

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

11

21

22

NUMERO

472.446

FECHA DE PRESENTACION

8-8-78

A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 36 205.6	11-8-77	Alemania.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 09 j	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL LAMINAR ABSORBENTE Y TRANSMISOR DEL VAPOR DE AGUA.		
71 SOLICITANTE (ES)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6000 FRANKFURT AM MAIN, ALEMANIA FEDERAL.		
72 INVENTOR (ES)		
Arno HOLST, Walter SCHERMANN, Wilhelm FISCHER, todos ellos de nacionalidad alemana.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

POOR QUALITY

1
5
Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material laminar de caucho natural o sintético o de un polímero cauchífero, con capacidad mejorada de absorción y transmisión del vapor de agua.

10
15
20
25
30
Los materiales laminares de caucho se utilizan para diversos fines comerciales, por ejemplo para la manufactura de calzado de goma, caucho esponjoso y caucho celular, tejidos cauchutados (por ejemplo para impermeables, tiendas o recubrimientos de forros de alfombras) o artículos de caucho por inmersión (v.g. guantes quirúrgicos). Los procedimientos para la manufactura de materiales laminares de este tipo se conocen desde hace largo tiempo. Habitualmente se producen en forma de películas autoportantes o de materiales laminares multicapa, por ejemplo, que comprenden una capa cubridora y una capa de soporte (véase, por ejemplo, "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Verlag Urban & Schwarzenberg, Munich 1957, volumen 9, tercera edición, título "Kautschuk", en particular las páginas 351 y siguientes, 365 y siguientes y 375 y siguientes o S. Bostrom, "Kautschuk-Handbuch", Verlag Berliner Union, Stuttgart 1961, volumen 4, primera edición, en particular las págs. 172 y siguientes y págs. 263 y siguientes). Cuando estos materiales laminares se utilizan en condiciones fisiológicas, por ejemplo como material textil recubierto o como zapato o en forma de un caucho esponjoso (celular) para las plantillas internas de los zapatos, o como cubiertas de tapicería, es esencial que el material sea capaz de absorber el vapor de agua y, si es posible, también debe ser capaz de transmitir el vapor de agua para garantizar, por ejemplo, un uso confortable.

1 Como los materiales laminares en cuestión frecuente-
mente se utilizan para fines que requieren un efecto repelen-
te del agua y como producen este efecto a un precio relativa-
mente moderado, el inconveniente simultáneo de no absorción
5 o no transmisión del vapor de agua (por ejemplo resultante
de la transpiración) es frecuentemente desdeñado. No obstan-
te, se han realizado muchos experimentos para remediar esta
imperfección evidente; en especial, se ha tratado de aumen-
tar la porosidad de los materiales laminares. Sin embargo,
10 con esta medida, es decir habitualmente por incorporación
de poros adicionales a los materiales laminares de caucho,
la resistencia estructural de los productos manufacturados
a partir de estos materiales laminares es reducida y en
algunos casos no puede mantenerse la impermeabilidad al agua
15 habitualmente requerida en los productos. Aunque estos ma-
teriales laminares espumados transmiten el vapor de agua
hasta cierto punto, no absorben el vapor de agua en grado
apreciable.

20 En la patente alemana n° 910.960 se describe un pro-
cedimiento para la manufactura de materiales laminares poro-
sos, altamente absorbentes. Aparte de las aberturas normal-
mente formadas, los productos resultantes de este procedi-
miento contienen poros finos y superfinos artificialmente
25 producidos y, por lo tanto, se consideran absorbentes. Los
poros finos adicionales son producidos mediante sustancias
solubles en agua que se incorporan a los materiales lamina-
res en forma finamente dividida durante su manufactura y
que se disuelven separándolos de los materiales acabados,
dejando poros finos. Como sustancias orgánicas solubles en
30 agua formadoras de poros se utilizan, por ejemplo, almidón,

1 proteína o sustancias proteicas, azúcar, tragacanto, deri-
vados de celulosa y resinas sintéticas o sustancias que se
vuelven solubles en agua por la acción de fermentos o enzi-
mas. En la manufactura de los materiales laminares, el ma-
5 terial de base que constituye una tela no tejida se trata
con un agente impregnante que contiene el formador de poros;
como agente impregnante pueden utilizarse dispersiones o
emulsiones acuosas de sustancias vulcanizables, como caucho
natural, caucho sintético o resina sintética.

10 En la solicitud de patente alemana n° 1.204.186, se
describe un procedimiento para la manufactura de un tejido
recubierto absorbente y poroso, similar a una gamuza. En es-
te procedimiento, un tejido mezclado constituido por fibras
de algodón y celulosa se dota de aspereza hasta el interior
15 de los hilos individuales; posteriormente, el tejido mezcla-
do se limpia y se desencola y después las fibras dotadas de
aspereza del tejido mezclado se recubren, por una o por am-
bas caras, con una delgada capa de una pasta constituída
por un látex de caucho natural o sintético, una sustancia
20 que aumenta la viscosidad y una sal fácilmente soluble ade-
cuada para la formación de poros y, finalmente, el material
laminar se seca y el formador de poros se elimina por la-
vado. Como sustancias que aumentan la viscosidad podemos
mencionar las gomas vegetales, tragacanto, almidón, dextra-
25 nos y goma arábica y como formadores de poros el sulfato
sódico y el cloruro sódico.

30 En la patente alemana publicada n° 2.364.628 se des-
cribe una estructura, hecha hidrófila, de un polímero inso-
luble en agua formador de fibra y formador de película, que
contiene partículas de un éter celulósico modificado. Se men

1 cionan los siguientes como polímeros: celulosa regenerada
(hidrato de celulosa), acetato de celulosa, polialquilenos,
alquilcelulosa, poliacrilonitrilo, poliamidas y poliésteres.
5 Los éteres celulósicos modificados son tales que si la ete-
rificación se realizara solamente hasta el grado dado, resul-
tarían éteres celulósicos solubles en agua pero que están
modificados de tal manera que, por lo menos en su mayor
parte, son insolubles en agua pero retienen la capacidad de
absorber el agua. Las partículas de éter celulósico modifi-
10 cado pueden ser distribuidas uniformemente en la masa poli-
mérica de la estructura, hecha hidrófila, o ésta puede lle-
var un recubrimiento superficial de dichas partículas. Se
mencionan los cambiadores de ion y las membranas de diáli-
sis u ósmosis como aplicaciones de las películas manufactura-
15 das de esta manera.

