



PATENTE DE INVENCION

SC 4152

0951

Int. Cl.:	B29D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PELICULAS FLEXIBLES TERMOPLASTICAS, DE ESTRUCTURA CELULAR CERRADA, DE POLIURETANO.

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22 avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de películas flexibles termoplásticas, de estructura celular cerrada, en poliuretano. Igualmente se refiere a la aplicación de este procedimiento a

5. diversos fines tales como la preparación de artículos de

419951

- 2 -



imitación a cuero.

5. Existe desde hace largo tiempo una necesidad de películas flexibles, termoplásticas, de estructura celular, que tengan un cierto número de propiedades que les permita resistir a un uso severo en diversas aplicaciones, tales como : resistencia a la tracción, módulo de elasticidad elevado, resistencia a la abrasión, flexibilidad, regularidad de la estructura celular, resistencia química (a los lavados caseros y a los disolventes de desengrase en seco, por ejemplo) buena estabilidad con el tiempo y ausencia de toda migración.

10. Dichas películas son buscadas para ser utilizadas, entre otros, en el contra-pegado de textiles, para la realización de láminas complejas compuestas de una tela tejida o tricotada sobre la que la película celular es laminada o pegada.

15. Actualmente estas películas son generalmente obtenidas in situ por colada, después secado, reticulación y expansión simultáneos, sobre un soporte determinado, de poliuretanos reticulables (solicitudes de patentes francesas publicadas 2.016.224 y 2.050.970, patente británica 1.141.143) Incluso ejecutando dicho procedimiento con ayuda de agentes porógenos, no se obtienen artículos plenamente satisfactorios : la repartición de los poros cae en falta de regulación y la partida simultánea del disolvente hace a la lámina porosa.

20. Ahora se ha encontrado un procedimiento de preparación de películas de estructura celular cerrada y regular, en poliuretano, que presenta numerosas ventajas en lo que concierne a su puesta en práctica así como en lo que
- 25.
- 30.



respecta a las propiedades del producto obtenido.

5. El procedimiento según la invención se caracteriza porque se deposita sobre un soporte una solución de poliuretano lineal que contiene un agente porógeno y eventualmente un activador, cargas, colorantes o pigmentos, porque se elimina el disolvente a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del agente porógeno y después porque se calienta la película obtenida a una temperatura al menos igual a la que se necesita para descomponer el porógeno.

10. El poliuretano lineal utilizado puede ser un poliéter o, preferentemente, un poliésteruretano. Se trata de productos bien conocidos en el campo de los elastómeros en poliuretano. Los polieteruretanos pueden ser por ejemplo

15. productos obtenidos a partir de polieterdioles derivados del tetrahidrofurano, de polipropilenglicol, de polietilenglicol y otros polieterdioles análogos. En cuanto a los poliésteruretanos, se pueden derivar de poliesterdioles como los poliaditatos o politereftalatos de dioles como de dioles como butano diol-1,4, etilenglicol, hexano diol-1,6

20. utilizados solos o en mezcla. En todos los casos el macrodiol es transformado en macrodiisocianato por reacción con un diisocianato, en particular el diisocianato difenilmetano, después se alarga el macrodiisocianato por acoplamiento, en particular por medio de butano diol-1,4. Estos poliuretanos lineales son perfectamente definidos y diferenciados de los poliuretanos ramificados o reticulados en "Poliuretano" de SAUNDERS & FRISH p. 265 y siguientes.

25. El poliuretano lineal es utilizado bajo forma

30. de solución que contiene de 15 a 50 % en peso, preferente-



mente 25 a 40 %, de poliuretano.

- Los disolventes utilizados son principalmente los disolventes orgánicos polares tales como : dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, piridina. Los disolventes siguientes convienen también, en particular en mezcla, con un disolvente polar : la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, el acetato de etilo, el acetato de butilo, el acetato de etilglicol, el cloruro de metileno, el dicloreto, el tricloretileno, el clorobenceno, el tolueno y el dioxano.

