



Int. Cl.: D06N

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

431604

por "PROCEDIMIENTO CON SU APARATO CORRESPONDIENTE PARA LA PREPARACION DE ARTICULOS MICROPOROSOS", a favor de D. Luigi FALCONE, de nacionalidad italiana, residente en Via Sini-gaglia 1, COMO (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a la preparación de productos microporosos, o sea, estructuras a base de polímeros sintéticos que se caracterizan por una elevada permeabilidad al vapor e impermeabilidad frente a los líquidos.

5.

Los productos de esta clase son útiles para la preparación de porómicos que tienen las mismas aplicaciones que la piel natural.

Actualmente la obtención de películas microporosas a partir de soluciones de revestimiento de polímeros

10.



- sintéticos y la coagulación sucesiva constituye una técnica conocida. Se obtienen artículos similares a la piel natural constituyendo estructuras particulares formadas, generalmente, por una base constituida por un tejido o un tejido sin
5. tejer que se dispone sobre una película microporosa.

La fase mas crítica en la obtención de películas microporosas se encuentra en el proceso de coagulación. A continuación se exponen los métodos principales que se citan en la literatura de las patentes:

10. 1) Revestimiento con una solución del 10 al 30% de (oo)-polímero sintético, (poliuretanos), en disolventes apropiados, por ejemplo dimetilformamida y coagulación del revestimiento en agua.
15. 2) Se procede igual que en el apartado 1) con la variación de que se adiciona cierta cantidad de agua o glicoles a la solución polimérica, antes del revestimiento, pero obtener una dispersión coloidal del polímero. Por lo general, la cantidad de agua o glicoles es tal que corresponde al 80% de la necesaria para obtener la precipitación del polímero.
20. 3) Se procede igual que en el apartado 1) pero la coagulación se lleva a cabo en el aire con un elevado contenido de humedad.
25. 4) Se procede igual que en el apartado 1), efectuándose la coagulación con baños de líquido que tienen relaciones apropiadas entre disolventes y no disolventes.

Estos métodos no se hallan exentos de inconvenientes.

Con 1) se obtienen estructuras muy poco homogéneas y con arrugas superficiales. Se obtienen mejores resultados



con el método 2) debido a que las partículas ya coaguladas en el estado coloidal forman núcleos de coagulación y se facilita la penetración del agente coagulante. Sin embargo, también se produce fácilmente el paso de una pseudo-solución a un gel, intensa variación de la viscosidad y aglomeración de las macromoléculas.

La coagulación según el método 3) en el aire con elevado contenido de humedad a una temperatura comprendida, por lo general, entre la temperatura del ambiente y alrededor de 95°C resulta altamente crítica; en otras condiciones pueden aparecer en la superficie revestida gotas del agua de condensación. En ambos casos pueden producirse sobre la superficie de las capas revestidas cavidades generalmente hemisféricas.

El empleo de un agente coagulante, constituido por una mezcla de agua-disolvente (método 4) tiene el efecto de moderar la velocidad de coagulación. De este modo es posible obtener estructuras muy regulares y altamente porosas. Todavía según la literatura de las patentes se prevee el empleo de sucesivos baños de coagulación con una cantidad creciente de agua. En efecto, bajo estas condiciones pueden obtenerse películas con buenas propiedades de porosidad, con buen aspecto estético y excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, la realización práctica de este procedimiento requiere el empleo de instalaciones notablemente complejas y costosas.

Debe tenerse en cuenta también que en vista de la gran cantidad de disolvente utilizado tanto para preparar pastas de recubrimiento, con concentraciones de solución-



nes poliméricas del 10 al 30%, y para la preparación de baños de coagulación resulta una obligación la recuperación del disolvente.

5. Esta recuperación es extremadamente gravosa cuando se lleva a cabo con grandes volúmenes y con baja concentración de disolvente.

10. El objeto principal del invento consiste en proporcionar un procedimiento apropiado para una producción altamente económica y sencilla de películas microporosas de elevada calidad.

15. Otro objeto consiste en proporcionar un procedimiento que facilite, junto con la producción de estructuras microporosas de elevada calidad, la recuperación del disolvente polimérico en casi su totalidad, prácticamente sin ninguna operación o coste adicional.

20. Otro objeto de este invento consiste en la provisión de un aparato o instalación para la preparación de películas microporosas y la recuperación del disolvente polimérico que se monta con partes simples y económicas.

20. Por último, forman también parte del invento las elevadas cualidades de las estructuras microporosas obtenidas con el procedimiento y el aparato aquí considerado.

25. El procedimiento según el invento se caracteriza porque, en calidad de medio de coagulación se utiliza una solución constituida por agua, un diluyente del disolvente polimérico y, de preferencia, también por un agente espesante, en forma de una capa delgada de gel aplicada "húmedo sobre húmedo" sobre la capa de solución polimérica.

Se ha descubierto, sorprendentemente, que no se



produce deformación de la capa de solución polimérica, La coagulación se completa en un tiempo que varía entre 1 y 20 minutos, de preferencia de 4 a 10 minutos, con concentraciones en aumento del disolvente que se esparce en la capa de coagulación de la que se recupera fácilmente, casi por completo.

