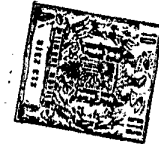


SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE 208
SUBCLASE 5



PATENTE DE INVENCION
=====

Caso nº PP 80

389121

Memoria Descriptiva

solucio:

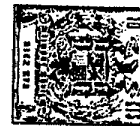
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES LAMINARES POLIMERICOS, FLEXIBLES Y PERMEABLES AL VAPOR DE AGUA.

Solicitante: PORVAIR LIMITED, entidad inglesa, residente en Estuary Road, North Lynn, King's Lynn, Norfolk, Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de materiales laminares, flexibles, permeables al vapor de agua, que poseen un acabado superficial brillante, liso o grabado en relieve.

5. Los materiales laminares flexibles, sobre los cuales pue-

POOR
QUALITY



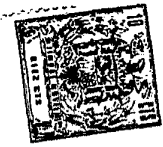
den producirse los acabados, tienen zonas superficiales microporosas que pueden ser muy delgadas, por ejemplo, de hasta 100 micras, pero con preferencia de un espesor superior a 0,1 mm, 0,2 mm, por ejemplo, y en especial de hasta 0,5 mm o más. A continuación, se describen con más detalle estas zonas superficiales microporosas.

Dichas zonas superficiales pueden adherirse a, y soportarse por, soportes fibrosos permanentes tales como fieltros impregnados de polímeros elásticos, punzonados con agujas, utilizados generalmente en la técnica. En la patente británica N° 914.713, se proporcionan descripciones de tales soportes. El método de la presente invención puede utilizarse también con revestimientos termoplásticos formados sobre materiales de origen natural, tales como pieles de falda o pieles que, aunque de otro modo son aceptables, poseen unas apariencias superficiales inaceptables.

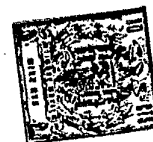
No obstante, los materiales preferidos son aquellos que son microporosos por todo su espesor y no tienen su extensibilidad limitada por la presencia de refuerzos fibrosos.

Los materiales de pala para calzados, cualquiera que sea su acabado, convenientemente deberán ser tales que el acabado no sea dañado por las técnicas convencionales de fabricación del calzado.

Como ejemplo de un método convencional de fabricación de calzados, se puede mencionar el siguiente: la pala del calzado se fabrica cortando una porción de pala y un par de cuartos que rodean el interior y exterior de la parte central del pie y que rodean el tacón. Cg



- da una de estas piezas planas posee un margen que se extiende alrededor de su borde. El margen en el cual estará el borde inferior en el calzado es la holgura de ahormado y el que estará en el borde superior es el plegado en el
5. margen o en el margen de la línea superior. Los márgenes se proporcionan también para permitir la formación de las costuras del tacón y parte central. La pala se monta entonces y a continuación se desliza sobre una horma hacia el fondo o suela, en la cual se ha unido temporalmente una
10. plantilla. (La pala puede tener forros y contrafuertes y respiraderos de los dedos, ya unidos en el interior de la misma). La pala puede haberse pretratado para reblandecerla de modo que sea más susceptible de estirarse y comprimirse. A continuación, dicha pala se sujeta alrededor de
15. sus bordes inferiores y se fuerza sobre la horma, y se dobla su holgura de ahormado, empujándose por debajo de la horma (esto se denomina deslizamiento) y asegurándose la holgura de ahormado a la plantilla mediante adhesivos u otros medios.
20. La operación de ahormado estira y comprime el material de tal modo que se conforma estrechamente a la horma. A continuación, se fijan estas deformaciones, o se las da una calidad razonablemente permanente mediante una operación de fijación, la cual puede implicar
25. el tratamiento con calor húmedo y/o seco, relajándose las tensiones del material.
- Los materiales que poseen superficies microporosas del tipo anteriormente descrito, pueden tener un acabado brillante, impartido a su superficie mediante
30. prensado de una fina película de poliéster, por ejemplo



de 0,0254 mm, contra la superficie, a la vez que se calienta ésta última. Entonces, el cuerpo compuesto se deja enfriar y se separa la película de poliéster.

- La Entidad solicitante, ha descubierto que si dicho proceso se aplica a un material microporoso de poliuretano elastomérico, solamente pueden conseguirse bajo niveles de brillantez, reteniéndose muy poco de este brillo tras el calentamiento bajo la clase de condiciones probablemente encontradas en los calzados termofijados.
- 5.
- 10.

- La presente Entidad solicitante ha observado, sin embargo, que si la superficie se pulveriza primeramente con una fina niebla de un disolvente para el material de poliuretano, y la superficie portadora del disolvente se calienta inmediatamente con una corriente de aire caliente para separar el disolvente, puede suministrarse a la superficie resultante un elevado brillo, reteniendo dicho brillo tras el calentamiento, a la vez que se mantiene aún un nivel relativamente elevado de permeabilidad al vapor de agua.
- 15.
- 20.

- De acuerdo con la presente invención, un material laminar, flexible, polimérico, permeable al vapor de agua, se caracteriza porque posee una zona superficial densa que proporciona una superficie brillante que tiene un índice de brillantez medio (como se define en la presente Memoria) de 75 u 80, por lo menos, con preferencia de 90 ó 100, y un tanto por ciento de pérdida de brillantez en el ensayo de los 10 minutos (como se define en la presente Memoria) de hasta 25 ó 20. % y, con preferencia, de hasta 10 ó 5 %, teniendo preferiblemente el ma-
- 25.
- 30.

Material laminar una permeabilidad al vapor de agua (como se define en la presente Memoria) de $10 \text{ g/m}^2/\text{hora}$ por lo menos.

5. El material se encuentra, con preferencia, tejido o pigmentado y, convenientemente, tiene un espesor de 0,5 a 2 mm. La zona superficial densa es con preferencia microporosa y puede tener un espesor que oscila desde unas cuantas micras a 0,1 ó 0,2 mm.

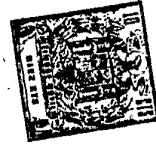
10. El material laminar permeable al vapor de agua, según la invención, se caracteriza además por que la citada superficie brillante posee menos de 20 poros visibles, a un aumento de 200 veces, por área de 360 micras por 360 micras, y porque la primera zona situada inmediatamente por debajo de dicha superficie brillante, has

15. ta una distancia perpendicular de 50 micras, con preferencia de 100 micras, de la superficie, está prácticamente libre de poros superiores a 25 micras, y porque, convenientemente, en la zona situada inmediatamente por debajo de la citada primera zona que se extiende desde una distancia

20. perpendicular de la citada superficie brillante de 50 a 100 micras, con preferencia de 100 micras a 200 micras, los poros superiores a 25 micras están alargados en forma generalmente paralela al plano de dicha superficie brillante. Con preferencia, el material comprende un polímero

25. elastomérico microporoso por todo su espesor, estando libre de refuerzos fibrosos y teniendo un alargamiento a la rotura superior al 200 %.

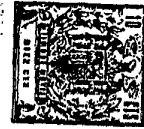
30. El polímero soluble puede ser cualquiera de los utilizados convencionalmente en la producción de materiales permeables al vapor de agua y, en especial,



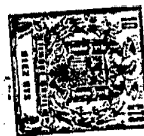
materiales artificiales similares al cuero y materiales para palas de calzado. Sin embargo, los polímeros preferidos son poliuretanos termoplásticos elastoméricos, por ejemplo, poliuretanos elastoméricos esencialmente libres de grupos hidroxilo o isocianato sin reaccionar.

5. El procedimiento de la invención para fabricar el material brillante, permeable al vapor de agua que posee una buena retención de brillo tras el calentamiento, comprende la consolidación de una delgada zona superficial de una superficie de una capa de polímero microporoso, soluble en disolventes, proporcionada por un material laminar, flexible, permeable al vapor de agua, mediante tratamiento con disolventes para dicho polímero, seguido por la ulterior consolidación del material mediante aplicación de calor y presión a la superficie tratada con el disolvente mientras se deposita en la misma una fina película brillante, libre de vacíos.

10. El método según la presente invención, comprende, de este modo, una consolidación de la superficie en dos etapas. La primera etapa comprende la consolidación mediante ataque con disolvente y calentamiento, limitándose con ello el ataque a una capa superficial muy fina, siendo la reducción en espesor del orden de decenas de micras, de tal modo que se produce una capa fusionada, la cual puede poseer aún algunos poros, y que tiene un espesor del orden de 1 a 50 micras. La segunda etapa incluye la consolidación de una capa más espesa del material, de tal modo que la reducción total en espesor del material es de 0,1 mm, como mínimo. Con preferencia, se utiliza un material de dos capas que posee una capa sustrato más den



- sa, normalmente con un espesor de 0,8 a 1,5 mm, con una densidad superior a 0,4, por ejemplo, de 0,5 a 0,7, y una capa superior menos densa, normalmente de 0,2 a 0,8 mm o de 0,2 a 0,5 mm de espesor, con una densidad inferior a
5. 0,4, por ejemplo, de 0,3 a 0,4. La consolidación se aplica a la superficie de la capa superior libre de tal modo que se limite grandemente a la capa superior la cual, después de la consolidación, puede tener una densidad de como mínimo 0,4 e incluso de 0,7 o más, mientras aún es permeable al vapor de agua, siendo el polímero empleado un poliuretano que tiene una densidad, en el estado libre de vacíos, de como mínimo 1,0, por ejemplo, 1,2 aproximadamente o más. Con preferencia, antes de la consolidación por el tratamiento con disolvente, el material es recocido y
 10. endurecido mediante tratamiento térmico. El recocido puede ser tal que provoque como mínimo una contracción en área del 5 %. Con preferencia, el material es una lámina microporosa de poliuretano elastomérico, libre de refuerzos fibrosos, permaneciendo el material sin comprimir durante el recocido, el cual comprende un calentamiento a 160°C durante 5 minutos. Se ha observado que este recocido produce una retención de brillo mejorada, en comparación con los materiales que no han sido recocidos.
 15. Preferiblemente, el material lleva
 20. también sobre la superficie a consolidar mediante el tratamiento con disolventes, una delgada capa coagulada, permeable al vapor de agua, de poliuretano libre de poros que tienen dimensiones superiores a 0,3 micras. Esto, parece que produce de nuevo resultados mejorados. La capa coagulada, fina, puede formarse mediante deposición, sobre la
 - 25.
 - 30.



superficie de la lámina, de una solución de poliuretano en un disolvente para el polímero de la citada superficie cuando el material y dicha superficie contienen de 50 a 80 % en peso de no disolvente para dicho poliuretano, con lo cual el poliuretano aplicado se coagula a una fina capa libre de poros que tienen dimensiones superiores a 0,3 micras, separándose el disolvente y el no disolvente mediante calentamiento de la atmósfera adyacente a la capa coagulada.

