERNARDO UNGRIA
P.P.

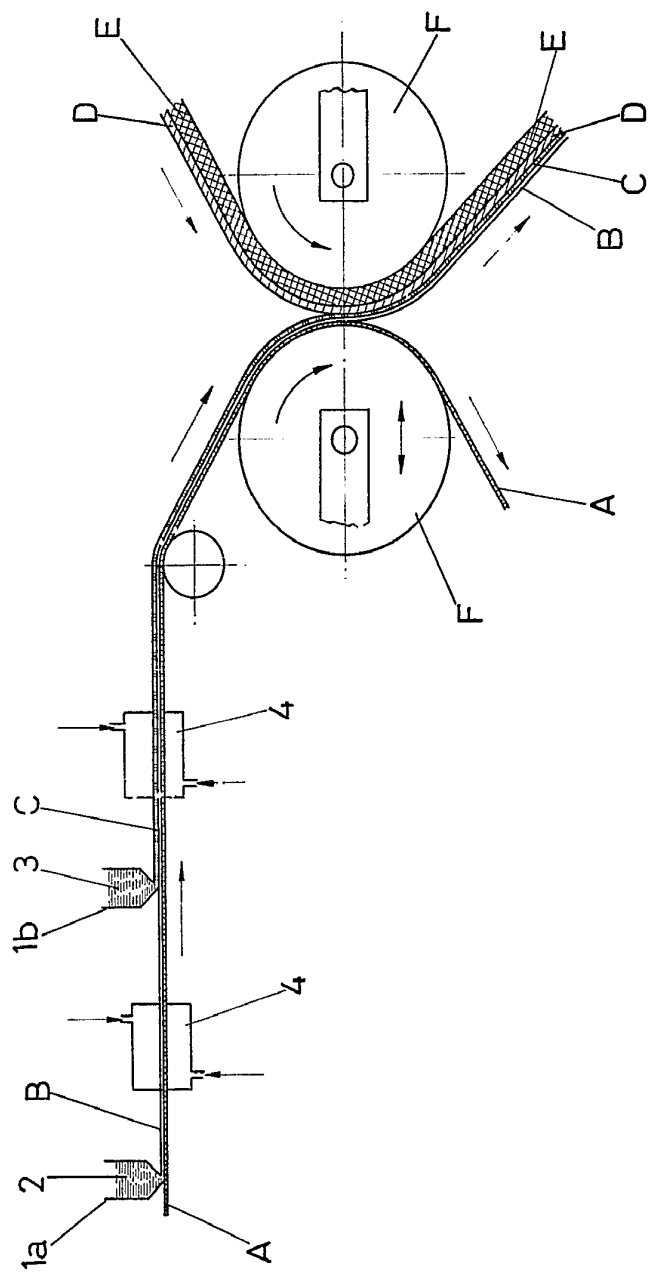
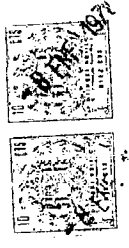
15

20

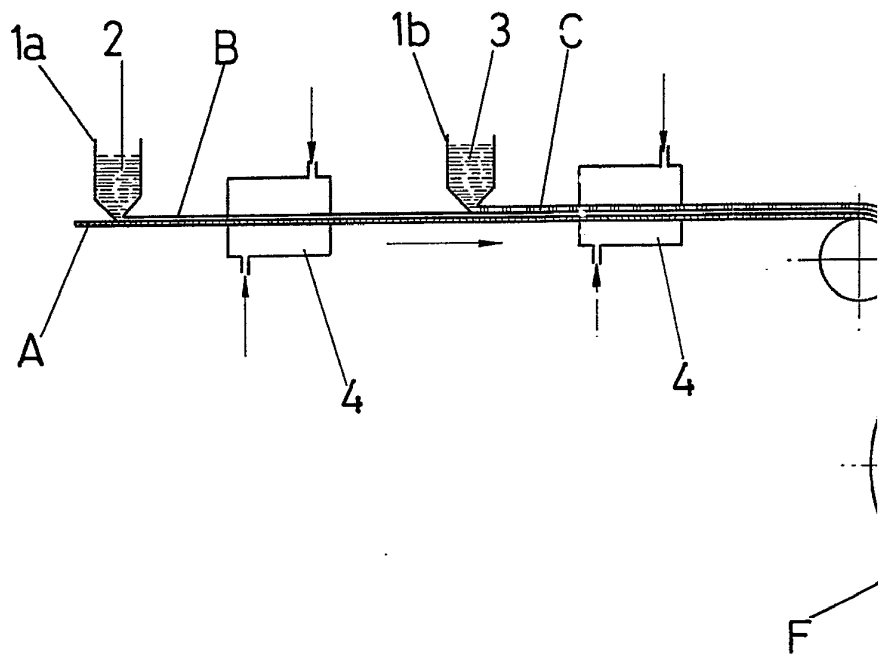
25

30

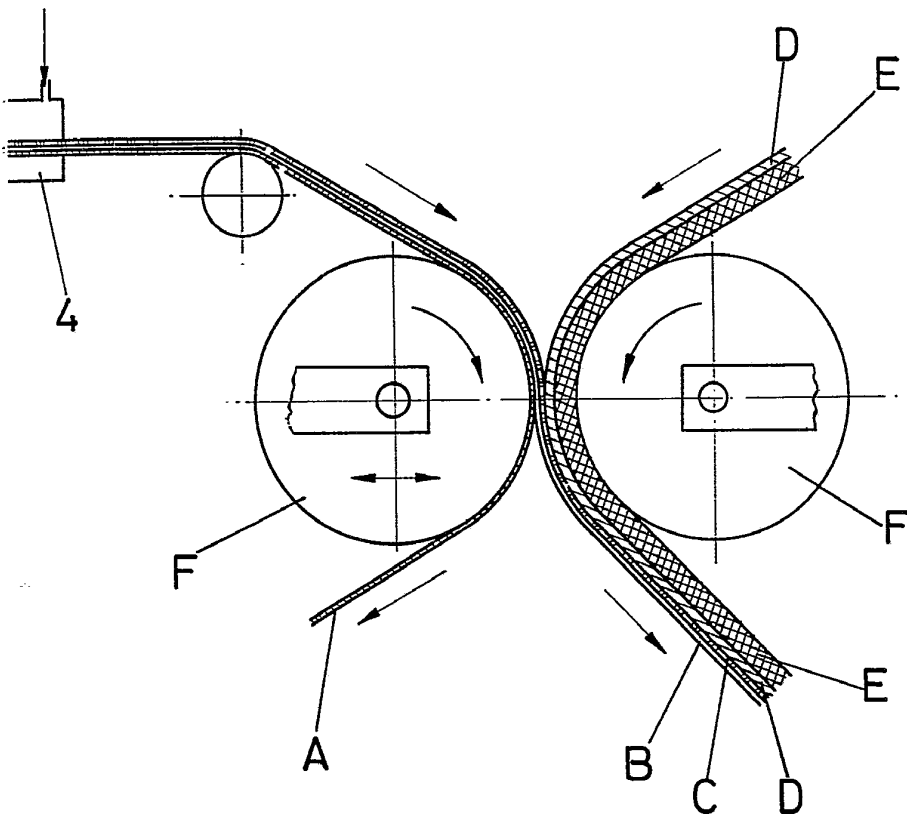
708



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 21 de Diciembre de 1970
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.



386708



ESCALA VARIABLE
Madrid, 21 de Diciembre de 1970
BERNARDO UNGRIA

P. P.
B. Ungria