- Como agentes porógenos se utilizan productos que se degradan bajo la acción del calor liberando un gas, por ejemplo nitrógeno. Como tales se pueden citar en especial : la azodicarbonamida, el azobisisobutirodinitrilo, la p-tolueno sulfoázida, el azo-1,1', ciano-1 ciclohexano, el azodicarboxilato de diisopropilo. Se emplea entre 0,5 y 5 partes en peso de porógeno con respecto a la solución de poliuretano.

- Como activador se utilizan óxidos o sales minerales u orgánicas de metales tales como estaño, cadmio, bario, circonio, cobalto, manganeso, potasio, cinc, plomo, preferentemente óxidos o sales de cinc o de plomo. Se emplea habitualmente de 0,2 a 2 partes en peso de activador con respecto a la solución de poliuretano.

- De un modo general estos ingredientes, agentes porógenos y activadores, son incorporados en la solución de poliuretano tras empaste en una porción de disolvente idéntico al que se utiliza para disolver el poliuretano o en un disolvente miscible en el disolvente del poliuretano.



5. Para el empaste del porógeno y eventualmente del activador se utiliza una cantidad del disolvente elegido comprendida entre 50 y 300 % en peso con respecto al peso de los ingredientes a empastar. Un tratamiento de trituración, sobre triturador de cilindros por ejemplo, completa ventajosamente la preparación de esta pasta.
- En la composición se puede también incorporar pigmentos colorantes y cargas. También es posible añadir a la composición plastificantes y polímeros compatibles con el poliuretano.
10. La viscosidad de la composición final, que se ajusta a un valor determinado por las condiciones de puesta en práctica, está comprendida habitualmente entre 100 y 900 poises (valores que corresponden a una determinación sobre aparato BROOKFIELD RTV a 20 r.p.m.).
15. Según el artículo final que se desea obtener la solución de poliuretano lineal y de los ingredientes previstos anteriormente se deposita ya sea sobre un soporte no adherente y temporal tal como papel transfert, película transfert o cinta metálica, o bien sobre un soporte adherente y permanente tal como película, a su vez obtenida de diversas maneras (extrusión, extrusión-insuflación, colada), no-tejido o soporte de papel. También es posible aplicar sobre la película de solución de poliuretano incompletamente evaporada una armadura tejida, tricotada o no tejida, o incluso un artículo de papel. También se puede combinar la enlución de película con el montaje de soporte textil.
20. Otra variante consiste en depositar con rasqueta o por impregnación pleno baño la solución de poliuretano sobre un no tejido a su vez aplicado sobre un soporte tempo-
- 25.
- 30.



ral o no. La solución penetra en el no tejido. Por evaporación del disolvente se obtiene una película reforzada que el tratamiento térmico de expansión hace celular en el núcleo.

5. El depósito sobre soporte puede ser realizado por aplicación de las técnicas habituales de enlución como por ejemplo con rasqueta.

10. La velocidad de colada sobre el soporte provisional o definitivo puede variar entre amplios límites. Es función de las características tecnológicas del dispositivo utilizado. Se la puede hacer variar para obtener depósitos de espesor variable, estando comprendidos los pesos en seco depositado entre 20 y 250 g/m² en una sola pasada, preferentemente entre 40 y 150 g/m². Es posible, bien seguro, efectuar varias enluciones superpuestas para obtener un depósito mas importante.

15. El secado tiene lugar preferentemente en un horno túnel. La temperatura del secado es regulada de tal modo que el agente porógeno no sea activado, sino que la evaporación de los disolventes sea lo mas completa posible. Habitualmente esta temperatura es inferior a 115-120° C.

20. La formación de la estructura celular se efectúa bajo la acción del calor (temperatura que va habitualmente de 180° a 222° C) durante una duración variable que es función de la temperatura y que está generalmente comprendida entre 30 segundos y 2 minutos. Se opera ventajosamente a una temperatura que va de 200° a 220° C durante un tiempo comprendido entre 30 segundos y 1 minuto.