Según una característica particularmente ventajosa del invento, regulando el espesor de la capa de gel de coagulación, se regula la concentración del disolvente polimérico que se esparce en éste y, por consiguiente, las propiedades de la estructura microporosa.

El aparato para la realización del procedimiento del invento está constituido por un recipiente para la solución polimérica; un soporte; medios para la estratificación de la solución antes indicada sobre el soporte anteriormente citado; un recipiente para una solución de coagulación formada por agua, por un diluyente del disolvente polimérico y por un agente espesante; medios para estratificar la solución de coagulación antes citada sobre la capa mencionada de solución polimérica; medios para separar, una vez completada la coagulación, la capa de polímero microporoso de la capa de gel de coagulación; y medios para recuperar de esta última el disolvente polimérico que ha recibido durante la fase de la coagulación "in situ".

Según un aspecto destacable del invento, los medios de estratificación de las dos capas recubiertas están constituidos simplemente por dos cabezas de revestimiento mientras que los medios de separación de estas capas, una vez completada la coagulación, pueden ser una cuchilla.



El aspecto esencial del invento es, por consiguiente, la coagulación (que puede llamarse) in situ, la cual se obtiene mediante el empleo de solución de agua-diluyente estratificada. Debe hacerse constar que, por ejemplo, cuando

- 5. se utilizan soluciones de dimetilformamida de polímeros de poliuretano de elevado peso molecular, la coagulación puede obtenerse con soluciones acuosas de acetona, que es un diluyente de un coste mucho menor que el disolvente. De este modo se obtienen estructuras microporosas muy regulares y
- 10. de superficie lisa.

Las propiedades mecánicas de la capa son muy buenas, sin embargo, la permeabilidad es alrededor del 20% inferior a la correspondiente a capas similares coaguladas en baños a base de agua+disolvente. La observación con el microscopio de una sección del producto coagulado y seco

- 15. muestra claramente una estructura mas compacta. En la práctica, una coagulación con agua-diluyente, proporciona, para el mismo grosor del revestimiento, con respecto a una coagulación de agua-disolvente, una capa seca mas delgada con una mayor densidad (estos datos se hallan en el ejemplo).
- 20.

Se obtienen así películas que tienen reducidos espacios vacios y, por consiguiente, mejores características mecánicas, pero inferiores propiedades de permeabilidad frente al vapor.

- 25. Con el fin de simplificar el procedimiento tecnológico y disminuir el coste se ha pensado eliminar los baños de coagulación sustituyéndolos por una pulverización de la solución de coagulación que se lleva a cabo inmediatamente después de la pulverización de la solución polimérica. Por



consiguiente se requieren dos operaciones y dos cabezas de revestimiento.

- Sorprendentemente, como ya se ha dicho, no se produce durante la segunda fase de revestimiento "húmedo sobre húmedo" deformación de la primera capa de revestimiento.
5. Durante la coagulación, la disposición de pesos ($\sim 1 \text{ kg/cm}^2$) sobre la superficie revestida a intervalos de tiempo variables, hace posible observar la deformación de la capa con el transcurso del tiempo. De este modo resultó posible deducir
10. que no se produce deformación después de 8 minutos que es, por consiguiente, el tiempo requerido para que la coagulación resulte prácticamente completa.

De este modo es posible eliminar la solución de coagulación con medios mecánicos y recoger la capa microporosa.

15. Durante el tiempo de coagulación se produce una difusión del disolvente hacia la fase de coagulación.

- Como resultado final del grado de intumescencia del polímero (el grado de intumescencia significa la cantidad de disolvente por cada unidad de peso del polímero) se reduce unas 3 veces y esto es igual, prácticamente, a una recuperación en un estado concentrado de alrededor del 70% del disolvente utilizado. Para proporcionar un ejemplo efectivo puede decirse que revestiendo 0,6 mm con una solución
20. al 28% de poliuretano en dimetilformamida (DMF) y disponiendo sobre ésta una capa de 0,2 mm de una solución espesada de agua-acetona, al cabo de 8 minutos disminuye el grado de intumescencia del polímero desde un valor inicial de
25. 2,52 a 0,74 (registrado con respecto a la DMF sola), lo que



es igual a una difusión en la capa de coagulación de 1,78 gramos de dimetilformamida por 1 gramo de polímero, o sea, 50 gramos por 100 gramos de solución con una recuperación de $50/72 \times 100 = 70\%$.

5. La tabla 1 muestra el valor de recuperación del disolvente frente al espesamiento del gel de coagulación. Puede apreciarse que:

- 1) El valor de la recuperación no se altera con la concentración inicial de polímero.
- 10. 2) No existe inconveniente en aumentar por encima de 0,6 mm el espesor del gel para obtener una recuperación mas elevada.

