

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650
(57-1) 540 0260

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-073857-00004-0000

Fecha: 2008-07-15 17:07:22 Dep. 2020 NUCCREACIONI
Tm. 11. PATENTE/II Eve: 378 FASE NACIONAL
Act. 538 PETICION Folios: 3

Trámite : 011
Evento : 378
Actuación : 538

Referencia : Expediente No. 06.073.857
Asunto : Solicitud de Patente para **ARTICULO MULTICAPA IMPERMEABLE Y PERMEABLE AL VAPOR**
Solicitante : **GEOX S.P.A.**
Clase : A43B 013/012
Publicada en : La Gaceta No. **587** del 18 de enero de 2008
Fecha de Solicitud : 27 de julio de 2006

1. Yo, Emilio FERRERO, identificado como aparece al pie de mi firma, actuando como apoderado en el asunto de la referencia, atentamente, solicito se efectúe el examen de patentabilidad de la solicitud en referencia presentada de acuerdo con el Capítulo I del PCT y según lo establecido en el artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Para tal efecto presento junto con este escrito el recibo por valor de \$ 420.000.00, que corresponde a la tasa fijada según lo dispuesto en la resolución No. 44372 de 26 de diciembre de 2007.

2. Ruego atentamente a la Señora Jefe se sirva ordenar que se anexe este recibo para que se efectúe dicho examen y se continúe con el trámite de la solicitud.

Señora Jefe,

EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

COLO-13377-841-005-9
SDC\SCTID-130391\WPG13377
No. M-2008-130391\SDC

65

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-073857- -00004-0000

Fecha: 2008-07-15 17:07:22 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTICION Eje: 378 FASENACIONAL
Act. 538 PETICION Folios 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 890176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 45,961
FECHA : JUNIO 9 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2678328	09/06/2008	89,445,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	114 PTC CAP-II EXAMEN DE PATENTIBILIDAD	210,000.00
		TOTAL :	\$ 210,000.00

SON: DOSCIENTOS DIEZ MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0616 13377-841-005-9

66

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-073857- -00004-0000

Fecha: 2008-07-15 17:07:22 Dep. 2020 NUECREACION:
Tra 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act 538 PETICION Folios: 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 999176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 45.962
FECHA : JUNIO 9 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2678328	09/06/2008	89.445.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	114 PTC GAP-II EXAMEN DE PATENTIBILIDAD	210.000.00
		TOTAL :	\$ 210.000.00

SON: DOSCIENTOS DIEZ MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Go 13377-841-005-9

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

RADICACIÓN EXPEDIENTE No. 06-073857

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE **PATENTE DE INVENCION**

FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No **587** DE

FECHA **18 DE ENERO DE 2008** EL TÉRMINO HÁBIL SEÑALADO POR LA LEY

EXPIRA EL **16 DE ABRIL DEL 2008**

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de patentabilidad so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI _____

NO__ **X** _____

United States Patent [19]

Rechlicz et al.

[11] Patent Number: 5,032,450

[45] Date of Patent: Jul. 16, 1991

[54] MICROPOROUS MATERIAL HAVING A COATING OF HYDROPHOBIC POLYMER

[75] Inventors: Thomas Rechlicz, Clinton, Ohio;
Dennis D. Leatherman, Pittsburgh, Pa.

[73] Assignee: PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa.

[21] Appl. No.: 473,769

[22] Filed: Jan. 31, 1990

[51] Int. Cl.⁵ B32B 3/00; B32B 27/14

[52] U.S. Cl. 428/196; 428/224;
428/225; 428/245; 428/253; 428/254; 428/255;
428/280; 428/281; 428/283; 428/290;
428/315.5; 428/315.7; 428/315.9; 428/316.6;
428/317.9; 428/910

[58] Field of Search 428/224, 196, 225, 245,
428/253, 254, 255, 280, 281, 283, 290, 315.5,
315.7, 315.9, 316.6, 317.9, 910

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,751,314	6/1956	Keil	117/72
4,194,041	3/1980	Gore et al.	428/315
4,226,926	10/1980	Goldberg et al.	429/252
4,443,511	4/1984	Worden et al.	428/198
4,613,544	9/1986	Burleigh	428/315.5
4,616,049	10/1986	Thompson et al.	523/212
4,764,560	8/1988	Mitchell	524/506
4,791,144	12/1988	Nagou et al.	521/90
4,833,172	5/1989	Schwarz et al.	521/62
4,861,644	8/1989	Young et al.	423/195

4,877,679 10/1989 Leatherman et al. 428/224

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

61-264031 11/1986 Japan .