25. Según que la película o el complejo expansible esté todavía ligado o no a un soporte temporal, el trata-
- 30.

419951

- 7 -



miento térmico puede conducir a resultados muy diferentes desde el punto de vista de presentación del artículo expandido.

5. Así pues, si se prepara un complejo hecho de una capa de poliuretano lineal, de una capa expansible, tal como se ha descrito mas arriba, y de un tejido, un jersey por ejemplo, y si se efectúa el tratamiento térmico de expansión después de haber separado el citado complejo del papel transfert sobre el que ha sido preparado, se consigue un artículo tipo imitación a cuero, punteado.

10. En dicho caso, la expansión provoca la deformación de la capa de superficie que es fundida por el tratamiento térmico, según un relieve fuertemente acusado.

15. Entre las ventajas de la expansión diferida de estas capas de poliuretano es preciso hacer notar :
- posibilidad de obtener estructuras celulares cerradas mas finas y mas regulares que con los otros métodos de preparación,
 - posibilidad de trabajar sobre material corriente y en mejores condiciones de seguridad ya que la evaporación del disolvente se efectúa a temperatura relativamente baja (inferior a la temperatura de descomposición del agente porógeno) y el tratamiento térmico de expansión puede hacerse sobre cualquier instalación (aire caliente-infrarrojo-ultrasonido) incluso no antideflagrante, ya que se aplica a una sustancia que no contiene ya disolvente,
- 20.
- posibilidad de obtener la expansión por tratamiento térmico de la película de poliuretano ya manufacturada y transformada (soldadura, costura ...) lo que permite obtener
- 25.
30. efectos particulares.



419951

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención.

EJEMPLO 1

5. Se prepara una pasta de azodicarbonamida añadiendo bajo agitación, 15 g. de azodicarbonamida de granulometría comprendida entre 2 y 10 micrones en 15 g. de dimetilformamida DMF. Se tritura la pasta en un triturador tricilindro en dos pasadas sucesivas.

10. A continuación se introduce esta pasta bajo agitación en 1.000 g. de una solución de poliesteruretano constituida del 69 % en peso de mezcla DMF/metiletilcetona (mezcla 50/50 en peso) y 31 % en peso de poliéster uretano obtenido como se indica a continuación, y después se añaden 5 g. de óxido de cinc previamente empastado y triturado en 5 g. de DMF según el mismo proceso que el que ha sido utilizado para la azodicarbonamida.

20. Se ajusta la viscosidad a 200 poises aproximadamente diluyendo por adición de dimetilformamida. Se homogeneiza manteniendo la agitación durante 30 minutos y después se deja en reposo durante 12 horas a fin de permitir a las burbujas formadas en la solución eliminarse. Se carga entonces esta preparación en la reserva de la rasqueta de un telar de enlucir y se cuela sobre un papel transfere que se desplaza a 0,5 m/mm depositando así una capa de 90 g/m² (expresado en producto exento de disolvente).

25. Se evapora el disolvente por paso por un horno túnel de 3,5 m de longitud, ventilado y calentado a 110-115° C. El conjunto así obtenido, constituido de la película y de su soporte es enrollado.

30. Al cabo de 8 días, se desenrolla el conjunto y

419951



- se le hace pasar por un horno túnel ventilado y calentado a 200° C, siendo el tiempo de estancia en el horno de 1 minuto. Después del enfriamiento se separa la película de su soporte de papel y se obtiene una película de estructura celular, de células cerradas, muy regular, que tiene un espesor de 0,42 mm, y cuyas propiedades mecánicas son :
5. - Resistencia a la ruptura medida según la norma NF T 46 002: 27,4 kg/cm².
- Alargamiento a la ruptura medido según la misma norma: 206 %.
10. El poliesteruretano utilizado es obtenido según los métodos usuales de preparación de dichos productos por puesta en práctica de los constituyentes siguientes en las proporciones igualmente dadas a continuación :
15. - Poliadipto de hexanodiol-1,6 y de etilenglicol de PM medio 2.000 (proporción molar hexanodiol/etilenglicol = 66/34) 56,15 %
- Diisocianato-4,4' difenilmetano 35,2 %
- Butanodiol (para acoplamiento) 8,65 %
20. EJEMPLO 2
- Una pasta de azodicarbonamida preparada operando como se ha indicado en el ejemplo 1, es introducida bajo agitación en 1.000 g. de una solución de poliesteruretano constituida de 70 % en peso de dimetilformamida y 30 % en peso de un poliesteruretano obtenido a partir de las materias primas indicadas a continuación con sus proporciones ponderales:
25. - poliadipto de butanodiol-1,4 (PM próximo a 2.000) 52,5 %
- diisocianatodifenilmetano 33,7 %
- 30.