TABLA 1

Espesor de la capa de coagulación (mm).	Recuperación de DMF concentrada
15. 0,6 mm. 28% solución polimérica G.R. = 2,57	70%
0,2	78%
0,4	81%
0,6	83%
20. 0,6 mm. 24% solución polimérica G.R. = 3,17	69,7%
0,2	80,8%
0,6	

25. Por consiguiente, la capa microporosa contiene todavía después de la coagulación el 30% del disolvente inicial. Es evidente que después de la contracción del polímero que sigue a la formación del gel polimérico, una difusión igual del líquido de coagulación en la dirección opuesta produce la difusión de la dimetilformamida desde el gel polimérico a la solución de coagulación.



- Casi todo el 30% de disolvente no recuperado en la fase de coagulación está contenido en los espacios vacíos del interior de la película microporosa y, por consiguiente, es fácil y rápidamente separable (y recuperable) con un simple lavado. El aspecto más sorprendente de este invento estriba en que aún llevando a cabo la coagulación con una mezcla de agua-diluyente, las propiedades de porosidad de la película microporosa final son mejores que las que pueden obtenerse con una coagulación de agua+disolvente llevada a cabo bajo las mejores condiciones descritas en la literatura, o sea, con sucesivos baños aumentando las concentraciones de agua. Una sección de la capa revestida observada bajo el microscopio revela una estructura altamente regular formada por canales densas y numerosas con un radio comprendido entre 0,1 y 1,0 micra en el 70% de éstas.
- La presencia de esta compacta red de capilares es la que conduce a la transpirabilidad del producto.
- La presencia del diluyente en el agua disminuye la velocidad inicial de coagulación. Esto impide el fenómeno irregular de contracción entre la película superficial de la capa de revestimiento y su parte interna. Estos fenómenos de contracción son los causantes de los ya citados defectos en la coagulación con agua sola. Se produce así una difusión del disolvente hacia la fase de coagulación y esto conduce a un aumento efectivo de la concentración de disolvente de la propia fase de coagulación. Evidentemente, esta concentración se
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



regula según sea el espesor de la solución de coagulación utilizada y de que, durante la fase de coagulación, se produzca una apreciable evaporación del diluyente volátil.

Esta fase crítica del procedimiento de coagulación

5. "in situ" según el invento (crítica por cuanto se ajusta continuamente a través de una serie infinita de etapas de la velocidad de coagulación) no puede llevarse a cabo, en forma alguna, por medio de los baños de coagulación convencionales. En efecto, el fenómeno de coagulación es un procedimiento que se produce normalmente con excesiva rapidez y a ello se deben los defectos superficiales y la formación interna de macroporos.

15. La coagulación con agua+disolvente proporciona, evidentemente, mejores resultados debido a que reduce la velocidad de coagulación.

20. Por otra parte, la capacidad y la velocidad de la absorción de disolvente por el agente de coagulación es una función de la relación agua/disolvente presente en éste. Con el método de coagulación "in situ" según el invento se establece un sistema de coagulación regulado con respecto a la velocidad por efecto de la variable concentración de disolvente en el sistema de coagulación.

20. Por consiguiente, el método según el invento hace posible la eliminación de la necesidad de utilizar mas disolvente en la fase de coagulación y hace posible el recuperar en forma concentrada el disolvente utilizado en la solución del polímero.

Esto es muy importante debido a que desempeña un factor decisivo en la economía de todo el proceso.



- Otros aspectos y ventajas se desprenderán de los ejemplos no limitativos que siguen. Debe hacerse constar que el invento puede aplicarse a cualquier polímero o mezcla de polímeros utilizable en la preparación de estructuras microporosas, aún cuando los ejemplos que siguen se han elegido con referencia a polímeros uretánicos que son hoy día los mas ampliamente utilizados (casi exclusivamente) para esta finalidad. El término "poliuretano" se utilizará aquí con referencia a cualquier poliuretano del tipo poliéster o poliéster, en particular los poliuretanos fabricados y comercializados por B.F. Goodrich bajo el nombre comercial "Esthane" y por Bayer A.G. bajo el nombre comercial "Impranil", etc.

EJEMPLO 1.

15. Se prepara una solución polimérica en un recipiente similar al indicado con la referencia 2 en la figura 1, que está constituida por:
- | | | |
|-----|--|-------|
| 20. | Poliuretano (poliéster-poliuretano conocido comercial como Esthane de B.F. Goodrich) | 274,3 |
| | Mezcla 80/20 = DMF/DMSO (Dimetilformamida/sulfóxido de dimetilo) | 795,5 |
| | Rellenos (carbonato cálcico/negro de humo ISAF = 80/20) | 5,5 |
| | Emulgente no iónico | 14,7 |
25. La solución tiene una viscosidad que oscila entre 15.000 y 20.000 cps. y una densidad \approx 1,04 gr/cc.

En el recipiente 4 de la figura 1 se prepara la



solución de coagulación siguiente:

	Agua	434,0 g
	acetona	553,0 g
	Carbopol 941 (B.F. Goodrich) agente	
5.	espesante	1,5 g
	Trietanolamina	1,6 g
	emulgente no iónico	9,9 g

10. El carbopol 941 es un polímero superior carbonilizado que actúa como agente espesante y el carbopol + la trietanolamina constituye el sistema espesante.