10. En una forma preferida de la invención el tratamiento de la superficie de la lámina con el disolvente, comprende la deposición, sobre dicha superficie, de disolvente para el polímero de la citada superficie, en una forma líquida finamente dividida, y el calentamiento de la atmósfera adyacente a la citada superficie para separar el disolvente depositado de dicha superficie, con lo cual se forma, sobre la superficie microporosa, una delgada superficie, fusionada, permeable al vapor de agua. La consolidación ulterior puede comprender el prensado de una
15. fina película polimérica, brillante, libre de vacíos, o material equivalente, contra la citada superficie tratada con disolvente al mismo tiempo que se calienta la superficie, dejándose enfriar el material con la película brillante adherida y separar ulteriormente la película brillante para dejar una superficie brillante, permeable al vapor de agua.

20. El material tratado es microporoso, con lo cual prácticamente todos los poros que se abren a través de la superficie microporosa tratada, soluble en

25. el disolvente, no poseen ninguna dimensión, en el plano de

30.



la superficie, superior a 100 micras. En el material preferido los poros tienen normalmente una dimensión transversal de 1 a 10 micras y existen 300 a 600 poros por área de 360 micras por 360 micras, observables en un aumento de 200 veces.

5. La película brillante, fina, libre de vacíos, mencionada anteriormente, es con preferencia muy delgada, por ejemplo, de 0,002 a 0,127 mm, en especial de 0,0127 a 0,025 mm. Convenientemente, es también muy flexible con el fin de que se conforme muy seguramente a la superficie que aplica la presión. Esta superficie es convenientemente un rodillo y cuando el acabado de brillo ha de ser un acabado plano de charol, el rodillo posee un acabado liso y microfino.

10. Sin embargo, dicho rodillo puede dotarse con un diseño granulado con el fin de impartir un acabado granulado, brillante, al material.

15. La viveza de color conseguida y el brillo proporcionado con los rodillos lisos o granulados, finos, se parece a los del charol, (al cual se han aplicado muchas capas superiores de laca clara) sin que sea necesario, en absoluto, la aplicación de capas superiores.

20. Pueden utilizarse también, rodillos que posean diseños de grano más profundos y pronunciados, para conseguir los excelentes acabados granulados, brillantes. Los rodillos pueden tener una profundidad de grano, es decir, la separación existente entre los puntos más altos y más bajos de la superficie del rodillo, medida radialmente, del orden de unas cuantas micras hasta un centenar de micras.

25. El diseño granulado puede proporcionar

30.

El diseño granulado puede proporcionar



5. se mediante rebordes que se proyectan de 85 a 105 micras a partir de la superficie del resto del rodillo, teniendo en sus bases una longitud de 300 a 900 micras y un ancho de 200 a 300 micras, y siendo más estrecho en sus extremidades.

10. Puede utilizarse cualquier disolvente que posea una buena acción disolvente, por ejemplo, uno del cual pueda obtenerse una solución al 30 % en peso del polímero soluble a 25°C, pero los disolventes orgánicos polares son especialmente eficaces, siendo la N,N-dimetilformamida un ejemplo particularmente bueno (este disolvente se denomina de aquí en adelante como dimetilformamida). El disolvente puede diluirse con líquidos menos activos, o incluso inactivos, que pueden ser más o menos volátiles.

15. Los diluyentes útiles para la dimetilformamida son ciclohexanona y acetona, bien por separado o en combinación, por ejemplo, mezclas de 20 - 50 partes de DMF, 55 - 20 partes de ciclohexanona y 15 - 30 partes de acetona, tal como 50 partes de DMF, 20 partes de ciclohexanona, 30 partes de acetona, pudiéndose emplear 25 partes de DMF, 55 partes de ciclohexanona y 20 partes de acetona. Otra mezcla disolvente adecuada consiste en DMF y hasta un 50 % de acetona. La presencia de la acetona disminuye la viscosidad de forma deseable y una gran parte se evapora durante la operación de pulverización preferida, de tal modo que las gotitas que entran en contacto con la superficie del material laminar son considerablemente más ricas en DMF que aquellas que se forman primeramente.

20. El disolvente puede contener también

25. una proporción de polímero disuelto, con preferencia el

30. El disolvente puede contener también una proporción de polímero disuelto, con preferencia el



5. mismo que el utilizado en la superficie pulverizada (si bien podrán utilizarse otros polímeros, tales como los empleados convencionalmente en el lacado del cuero y de materiales similares al cuero) y puede contener también una proporción de pigmento o tinte dispersado (a condición de que sea estable a las temperaturas implicadas en el proceso).

10. El polímero disuelto en las composiciones disolventes a depositar, es generalmente inferior al 10 % en peso aproximadamente, por ejemplo, 1, 2, 3, 5 ú 8 %. La cantidad de pigmento o tinte (en el caso de que se utilicen) es normalmente superior al 0,1 % aproximadamente, basado en la composición total, pero inferior al 1 % ó quizás al 2 %. La relación de pigmento dispersado a polímero disuelto, en la composición disolvente a pulverizar, es del orden, normalmente, de 1 : 50 a 1 : 1, con preferencia de 1 : 20 a 1 : 1 o de 1 : 10 a 1 : 1, aproximadamente.

20. El pigmento puede ser cualquier pigmento que sea adecuado para impartir el color deseado y deberá encontrarse en una forma muy finamente dividida y homogéneamente dispersado en la composición. Han resultado particularmente adecuados los negros de humo que poseen un tamaño de partícula inferior a 10 micras, por ejemplo, en la gama de tamaños de partícula finales de 10 a 50 m/μ. Son adecuados los negros de humo producidos por los procedimientos de canal o de horno.

30. El disolvente o composición disolvente deposita con preferencia en una forma finamente dividida, pulverizándose sobre la superficie de tal modo que se



- depositen en una separación íntima pero separadas de las gotitas . Sin embargo, pueden utilizarse otras técnicas de deposición, tales como revestimiento con rodillo de impresión inversa y otras técnicas de revestimiento. Convenientemente, la deposición se efectúa conduciendo el material en forma laminar más allá de una pistola de pulverización dispuesta de tal modo que atraviesa el ancho de la lámina, con movimiento de vaiven, por ejemplo, a 20 - 80 veces por minuto. Por ejemplo, se dispone una pistola de pulverización adecuada, tal como una pistola que forma la pulverización por medio de aire comprimido, a una distancia de, por ejemplo, 152,4 a 457,2 mm por encima de la lámina. Inmediatamente después de la pistola de pulverización, por ejemplo, a una distancia comprendida entre 304,8 y 457,2mm, está situada una ranura por encima de la lámina, y se dirige una corriente de aire caliente, por ejemplo a 40 ó 100°C a 150°C ó 200°C, a la lámina que lleva el disolvente o composición disolvente depositado, separando de este modo el disolvente. Puede utilizarse también un horno o etapa de calentamiento adicional, por ejemplo, a 50 - 100°C, para asegurar la completa separación del disolvente.

La cantidad de disolvente activo, por ejemplo, dimetilformamida, realmente depositada sobre la lámina, es con preferencia de al menos 10 g/m², si bien, de acuerdo con la invención, se obtienen resultados mejorados cuando se depositan cantidades superiores, tales como 20, 25,50 ó 100 g/m².

Se prevee que las aplicaciones más elevadas, tales como de 150 ó 200 g/m², deberían producir in



cluso un brillo y retención de brillo superiores, pero podrían reducir la permeabilidad al vapor de agua a niveles bastante bajos. Sin embargo, deberá prestarse mucho cuidado para que la cantidad de disolvente añadido no sea tan

5. grande que produzca el picado de la superficie observable a simple vista.

Cuando la composición disolvente contiene un polímero y/o pigmento o tinte, disueltos, el incremento en peso del material es, con preferencia, de por lo menos 1 g/m², pudiendo ser tan elevado como de 3, 7, 13 ó más g/m². Se prevee que las aplicaciones más elevadas de sólidos, tales como 20 ó 40 ó más g/m², deberían producir un brillo mejorado, pero podrían reducir una vez más la permeabilidad al vapor de agua a niveles bastante

15. bajos.

La superficie tratada con el disolvente, una vez seca para liberarla del disolvente, se encuentra preferiblemente a una temperatura dentro de 100°C ó 50°C de su punto de fusión mientras se presiona contra la película brillante. Por ejemplo, con el material de poliuretano preferido, descrito más abajo, que posee un punto de fusión de 170 a 200°C, el material puede calentarse por medio de un rodillo metálico dotado de una temperatura superficial de 140°C, cuando el poliuretano se utiliza tanto en el material microporoso como en la composición disolvente. En los ejemplos descritos a continuación, ha resultado adecuado un tiempo de residencia de solamente 2 segundos con una película de poliéster con un espesor de 0,012 mm entre la superficie de poliuretano y el rodillo.

20. Como más adelante se menciona, el material puede calentar

25. 30.



se por medios diferentes al rodillo, por ejemplo, se puede precalentar y puede calentarse antes de ser prensado, o mientras se está prensando, pudiéndose mantener el calentamiento después de aplicar la presión.

5. No es necesario que la presión aplicada sea muy elevada y se ha encontrado, que se obtienen unos buenos resultados en los ejemplos descritos a continuación, empleando una presión de 5 ó 6 u 8 ó 10 kg/cm de ancho de línea de presión, con una longitud de línea de presión de 1,25 cm aproximadamente.

10. Se cree que la cantidad de disolvente y las condiciones de prensado que son necesarias aplicar, dependen bastante de la densidad de la superficie a tratar y del punto de fusión y flexibilidad del polímero en la capa de disolvente fusionada y en la capa microporosa situada inmediatamente por debajo de la capa de disolvente fusionada.

15. De este modo, se prevee que se necesitarán unas condiciones más severas con los materiales más densos y de punto de fusión más elevado, pero que también un polímero más flexible puede tender a necesitar unas condiciones más severas.

20. La razón por la cual el tratamiento con el disolvente se traduce en un brillo elevado y una alta retención del brillo, no es conocida, siendo la invención independiente de cualquier teoría particular; sin embargo, se cree que la formación de una fina capa fusionada o aplastada, probablemente de un espesor de solo unas cuantas micras, por ejemplo, un espesor de 1 a 20 micras, sobre la superficie, proporciona un material que puede ca
- 25.
- 30.



lentarse y presionarse, de forma rápida, a una superficie plana, en comparación con una superficie menos densa y, por lo tanto, más aislante.