OTHER PUBLICATIONS

E. Reagan, "Comparing the High-Tech Fabrics", *Outside Business* (Apr. 1989), pp. 41-45 and 47-49.

B. A. Ross et al., "Breathable Coatings—The How and Why" (May 1989).

D. Graiver, "Emulsion Polymerized Polydimethylsiloxane", *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 56, No. 5 (Nov.-Dec. 1983), pp. 918-926.

R. S. Ward et al., "Development of Monolithic Breathable Barrier Films for Disposable Products" (1987).

R. S. Ward et al., "The Science and Technology of Breathable Barrier Films and Coatings" (1987).

Primary Examiner—George F. Lesmes

Assistant Examiner—Richard P. Weisberger

Attorney, Agent, or Firm—George D. Morris

[57]

ABSTRACT

A coated article comprises a substantially continuous, moisture vapor permeable coating of hydrophobic polymer joined to one side of a sheet of microporous material comprises a matrix consisting essentially of linear ultrahigh molecular weight polyolefin, a large proportion of finely divided, water-insoluble siliceous filler, and interconnecting pores.

31 Claims, No Drawings

was conducted using Procedure B (upright) and using Procedure BW (Inverted).

The Mullen Hydrostatic and MVTR values obtained and the washing/drying history are summarized in Table IX.

TABLE IX

Example No. Sample	Number of Washings	Mullen Hydrostatic, kPa		MVTR, g/(m ² day)	
		Coating Up	Coating Down	Upright	Inverted
10A	0	910	1358		
10B	1	1096	1193		
10C	0			695	
10C	1			727	
11A	5	262	1426		
11B	5			843	
12A	5	207	1386		
12B	5			885	
13A	5	234	1351		
13B	5			1095	10294
14A	5	324	1310		
14B	5			1148	10289
15A	5	296	1441		
15B	5			1166	10816
16A	5	221	1048		
16B	5			1085	12647

Preferred embodiments would be to coat the laminates of Examples 7, 8, and 9 with the coating compositions of Examples 10-16 in the manner of Examples 10-16.

The invention has been described with reference to stretched microporous material having a substantially continuous, moisture vapor permeable coating of hydrophobic polymer joined to one side of the stretched microporous material, and this is indeed the preferred embodiment of the invention. Nevertheless, it is also within contemplation to coat the precursor microporous material in the same way as has been described for coating the stretched microporous material. Therefore, another embodiment of the invention is a coated article which is substantially impermeable to liquid water and permeable to moisture vapor, the article comprising: (a) a sheet of microporous material having generally opposing sides, the microporous material comprising: (1) a matrix consisting essentially of essentially linear ultrahigh molecular weight polyolefin which is essentially linear ultrahigh molecular weight polyethylene having an intrinsic viscosity of at least about 18 deciliters/gram, essentially linear ultrahigh molecular weight polypropylene having an intrinsic viscosity of at least about 6 deciliters/gram, or a mixture thereof, (2) finely divided particulate substantially water-insoluble filler, of which at least about 50 percent by weight is siliceous, distributed throughout the matrix, the filler constituting from about 50 percent to about 90 percent by weight of the microporous material, and (3) a network of interconnecting pores communicating throughout the microporous material, the pores on a coating-free and impregnant-free basis constituting from about 35 percent to about 80 percent by volume of the microporous material; and (b) a substantially continuous, moisture vapor permeable coating of hydrophobic polymer joined to one side of the microporous material.

Although the present invention has been described with reference to specific details of certain embodiments thereof, it is not intended that such details should be regarded as limitations upon the scope of the invention except insofar as they are included in the accompanying claims.

We claim:

1. A coated article which is substantially impermeable to liquid water and permeable to moisture vapor, said article comprising:

(a) a sheet of microporous material having generally

opposing sides, said microporous material comprising:

(1) a matrix consisting essentially of essentially linear ultrahigh molecular weight polyolefin which is essentially linear ultrahigh molecular weight polyethylene having an intrinsic viscosity of at least about 18 deciliters/gram, essentially linear ultrahigh molecular weight polypropylene having an intrinsic viscosity of at least about 6 deciliters/gram, or a mixture thereof; said matrix comprising regions of stretch-induced molecularly oriented ultrahigh molecular weight polyolefin distributed throughout said matrix,

(2) finely divided particulate substantially water-insoluble filler, of which at least about 50 percent by weight is siliceous, distributed throughout said matrix, said filler constituting from about 50 percent to about 90 percent by weight of said microporous material, and

(3) a network of interconnecting pores communicating throughout said microporous material, said pores on a coating-free and impregnant-free basis constituting more than 70 percent by volume of said microporous material; and

(b) a substantially continuous, moisture vapor permeable coating of hydrophobic polymer joined to one side of said microporous material, said coating being an elastomeric solid at ambient temperatures.