La solución tiene una viscosidad que oscila entre 600 y 900 cps, y una densidad de 0,87 g/cc.

15. Con el simple aparato de la figura 1, formado por ejemplo por un conducto V_2 y por una cabeza de revestimiento 3, se pulveriza una capa de 0,6 mm de espesor de solución poliuretánica SP sobre el soporte de descarga SR (papel siliconado del tipo para poliuretano, acero, etc.) e inmediatamente después se pulveriza, por medio de la segunda cabeza de revestimiento 5, una capa de 0,2 mm de espesor de solución coagulante SC que sale del recipiente 4 a través del

20. conducto V_4 .

Después de un tiempo de permanencia de 8 minutos es posible recuperar la solución coagulante SC', por ejemplo, raspando con la ayuda de una cuchilla 6 y se devana en un

20. rollo de 1" la solución polimérica SP' en forma de película microporosa elastomérica PEM, perfectamente condensada. El proceso de coagulación se produce durante la fase en que las dos capas se hallan en contacto (SC sobre la parte superior de SP) en el espacio comprendido entre la cabeza de reves-



5. timiento 5 y la cuchilla de raspado 6. De este modo precipita el polímero y emigra el disolvente S, en donde se ha disuelto el elastómero poliuretánico, de la capa SP a la capa SC (figura 2). Por consiguiente, el disolvente S va de SP a SC durante el período de contacto entre SC y SP (período que viene definido por la distancia entre 5 y 6 que es mayor que la comprendida entre 2 y 4 y se representa por medio del desgarro U); el producto no disolvente NS y el disoluyente D, que están contenidos inicialmente en SC, migra parcialmente a SP. Por consiguiente, será suficiente separar en 6 la capa de coagulación SC', que presenta en esta etapa una elevada concentración de disolvente, y recuperar la dimetilformamida que ha de utilizarse de nuevo para la solución inicial del polímero.

15. En particular, la solución coagulante SC', cuando se separa en 6, contiene el 70% de dimetilformamida utilizada a una concentración del 64% (g/100 co.).

20. En elastómero coagulado, en forma de película microporosa PEM sufre en 7 un lavado continuo, por ejemplo, durante un tiempo de 5-10 minutos a 60°C y se seca sucesivamente en FO con aire a una temperatura de 80-100°C.

La permeabilidad frente al vapor de agua de la película microporosa PEM que se ha enrollado sobre 9 es de 1600-1800 g/m²/24h. (ASTM E 96-63 T).

25. La densidad obtenida según el método "Bulk Density" (Text Res. Journal 62 N° 6-437) es de alrededor de 5 g/cc.

La observación bajo el microscopio de una sección revela una estructura microporosa uniforme. Con la ayuda de



un porosímetro de mercurio se halla que el 70% de los poros tiene un radio comprendido entre 0,1 y 1,0 micra. La película, acoplada a un tejido sin tejer de 1 mm de grueso y sometida a un esfuerzo de plegado en un flexómetro "Canonbury"

5. no muestra señal alguna de rotura hasta ciclos de 12 millones. La prueba es similar a la descrita en ASTM-D-2097-62T.

La figura 1 muestra claramente que la capa de coagulación SC' a la que ha emigrado el 70% de disolvente polimérico, separada con la ayuda de la cuchilla 6 de la capa

10. elastomérica SP, se envía al contenedor de la solución de coagulación SC' 14 y luego se envía al destilador 15 en donde se separa el 70% del disolvente inicial y se envía al contenedor de disolvente SSP. A partir de 15 es aún posible separar parte del diluyente D para conducirlo a través del conducto D₄.

Como sea que se recupera un 30% mas del disolvente polimérico durante el lavado 7, la solución de lavado SL que contiene el 30% antes citado de disolvente se hace circular a través del conducto 10' hacia el extractor 10

20. junto con el líquido extractor procedente de 11.

La solución SL y el líquido extractor pasan de 10 a través de 10" a la torre de destilación 12. El disolvente (dimetilformamida) sale de esta columna a través de 12' y

25. vá al contenedor 13, mientras que el líquido de extracción vuelve, a través de 11', al contenedor 11 y de éste, a través de 11", a 10.

El disolvente SP (dimetilformamida), recuperado en una cantidad del 30%, vá de 13 al depósito colector SSP en donde se une al 70% procedente de 16.



Por consiguiente, el disolvente recuperado en una cantidad del 100% se envía de SSP al contenedor 2 a través del conducto 2S. Es evidente que, aún cuando en la figura 1 se representa un soporte de descarga sin fin Rel movido por rodillos 1' y 1", el invento es igualmente aplicable a aparatos con un soporte de descarga abierto.

Esto es aplicable también para las cabezas de revestimiento 3 y 5, cuchilla 6, depósito de lavado 7, separador 12, destilador 15, etc., todo lo cual puede substituirse por elementos equivalentes.

EJEMPLO 2.