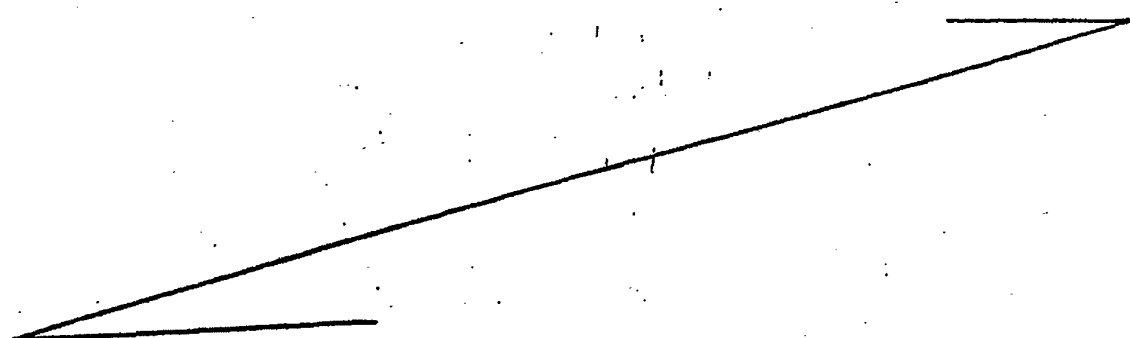
5. El prensado puede ser tal que reduzca muy considerablemente el espesor del material, por ejemplo, en 0,1 a 0,3 - 0,5 mm, o más especialmente en 0,4 mm aproximadamente, es decir, en un 20 a un 30% del espesor total del material. Alternativamente, el prensado puede reducir el espesor en cantidades menores, por ejemplo,
10. en 0,02 a 0,05 mm.

La invención puede llevarse a la práctica de diversas formas y se describirán algunas versiones específicas a modo de ejemplo.

15. El ejemplo 1 es un ejemplo de control y muestra un material al cual se le ha dado no solo un tratamiento de deposición y no el de pulverización y tratamiento de deposición de los ejemplos 2 a 4, efectuados según la presente invención.

20. Las medidas de brillantez indicadas en esta Memoria, se determinan proyectando en la muestra un rayo de una fuente de luz colimatada a 45° y midiendo la luz reflejada a 45° por medio de una fotocélula.

25. Los valores obtenidos son comparados con la reflectancia de una loseta negra, brillante, standard, tomándose el valor de reflectancia de la misma como



389121



- el 100 %. El método está basado en ASTM D. 2457-65T (1965) y ASTM D.523-66T (1966) y se utiliza un medidor de brillo y de mate SHEEN, y una loseta negra standard, obtenida de Sheen Instruments Limited of Sheendale Road, Richmond Surrey. Cada valor anotado es la media de 4 lecturas sobre la muestra indicándose entre paréntesis las variaciones positivas y negativas (por ejemplo, 100 (+ 3 - 4) significa una media de 100 con un máximo de 103 y un mínimo de 96). El índice de brillantez medio, tal como se utiliza en la presente Memoria, se define como el índice de brillantez obtenido por el método anterior.

Todas las partes se indican en peso a menos que se diga lo contrario.

- El poliuretano empleado para producir el material descrito en los ejemplos se obtiene de la siguiente forma:

- Se colocan 880 kg de N,N-dimetilformamida pura en un reactor de 1.500 kg inundado con nitrógeno seco. Se disuelve, en la dimetilformamida, 0,027 kg de ácido p-toluenosulfónico y 0,020 kg de dilaurato de dibutylestano. A continuación se añaden 205 kg de poliéster Desmophen 2001 (un poliéster terminado en hidroxilo de peso molecular 2.000, que posee un índice OH de 55,5 mg de KOH por g aproximadamente, preparado a partir de un mol aproximadamente de 1,4-butanodiol, 1,13 moles de etilenglicol y 2 moles de ácido adípico) y 48 kg de 1,4-butanodiol, disolviéndose en la mezcla, y ajustándose la temperatura de la mezcla a 25°C.

- A continuación se añaden 171,6 kg de 4,4-difenilmetanodisocianato tomándose la debida precaución.



- ción para mantener la temperatura en un valor no superior a 50°C. Una vez terminada la adición, la mezcla se calienta a 60°C y se mantiene en este punto durante hora y media, con agitación. A continuación se determina, mediante valoración de una parte alicuota, el contenido en exceso de isocianato sin reaccionar.
- 5.

- Entonces, se añade suficiente butanodiol (3 kg) para reaccionar estequiométricamente, en general, con el isocianato sin reaccionar. La mezcla se mantiene entonces a 60°C con agitación y se mide la viscosidad periódicamente hasta elevarse a un valor de 3.500 poises (aguja 5 ó 6, Brookfield), corregida a 24°C. Se añaden 4,10 kg de 1,4-butanodiol como agente interruptor para terminar la reacción, disueltos en 3,5 kg de N,N-dimetilformamida. La solución resultante tiene un contenido en sólidos de poliuretano del 32,5 %.
- 10.
- 15.

EJEMPLO I

=====

- Se utiliza una lámina negra, microporosa, de poliuretano elastomérico, con un espesor de 1,7 mm aproximadamente y un peso de 750 g/m² aproximadamente. La lámina está compuesta por dos capas integrales de diferentes densidades, siendo menos densa la capa superior que la capa inferior. La lámina contiene 0,25 % aproximadamente de negro de humo en la capa inferior y 3,0 % aproximadamente de negro de humo en la capa superior.
- 20.
- 25.

El material se produce depositando una solución al 32 % de poliuretano en dimetilformamida, que posee, dispersadas por toda ella, 1,8 partes aproximadamen



te de partículas de cloruro sódico microscópicas por parte de poliuretano como una capa sustrato de 3,0 mm aproximadamente de espesor sobre una cinta tejida finamente porosa. A continuación, se deposita inmediatamente sobre la

5. capa anterior, antes de la separación del disolvente, una capa superior más espesa de la misma solución pero conteniendo 3 partes del mismo cloruro sódico por parte en peso de poliuretano. El espesor total de las dos capas es de 3,5 mm aproximadamente. La cinta se pasa entonces cuidadosamente, a temperatura ambiente, en un baño coagulante acuoso, que, en operación continua, puede contener de

10. 5 a 10 % de DMF, aproximadamente, y 2 % de cloruro sódico, aproximadamente.

Cada porción de la cinta permanece en el baño durante 35 - 40 minutos aproximadamente, después de lo cual es auto-soportante y puede separarse de la cinta. El baño se alimenta con agua calentada a 45°C aproximadamente en el extremo de salida de forma que exista, a través del baño, un gradiente de temperatura.

20. La capa coagulada sin soportar, que posee una contracción en espesor hasta cerca de su espesor final y un 5 % aproximadamente en longitud, contiene todavía una gran cantidad de sal, reduciéndose ésta a un nivel aceptable, por ejemplo, 1.000 mg o menos por m², mediante la lixiviación en agua a 60°C, por ejemplo, durante 3

25. horas, utilizando rodillos de presión y secando a continuación a 90°C durante 1 hora. Después de esto, se endurece o recuece mediante calentamiento en un estado sin forzar tal como sobre una cinta transportadora de acero, a 160°C durante

30. 5 minutos, en cuyo tiempo experimenta una contrac-



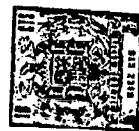
ción en área del 5% por lo menos. El material tiene un espesor de sustrato, en esta etapa, de 2,0 mm aproximadamente y un espesor de capa superior de 0,30 mm aproximadamente.

5. En esta etapa, la superficie del material que consistía en la superficie libre o de "grano", más lejana de la cinta, tenía una apariencia lisa debilmente brillante con una apariencia no similar al cuero granulada ya que poseía poca o ninguna "grieta" en el doblado.
10. La superficie que estaba en contacto con la cinta, la superficie "descarnada", refleja el diseño de la cinta y, normalmente, se somete a un chorro de arena para separar 0,6 mm aproximadamente y para proporcionar a la superficie una apariencia mate o descarnada.
15. La superficie "granulada" tenía las siguientes características típicas al ser examinada por un microscopio,

Un área de 360 micras por 360 micras, contiene normalmente de 300 a 600 poros 11, por ejemplo,

400 poros aproximadamente observables en un aumento de 200 X aproximadamente. Estos poros tienen un tamaño de 1 micra hasta 10 micras, y en la mayoría de las veces posee una dimensión transversal máxima de 5 micras aproximadamente, en el plano de la superficie, y poseen una configuración compacta o redonda.
- 20.
25. El interior del material, posee una estructura microporosa regular recta hasta la fina piel superficial. Los poros o vacíos 12 son generalmente compactos aunque de configuración irregular, variando principalmente de 5 a 10 micras
- 30.

389121



- en dimensión transversal y siendo la mayor parte de las voces de 10 a 30 micras en dimensión transversal. Los poros o vacíos están definidos o rodeados por delgadas paredes de un espesor de 1 a 5 ó 10 micras aproximadamente y tienen poros de entrada que penetran en estas delgadas paredes conectando a los vacíos adyacentes.
- 5.

- Para demostrar la grave pérdida de brillo de la superficie "granulada" que se presenta cuando se calienta dicho material que ha recibido un acabado brillante mediante el grabado en relieve o un revestimiento con una fina película de poliéster o de otro polímero, se llevó a cabo un experimento de control.
- 10.

- Las condiciones de calentamiento en el ensayo son similares a las encontradas probablemente durante la etapa de endurecimiento térmico de un procedimiento convencional de fabricación de calzado.
- 15.

- El material, que poseía un ancho de 122 cm, recibió un acabado brillante o satinado depositando una película brillante de tereftalato de polietileno de 0,012 mm, sobre su superficie granulada, y pasando el laminado entre un rodillo superior, calentado, óscópicamente liso, calentado a una temperatura superficial de 140°C y un rodillo inferior, cubierto con caucho, refrigerado con agua.
- 20.

- El rodillo superior posee un diámetro de 177,8 mm aproximadamente y el rodillo inferior tiene un diámetro de 228,6 mm aproximadamente. El material se pasó a través de la línea de presión del rodillo a $0,3 \pm 0,03$ m/minuto siendo la presión entre los rodillos de 5,25 kg/cm² relativos. Así, la presión media entre los rodillos, en
- 25.
- 30.