2. The coated article of claim 1 wherein said essentially linear ultrahigh molecular weight polyolefin is essentially linear ultrahigh molecular weight polyethylene having an intrinsic viscosity of at least about 18 deciliters/gram.

3. The coated article of claim 2 wherein said ultrahigh molecular weight polyethylene has an intrinsic viscosity in the range of from about 18 to about 39 deciliters/gram.

4. The coated article of claim 2 wherein at least about 65 percent by weight of said filler is siliceous.

5. The coated article of claim 2 wherein said siliceous filler is precipitated silica.

MICROPOROUS MATERIAL HAVING A COATING OF HYDROPHOBIC POLYMER

Waterproof, moisture vapor permeable, multilayer sheet materials of differing construction from those of the present invention are known.

U.S. Pat. No. 4,194,041 discloses a hydrophobic layer which is porous and permeable to gases, joined to one surface of the layer a continuous film of hydrophilic material. Examples of hydrophobic layers include microporous expanded polytetrafluoroethylene film which has been heated above its crystalline melt point after expansion, microporous polypropylene film and tightly woven fabrics or tightly spaced nonwoven webs of fibers of polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene, or other fibers treated with hydrophobic agents. Examples of hydrophilic films include films of crosslinked polyoxyethylene-polyurethane and films of a copolymer of tetrafluoroethylene and a monomer such as perfluoro-3,6-dioxo-4-methyl-7-octensulfonic acid.

U.S. Pat. No. 4,443,511 discloses stretching a composite comprising a layer of hydrophobic material and an elastomeric hydrophilic layer.

Waterproof, moisture vapor permeable, unitary sheet materials are also known.

U.S. Pat. No. 4,613,544 discloses a material of this type which comprises a microporous polymeric matrix, which is preferably hydrophobic but may be hydrophilic, the pores of which are sufficiently filled with a moisture vapor permeable, water impermeable, hydrophilic material to prevent the passage of water and other liquids while permitting the passage of moisture vapor.

U.S. Pat. No. 4,764,560 discloses porous materials which are impervious to liquid water and pervious to air. The materials are stretched interpenetrating polymer networks of cured silicone and polytetrafluoroethylene.

The disclosures of U.S. Pat. Nos. 4,194,041; 4,443,511; 4,613,544; and 4,764,560 are, in their entireties, incorporated herein by reference.

Contrary to the disclosures of the patents discussed above, a coated article which is substantially impermeable to liquid water and permeable to moisture vapor, has been discovered in which the substantially continuous coating is hydrophobic and in which the microporous layer comprises a hydrophobic polymer matrix containing a large proportion of hydrophilic siliceous filler. The hydrophobic coating is characterized by a high moisture permeability coefficient. Due to the hydrophobic property of the coating, liquid water beads up on the exposed surface rather than forming an extensive liquid water film. Inasmuch as the primary driving force for transporting moisture vapor molecules through the coating is ultimately a difference in moisture vapor pressure on opposite sides of the coating, the avoidance of such liquid water films is advantageous in promoting efficient moisture vapor transfer.

The microporous material, if initially hydrophobic, becomes hydrophilic upon washing due to the effect of the detergent and/or soap, that is, the surfactant. The hydrophilic microporous material acts as a wicking agent to increase the transport of moisture to the hydrophobic coating.

Accordingly, one embodiment of the invention is a coated article which is substantially impermeable to

liquid water and permeable to moisture vapor, the article comprising: (a) a sheet of microporous material having generally opposing sides, the microporous material comprising: (1) a matrix consisting essentially of essentially linear ultrahigh molecular weight polyolefin which is essentially linear ultrahigh molecular weight polyethylene having an intrinsic viscosity of at least about 18 deciliters/gram, essentially linear ultrahigh molecular weight polypropylene having an intrinsic viscosity of at least about 6 deciliters/gram, or a mixture thereof, the matrix comprising regions of stretch-induced molecularly oriented ultrahigh molecular weight polyolefin distributed throughout the matrix, (2) finely divided particulate substantially water-insoluble filler, of which at least about 50 percent by weight is siliceous, distributed throughout the matrix, the filler constituting from about 50 percent to about 90 percent by weight of the microporous material, and (3) a network of interconnecting pores communicating throughout the microporous material, the pores on a coating-free and impregnant-free basis constituting more than 70 percent by volume of the microporous material; and (b) a substantially continuous, moisture vapor permeable coating of hydrophobic polymer joined to one side of the microporous material.