Se prepara una solución polimérica utilizando el polímero poliuretánico, Esthane, del ejemplo 1, con la composición siguiente:

15.	Elastómero poliuretánico	280,0
	Dimetilformamida	559,0
	Sulfóxido de dimetilo	126,0
	Antioxidante 2246	1,4
	Negro de humo ISAF	5,6
20.	Emulgente no iónico	28,0

Contraprueba I

La solución tiene una viscosidad de 25.000 cps y una densidad = 1,04.

Se pulveriza una película SP de 0,6 mm de espesor sobre un soporte de descarga y se sumerge inmediatamente en un baño de agua:acetona=1:1,6 en volumen. Después de un tiempo de coagulación de 8 minutos se lava con agua corriente hasta la completa eliminación de los disolventes.

Luego se seca en un baño de aire a una temperatura



de 80°C.

La película es lisa y está exenta de arrugas.

Prueba II

5. Se repite la operación de pulverización y con la técnica de este invento, según se ha expuesto en el ejemplo 1 (coagulación "in situ") se aplica sobre la cara superior de la capa revestida una segunda capa de solución coagulante de 0,2 mm de espesor.

10. Después de 8 minutos se separa la solución de coagulación, se lava la película de PEM con agua hasta la eliminación completa de los disolventes y se seca, por último, en un baño de aire a 80°C.

15. Estas dos pruebas se llevaron a cabo 12 veces y se probaron las propiedades de la película. Los resultados finales se exponen en la tabla 2 que sigue.

TABLA 2

Propiedades	Prueba testigo I: baño de coagulación de diluyente no disolvente	Prueba II: coagulación "in situ" de diluyente no disolvente
20. agua		
vapor		
permeabilidad		
g.m ² /24 h (1)	910	1214
Densidad		
25. g/cc.	0.567	0.530

A partir de los análisis de las variaciones de los datos obtenidos resulta altamente significativa la diferencia entre las pruebas examinadas de la Contraprueba I y la prueba II.

Por consiguiente, a partir de los mismos, ingre-



dientes de coagulación, los medios de coagulación "in situ" según el invento determinan una superior porosidad y una densidad inferior que aquellos de la coagulación convencional.

5. EJEMPLO 3.

10. Se procede de igual modo que en el ejemplo 2 para comparar las propiedades de la película microporosa PEM obtenida mediante coagulación de baño convencional en una mezcla de agua-dimetilformamida (1:1,6 en volumen) frente a la película obtenida por medio de la coagulación "in situ" (invención), disponiendo sobre la cara superior de la superficie revestida una capa espesada de agua-diluyente, particularmente agua-acetona (1:1,6 en volumen).

15. En este caso la prueba se llevó a cabo también doce veces.

Los resultados definitivos se exponen en la Tabla 3 siguiente.

TABLA 3

20. Propiedades	Contraprueba III: coagulación en baño formado por disolvente no disolvente	Prueba III bis: re- petición de la prueba II del ejemplo 2 coagulación "in situ" diluyente-no disolvente
Permeabilidad frente al vapor de agua g/m ² /24h (1)	1074	1180
25. Densidad (g/cc.) (2)	0,482	0,520

A partir del análisis de las variaciones resultan altamente significativas las diferencias obtenidas.

Por consiguiente, la coagulación "in situ" según el invento, llevada a cabo con mezclas de diluyente-no disolvente pueden compararse favorablemente aún con la coagu-



lación del baño de disolvente-no disolvente.

EJEMPLO 4.

Se prepara una solución al 24% de poliester-poliuretano en dimetilformamida. O sea:

5.	poliuretano	100 g.
	dimetilformamida	317 g.

Se prepara una solución de coagulación que contiene:

		(g/100 gr)
	acetona	51,4 g
10.	agua	47,7
	agente espesante+emulgente no iónico	0,9

15. Sobre el soporte de descarga se pulveriza una solución poliuretánica de 0,6 mm. Luego las dos pruebas de coagulación se llevan a cabo disponiendo sobre la cara superior de la solución poliuretánica 0,2 y 0,6 mm, respectivamente, de solución coagulante. Ocho minutos después de iniciarse la coagulación se desprenden con una cuchilla las dos soluciones coagulantes. Luego se analizan las capas microporosas y 20. las soluciones de coagulación recuperadas. Los resultados se exponen en la tabla 4 que sigue.

TABLA 4

	0,2 mm		0,6 mm		
25.	gr. de DMF/100 gr. de polímero en la película coagulada	99,2	94,1	61,8	61,8
	recuperación % de DMF	68%	70,5%	77,5%	77,5%
	Concentración de DMF (g/100 g) en la solución de coagulación recuperada	74,6		45,9	



Existe, por tanto, la posibilidad de una inmediata recuperación de alrededor del 80% del disolvente utilizado en el revestimiento en concentraciones superiores al 30% (g/100 g.).

5. El resto del disolvente se recupera en el agua de lavado de la película con métodos usuales (extracción, fraccionamiento mediante destilación y métodos similares).