Un objeto de esta invención es proporcionar un mate-
rial laminar a base de caucho, que es capaz de absorber y
transmitir el vapor de agua y que es un producto mejorado
en comparación con los materiales de la técnica anterior.

20 La invención se basa en un material laminar que es
capaz de absorber y transmitir el vapor de agua, constituido
por caucho natural o sintético o por un polímero cauchífero
y que contiene una adición uniformemente incorporada de par-
tículas de polímero. El material laminar de acuerdo con la
25 invención se caracteriza porque la adición está constituida
por partículas de por lo menos un polímero modificado hin-
chable. Por polímeros hinchables se entienden los polímeros
que se hinchan en líquidos acuosos, especialmente líquidos
que contienen más del 50 % en peso de agua o que se hinchan
30 por la acción de las moléculas de agua (v.g. vapor de agua)

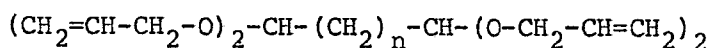
1 que entran en contacto con ellos de alguna otra forma. El término "uniformemente incorporado" indica una distribución al azar. El polímero es, en particular, insoluble en agua por lo menos hasta un grado de alrededor del 50 % en peso.

5 En una realización preferida, el material laminar contiene las partículas de por lo menos un polímero modificado hinchable, en una proporción del 5 al 30 % en peso aproximadamente, con respecto a la proporción de caucho. Adecuadamente, el tamaño de partícula es igual o inferior a 250 μm ,
10 especialmente igual o inferior a 150 μm y las partículas se encuentran generalmente en forma pulverulenta o fibrosa.

Los siguientes son ejemplos de polímeros adecuados como polímero modificado hinchable para el aditivo del material de acuerdo con la invención:

15 Un polioxialquileno entrecruzado, por ejemplo el descrito en la patente alemana publicada n° 2.048.721. Para fabricar este producto, los polioxialquilenos solubles en agua se tratan preferiblemente con radiación ionizante de intensidad suficiente para efectuar el entrecruzamiento y
20 hacer insoluble al polímero. El polioxialquileno puede ser irradiado en estado sólido o en solución.

Un copolímero entrecruzado absorbente que contiene grupos carboxilo, por ejemplo el descrito en la patente alemana publicada n° 2.507.011 y obtenido a partir de un
25 ácido α, β -insaturado y un acetal de fórmula general:



30 donde n es 0, 1 o 2. El ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido α -fenilacrílico o un ácido α -bencilacrílico son especialmente adecuados como ácido α, β -insaturado; en la manufactura de este copolímero, es ventajoso

1 utilizar de 0,1 a 5 % del acetal por 85 a 99,9 % del ácido insaturado.

5 Un polímero hidrocoloidal, por ejemplo el descrito en la patente estadounidense n° 3.670.731 (patente holandesa n° 1.642.072), que se ha hecho insoluble en agua por entrecruzamiento y es adecuado para absorber líquidos y también para retenerlos; son especialmente útiles ciertas poli-
10 liacrilamidas, sales de metales alcalinos de poli-
liacrilamidas hidrolizadas y sales de metales alcalinos de ácidos poliestirensulfónicos.

15 Un polímero fisiológicamente inocuo, entrecruzado e insoluble, que es hinchable en agua, por ejemplo el descrito en la patente estadounidense n° 3.669.103 (patente holandesa n° 1.617.998), incluidas las poli-N-vinilpirrolidonas, poli-
liacrilamidas, ácido poliacrílico y poliglicoles.

20 Polímeros absorbentes que son por lo menos esencialmente insolubles en agua e hinchables con agua y que han sido manufacturados como se describe, por ejemplo, en la patente alemana publicada n° 2.541.035; y los preparados por eterificación, en fase homogénea, de polihidroximetileno en una solución acuosa alcalina con un ácido α -halógeno carboxílico y por reacción, antes, durante o después de la eterificación, con un agente entrecruzante que en un medio alcalino es polifuncional frente al polihidroximetileno.

25 Los siguientes derivados de hidratos de carbono modificados, hinchables, son especialmente adecuados para uso en esta invención: sales metálicas alcalinas de carboximetilcelulosa, que son tratadas térmicamente y son hinchables en agua, preparadas como se describe, por ejemplo en la pa-
30 tente estadounidense n° 2.639.239, por reducción de la solu-

1 bilidad de una sal metálica alcalina soluble en agua de car-
boximetilcelulosa con un G.S. (grado de sustitución, es de-
cir, el número de grupos hidroxilo sustituidos en una unidad
5 de anhidro-D-glucosa) de 0,5 hasta 1 aproximadamente, some-
tiendo la sal seca, en forma finamente dividida, a una tem-
peratura de unos 130 a unos 210°C, obteniéndose partículas
de gel muy hinchables.

Carboxialquilcelulosas tratadas térmicamente, insolu-
bles en agua, que absorben y retienen los líquidos, como las
10 descritas, por ejemplo, en la patente estadounidense número
3.723.413 (patente holandesa n° 2.314.689); manufacturadas
por un procedimiento en el que:

15 a) los materiales celulósicos se tratan con reactivos
carboxialquilantes para formar carboxialquilcelulosa soluble
en agua que presenta un grado medio de sustitución superior
a 0,35 radicales carboxialquilo por unidad de anhidroglu-
cosa en la celulosa pero que poseen malas propiedades de
absorción y retención de líquidos,

20 b) separación de una proporción de los reactivos car-
boxialquilantes y de los subproductos² formados durante la
reacción de manera que, con respecto al peso de la carboxi-
alquilcelulosa soluble en agua, quede por lo menos alrede-
dor del 3 % en peso de los mismos y

25 c) sometimiento de la carboxialquilcelulosa a un tra-
tamiento térmico, en presencia de los reactivos carboxial-
quilantes y subproductos de la reacción residuales y, así,
transformándola en insoluble en agua y comunicando a la carbo-
xialquilcelulosa excelentes propiedades de absorción y re-
tención de líquidos.