POOR
QUALITY



- ausencia de material, deberá ser de 5,7 kg/cm lineal aproximadamente. El rodillo de caucho se deforma por la presión de forma que entra en contacto con el rodillo superior calentado, en una longitud, en la dirección de movimiento de las superficies de los rodillos, de 12,7 mm
5. aproximadamente. El material se pasa de forma recta a través de la línea de presión sin que se enrolle alrededor del rodillo calentado, antes o después de la línea de presión, estando de este modo en contacto con el rodillo calentado durante 2 segundos aproximadamente. Una vez que se ha enfriado el material, se separa cuidadosamente la película de poliéster y se ensaya el material. En la práctica, la película podría dejarse en su sitio para proporcionar una función protectora hasta el momento real de su uso
10. para la fabricación de calzados o hasta más tarde.
- 15.

La inspección microscópica del material indica que la superficie posee todavía grandes cantidades de poros que pasan a través de su superficie, un área de 360 micras por 360 micras de la superficie tiene un número similar de poros que aquellos en la superficie antes del tratamiento aunque generalmente son de un tamaño más pequeño.

20.

La superficie tratada es algo más rugosa. Las primeras 75 micras desde la superficie, contienen grandes cantidades de poros separados por áreas espesas aparentemente libres de poros, de polímero consolidado, sin embargo, ninguno de estos -

25. poros tienen más de 20 micras aproximadamente en dimensión transversal. Los poros en las siguientes 25



micras son más grandes, por ejemplo, de hasta 25 micras, pero están aplastados de tal modo que se encuentran alargados generalmente en el plano de la superficie. Se presenta alguna evidencia de distorsión hasta 200 micras desde la superficie, pero la mayor parte de la distorsión ocurre en las 150 micras superiores.

El material de este ejemplo tiene un índice de brillantez, en esta etapa de 52 (+ 5 - 7); después de calentarlo a 140°C, en un estado no estirado, durante 5 minutos, el índice de brillantez desciende solamente a 8,5 (\pm 0,5) y después de calentarlo a 140°C, en un estado no estirado, durante 10 minutos, el índice de brillantez disminuye adicionalmente a 5,5 (\pm 0,5).

EJEMPLO 2
=====

El material del ejemplo 1, antes del grabado en relieve, se pulveriza con una mezcla disolvente que contiene dimetilformamida, un disolvente para el poliuretano del material laminar microporoso, poliuretano disuelto y pigmento de negro de humo dispersado, y el material pulverizado se calienta entonces inmediatamente con una corriente de aire caliente para separar el disolvente y, a continuación, se pasa a través de una zona de secado para asegurar la eliminación de cualquier disolvente residual. La pulverización es tal que incrementa el peso seco del material en 3,75 g/m². La composición de pulverización contiene el mismo poliuretano elastomérico empleado en el material microporoso. El contenido en sólidos de la pulverización es del 3,8 % y la relación de poliuretano



no a pigmento es de 3,3 : 1. La parte líquida de la composición es una mezcla de 24,6 partes de dimetilformamida 56,4 partes de ciclohexanona (Sextona) y 19 partes de acetona, es decir, por cada 3,8 g de incremento en peso del material, se aplican 100 g de la composición total.

Una parte de los constituyentes más volátiles, tal como la acetona, puede vaporizarse antes de que la pulverización alcance la superficie, pero es probable que, en el caso anterior, de 20 a 25 g de dimetilformamida y la mayor parte de la ciclohexanona entren en contacto con cada m² de superficie.

La pulverización es formada como una fina niebla mediante aire a presión.

El material se pulveriza dos veces, sucesivamente, mientras se mueve longitudinalmente de forma continua y, directamente después de cada pulverización la lámina en movimiento pasa bajo la corriente de aire caliente, calentado a 130°C, dirigida a la superficie superior, alimentándose la lámina bajo la corriente de aire caliente tan pronto reciba la pulverización ya que la superficie superior contiene todavía una gran cantidad de disolvente, fusionándose prácticamente la capa superficial que contiene disolvente mediante el calor y obteniéndose un efecto similar al cuero granulado, tomando la superficie una apariencia más oscura y menos mate o incluso adquiriendo resplandor.

La superficie granulada del material después de este tratamiento de pulverización, posee una buena grieta de grano o diseño arrugado, siendo finalmente arrugado cuando se dobla hacia atrás sobre sí mismo.

**POOR
QUALITY**



La superficie tiene una superficie liza prácticamente libre de poros visibles en un aumento de 200 veces.

- A continuación, el material libre de
5. disolvente se sometió a un deposición como en el ejemplo 1. La inspección microscópica revela que la superficie es lisa y posee una capa superficial de 20 micras aproximadamente de espesor, que está prácticamente libre de poros visibles en un aumento de 200 veces. Las siguientes
10. 30 micras están sustancialmente libres de poros de más de 10 micras. Los poros son compactos. En las siguientes 50 micras, existen unos cuantos poros de más de 25 micras y algunos poros de dimensiones tales que están distorsionados, alargándose en el plano de la superficie consolidada. En las siguientes
15. 100 micras se encuentran simularmente alargados algunos poros del orden de 25 micras o más. Es todavía aparente algún alargamiento de poros hasta 300 micras de la superficie consolidada.

- A continuación, se miden los índices
20. de brillantez. Antes del calentamiento, el índice era de 105 (± 5); después de 5 minutos a 140°C, 96 (± 5); y después de 10 minutos a 140°C, 79 (± 1). El material toma de este modo un brillo inicial bastante más elevado que el material no pulverizado y, en adición, a pesar de que
25. pierde algo de brillo tras el calentamiento, el tanto por ciento de pérdida de brillo es mucho menos marcado.

- El material es altamente resistente
- al ingreso de agua líquida, soportando una flexión de más de 1 hora en un penetrómetro Bally, pero, a pesar de que
30. el material, antes de la deposición, tenía una permeabi-



5. lidad o transmisión de vapor de agua de 40 g/m²/hora aproximadamente, el material, después de la deposición, posee aún sorprendentemente, un valor de 22,5 g/m²/hora aproximadamente, lo cual es una permeabilidad al vapor de agua relativamente elevada considerando su elevado brillo.

EJEMPLO 3

=====

10. Se repite el procedimiento del ejemplo 2, con la excepción de que la pulverización se realiza de tal modo que el peso seco se incrementa en 7,2 g/m² aproximadamente. De este modo, entran en contacto con cada m² de superficie unos 47 g aproximadamente de dimetilformamida.

15. El material, depositado o chapado como en el ejemplo 1, tiene un índice de brillantez, antes del calentamiento de 107,5 (+ 4,5 - 2,5); después de 5 minutos a 140°C en un estado no estirado, 99 (+ 3 - 2); después de 10 minutos a 140°C en un estado no estirado, 91,5 (+ 1,5);

20. El material posee de este modo un brillo inicial ligeramente mejorado y una retención de brillo mejorada, en comparación con el ejemplo 2.

25. A pesar del hecho de que se utiliza doble cantidad de pulverización, la permeabilidad al vapor de agua es todavía de 18 g/m²/hora, mientras que la resistencia al ingreso de agua líquida es, como mínimo, tan buena como la del producto del ejemplo 2.

389121



EJEMPLO 4

=====

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 2, con la excepción de que la pulverización se lleva a cabo de tal modo que el incremento en peso seco es de 12,9 g/m² aproximadamente. De esta forma, unos 85 g de dimetilformamida se ponen en contacto con cada m² de superficie.

10. El material se revistió como en el ejemplo 1. La inspección microscópica indica que la superficie consolidada del material, después del revestimiento, está prácticamente libre de poros visibles en un aumento de 200 veces. Así, en un área de 360 micras por 360 micras existen 7 poros aproximadamente.

15. La superficie es lisa y posee una capa superficial con un espesor de 5 a 10 micras aproximadamente, encontrándose prácticamente libre de poros visibles en un aumento de 200 veces. Las 60 micras de la parte superior desde la superficie están prácticamente libres de poros de más de 10 micras. Estos poros son generalmente compactos.

20. De 60 a 200 micras aproximadamente de la superficie la mayor parte de los poros y prácticamente todos aquellos de más de 25 micras están distorsionados alargándose en el plano de la superficie consolidada.

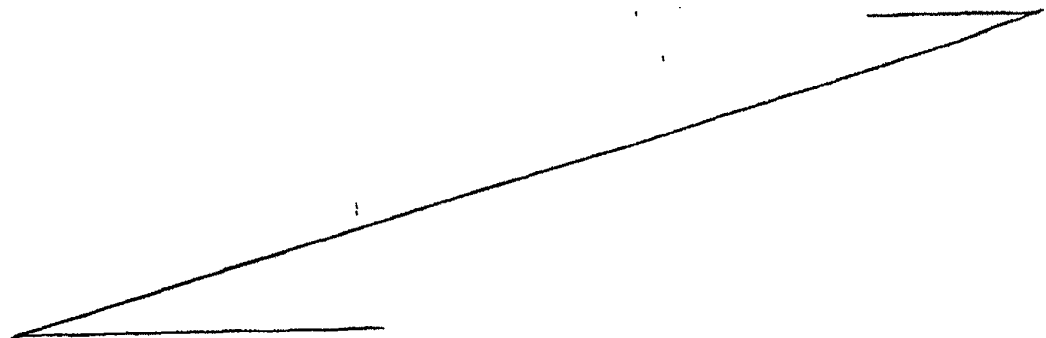
25. Es evidente todavía algún alargamiento de poros de hasta 300 micras a partir de la superficie consolidada. Sin embargo, la consolidación principal se presenta en las 200 micras de la parte superior.



El material revestido tiene un índice de brillantéz, antes del calentamiento, de 112 (± 1); después de 5 minutos, a 140°C en un estado no estirado, de 107 (± 3); después de 10 minutos, a 140°C en un estado no estirado, de 107 (+ 3 - 4).

El material muestra de este modo una ligera mejora adicional en el brillo inicial, con respecto al ejemplo 3, pero una mejora considerable en retención de brillo, en particular en el ensayo de los 10 minutos. Sorprendentemente, posee todavía una permeabilidad al vapor de agua relativamente elevada de 17 g/m²/hora y, de nuevo, posee la misma excelente resistencia al ingreso de agua líquida.

La Tabla I siguiente compara la pérdida de brillo de los ejemplos 1 a 4. La diferencia en brillo medio, antes y después del calentamiento, se expresa como un porcentaje del brillo medio antes del calentamiento, denominándose como tanto por ciento de pérdida de brillo. De esta manera, el tanto por ciento de pérdida de brillo, tal como se emplea en la presente Memoria, se define como la diferencia en brillo medio antes y después del calentamiento a 140°C durante 10 minutos en un estado no estirado expresado como un porcentaje del brillo medio antes del calentamiento.