Las mediciones antes indicadas se llevan a cabo como sigue:

10. 1) permeabilidad frente al vapor de agua ($\text{g/m}^2/24\text{h}$)
ASTM E 96-63 T;
2) Densidad volumétrica - Text. Research Journal vol. 2-nº6. pág. 437.
3) Esfuerzo a la flexión ASTM D-2057-62 T,
4) Estatistical Methods in Research and Production
15. by O.L. Dollies. LONDON 1961.

EJEMPLO 5.

20. Se impregnaron 11,30 g de un tejido de algodón con relieve por ambas caras con una solución de polímero de poliuretano (5742/250 B.F. Goodrich) y luego se fulardeó con una presión entre los cilindros del foulard regulada para obtener una absorción del 83,2%. Esto corresponde, practicamente, a una absorción sobre la parte del tejido de 9,40 g. de solución poliuretánica. Sobre el tejido impregnado y fulardeado en la forma antes expuesta se aplican 34,90 g de
25. solución coagulante, tal como se ha indicado en el ejemplo 1. Esta última solución es absorbida por el tejido y, por tanto, el tejido puede llevarse a través de cualquier recorrido o almacenamiento, como los conocidos, por ejemplo, en



el campo del acabado textil, para alcanzar un tiempo de permanencia de, por lo menos, 8 minutos.

Se fulardea sucesivamente el tejido y se recuperan 35,50 g de una solución al 18,3% de DMF, igual al 82,5% de la cantidad utilizada en la preparación de la solución inicial de la solución poliuretánica. Luego se somete el tejido a un lavado en agua para eliminar la DMF residual que puede recuperarse en forma conocida.

10. El tejido, secado con aire caliente, a 100°C, presenta un aumento de peso del 14,1%. El producto acabado es apropiado para aplicaciones similares a las del antes natural.

Este ejemplo pone de relieve una importante característica del invento.

15. En este caso entra en consideración una película que se deposita en la parte interna del soporte. Por consiguiente, la recuperación de la solución coagulante que contiene el disolvente se lleva a cabo mediante fulardeado en vez de rascado. Además, con una simple operación de almacenado pueden evitarse los complejos problemas relativos a la fase del baño de coagulación; en particular, debido a la prolongada duración del baño de coagulación convencional y a los esfuerzos a que se somete el tejido como resultado de sus movimientos en el baño de coagulación, en dicho arte anterior las condiciones correctas se encuentran con la formación de enlaces de polímero-polímero y de polímero-tejido, lo que produce una rigidez indeseable el producto final.

20.

25.

EJEMPLO 6 (Ejemplo comparativo)

Se impregnaron 10,60 g del mismo tejido de algodón



- con relieve del ejemplo 5 con una solución al 12% de poli-
mero de poliuretano (5732/250 B.F. Goodrich) y se fulardeó
con una presión regulada para obtener una absorción sobre el
tejido de 10,30 g. de solución poliuretánica. Luego se sumer-
gió el tejido en un baño convencional conteniendo dimetilfor-
mida con una concentración del 30% en agua y a la tempera-
tura del ambiente. Después de completada la coagulación se
lavó el tejido con agua y se secó con aire a 100°C. El tejido
mostró un aumento de peso correspondiente a una absorción del
16,16% de polímero poliuretánico. El producto resultante es
mucho mas rígido que el producto obtenido en el ejemplo 5
(según el invento).

- Esto se produce aún cuando la coagulación se obtiene
en ausencia de esfuerzos (producidos por el estirado), y
compresiones (sobre los rodillos de transporte), a los que
se ve sometido el tejido normalmente en las condiciones prác-
ticas de la elaboración continua.

EJEMPLO 7.

Precoagulación con un tiempo de permanencia inferior
a 8 minutos.

- Sobre un soporte de descarga resistente al agua
se aplica una capa de 7 mm de espesor de la solución poli-
uretánica del ejemplo 1 o inmediatamente después se aplica
una segunda capa (0,2 mm de espesor) de la solución coagulan-
te del ejemplo 1. Después de un tiempo de permanencia de 4
minutos se sumerge en agua el soporte de descarga con las ca-
pas revestidas. Una vez completada la coagulación la capa po-
romérica no presenta defectos superficiales y exhibe una bue-
na permeabilidad frente al vapor. Este ejemplo demuestra que

4 NOV 1974

operando con la coagulación "innsitu" según el invento es posible impartir a la capa revestida una pre-coagulación que es suficiente para permitir la inmersión de la capa en agua sin arrugas superficiales y sin macro-orificios interiores.

5. Esta pre-coagulación se obtiene en la tecnología convencional por medio de largos túneles climatizados que son gravosos por lo que respecta a costos y explotación.

10. Sin embargo, operando tal como se ha expuesto anteriormente con una precoagulación según el invento no es posible recuperar el disolvente en forma concentrada como cuando se opera con la coagulación, por ejemplo, del ejemplo 1, con un tiempo de permanencia igual o superior a 8 minutos.

= . =

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 31485 A/73 del 21 de Noviembre de 1973.