30 Fibras de carboximetilcelulosa absorbentes que son adé

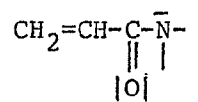
1

cuadas para uso en materiales fibrosos para absorber y re-
 tener soluciones acuosas y que son esencialmente insolubles
 en agua, como las descritas, por ejemplo, en la patente esta-
 dounidense n° 3.589.364 (patente holandesa 1.912.740); las
 5 fibras de este tipo están constituídas por fibras entrecru-
 zadas en mojado de sales solubles en agua de carboximetilce-
 lulosa con un G.S. de 0,4 a 1,6 aproximadamente y presentan
 la estructura original de la fibra. Preferiblemente, se em-
 plea alrededor de 3 a 10 % en peso de epíclorhidrina como
 10 agente entrecruzante.

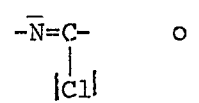
Eteres celulósicos hinchables, químicamente entrecruza-
 dos, de acuerdo con la patente estadounidense n° 3.936.441
 (patente holandesa 2.357.079); estos ésteres celulósicos en-
 trecruzados, en especial los obtenidos a partir de carboxi-
 metilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, hidroxietil
 15 celulosa o metilhidroxietilcelulosa, se obtienen por reac-
 ción de los éteres, que por sí mismos son solubles en agua,
 en un medio de reacción alcalino, con un agente entrecruzan-
 te, cuyos grupos funcionales son:

20

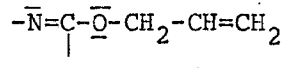
el grupo acrilamido



el grupo cloro-azometino



el grupo aliloxi-azometino



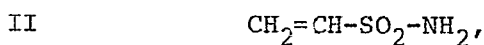
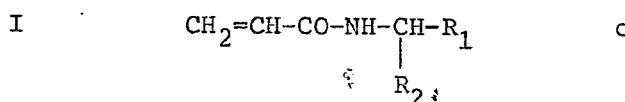
25

o cuyo agente entrecruzante está constituido por ácido di-
 cloroacético u oxícloruro de fósforo.

30

Eteres celulósicos hinchables, químicamente modifica-
 dos, de acuerdo con la patente estadounidense n° 3.965.091
 (patente holandesa n° 2.358.150); estos éteres celulósicos
 que no han sido modificados por entrecruzamiento se obtienen

1 por reacción de los éteres, que por sí mismos son solubles
en agua, en un medio de reacción alcalino, con un compuesto
monofuncionalmente reactivo que responde a una de las dos
fórmulas siguientes:



10 donde R_1 es el grupo hidroxilo, un grupo acilamino o un grupo
carbamino esterificado y R_2 es hidrógeno o un grupo carboxilo.

15 Eteres celulósicos hinchables, químicamente entrecruzados,
según la patente alemana publicada n° 2.519.927; estos éteres
celulósicos entrecruzados se preparan por reacción de los éteres,
que por sí mismos son solubles en agua, con un medio de reacción
alcalino, con ácido bis-acrilamido acético como agente entrecruzante.

20 Hidratos de carbono hidrófilos, que fluyen libremente,
que son reticulados por radiación y son hinchables en agua,
de acuerdo con la solicitud de patente alemana n° 2.264.027;
estos productos se fabrican (en el caso de ciertos polímeros
como polioxietileno o alcohol polivinílico, también pueden
obtenerse productos similares mediante las etapas de reacción
que siguen) de la forma siguiente:

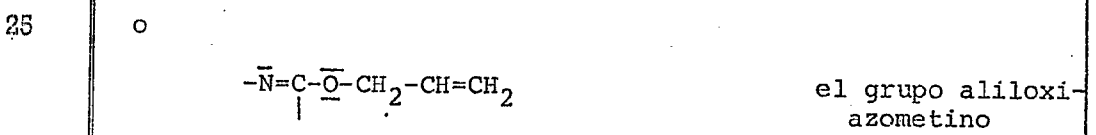
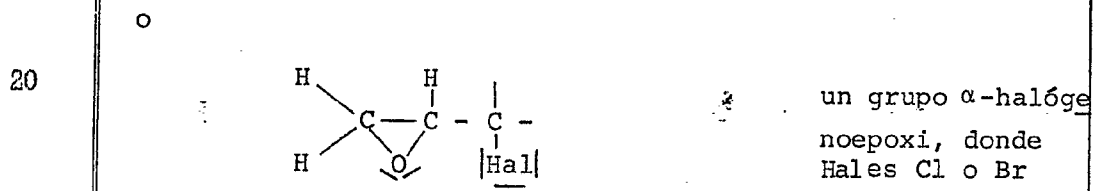
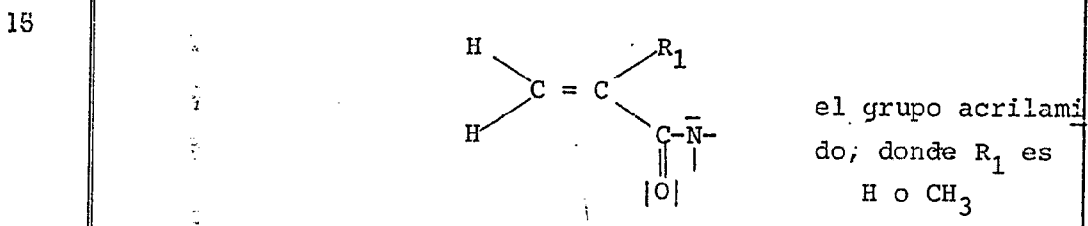
25 a) mezclar por lo menos un hidrato de carbono polimérico
pulverulento, soluble en agua, con una carga inerte
pulverulenta por lo menos, cuyas partículas son menores que
las del hidrato de carbono, en una cantidad y de tal manera
que una parte sustancial de la superficie del hidrato de
carbono pulverulento queda cubierta,

30 b) mientras se continúa mezclando, poner en contacto

1 la mezcla, agitando bien, con una rociada de agua finamente dividida, en cantidad tal que la mezcla permanece en forma de partículas fluidas y

5 c) después someter la mezcla resultante a la radiación ionizante hasta que el hidrato de carbono polimérico está entrecruzado.