- butanodiol-1,4 13,8 %

5. Se añaden bajo agitación 5 g. de un activador líquido constituido de octoato de cinc (60 %) y de una mezcla disolvente (40 %) formada de alcohol octílico y de White Spirit, después se ajusta la viscosidad a 200 poises aproximadamente diluyendo por adición de dimetilformamida, se homogeneiza manteniendo la agitación durante 30 mn y se deja en reposo como anteriormente.

10. Esta preparación es puesta en práctica como se ha indicado en el ejemplo 1 a excepción del peso depositado que es de 130 g/m^2 (en seco), de la temperatura del horno que permite la expansión ulterior que es de 190° C , y del tiempo de paso en el horno que es de 2 mn.

15. Se obtiene así una película de estructura celular cerrada, muy regular, que tiene un espesor de 1,10 mm, cuya resistencia a la ruptura, medida según la norma NF T 46 002 es de $13,4 \text{ kg/cm}^2$ y su alargamiento a la ruptura medido según la misma norma es de 174 %.

EJEMPLO 3

20. Se prepara una pasta de azodicarbonamida procediendo como se ha indicado en el ejemplo 1 pero operando sobre 30 g. de azodicarbonamida y 30 g. de dimetilformamida. Se introduce esta pasta bajo agitación en 1000 g. de la misma solución de poliesteruretano que la descrita en el ejemplo 1, y después se añaden allí, bajo agitación, 10 g. de fosfato dibásido de plomo empastado, según el mismo proceso, en 10 g. de dimetilformamida. Se homogeneiza agitando durante 30 mn y después se deja en reposo como se ha indicado anteriormente.

30. Se carga esta preparación en la reserva de la

419951

- 11 -



5. rasqueta de un telar de enlucir y se la cuela sobre una película de poliuretano (a su vez obtenida por colada y secado sobre un papel transfert) que se desplaza a la velocidad de 0,5 m/mm, depositando así una capa de 99 g/m² (en seco).
10. Antes de la evaporación del disolvente, se deposita sobre la capa un tejido de punto en algodón de 130 g/m². Se evapora el disolvente por paso en un horno túnel de 3,5 m de longitud, calentado a 115° C. Se obtiene así un conjunto complejo flexible y encauchado que, 15 días mas tarde, es sometido a un tratamiento térmico a 190° C durante 2 mn operando como se ha indicado en los ejemplos anteriores. Se obtiene así un artículo tipo imitando a cuero, flexible y cuya capa intermedia tiene una estructura celular cerrada y regular.

15. Después de 5 ciclos de lavado casero con lejía (50 g/litro) en máquina de lavar de ciclo automático no se observa variación en el aspecto y las características del artículo.

20. Asimismo después de 5 desengrasados en seco sucesivos en máquina industrial, no se observa variación alguna ni deterioro del artículo.

EJEMPLO 4

25. Una pasta de azodicarbonamida preparada operando como se ha indicado en el ejemplo 1 es introducida bajo agitación en 1000 g. de solución de polieteruretano constituida de 70 % en peso de la mezcla metiletilcetona-dimetilformamida (30 % - 70 % en peso respectivamente) y 30 % en peso de polieteruretano a base de polipropilenglicol, diisocianato-4,4' difenilmetano y butanodiol-1,4.

30. Se añaden bajo agitación 5 g. de activador líquido al octoato de cinc idéntico al del ejemplo 2 y se

419951



ajusta la viscosidad a 150 poises aproximadamente por adición de dimetilformamida.