20. 1.- Procedimiento con su aparato correspondiente para la preparación de artículos microporosos en forma de películas, cintas, láminas, hilos, capas y similares, exentos de imperfecciones superficiales o internas (macro-orificios), con una elevada densidad, una estructura compacta permeable al gas y los vapores e impermeable a los líquidos, y una elevada resistencia a la flexión y útiles para la fabricación de

25. pieles sintéticas particularmente poroméricas, en cuyo procedimiento se prepara, estratifica y coagula una solución polimérica y se caracteriza porque se utilizan medios coagulantes, una solución acuosa que comprende un diluyente del disol-

MCE



vente del polímero y, eventualmente, un agente espesante, en forma de una capa delgada de "gel", eventualmente tixotrópica, aplicada húmedo sobre húmedo sustancialmente sobre la capa de solución polimérica.

5. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la coagulación se produce con una concentración en aumento del disolvente polimérico que emigra gradualmente en la fase de coagulación durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 20 minutos, de preferencia de 2 a 10 minutos, según sea el espesor de la solución polimérica revestida.

15. 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque con la regulación del espesor de la capa de gel de coagulación la concentración del disolvente polimérico que emigra en la fase de coagulación se lleva desde el valor inicial cero hasta valores que son ligeramente inferiores a la concentración límite en la que el coagulante se convierte en un disolvente polimérico, con lo que, de este modo, se controlan a un mismo tiempo la velocidad de coagulación y las propiedades de la capa microporosa (por ejemplo, la porosidad).

20. 4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la concentración de disolvente en la fase de coagulación está comprendida entre 10 y el 70% (g/cm³).

25. 5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una vez completada la coagulación se separa de la capa microporosa polimérica el gel de coagulación y de éste se recupera el disolvente poli-

m/e



mérico difundido.

5. 6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque se recupera el 70-80% de la cantidad de disolvente inicial utilizada para la disolución del polímero con una concentración comprendida entre el 70 al 30%.

10. 7.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el aparato está constituido por un contenedor de solución polimérica, medios de soporte para revestir dicha solución sobre dicho soporte, un contenedor de una solución coagulante que contiene agua, un disolvente de polímero, un diluyente y un agente espesante; medios para estratificar dicha solución coagulante sobre dicha capa de solución polimérica; medios para separar, 15. completada la coagulación, la capa microporosa polimérica de la capa de gel coagulante y medios para recuperar de esta capa el disolvente de polímero que emigra de ésta durante la fase de coagulación "in situ".

20. 8.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque los medios para la estratificación de la capa de solución y para la superposición del gel coagulante están constituidos por dos cabezas de revestimiento.

25. 9.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque dichos medios para separar la capa de gel de coagulación que incluye el disolvente difundido están constituidos por una cuchilla.

10.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque dichos medios para separar

ME



la capa de gel de coagulación que comprende el disolvente difundido están constituidos por un foulard.

11.- Procedimiento con su aparato correspondiente para la preparación de artículos microporosos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola densus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 4 NOV. 1974

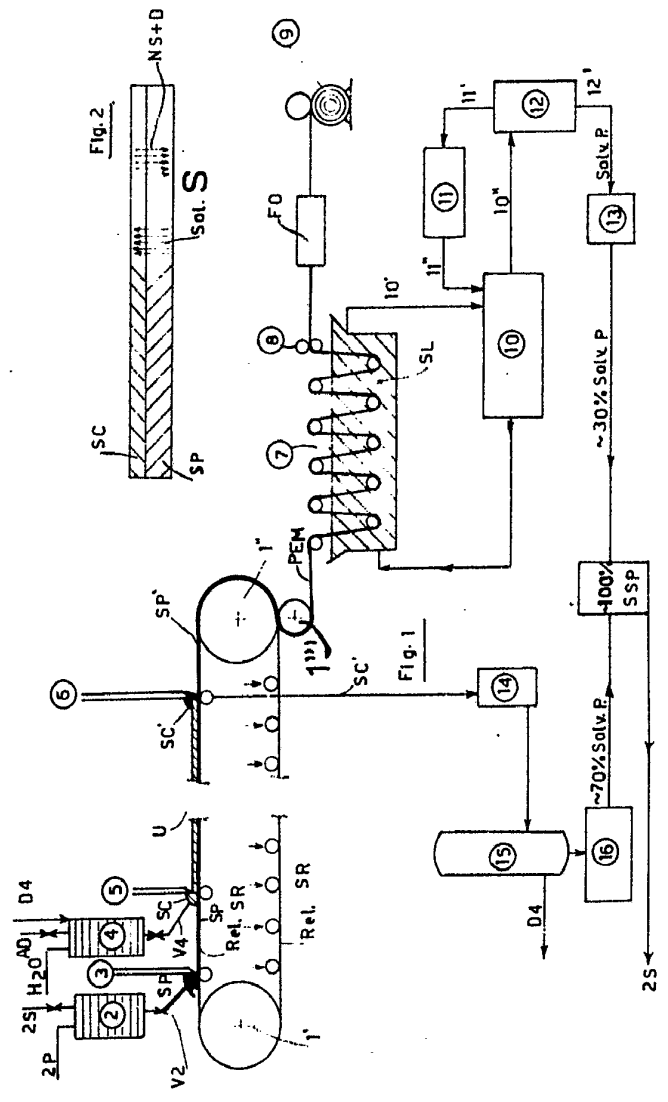
p.a.