10 Eteres de almidón hinchables, químicamente entrecruzados o de alguna otra manera modificados, de acuerdo con la solicitud alemana P 2.634.539.1; estos éteres de almidón especiales se obtienen, por ejemplo, realizando como modificación el entrecruzamiento con un agente entrecruzante que es oxiclорuro de fósforo o que contiene uno de los siguientes grupos funcionales que reaccionan con los grupos hidroxilo:



En otra forma de manufactura, el procedimiento consiste en realizar la modificación empleando un compuesto que es monofuncionalmente reactivo en las condiciones establecidas frente a los grupos hidroxilo del almidón o del éter de

1 las que tienen un G.S. de 0,05 a 0,3 y las que son sustan-
cialmente insolubles en agua y análogamente presentan un
G.S. bajo.

5 Carboximetilcelulosa o carboxietilcelulosa más altamen-
te polimerizada, insolubles en agua, con un contenido impor-
tante de grupos carboxilo libres, como las descritas, por
ejemplo, en la memoria de la patente británica número
725.887 (patente alemana n° 1.037.076), que se vuelven inso-
lubles en agua calentando los compuestos ácidos solubles en
10 agua a 80-177°C.

Fibras de celulosa fosforilada, como las descritas,
por ejemplo, en la patente alemana publicada n° 2.447.282,
como las que pueden producirse por reacción de pulpa de ce-
lulosa con urea y ácido fosfórico bajo la acción del calor,
15 subsiguiente hidrólisis ácida y finalmente conversión en la
forma de sal.

Absorbentes insolubles en agua, sólidos, secos, que
son hinchables con agua, como los descritos, por ejemplo,
en la patente alemana publicada n° 2.609.144, que están
20 constituidos por un complejo iónico de un polielectrolito
aniónico insoluble en agua y un catión de un metal que es
por lo menos trivalente; los polielectrolitos adecuados
son el ácido poliacrílico, los derivados de almidón o los
derivados de celulosa.

25 Polímeros de injerto de celulosa, como los descritos,
por ejemplo, en la patente alemana publicada n° 2.516.380,
que se preparan por injerto de cadenas laterales de radica-
les poliméricos iónicos o no iónicos sobre la celulosa. Por
ejemplo, son adecuados para este fin el ácido poliacrílico,
30 poliacrilato sódico, ácido polimetacrílico, polimetacrilato

1

potásico, sulfato de alcohol polivinílico, ácido polifosfórico, polivinilamina, poli(4-vinilpiridina), poliacrilonitrilo hidrolizado, poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), poliestireno o polibutadieno.

5

Sales de carboxilatos metálicos alcalinos de copolímeros de injerto de almidón/acrilonitrilo, insolubles en agua, granuladas, como las descritas, por ejemplo, en la patente estadounidense n° 3.661.815, que se obtienen por saponificación de copolímeros de injerto de almidón/acrilonitrilo con una base, en un medio acuoso alcalino.

10

15

Material celulósico modificado, con una mayor capacidad de retención del agua o de los humores fisiológicos, como el descrito, por ejemplo, en la patente alemana publicada n° 2.528.555, que se prepara por injerto de un monómero polimerizable, olefínicamente insaturado, con grupos funcionales hidrolizables o de un monómero que contiene grupos carboxilo funcionales sobre un material celulósico fibroso e hidrólisis del producto injertado o tratamiento de este último con álcali por algún otro método. En este procedimiento, el producto se convierte primero en el estado de máximo hinchamiento, después se acidula a un pH al cual se encuentra en un estado de mínimo hinchamiento, a continuación se convierte en una sal en condiciones que no produzcan hinchamiento y finalmente se seca.

20

25

Polisacáridos modificados, como los descritos, por ejemplo, en la patente alemana publicada n° 2.647.420, obtenidos a partir de un polisacárido, acrilamida, otro monómero vinílico y un monómero divinílico, en las condiciones de reacción por radicales libres.

30

Los procedimientos para la manufactura de los mate-

1 riales laminares a partir de caucho son conocidos. El ma-
terial laminar puede ser una película autoportante o puede
5 producirse por recubrimiento o impregnación de una base de
material fibroso natural o sintético, materiales textiles
no tejidos o colas de resinas sintéticas; la proporción de
caucho puede encontrarse en forma sólida o espumada. Para
recubrir o impregnar, se emplean preferiblemente las siguien-
tes bases:

10 Materiales textiles tejidos o no tejidos con uno o
más componentes, por ejemplo de fibras sintéticas, como po-
liamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo, PVC, poliolefinas
y poliaminoácidos y también de fibras de vidrio, fibras re-
generadas, como fibras de viscosa o acetato, de fibras natu-
rales como algodón, seda, lana, lino y colágeno obtenido
15 por abrasión de cuero natural; o láminas de uno o más compo-
nentes, por ejemplo de resinas sintéticas, como poliamidas,
poliésteres, poliacrilonitrilo, PVC, poliolefinas y poli-
aminoácidos, o de cuero natural del cual se ha eliminado la
superficie plateada, o de colágeno obtenido a partir de des-
20 perdicios de cuero, caucho natural y caucho sintético.