389121



T A B L A I

Ejemplo	Porcentaje de pérdida de brillo	
	5 minutos a 140°C	10 minutos a 140°C
1	84 %	89 %
2	8,6 %	25 %
3	7,9 %	15 %
4	4,5 %	4,5 %

El material descrito en los ejemplos 2, 3 y 4, posee, después del revestimiento, un espesor total de 1,8 a 1,9 mm aproximadamente y un espesor de capa superior de 0,09 a 0,1 mm. Dicho material tiene un módulo inicial en las direcciones L y X de 5,2 a 6,1, un alargamiento a la rotura en las direcciones L y X de 280 a 370 % y una resistencia a la tracción en las direcciones L y X de 16,9 a 17,5. Después del calentamiento en agua en una olla a presión, durante 4 horas, a 120°C (1,05 kg/cm²) la resistencia a la tracción cae en no más de un 10 %. La resistencia al desgarre en las direcciones L y X es de 8,5 a 9,1. El material soporta como mínimo 20 horas de flexión a 0°C, de acuerdo con Shoe and Allied Trades Association leaflet STM 101, empleando una máquina de flexión



de material de pala SATRA. Estos resultados fueron medidos por los métodos descritos en la patente belga nº 732.482.

5. El procedimiento posee unos efectos similares cuando se utiliza sobre un material más delgado por ejemplo, material pigmentado de negro con un espesor de 1 a 1,2 mm útil para la fabricación de calzados para señoritas.

10. Se trató como en el ejemplo 4 un material para señoritas que tenía un espesor de 1,3 mm, antes de la consolidación. Después de la consolidación pesaba un espesor de 1,05 mm. A continuación, la capa superior negra, con su superficie brillante, se separó del sustrato gris que tenía un espesor de 0,95 mm aproximadamente.
15. La capa superior, después de la consolidación, tenía un espesor de 0,1 mm aproximadamente.

La porosidad o volumen total de vacíos, del material consolidado de la capa superior, se determinó a continuación mediante el porosímetro de mercurio ya conocido o mediante el método de intrusión de mercurio,
20. de acuerdo con el procedimiento general descrito en "Pore size Distribution by Mercury Penetration" de Winslow y Shapiro en el boletín ASTM, de febrero de 1959.

El método es el siguiente: la presión
25. necesaria para forzar el mercurio dentro de un poro es inversamente proporcional al diámetro del poro. El volumen de mercurio forzado al interior del poro es igual al volumen del poro. La porosidad de una muestra se traza contra el tamaño de poro mediante la observación del volumen de
30. mercurio forzado al interior de la muestra a las presiones

389121



establecidas.

En primer lugar, se determina por geometría el volumen aparente de la muestra. El Volumen verdadero de sólido en la muestra se determina por evacuación de la muestra seguido por la introducción de helio,

- 5. a presión atmosférica, midiéndose el volumen así introducido. La diferencia entre el volumen aparente y el volumen verdadero, proporciona el volumen total de vacíos (X). Este está compuesto de poros y vacíos más grandes introducidos por dichos poros que cubren la gama total de diámetros de poro, cada uno de los cuales requiere mercurio a presiones definidas para llenarlos. Mediante pre-fijación de la presión de mercurio (P) se determina el volumen (V) de mercurio forzado al interior y, por consiguiente, se determina la relación a dicha presión de
- 10.
- 15.

$$\frac{V_p}{x}$$

- Esta relación es la porosidad para dicho tamaño de poro. Alterando la presión de mercurio, la porosidad puede trazarse como una función del diámetro de poro. Esto igualará en algún valor, que es la porosidad total de la muestra es decir, todos los poros son llenados con mercurio. Un valor de 0,3 micras se considera como el diámetro más bajo. El valor así obtenido está de acuerdo, muy estrechamente, con los otros métodos, pero tiene la ventaja de mostrar la gama de diámetros de poro. El punto de inflexión en la curva se toma como el diámetro de poro medio.
- 20.
 - 25.

La máquina utilizada fué una máquina

**POOR
QUALITY**



AMINCO. El tubo se llenó, a $0,35 \text{ kg/cm}^2$, correspondiente a 200 micras.

- El material tenía una porosidad total del 56 % y un diámetro de poro medio de 6,5 micras. Los
5. porcentajes del volumen aparente de la muestra con poros en la gama de 0,1 a 0,2 micras fué del 1,0 %, es decir, 1,8 % de la porosidad; con poros de 0,2 a 0,4 micras, fué de 0,5 %, es decir, 0,9 % de la porosidad; con poros de 0,4 a 0,8 micras, fué del 1,0 %, es decir, 1,8 % de la po-
10. rosidad; con poros de 0,8 a 1,6 micras, fué de 1,5 %, es decir, 2,7 % de la porosidad; con poros de 1,6 a 3,2 micras, fué de 6,5 %, es decir, 11,6 % de la porosidad; con 3,2 a 6,4 micras, fué de 15 %, es decir, 26,8 % de la porosidad; con 6,4 a 12,5 micras, fué del 23 %, es decir,
15. 41 % de la porosidad; con 12,5 a 25 micras, fué de 2,0 %, es decir, 3,6 % de la porosidad; con 25 a 50 micras fué de 1,0 %, es decir, 1,8 % de la porosidad; con 50 a 100 micras, fué de 0,5 % es decir, 0,9 % de la porosidad y con 100 a 200 micras, fué de 1,5 %, es decir, 2,7 % de la
20. porosidad.

- De este modo, por lo menos el 50 %, y realmente por encima del 85 % de la porosidad de la capa superior consolidada de 0,1 mm de espesor, se proporciona con vacíos que tienen poros de entrada, siendo los diáme-
25. tros de los mismos superiores a 2 micras. Además, más del 50 % de la porosidad se proporciona con vacíos que tienen poros de entrada cuyos diámetros son superiores a 3,2 micras y por encima del 40 %, con vacíos que tienen poros de entrada superiores a 6,4 micras,

30. Igualmente, se han observado unos efeg



tos similares con experimentos sobre materiales en los que las composiciones de pulverización contenían pigmentos diferentes al negro, tal como marrón, es decir, mezclas de pigmentos rojos, amarillos y negros y pigmentos azules y rojos. A pesar de que se observan las mismas tendencias generales, los índices de brillantez reales tienden a ser inferiores para estos colores más claros y las cantidades que necesitan ser aplicadas y las temperaturas, presiones y tiempos de residencia necesarios para conseguir un bajo tanto por ciento de pérdida de brillo, por ejemplo, inferior al 25 %, en el ensayo de los 10 minutos, varían probablemente en función de los pigmentos particulares empleados y de las cargas de pigmentos utilizados para conseguir la tonalidad de color necesaria.

No obstante, con lo indicado en la presente Memoria con relación al efecto obtenido con el negro de humo, una persona experta en la técnica será capaz, por medio de simples experimentos, de determinar las mejores condiciones para emplear los pigmentos y formulaciones particulares que desee utilizar.

Igualmente, es evidente que existirán otras combinaciones eficaces de temperatura, presión y tiempo de residencia en la línea de presión. Así, podrán utilizarse, con tiempos de residencia más cortos y viceversa, temperaturas más elevadas por ejemplo, temperaturas de rodillo tan altas como de 200°C o 250°C o superiores o presiones, más elevadas o ambas. En adición, es evidente que el material podrá precalentarse bien por medios externos, tales como calentamiento por radiación o calentamiento dieléctrico, o bien por medios precalentadores o

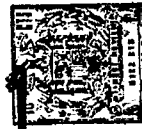
389121



5. simplemente enrollandose alrededor del rodillo calentado, por ejemplo, en un cuarto o en un tercio de su circunferencia antes de introducirse en la línea de presión (cuando se utiliza una velocidad de 0,3 m/minuto a través de la línea de presión).

10. Para obtener los efectos descritos en la presente Memoria serán necesarios, generalmente, algunos experimentos, puesto que la velocidad de aplicación del disolvente, presiones de pulverización, tipo y situación de la instalación, etc., afectarán al carácter del producto. Por ejemplo, evidentemente es posible mediante una aplicación suficiente de disolvente, disolver la capa microporosa entera de modo que permanezca una película no porosa tras la evaporación del disolvente, o aplastar completamente la estructura porosa en toda la capa microporosa, en vez de aplastar parcialmente ésta en la superficie. Con las enseñanzas indicadas en la presente Memoria de los efectos que se pueden obtener, aquellas personas expertas en la técnica no tendrán ninguna dificultad en
15. la obtención de simples ensayos, con el equipo apropiado necesario, para determinar las mejores condiciones de pulverización para la instalación, material laminar microporoso y disolvente, particulares, que hayan de emplearse.

20. La aplicación de una corriente de aire caliente a la lámina pulverizada con disolvente hace mucho más fácil la obtención de una superficie de elevada calidad, generalmente una superficie granulada más fina. Una posible explicación de esto consiste en que el calor provoca la fusión superficial de la superficie que lleva
25. el disolvente (la cual tiene, desde luego, una temperatu-
30.



ra de fusión más baja que el material libre de disolvente) y que la evaporación ocasionada por la corriente de aire a elevada velocidad mantiene al disolvente lejos de penetrar en el material microporoso de forma que el disolvente afecta solamente a la superficie; esto ocurre incluso aunque la temperatura sea, como será evidente, inferior al punto de ebullición del disolvente.

5. En algunos casos puede ser conveniente aplicar una capa adicional de poliuretano a la superficie del material microporoso antes de llevar a cabo el tratamiento con el disolvente. Los siguientes ejemplos ilustran las versiones de este aspecto de la invención.

EJEMPLO 5

=====

15. En este ejemplo, el material de partida es una lámina microporosa de poliuretano elastomérico similar a la empleada en el ejemplo 1, pero ligeramente pigmentada con un pigmento marrón en lugar de negro de humo y teniendo una capa superior con un espesor de 0,3 a 0,4 mm aproximadamente y un espesor total de 1,5 mm aproximadamente.

20. El material no fué recocido. El material se empapó en agua a temperatura ambiente (empleando una impregnación en vacío para llenar completa y rápidamente sus poros con agua). A continuación, se pasa entre rodillos exprimidores para exprimir parte de su agua, de modo que

25. retenga un 80 % aproximadamente del agua, basado en el peso seco de la lámina.

Mientras está húmeda, la lámina se pulveriza, en su superficie superior, con una fina niebla



de una solución pigmentada de marrón de poliuretano termoplástico elastomérico (siendo el poliuretano el mismo que el empleado en los ejemplos 2 a 4 anteriores) cuya solución contiene un 6,2 % de sólidos, siendo el resto una

5. mezcla de 65 % de DMF, 24 % de ciclohexanona y 11 % de acetona; el contenido en sólidos de la solución está formado por el pigmento y aglutinante (poliuretano) en una relación de 1 : 3,5, el pigmento se encuentra muy finamente dividido y consiste en una mezcla de óxido de hierro rojo, cromo escarlata, cromo medio y una pequeña cantidad de

10. pigmento negro para dar una coloración marrón.