J. L. MORA
P. P.
[Handwritten signature]

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.

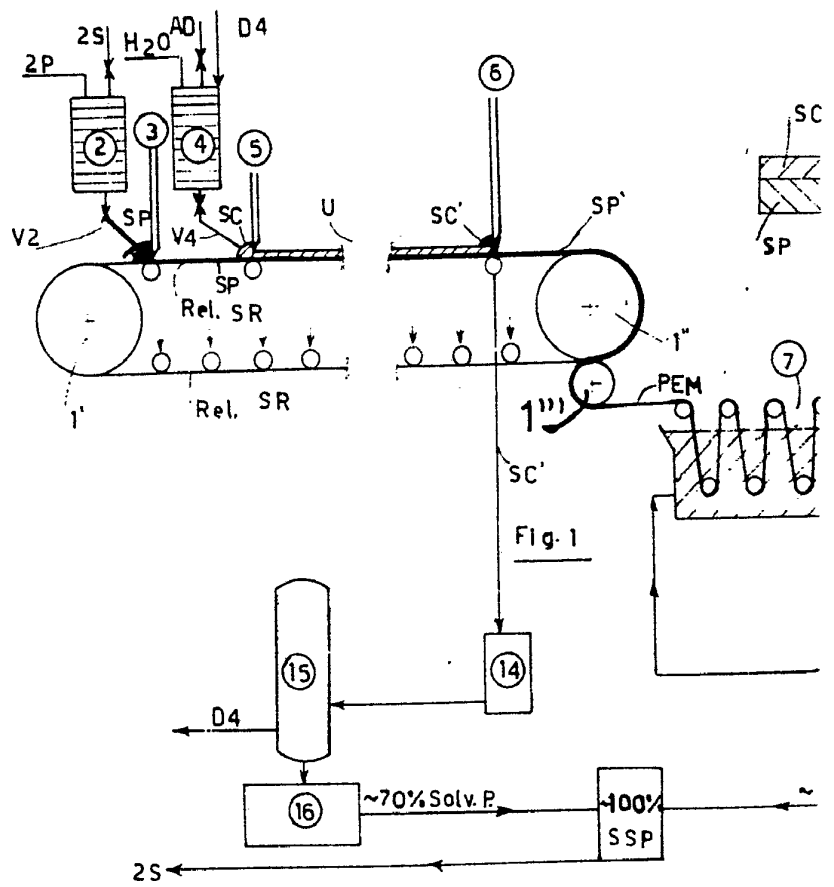
me



MADRID a 4 NOV. 1974
P. a.

JAIMIE SEBASTIÁN
P. P.
Firmado: JOSÉ L. MCRA

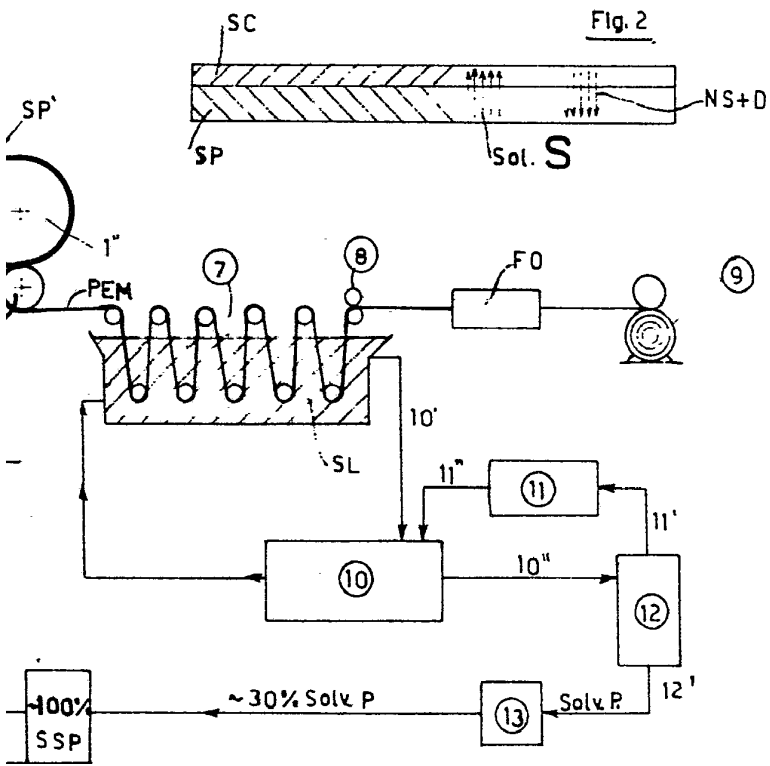
D. LUIGI FALCONE.



ESCALA VARIABLE.



Fig. 2



MADRID, a
P. a.

4 NOV. 1974

JAI ME ISEEN

P. P.

Firmado: JOSÉ L. MCGRA