25 Las bases pueden ser recubiertas o impregnadas por
diversos métodos; análogamente, pueden emplearse varios mé-
todos para la manufactura de las películas autoportantes. El
caucho es el material de base en la manufactura de las láminas
de acuerdo con esta invención. Por el término genérico
"caucho" se sobreentienden, por ejemplo, los siguientes ma-
teriales: látex de caucho silvestre o cultivado, látex pre-
vulcanizado, positex (látex cuya carga negativa se ha con-
vertido en una carga positiva), dispersiones de caucho y
30 caucho regenerado, tipos de caucho crudo tales como "hojas

1 ahumadas" y "crepé", tipos de caucho sintético como copolíme-
ros de butadieno y estireno y de butadieno y acrilonitrilo,
polímeros y copolímeros de clorobutadieno, polímeros y po-
5 límeros transformados que comprenden compuestos vinílicos,
copolímeros de isobutileno e isopreno, copolímeros de bloques
de butadieno, tioplastos, caucho de silicona, caucho rege-
nerado, Factis y otros.

Generalmente, el caucho puede ser transformado como
sigue:

10 En el caso del látex, primero se agitan con el mismo
los agentes vulcanizantes y otros auxiliares, por ejemplo
cargas, agentes contra el envejecimiento, plastificantes,
etc; posteriormente puede producirse el material laminar
deseado, por ejemplo por el método de tanque de inmersión
15 con o sin agentes coagulantes, de acuerdo con el método de
espumado, por exposición electroforética, de acuerdo con
el método de impregnación o por extendido.

En el caso del caucho macizo, las balas de caucho
20 crudo se muelen primero, el caucho se plastifica y la mez-
cla a procesar se produce empleando los auxiliares habitua-
les; el material laminar deseado puede ser preparado des-
pués, por ejemplo, por calandrado, fricción y inmer-
sión o extendido de soluciones de caucho; finalmente se vul-
caniza la película de caucho de la capa cauchutada.

25 Para poner en práctica los ejemplos, se utilizan pre-
feriblemente los procedimientos descritos a continuación
(las partes se dan en peso y los porcentajes son porcenta-
je en peso):

30 1. Se prepara un caucho para recubrimiento de un material
textil, produciendo la mezcla vulcanizable indicada a

- 1 continuación sobre un rodillo y disolviendo 30 partes de esta mezcla en 70 partes de una mezcla de gasolina/tolueno que contiene 60 partes de gasolina y 10 partes de tolueno.
- 5 60,0 % de hoja ahumada
10,0 % de Factis
20,0 % de negro de humo
6,0 % de óxido de cinc
1,5 % de azufre
- 10 1,0 % de un acelerante vulcanizante
1,0 % de un antioxidante
0,5 % de ácido esteárico.
- 15 Antes de extender o procesar la solución de algún otro modo, se añaden las partículas de por lo menos un polímero hinchable modificado y se distribuyen uniformemente en la solución; después la mezcla resultante se extiende o configura de otra manera y finalmente se vulcaniza durante unos 30 minutos a una temperatura de unos 120°C.
- 20 2. Se prepara un caucho espumado a partir de:
100,0 partes de crepé
10,0 partes de óxido de cinc
60,0 partes de creta como carga
15,0 partes de aceite mineral
- 25 2,0 partes de parafina
3,0 partes de ácido esteárico
1,0 partes de un agente de desmoldeo
3,5 partes de azufre
- 30 1,5 partes de un acelerante de la vulcanización
1,0 partes de un antioxidante

1

5,5 partes de un agente espumante en forma de una pasta.

Antes de espumar y vulcanizar, se añaden a esta mezcla las partículas de por lo menos un polímero hinchable modificado y se distribuyen uniformemente en ella.

5

3. Pueden producirse en la forma descrita a continuación:

artículos espumados a base de látex natural o de látex sintético. En este procedimiento, se suspenden las partículas de por lo menos un polímero hinchable modificado en una cantidad de agua correspondiente aproximadamente a cuatro veces la cantidad de partículas, se agregan sobre la mezcla de látex antes de espumar, coagular y vulcanizar y se distribuyen uniformemente en el mismo.

10

3.1 La mezcla que contiene látex natural está constituida por:

15

167,0 partes de un látex natural al 60 %

3,5 partes de una solución acuosa de estearato sódico al 20 %

3,0 partes de una solución acuosa de un agente dispersante al 10 %

20

2,5 partes de azufre

1,6 partes de un acelerante vulcanizante

7,8 partes de una solución acuosa de emulgente al 5 %

25

2,5 partes de óxido de cinc

0,8 partes de un antioxidante

4,0 partes de un espesante

3,0 partes de una solución acuosa al 15 % de un estabilizante de la espuma

30

Para coagular se añaden a la mezcla anterior

20,0 partes de una solución acuosa de cloruro amó-

1

nico al 10 %.

3.2 La mezcla que contiene látex sintético está constituida por:

5

74,0 partes de látex buna

2,2 partes de oleato potásico

9,0 partes de una pasta vulcanizante

5,0 partes de metilcelulosa

Para coagular se añaden a la mezcla anterior:

2,0 a 4,0 partes de un silicofluoruro.

10

Cuando se manufacturan materiales laminares de acuerdo con la invención, se añaden a los materiales de base que han de ser procesados partículas de por lo menos un polímero hinchable modificado, preferiblemente en una proporción de 5 a 30 % en peso respecto a la película o capa final o respecto a la proporción del caucho en la capa y se distribuyen uniformemente en los materiales de base antes de extender o configurar el material de alguna otra forma.

15

20

Los materiales laminares de acuerdo con la invención presentan una gran capacidad de absorción y transmisión de vapor de agua, que supera con mucho a un mero efecto de transporte de las partículas incorporadas. Además, los materiales laminares pueden liberar de nuevo el vapor de agua absorbido bajo ciertas condiciones, por ejemplo, cuando se transfieren a condiciones climatológicas diferentes.