A continuación, la lámina pulverizada se pasa rápidamente bajo una campana desde la cual se proyecta una corriente de aire caliente, calentada a 150°C, a la superficie, secándose entonces en un horno, a 50 -

15. 60°C, para secarla completamente y eliminar totalmente el agua, DMF, ciclohexanona y acetona.

Las condiciones fueron tales que el material experimentó un aumento en peso seco de 5,3 g/m², siendo el revestimiento producido una capa mate permeable al vapor de agua prácticamente libre de poros con dimensiones superiores a 0,3 micras. El material, seco por completo, se volvió a pulverizar entonces como en los ejemplos 3 a 4 pero empleando una solución de pulverización

20. que contenía un 2,66 % de sólidos, siendo el resto una mezcla de 51 % de DMF, 34 % de ciclohexanona y 15 % de acetona; el contenido en sólidos de la solución está formado por pigmento y aglutinante disuelto (poliuretano) en una relación de 1. : 3,3, el pigmento está muy finamente

25. dividido y homogéneamente dispersado y consiste en una mez

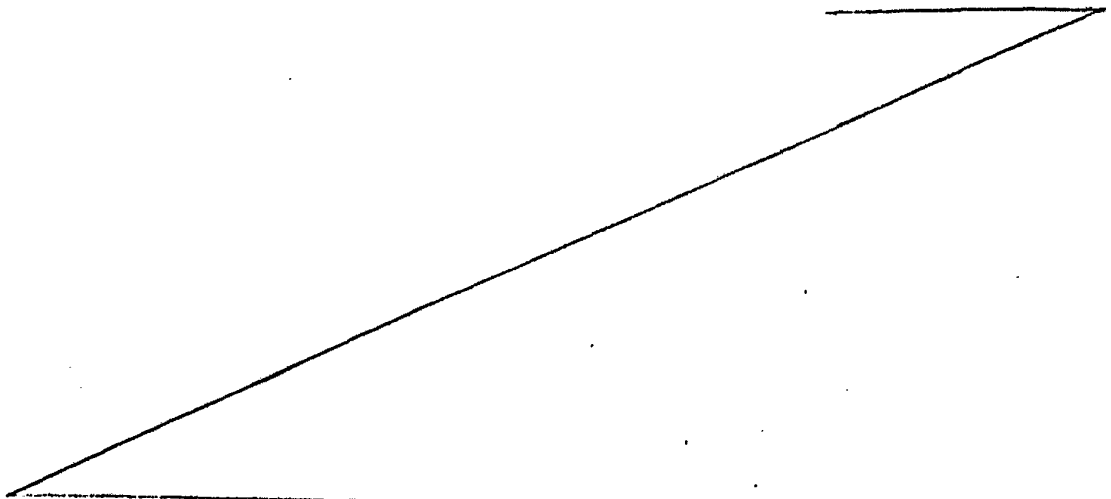
30.



- cla de pigmento naranja y pequeñas cantidades de pigmento rojo y amarillo y una cantidad ligeramente más grande de negro de humo para dar una coloración marrón. La pulverización fué tal que el material incrementó en peso seco en
5. 7,0 g/m². El material se grabó en relieve a continuación con una película de poliéster de 0,01 mm bajo las condiciones descritas en los ejemplos 1 a 4 para producir una reducción en espesor de 0,1 a 0,2 mm aproximadamente, grandemente confinada a la capa superior que tenía un espesor
10. de 0,01 a 0,03 mm aproximadamente. El material tenía un índice de brillantez de 82 antes del calentamiento era de 91, después de 3 minutos a 140°C y de 89 después de 6 minutos. Las muestras se curaron tras el calentamiento y se determinaron los índices de brillantez en el material cuando se encontraban en forma plana.
- 15.

La Tabla siguiente proporciona los resultados cuando este ejemplo se repitió de tal modo que se aplicaron diferentes cantidades de sólidos en las dos etapas; la primera etapa, cuando la pulverización es sobre el material húmedo se refiere a la etapa en húmedo y

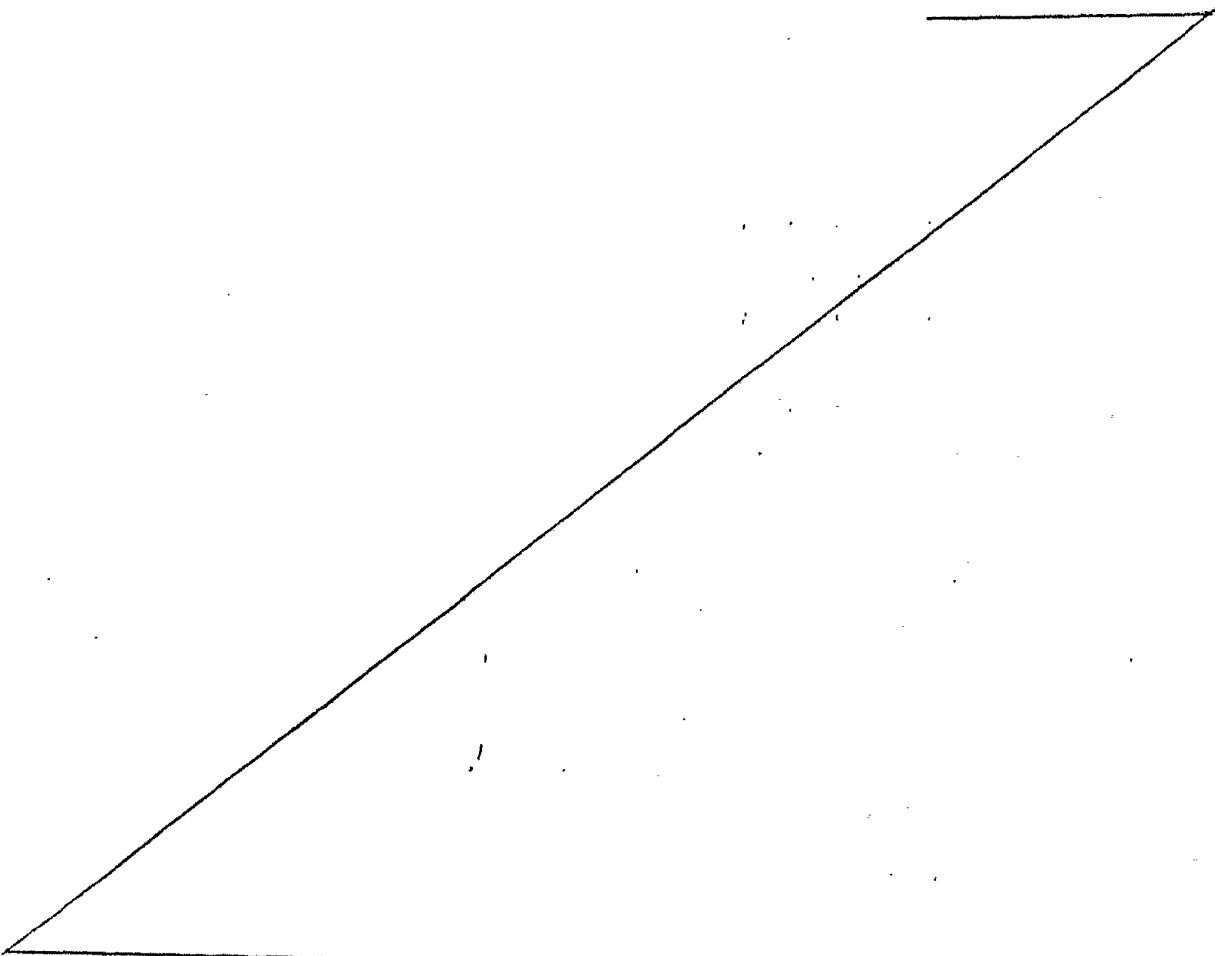
20. la segunda etapa, cuando la pulverización es sobre el material seco, se refiere a la etapa en seco.





389121

Ejemplo	Húmedo gramos absorbi dos por m ²	Seco gramos absorbi dos por m ²	Ningún ca- lentamien- to	Brillo 140°C durante 3 minu- tos	140°C durante 6 minu- tos
6	6,0	4,7	85	83	96
7	6,0	12,0	85	95	89
8	9,3	4,7	78	83	92
9	12,0	5,0	92	94	93



En una modificación más, es incorporan pequeñas proporciones, por ejemplo, 0,5, 1,0, 2,5 ó 5 % de estabilizadores bien en la formulación de pulverización en húmedo o bien en la formulación de la pulverización en seco. Ejemplos de tales estabilizadores son los antioxidantes.

Igualmente, el material, antes del revestimiento, puede dotarse con unos revestimientos adicionales de lacas, convencionales, o en lugar de revestimientos de pulverización en seco libres de pigmento deseablemente conteniendo estabilizadores en especial contra la hidrólisis, por ejemplo, carbodiimidas y contra la degradación por rayos ultravioletas, por ejemplo, derivados de benzofenona. Normalmente, dichas lacas claras tienen las mismas mezclas de disolventes, como se ha descrito anteriormente, y contienen pequeñas cantidades de poliuretano disuelto, por ejemplo 0,1 2, 3 ó 5%.

En la solicitud de patente USA Nº 843.425, presentada el 22 de julio de 1969, solicitada por INMONT CORPORATION, los comunicadores de parte de esta solicitud, se proporcionan más detalles para las formulaciones y condiciones de pulverización adecuadas y de la naturaleza del revestimiento producido con las mismas. La descripción de dicha solicitud se incorpora en la presente Memoria a modo de referencia.

El examen microscópico del material después de ambas etapas de pulverización pero antes



5. del revestimiento indica que la superficie del material, después de la pulverización, tiene solamente muy pocos poros. El material, después de la pulverización, pero antes del revestimiento, posee una fina capa superficial fusionada con un espesor de 5 a 10 micras aproximadamente, libre de poros visibles en un aumento de 200 veces. El interior del material está aparente sin afectar.

10. La inspección microscópica del material después del revestimiento indica que muy pocos poros visibles en un aumento de 200 veces, se abren a través de la superficie y son extremadamente pequeños, por ejemplo, con una dimensión transversal de 1 a 2 micras aproximadamente. Existen aproximadamente 10 de dichos poros en
15. un área de 360 micras por 360 micras.