5. Se homogeneiza agitando durante 30 mn y después se deja en reposo durante 12 horas y se procede a una aplicación como se ha indicado en el ejemplo 1, salvo que el peso de sustancia depositado es de 118 g/m^2 (en seco), la temperatura del horno de expansión es 200° C y el tiempo de pasada 1 minuto 15 segundos, teniendo lugar el paso en el horno de expansión 1 hora después de la evaporación del disolvente.
- 10.

Se obtiene así una película de estructura celular, de células cerradas muy finas y muy regulares, de 0,61 mm de espesor.

EJEMPLO 5

15. Repitiendo el ensayo del ejemplo 1, pero con un depósito de sustancia de únicamente 37 g/m^2 , se obtiene una película que no comprende mas que una capa de películas cerradas muy regulares y que tiene un espesor de 0,125 mm.

EJEMPLO 6

20. A 1000 g. de una solución de poliesteruretano idéntico al del ejemplo 1, se añade una pasta preparada a partir de 15 g. de azo-1,1' ciano-1 ciclohexano y 15 g. de DMF según la técnica descrita en el ejemplo 1 y 5 g. de solución al 60 % de octoato de cinc. La puesta en práctica
25. de esta preparación es idéntica a la descrita en el ejemplo 1. Se consigue así una película de estructura celular muy regular que tiene un espesor de 0,37 mm para un peso de 115 g/m^2 .

EJEMPLO 7

30. Una pasta de azodicarbonamida preparada operan-



- do como se ha indicado en el ejemplo 1 es introducida en 1000 g. de la solución de poliesteruretano indicada en el ejemplo 1, después se añaden 5 g. de octoato de cinc y se diluye por adición de DMF para realizar una solución de viscosidad 100 poises. Después de la homogeneización y reposo la composición es aplicada en un tanque en el que se sumerge un no tejido agujeteado (método de enlución conocido bajo el nombre de "Dip coating") en poliéster que tiene un peso de 200 g/m².
- 5.
10. Se escurre a continuación entre dos barras de tal modo que queden 250 g/m² de poliuretano (exprimido en seco).
- Tras el secado y evaporación completa de los disolventes se provoca la formación de las células por tratamiento térmico en un horno a 200° C, siendo el tiempo de paso de 2,5 minutos.
15. Se obtienen así un artículo aglomerado en el núcleo, de estructura celular constituido de células cerradas y regulares.
20. NOTA
- 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 Francia con fecha 25 de octubre de 1972, bajo el número 72 37844 ; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido in-
- 25.
- 30.



vento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PELICULAS FLEXIBLES TERMOPLASTICAS, DE ESTRUCTURA CELULAR CERRADA, DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para preparar películas flexibles termoplásticas, de estructura celular cerrada, de poliuretano, caracterizado porque se calienta una película constituida por una mezcla de poliuretano lineal, un agente porógeno y eventualmente un activador y cargas, siendo la temperatura de calentamiento al menos igual a la que es necesaria para provocar la descomposición del agente porógeno.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película está sobre un soporte no adherente y temporal.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película se liga a un soporte adherente permanente.
20. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el poliuretano es un poliesteruretano obtenido por reacción del butanodiol-1,4 sobre un macrodiisocianato obtenido por acción del diisocianato-4,4' difenilmetano sobre un poliadipato de butanodiol-1,4 o sobre un poliadipato de hexanodiol-1,6 y de etilenglicol.
25. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque el agente porógeno es la azodicarbonamida o el azo-1,1' ciano-1 ciclohexano.
30. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, caracterizado porque el activador

419951

- 15 -

25



es una sal o un óxido de cinc o de plomo.

7.- Procedimiento para preparar películas flexibles termoplásticas, de estructura celular cerrada, de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 OCT. 1973

Madrid,

RHONE-POULENC S.A.

A GONZALEZ ACEVEDO Y CAÑADA
Firmado: L. Gaste Ferradanas