25

30

Las propiedades indicadas de los materiales laminares no solamente dependen del efecto claramente demostrable producido por la adición de las partículas de por lo menos un polímero modificado hinchable sino también, entre otras cosas, del espesor de la película o del recubrimiento respectivamente; por lo tanto, la película o recubrimiento es pre-

1 parada adecuadamente con un espesor de 0,05 a 0,5 mm aproximadamente, en especial si se ha de obtener una buena transmisión de vapor del agua además de una buena absorción del vapor de agua.

5 Los materiales laminares de acuerdo con la invención que presentan las propiedades indicadas son adecuados, por ejemplo, para uso como películas autoportantes o como recubrimiento sobre materiales de soporte, en especial como textiles cauchutados, palas o plantillas de zapatos o materiales para forros de alfombras, es decir, pueden ser utilizados para fines en los que, en condiciones fisiológicas, se producen humores corporales, v.g. transpiración. En forma espumada, también pueden ser utilizados como absorbentes con fines higiénicos, v.g. para tampones, ya que el material
10 espumado es capaz de absorber y retener el agua.

15 Las abreviaturas y términos utilizados en la descripción de los ejemplos para caracterizar los materiales laminares de acuerdo con esta invención y los polímeros modificados hinchables presentes en los mismos están definidos a
20 continuación:

WRV Capacidad de retención del agua del polímero modificado hinchable en porcentaje en peso, medida frente a 2000 veces la aceleración de la gravedad, relativa a su fracción insoluble en agua; la WRV se determina
25 después de sumergir la muestra en agua

WUA Fracción insoluble en agua en el polímero modificado hinchable.

30 GS Grado de sustitución, es decir, número de grupos hidroxilos sustituidos sobre las unidades anhidro-D-glucosa, desde 0,0 a 3,0.

1

SV Absorbencia del polímero modificado hinchable para una solución al 1 % de NaCl en porcentaje en peso, relativa a su peso total; la SV se determina después de haber absorbido la muestra una solución acuosa al 1 % de NaCl hasta la saturación.

5

WDA
DIN La absorción de vapor de agua se determina como pérdida de peso de una muestra secada hasta peso constante, con respecto al peso original, en las condiciones de la norma DIN 53 304 (edición de Mayo de 1968) a $102^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. En este método, la muestra se pesa primero con una precisión de $\pm 0,001$ g, inmediatamente después de haberla sacado de una vasija hermética a los vapores de agua. Después las muestras se secan suspendidas en una cabina de calefacción a una temperatura de $102^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 15 horas; a continuación se enfría a la temperatura ambiente y se pesan de nuevo con una precisión de $\pm 0,001$ g. Para poder determinar totalmente la absorción del vapor de agua de las muestras bajo diferentes condiciones, las muestras particulares se suspenden en diferentes condiciones atmosféricas y al cabo de ciertos intervalos de tiempo se sacan y se determina su absorción de vapor de agua como porcentaje en peso con respecto a su peso inicial al comenzar la medida particular.

10

15

20

25

WDD
PFI Velocidad de transmisión del vapor de agua (de acuerdo con W. Fischer y W. Schmidt, "Das Leder", E. Roether-Verlag, Darmstadt, 27, 87 y siguientes (1976)). El interior del aparato se mantiene a 32°C y la muestra (que forma una "ventana" del aparato) se encuentra bajo condiciones atmosféricas normalizadas - salvo indi-

30

1

5

10

15

20

25

30

cación en contrario - de 23°C/50 % de humedad relativa, manteniéndose constantes estas condiciones mediante una suave corriente de aire procedente de un ventilador montado sobre el aparato. La superficie libre de ensayo tiene un área de 10 cm². En el interior del aparato, el agua a 32°C y la atmósfera sobre el agua, que está saturada de vapor de agua, se mantienen en movimiento continuo con ayuda de un agitador magnético. Para determinar la WDD, se obtiene la pérdida de peso de la vasija experimental con la muestra. La WDD se expresa en mg/cm².x horas. (En la mayoría de los casos, x es 1 pero también puede ser 8 o 24).

WDA
PFI

Absorción del vapor de agua. (véase también WDD_{PFI}).

La absorción de vapor de agua se determina simultáneamente con la medida de WDD_{PFI}, por determinación del aumento de peso de la muestra; salvo indicación en contrario, la muestra es permeable a las condiciones atmosféricas externas, es decir, no está cubierta.

En todos los ejemplos que siguen, los polímeros hinchables modificados representativos son carboximetilcelulosas sódicas que están químicamente entrecruzadas con ácido bis-acrilamido-acético y que presentan los siguientes parámetros: WUA \geq 70 %, WRV = 400 a 700 %, SV = 800 a 1400 %, GS = 0,8 a 1,1 y un tamaño de partícula igual o inferior a 200 μ m con una proporción del 90 % en peso igual o inferior a 100 μ m.

Ejemplos 1a3 y Ejemplo Comparativo V 1 (Tabla I)

Se prepara de acuerdo con la invención un tejido de algodón recubierto de caucho, que contiene como adición un polímero hinchable modificado en diversas proporciones en la capa de caucho (15 % en peso en el Ejemplo 1, 20 % en peso

1 en el Ejemplo 2 y 25 % en peso del Ejemplo 3, respecto al
peso de la capa). Este material se compara con un tejido
cauchutado sin adición (V 1), desde el punto de vista de la
transmisión y absorción del vapor de agua. Los valores me-
5 didos aumentan al aumentar la proporción del polímero hin-
chable modificado; los ensayos realizados no revelan una
influencia significativa sobre las propiedades mecánicas
del tejido recubierto. En comparación con los tejidos recu-
biertos sin adición, los tejidos recubiertos con adición
10 de acuerdo con esta invención presentan una clara transmi-
sión y absorción del vapor de agua.