Las primeras 50 a 60 micras desde la superficie consolidada están sustancialmente libre de poros con más de 10 micras de dimensión transversal. Estos poros son compactos y tienen una dimensión transversal de 1 a 5 micras aproximadamente. Igualmente, a 100 micras de la superficie, cualesquiera poros, por ejemplo de más de 25 micras, están aplastados, alargándose en el plano de la superficie. El aplastamiento y alargamiento es menos marcado que en los productos de los ejemplos 2 y 4. En este material los tamaños de
20. poro en las primeras 200 micras desde la superficie, son generalmente inferiores a 25 micras. Los poros más grandes que este, parece que solamente se presentan a pro-
25.

**POOR
QUALITY**

389121



fundidades superiores a 200 micras. La razón de esto no es conocida pero a pesar de las diferencias el material de los ejemplos 5 a 9 tiene la superficie relativamente libre de poros y una buena característica de retención de brillo de los ejemplos 2, 3 y 4, en comparación con el ejemplo 1, en donde se omitió la primera etapa esencial de ataque con disolvente.

Anteriormente se ha mencionado que los materiales preferidos para emplearse de acuerdo con la presente invención son aquellos que son microporosos por todo su espesor y que no tienen su extensibilidad limitada por la presencia de refuerzos fibrosos. Los materiales especialmente adecuados poseen unas extensibilidades, es decir, unos alargamientos a la rotura que son superiores al 100 o 150 %. Estos materiales para hacerlos útiles para palas de calzado tienen también convenientemente unas resistencias a la tracción finales de por lo menos 3,56 kg/cm de ancho/mm de espesor y con preferencia de 4,45 kg/cm de ancho y, en especial, como mínimo multiples de 10 de kg/cm de ancho/mm de espesor.

Con preferencia, el material extensible tiene un espesor de 0,5 mm por lo menos. Para emplearse en la producción de calzado, el material tiene con preferencia un espesor del orden de 0,5 a 5 mm y para calzado de mujer del orden de 0,8 a 1,5 mm, preferiblemente de 0,8 a 1,1 mm. Para calzado de hombre, el espesor es del orden de 1,1 a 2,5 mm, en especial de 1,5 a 1,8 mm.

El polímero a partir del cual está formado el material laminar termoplástico puede consistir en cualquier material resinoso, orgánico, termoplástico, y,



con preferencia, consiste en un polímero que sea capaz de formar una película tras la coagulación a partir de una emulsión, una dispersión coloidal, un gel o una solución, tanto si la película es permeable al vapor de agua como si no.

5. El polímero deberá también ser capaz de soportar los diversos procesos especificados en los métodos descritos en la presente Memoria, Sin embargo, cuando el producto está proyectado para utilizarse como un material similar al cuero, hecho a mano, se utiliza con preferencia un polímero elastomérico. Las características particulares de resistencia y desgaste necesarias para el uso final del material similar al cuero hecho a mano, determinarán el polímero particular a utilizar.

10. Para palas de calzado, son necesarias una elevada resistencia a la abrasión y una elevada resistencia al desgarre, en combinación con un alargamiento y módulo inicial razonables para proporcionar un confort al usuario en el pie.

15. Pueden utilizarse muchos polímeros termoplásticos, por ejemplo, cloruro de polivinilo y sus copolímeros, polímeros o copolímeros de acrilonitrilo y poliuretanos o mezclas de uno o más de los anteriores.

20. Los poliuretanos elastoméricos y mezclas de estos materiales con proporciones menores, por ejemplo, hasta un 49 %, con preferencia inferior al 20 % de cloruro de polivinilo y otros polímeros y copolímeros, tales como los cauchos nitrilo incluyendo a los copolímeros sólidos de butadieno y acrilonitrilo, son excelentes

25. para emplearse en la producción de materiales de pala para

30.

389121



calzados.

- Otros polímeros que han sido sugeridos para emplearse en materiales similares al cuero, hechos a mano, incluyen a las resinas poliacetálicas, polímeros de haluro de vinilo (incluyendo a los copolímeros con otros monómeros etilénicamente insaturados) poliamidas, poliesteramidas, poliésteres, polivinilbutiral, poli- α -metilestireno, cloruro de polivinilideno, polímeros de ésteres alquílicos de los ácidos acrílico y metacrílico, polietileno clorosulfonado, copolímeros de butadieno y acrilonitrilo, ésteres y éteres de celulosa, poliestireno y otros polímeros preparados a partir de monómeros que contienen grupos vinilo.
- 5.
- 10.

- No obstante, los polímeros preferidos son los poliuretanos elastoméricos que poseen propiedades de recuperación intermedias entre los cauchos puros y los materiales termoplásticos puros a temperatura ambiente.
- 15.

- El artículo de Schollenberger Scott and Moore en "Rubber Chemistry and Technology" volumen XXXV, N^o 3, 1962 páginas 742 a 752 en la página 743 y en la figura 3, indica la denominada vida media larga de los uretanos de poliéster preparados a partir de ácido adípico, 1,4-butanodiol y difenilmetano-p,p'-diisocianato por los métodos descritos en la Memoria de la patente USA N^o 2.871.218 y vendidos bajo la marca registrada ESTANO 5740. Estas dos descripciones se incorporan en la presente Memoria a modo de referencia.
- 20.
- 25.

- Los poliuretanos pueden estar basados en una amplia variedad de precursores que pueden hacerse reaccionar con una amplia variedad de polioles y poliami-
- 30.



nas y poliisocianatos. Como ya bien se conoce, las propiedades particulares de los poliuretanos resultantes pueden ser establecidas en una gran extensión mediante selección adecuada de los reactantes, secuencia de reacción y condiciones de reacción.

5. Los polímeros preferidos son los poliuretanos elastoméricos basados en un poliéster lineal, terminado en hidroxilo (aunque puede utilizarse un poliéter o una mezcla poliéter/poliéster) y un disocianato, con una pequeña adición de un reactante difuncional de bajo peso molecular. El componente últimamente mencionado puede añadirse con los otros reactantes al comienzo de una polimerización en una etapa o puede añadirse en una etapa más posterior cuando dicho componente actuará principalmente como un extendedor de cadenas.

15. Este tipo de poliuretano que posee propiedades termoplásticas es particularmente preferido para utilizarse en la producción de palas de calzado. Los poliuretanos especialmente preferidos son aquellos derivados de poliésteres por reacción con dioles y diisocianatos. Como ya se conoce a partir de la Memoria de la patente USA Nº 2.871.218, antes citada, pueden utilizarse muchos poliésteres diferentes, dioles y diisocianatos, pero un sistema de poliuretano particularmente apropiado consiste en uno en el que un poliéster obtenido a partir de etilenglicol y ácido adípico se hace reaccionar con 1,4-butilenglicol y con 4,4'-difenilmetano-diisocianato.

25. En el sistema de acuerdo con la Memoria anterior, la relación molar entre el poliéster y el diol puede variar entre límites muy amplios, pero la re-

30.



lación molar combinada de poliéster y diol se dispone de tal forma que sea prácticamente equivalente a la relación molar de diisocianato, de forma que el polímero resultante se encuentre esencialmente libre de grupos hidroxilo o isocianato sin reaccionar.

5.

Los polímeros de este tipo, pero con una dureza Shore mejorada, pueden obtenerse mediante el empleo de un ligero exceso de diisocianato y también mediante el empleo de un copoliéster reemplazando parte del etilenglicol en el sistema anterior por 1,4-butilenglicol.

10.

Otro sistema alternativo de poliuretano, que ha resultado particularmente adecuado utiliza un poliéster derivado de caprolactonas. Dichos poliuretanos se describen en la Memoria de la patente británica Nº 859.640 cuya descripción se incorpora en la presente Memoria a modo de referencia.

15.

Los polímeros pueden producirse mediante un proceso de polimerización en masa y disolverse a continuación en disolventes apropiados o pueden prepararse directamente en solución mediante un proceso de polimerización en solución.

20.

El polímero puede incluir estabilizadores, cargas, auxiliares de procesado, pigmentos, tintos, aditivos y agentes de superficie activa, por ejemplo, agentes impermeabilizantes o humectantes.

25.

Un poliuretano particularmente preferido es el producido por el nuevo proceso de polimerización en solución descrito en la Memoria de la patente USA Nº de serie 819.337, cuya descripción se incorpora en la

30.



presente Memoria a modo de referencia. Dichos poliuretanos están caracterizados por tener una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,9 y 1,4.

- La viscosidad intrínseca se determina
5. en una solución altamente diluida en DMF de grado analítico que ha sido completamente secado mediante almacenamiento bajo una atmósfera de nitrógeno sobre un tamiz molecular (Linde 5A). Se efectúan cuatro medidas, a 25°C, correspondientes a cuatro concentraciones, aproximadamente separadas por igual, determinándose la viscosidad intrínseca
 10. y el parámetro de interacción polímero-disolvente por la ecuación de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K^1 [\eta]^2 C$$

- en la que η_{sp} es la viscosidad específica y C es la concentración expresada en g/100 ml, y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca.
- 15.

- Para utilizarse en la fabricación de materiales de pala para calzados, los poliuretanos preferidos tienen unos puntos de fusión de como mínimo 100°C, con preferencia por encima de 150°C (por ejemplo, de 170 a 200°C aproximadamente, medido por análisis térmico diferencial y por calorimetría diferencial). Cuando dichos poliuretanos se conforman en una película fina y lisa, libre de vacíos, con un espesor de 0,2 a 0,4 mm (fundiendo
- 20.
 25. cuidadosamente una solución desgasificada en dimetilformamida y evaporando entonces, cuidadosamente, el disolvente en una atmósfera seca), dichas películas tienen las propiedades descritas a continuación: una resistencia a la

389121



- tracción de, como mínimo, 210 kg/cm^2 (preferiblemente de 350 kg/cm^2 por lo menos, por ejemplo, de 420 a 560 kg/cm^2 aproximadamente); un alargamiento a la rotura del 300 % por lo menos (con preferencia del 400 % por lo menos, por ejemplo, del 500 a 700 % aproximadamente); un módulo elástico de al menos 105 kg/cm^2 (con preferencia de como mínimo 350 kg/cm^2 , por ejemplo, de 560 a 770 kg/cm^2 aproximadamente); un módulo secante al 100 % (carga dividido por deformación a un alargamiento del 100 %) de por lo menos 28 kg/cm^2 (con preferencia de 84 kg/cm^2 como mínimo, por ejemplo, de 110 a 134 kg/cm^2 aproximadamente). Estas propiedades mecánicas se midieron por ASTM D882-67.