Ejemplos 4 a 6 y Ejemplos Comparativos V 2 a V 4 (Tabla II)

15 Se prepara de acuerdo con la invención un caucho es-
pumado (en diversos espesores) a partir de una masa de
caucho que contiene como adición un polímero hinchable mo-
dificado, en una proporción del 15 % en peso con respecto
al peso del caucho espumado. Este material se compara con
un caucho espumado del mismo espesor pero sin adición, des-
de el punto de vista del aumento de la absorción al vapor
20 de agua después de una creciente duración de la acción de
vapor de agua.

Los cauchos espumados tienen las siguientes estruc-
turas:

25 Ejemplo V 2 y Ejemplo 4: Las dos superficies externas están
cubiertas con una piel de caucho.

Ejemplo V 3 y Ejemplo 5: Una superficie externa muestra una
espuma de celdilla abierta y la otra superficie externa es-
tá cubierta con una piel de caucho

30 Ejemplo V 4 y Ejemplo 6: Las dos superficies externas pre-
sentan una espuma de celdilla abierta.

1 Un caucho espumado con una adición preparada de acuerdo con la invención absorbe una mayor cantidad de vapor de agua que un caucho espumado similar sin adición.

5 Ejemplo 7 y Ejemplo Comparativo V 5 (Tabla III)

Se prepara de acuerdo con la invención una espuma a partir de látex natural que contiene como adición un 15 % en peso de un polímero hinchable modificado, calculada sobre el peso de la espuma de látex final (Ejemplo 7). Este material se compara con una espuma de látex sin adición (V 5) desde el punto de vista de la absorción de vapor de agua en diferentes condiciones atmosféricas y en el caso de una creciente duración de la acción de vapor de agua. Una espuma de látex preparada de acuerdo con la invención absorbe una cantidad de vapor de agua considerablemente mayor que una espuma similar sin adición.

15 Ejemplos 8 a 10 y Ejemplo Comparativo V 6 (Tabla IV)

Se prepara una espuma de acuerdo con la invención, a partir de un látex sintético que contiene diversas proporciones de una adición (10 % en peso en el Ejemplo 8, 20 % en peso en el Ejemplo 9 y 30 % en el Ejemplo 10, calculadas sobre el peso de la espuma de látex final). La absorción de vapor de agua de este material se compara con la absorción de vapor de agua de una espuma de látex sin adición (V 6). Los materiales espumados se exponen a una atmósfera de 65 % de humedad relativa (H.R.) a una temperatura de 20°C y posteriormente a diversas atmósferas húmedas y se mide al cabo de ciertos intervalos de tiempo el respectivo aumento o disminución de la humedad. Una mayor cantidad de la adición va acompañada de un aumento de la absorción de vapor de agua de la espuma. Una espuma que contiene la

1 adición absorbe una cantidad de vapor de agua considerablemente mayor que una espuma similar sin adición.

TABLA I

5

Ej. tal (mm)	WDD PFI en		WDA PFI en	
	mg/cm ² .8 horas	mg/cm ² .1 hora	mg/cm ² .8 horas	% en peso
V 1 capa de caucho 0,2	0,55	0,07	0,60	0,44
capa de género tejido 0,4				
10 1 "	2,79	0,35	3,03	2,61
2 "	2,83	0,35	11,87	10,85
3 "	20,50	2,56	19,59	23,57

15

20

25

30

1

TABLA II

Ejemplo	Espesor de la probeta experimental (mm)	Dimensiones de la probeta experimental (mm ²)	Aumento de la WDA _{DIN} en % en peso, al cabo de*					
			1 hora	2 horas	4 horas	8 horas	12 horas	24 horas
V 2	25	50 x 100	0,03	0,05	0,07	0,12	0,16	0,25
4	25	"	0,11	0,17	0,27	0,45	0,61	0,95
V 3	5	"	0,10	0,14	0,23	0,37	0,50	0,82
5	5	"	0,46	0,68	0,99	1,50	1,90	3,01
V 4	20	"	0,04	0,05	0,08	0,13	0,16	0,26
6	20	"	0,44	0,62	1,00	1,54	2,01	3,13

* Las probetas experimentales se retiraron de las condiciones atmosféricas de 20°C y 65 % de humedad relativa y se almacenaron a 20°C y 95 % de humedad relativa

10

TABLA III

Ejemplo	Espesor de la probeta experimental (mm)	Dimensiones de la probeta experimental (mm ²)	Duración de la medida (horas)	WDA _{DIN} en % en peso bajo unas condiciones atmosféricas de					
				20°C/20% H.R.	20°C/35% H.R.	20°C/65% H.R.	20°C/95% H.R.		
V 5	5,5	50 x 100	4	0,01	0,03	0,04	0,45		
			8	0,01	0,03	0,07	0,50		
			12	0,01	0,04	0,08	0,88		
7	5,5	50 x 100	4	0,80	1,20	1,92	7,22		
			8	0,89	0,24	2,38	9,32		
			12	0,94	1,28	2,41	10,83		

15

20

25

30

1

TABLA II

Ejemplo	Espesor de la probeta experimental (mm)	Dimensiones de la probeta experimental (mm ²)	Aumento de la WDA _{DIN} en % en peso, al cabo			
			1 hora	2 horas	4 horas	8 horas
V 2	25	50 x 100	0,03	0,05	0,07	0,12
4	25	"	0,11	0,17	0,27	0,45
V 3	5	"	0,10	0,14	0,23	0,37
5	5	"	0,46	0,63	0,99	1,50
V 4	20	"	0,04	0,05	0,08	0,13
6	20	"	0,44	0,62	1,00	1,54

10

* Las probetas experimentales se retiraron de las condiciones atmosféricas y se almacenaron a 20°C y 95 % de humedad relativa

TABLA III

Ejemplo	Espesor de la probeta experimental (mm)	Dimensiones de la probeta experimental (mm ²)	Duración de la medida (horas)	WDA _{DIN} en % en peso bajo unas cc		
				20°C/20% H.R.	20°C/35% H.R.	20°C/65% H.R.
V 5	5,5	50 x 100	4	0,01	0,03	0,04
			8	0,01	0,03	0,07
			12	0,01	0,04	0,08
7	5,5	50 x 100	4	0,80	1,20	1,92
			8	0,89	0,24	2,38
			12	0,94	1,28	2,42

20

25

30

TABLA II

Aumento de la WDA_{DIN} en % en peso, al cabo de*

<u>1 hora</u>	<u>2 horas</u>	<u>4 horas</u>	<u>8 horas</u>	<u>12 horas</u>	<u>24 horas</u>
0,03	0,05	0,07	0,12	0,16	0,25
0,11	0,17	0,27	0,45	0,61	0,95
0,10	0,14	0,23	0,37	0,50	0,82
0,46	0,68	0,99	1,50	1,90	3,01
0,04	0,05	0,08	0,13	0,16	0,26
0,44	0,62	1,00	1,54	2,01	3,13

retiraron de las condiciones atmosféricas de 20°C y 65 % de humedad relativa de humedad relativa

TABLA III

WDA_{DIN} en % en peso bajo unas condiciones atmosféricas de

Duración de la medida (horas)	WDA_{DIN} en % en peso bajo unas condiciones atmosféricas de			
	20°C/20% H.R.	20°C/35% H.R.	20°C/65% H.R.	20°C/95% H.R.
4	0,01	0,03	0,04	0,45
8	0,01	0,03	0,07	0,50
12	0,01	0,04	0,08	0,88
4	0,80	1,20	1,92	7,22
8	0,89	0,24	2,38	9,32
12	0,94	1,28	2,41	10,83

TABLA IV

Ejemplo	Espesor de la probeta experimental (mm)	Dimensiones de la probeta experimental (mm ²)	Duración de la medida (horas)	Aumento o disminución (% en peso) de la WDA _{DIN} *		
				20°C/20% H.R.	20°C/35% H.R.	20°C/95% H.R.
V 6	5,5	50 x 100	4	-0,06	-0,03	+0,39
			8	-0,06	-0,03	+0,46
			24	-0,06	-0,03	+0,80
8	5,5	50 x 100	4	-0,48	-0,15	+3,30
			8	-0,51	-0,36	+3,81
			24	-0,53	-0,36	+6,35
9	5,5	50 x 100	4	-1,31	-0,96	+6,51
			8	-1,36	-1,00	+7,96
			24	-1,40	-1,03	+13,51
10	5,5	50 x 100	4	-1,98	-1,47	+7,84
			8	-1,99	-1,52	+12,17
			24	-2,12	-1,57	+18,21

* Todos los valores se refieren a la WDA_{DIN} inicial bajo unas condiciones atmosféricas de 20°C y 65 % de humedad relativa.

TABLA IV

Ejemplo	Espesor de la probeta experimental (mm)	Dimensiones de la probeta experimental (mm ²)	Duración de la medida (horas)	Aumento o disminución (%)	
				20°C/20% H.R.	20°C/30% H.R.
V 6	5,5	50 x 100	4	-0,06	-0,1
			8	-0,06	-0,1
			24	-0,06	-0,1
8	5,5	50 x 100	4	-0,48	-0,5
			8	-0,51	-0,5
			24	-0,53	-0,5
9	5,5	50 x 100	4	-1,31	-0,9
			8	-1,36	-1,0
			24	-1,40	-1,0
10	5,5	50 x 100	4	-1,98	-1,4
			8	-1,99	-1,5
			24	-2,12	-1,5

* Todos los valores se refieren a la WDA_{DIN} inicial bajo unas condiciones atmosféricas

TABLA IV

s e en	Duración de la medida (horas)	Aumento o disminución (% en peso) de la ^{WDA} DIN* a		
		20°C/20% H.R.	20°C/35% H.R.	20°C/95% H.R.
	4	-0,06	-0,03	+0,39
	8	-0,06	-0,03	+0,46
	24	-0,06	-0,03	+0,80
	4	-0,48	-0,13	+3,30
	8	-0,51	-0,36	+3,81
	24	-0,53	-0,36	+6,35
	4	-1,31	-0,96	+6,51
	8	-1,36	-1,00	+7,96
	24	-1,40	-1,03	+13,51
	4	-1,98	-1,47	+7,84
	8	-1,99	-1,52	+12,17
	24	-2,12	-1,57	+18,21

DIN inicial bajo unas condiciones atmosféricas de 20°C y 65 % de humedad relativa.

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES:

5 1.- Un procedimiento para la preparación de un ma-
terial laminar absorbente y transmisor del vapor de agua
que comprende un caucho natural o sintético o un polímero
cauchífero, y que contiene una adición uniformemente incor-
porada de partículas de polímero, caracterizado porque se
10 agregan partículas de por lo menos un derivado de un hidra-
to de carbono modificado hinchable, que es insoluble en
agua por lo menos en un 50% en peso aproximadamente, a un
material de base que contiene caucho y se distribuyen dichas
partículas uniformemente en dicho material de base, y porque
15 luego se extiende o se configura de alguna otra manera la
mezcla, si es apropiado mediante espumado y se estabiliza
dicha mezcla.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la adición está constituida por partículas
de por lo menos un éter de almidón o un éter de celulosa mo-
dificados hinchables.

25 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, carac-
terizado porque el éter de almidón o el éter de celulosa han
sido modificados por entrecruzamiento producido con ayuda
de energía calorífica o de radiación o con un compuesto quí-
mico adicional.

30 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las rei-
vindicações 1 a 3, caracterizado porque las partículas se
agregan en una proporción del 5 al 30% en peso, calculada
sobre la proporción de caucho del material laminar final.

5.- Se reivindica por último como objeto sobre el que

1 ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL LAMINAR
5 ABSORBENTE Y TRANSMISOR DEL VAPOR DE AGUA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre
5 sente memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas
mecanografiadas.

Madrid, 8 agosto 1.978

BERNARDO UNGRIA

R. P.

10

15

20

25

30