- El poliuretano preferido (ensayado de nuevo como una película delgada producida como antes se ha descrito) se recupera completamente a partir de un alargamiento del 5 % a temperatura ambiente (23°C) pero, con preferencia, toma un estado permanente (medido, por ejemplo, como en ASTM D412-66) después de un alargamiento del 100 %. Este estado es normalmente dentro de la gama del 5 al 20 % aproximadamente, como en la gama del 10 al 20 % aproximadamente, por ejemplo, del 15 % aproximadamente. El "estado permanente" se mide normalmente 1 hora después de eliminar la carga; por ejemplo, un material que muestra un estado de tensión de un 24 - 26 % inmediatamente después de quitar las mordazas, después de haberse mantenido en un alargamiento del 100 % durante 10 minutos, tendrá un estado de tensión del 14 % medido 1 hora después de quitar las mordazas. (En la medida, se estira una muestra de película de 1 cm de ancho con una longitud cualquiera de 5 cm, a un alargamiento del 100 %, con una veloci-

POOR
QUALITY



dad de 254 % por minuto). Con preferencia, el material tiene una dureza Shore de 75A por lo menos (más preferiblemente de 90A a 60D aproximadamente); medida por ASTM D1706-67.

- 5. La técnica preferida para fabricar el material laminar microporoso para palas de calzado, preferido, util según la presente invención, consiste en fundir una capa espesa de una suspensión de partículas microscópicas de sal en una solución en dimetilformamida (DMF) del poliuretano, coagular la solución y lixiviar la sal. El espesor de la lámina coagulada, después de la lixiviación y del secado, es convenientemente de 0,63 mm por lo menos, por ejemplo, de 0,75 a 2,5 mm aproximadamente y con preferencia, de 0,75 a 1,8 mm aproximadamente.
- 10. Sin embargo, pueden utilizarse otras técnicas.
- 15. El tamaño de partícula del material particulado microscópico, por ejemplo, cloruro sódico, es inferior a 100 micras, con preferencia inferior a 50 micras y superior a 1 micra aproximadamente, más especialmente del orden de 3 a 20 micras aproximadamente. La relación del volumen total del material particulado microscópico, formador de vacíos, y el volumen total de poliuretano en solución, puede ser, por ejemplo, del orden de
- 20. 0,5 : 1 a 5 : 1 aproximadamente, con preferencia del orden de 1 : 1 a 3 : 1 aproximadamente, con lo cual pueden mezclarse 178 g de las partículas de cloruro sódico con 353 g de una solución al 30 % del poliuretano en dimetilformamida, dando una sal volumétrica; relación de polímero de
- 25. 1 : 1.
- 30.

POOR
QUALITY

389121



- Preferiblemente, la lámina microporosa tiene una densidad aparente de 0,25 a 0,7 g/cm³ aproximadamente, más especialmente de 0,35 a 0,5 g/cm³ aproximadamente. Normalmente, la densidad del poliuretano mismo es de 1,2 aproximadamente; por consiguiente, será evidente que la proximidad de un medio a tres cuartos de volumen del material microporoso, es aire. En especial, la lámina tiene un alargamiento a la rotura superior al 50 % (por ejemplo, en la gama de 300 a 400 % o más aproximadamente);
5. una resistencia a la tracción superior a 35 kg/cm² (por ejemplo, del orden de 60 a 100 kg/cm² aproximadamente); un módulo elástico superior a 2 kg/cm² (por ejemplo, del orden de 4 a 9 kg/cm² aproximadamente) y una resistencia al desgaste con muesca superior a 2 kg/mm de espesor (por
10. ejemplo, en la gama de 3 a 5 kg/mm de espesor). Dicha lámina deberá permitir el paso de vapor de agua; de este modo, su transmisión al vapor de agua deberá ser, como mínimo de 200 g/m²/24 horas (medida como en el procedimiento B de ASTM E 96-66). Igualmente, es conveniente que por
15. lo menos la superficie superior de la lámina, después del acabado apropiado, sea resistente al paso de agua líquida por ejemplo, la lámina acabada deberá tener una cabeza hidrostática (normas británicas 2823/1957) superior a 100 ml de Hg. A pesar de que el poliuretano normalmente muestra
20. por sí mismo un estado de tensión inferior al 100 %, como antes se ha explicado, las láminas de poliuretano microporosas, preferidas, se recuperan generalmente de forma completa con prácticamente ningún estado permanente (bajo condiciones de secado normales a temperatura ambiente) después de haber sido alargadas en un 100 %.
- 25.
- 30.

POOR
QUALITY



Todas las medidas indicadas en la presente Memoria se efectuaron a temperatura ambiente (por ejemplo, 23°C) salvo en los casos en los que se especifica lo contrario.

5.

N O T A
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 11917/70, el 12 de marzo de 1970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES LAMINARES POLIMERICOS, FLEXIBLES Y PERMEABLES AL VAPOR DE AGUA, caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la producción de materiales laminares poliméricos, flexibles y permeables al vapor de agua, caracterizado porque comprende consolidar una fina zona superficial de una superficie de una capa de polímero microporoso, soluble en disolventes, proporcionada por un material flexible permeable al vapor de agua, mediante tratamiento de la citada superficie con el disolvente para dicho polímero seguido por la ulterior cor

389121



solidación del material por aplicación de calor y presión a la superficie tratada con disolvente mientras se revisa con una fina película brillante libre de vacíos.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la consolidación por tratamiento con disolvente comprende la consolidación por ataque con disolvente y calentamiento, limitándose con ello el ataque a una capa superficial muy fina, siendo la reducción en espesor del orden de decenas de micras de modo que se produzca una capa fusionada, la cual puede tener aún algunos poros, que tienen un espesor del orden de 1 a 50 micras.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la ulterior consolidación del material es tal que la reducción total en espesor del material es de 0,1 mm como mínimo.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el prensado es tal que reduce el espesor del material en 0,1 a 0,5 mm.

20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reducción total en espesor es del 20 - 30 %.

25. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un material de dos capas que tiene una capa sustrato más densa, con un espesor de 0,8 a 1,5 mm y con una densidad superior a 0,4, y una capa superior menos densa, con un espesor de 0,2 a 0,8 mm y con una densidad inferior a 0,4 y la consolidación se aplica a la superficie libre de la capa superior de forma que se limite grandemente a
- 30.



la capa superior la cual, después de la consolidación tiene una densidad de por lo menos 0,4 mientras aún es permeable al vapor de agua, siendo el polímero empleado un poliuretano que posee una densidad, en el estado libre de vacíos, de 1,2 aproximadamente.

5.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes de la consolidación por el tratamiento con disolvente, el material se recuece y se endurece mediante tratamiento térmico.

10.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el recocido es tal que provoca una contracción en área del 5 % como mínimo.

15.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque el material es una lámina microporosa de poliuretano elastomérico, libre de refuerzos fibrosos, encontrándose el material sin limitar durante el recocido que comprende el calentamiento a 160°C durante 5 minutos.

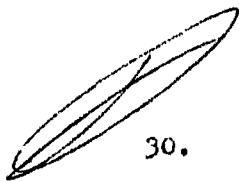
20.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material lleva sobre la superficie a consolidar por el tratamiento con disolvente una fina capa coagulada permeable al vapor de agua de poliuretano libre de poros con dimensiones superiores a 0,3 micras.

25.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la fina capa coagulada se forma por deposición, sobre la superficie de la lámina, de una solución de poliuretano en un disolvente para el polímero de la citada superficie cuando el material y dicha

30.





superficie contienen 50 a 80 % en peso de no disolvente para dicho poliuretano, con lo cual el poliuretano aplicado se coagula a una capa delgada libre de poros con dimensiones superiores a 0,3 micras, y el disolvente y no disolvente se eliminan por calentamiento de la atmosfera adyacente a la capa coagulada.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento de la superficie de la lámina con el disolvente comprende la deposición, sobre dicha superficie, de disolvente para el polímero de la citada superficie en forma líquida finamente dividida y el calentamiento de la atmósfera adyacente a dicha superficie para separar el disolvente depositado de la citada superficie, con lo cual se forma sobre la superficie microporosa, una fina superficie fusionada permeable al vapor de agua.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la consolidación ulterior comprende el prensado de una fina película polimérica, brillante, libre de vacíos, contra la citada superficie tratada con disolvente mientras se calienta la superficie, dejar que el material se enfríe con la película brillante adherida y separar a continuación la película brillante para dejar una superficie brillante permeable al vapor de agua.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque prácticamente todos los poros que se abren a través de la superficie microporosa soluble en el disolvente que se trata, no tienen ninguna dimensión en el plano de la super-



ficie superior a 100 micras. **389121**

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente es uno del cual puede hacerse una solución al 30 % en peso de dicho polímero soluble a 25°C.

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente es una mezcla de 20 - 50 partes de DMF, 55 - 20 partes de ciclohexanona y 15 - 30 partes de acetona, o una mezcla de DMF y hasta un 50 % de acetona.

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente contiene una proporción de polímero disuelto.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero disuelto es el mismo polímero formador de la superficie a tratar.

19.- Procedimiento según la reivindicación 17 ó 18, caracterizado porque el disolvente contiene una proporción de pigmento o tinte dispersado.

20.- Procedimiento según la reivindicación 17, 18 ó 19, caracterizado porque el polímero disuelto en las composiciones de disolvente a depositar es inferior al 10 % en peso aproximadamente, y la cantidad de pigmento o tinte, si es que se usa, es superior al 0,1 % aproximadamente, basado en la composición total, pero inferior al 2 %.

21.- Procedimiento según la reivindicación 19 ó 20, caracterizado porque la relación de pigmento dispersado a polímero disuelto en la composición di-

389121



solvente a pulverizar está comprendida entre 1 : 50 y 1 : 1.

5. 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de disolvente activo realmente depositada sobre la lámina es, como mínimo, de 10 g/m².

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque la cantidad de disolvente activo aplicado es de 20 a 100 g/m².

10. 24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, caracterizado porque la composición disolvente contiene un polímero disuelto y/o pigmento o tinte y el incremento en peso del material, después de la aplicación de la composición disolvente y del secado, es, como mínimo, de 3 g/m².

15. 25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque el incremento en peso es de 7 a 13 g/m².

20. 26.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie tratada con disolvente, una vez seca para liberarla de disolvente, se encuentra a una temperatura dentro de 100°C de su punto de fusión mientras se prensa contra la película brillante.

25. 27.- Procedimiento para la producción de materiales laminares poliméricos, flexibles y permeables al vapor de agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,



389121 - 55 -



1973

Esta Memoria consta de 55 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

PORVAIR LIMITED

- 2 JUL. 1973

J. GOMEZ ACEBO Y MOUET

p. p. Firmado: L. Garcia Fernández