It has surprisingly been found that the moisture vapor transmission rate of the microporous material is much less dependent upon the porosity of the microporous material than would have been expected. Although it is not desired to be bound by any theory, it is believed that the capillary forces within the pores of the siliceous filler provide a strong driving force for transport of liquid water through the microporous material and delivery to the hydrophobic polymeric coating. It is also believed that inasmuch as the hydrophobic polymeric coating is substantially continuous, it is not porous in the sense that there are passageways larger than molecular in size and that the moisture vapor is effectively transported through the layer by diffusion on a molecule by molecule basis. Since coatings are only rarely perfect, pinholes may occasionally be present, but these are few in number and the quantity of moisture vapor transported by them is very small compared with that transported through the continuous coating.

Microporous materials which may be used in the present invention and methods for their production are described in U.S. Pat. Nos. 4,833,172 and 4,877,679, the entire disclosures of which are incorporated herein by reference.

The microporous material may be produced by stretching precursor microporous material in at least one stretching direction above the elastic limit, the precursor microporous material comprising (a) a matrix consisting essentially of essentially linear ultrahigh molecular weight polyolefin which is essentially linear ultrahigh molecular weight polyethylene having an intrinsic viscosity of at least about 18 deciliters/gram, essentially linear ultrahigh molecular weight polypropylene having an intrinsic viscosity of at least about 6 deciliters/gram, or a mixture thereof, (b) finely divided particulate substantially water-insoluble filler, of which at least about 50 percent by weight is siliceous, distributed throughout the matrix, the filler constituting from about 50 percent to about 90 percent by weight of the microporous material, and (c) a network of interconnecting pores communicating throughout the precursor microporous material, the pores constituting from about 35 percent to about 80 percent by volume of the precursor

The finely divided substantially water-insoluble siliceous filler used in the microporous material is particulate. As present in the microporous material, the siliceous filler may be in the form of ultimate particles, aggregates of ultimate particles, or a combination of both. In most cases, at least about 90 percent by weight of the siliceous filler used in preparing the microporous material has gross particle sizes in the range of from about 5 to about 40 micrometers as determined by use of a Model TAIL Coulter Counter (Coulter Electronics, Inc.) according to ASTM C 690-80 but modified by stirring the filler for 10 minutes in Isoton II electrolyte (Curtin Matheson Scientific, Inc.) using a four-blade, 4.445 centimeter diameter propeller stirrer. Preferably at least about 90 percent by weight of the siliceous filler has gross particle sizes in the range of from about 10 to about 30 micrometers. It is expected that the sizes of filler agglomerates may be reduced during processing of the ingredients to prepare the microporous material. Accordingly, the distribution of gross particle sizes in the microporous material may be smaller than in the raw siliceous filler itself. ASTM C 690-80 is, in its entirety, incorporated herein by reference.

Examples of suitable siliceous fillers include silica, mica, montmorillonite, kaolinite, asbestos, talc, diatomaceous earth, vermiculite, natural and synthetic zeolites, cement, calcium silicate, aluminum silicate, sodium aluminum silicate, aluminum polysilicate, alumina silica gels, and glass particles. Silica and the clays are the preferred siliceous fillers. Of the silicas, precipitated silica, silica gel, or fumed silica is most often used.

In addition to the siliceous filler, finely divided particulate substantially water-insoluble non-siliceous fillers may also be employed. Examples of such optional non-siliceous fillers include carbon black, charcoal, graphite, titanium oxide, iron oxide, copper oxide, zinc oxide, antimony oxide, zirconia, magnesia, alumina, molybdenum disulfide, zinc sulfide, barium sulfate, strontium sulfate, calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium hydroxide, and finely divided particulate substantially water-insoluble flame retardant filler such as ethylenebis(tetrabromophthalimide), octabromodiphenyl oxide, decabromodiphenyl oxide, and ethylenebis(dibromonorborene dicarboximide).

The finely divided substantially water-insoluble non-siliceous filler used in the microporous material is particulate. As present in the microporous material, the non-siliceous filler may be in the form of ultimate particles, aggregates of ultimate particles, or a combination of both. In most cases, at least about 75 percent by weight of the non-siliceous filler used in preparing the microporous material has gross particle sizes in the ranges of from about 0.1 to about 40 micrometers as determined by use of a Micromeritics Sedigraph 5000-D (Micromeritics Instrument Corp.) in accordance with the accompanying operating manual. The preferred ranges vary from filler to filler. For example, it is preferred that at least about 75 percent by weight of antimony oxide particles be in the range of from about 0.1 to about 3 micrometers, whereas it is preferred that at least about 75 percent by weight of barium sulfate particles be in the range of from about 1 to about 25 micrometers. It is expected that the sizes of filler agglomerates may be reduced during processing of the ingredients to prepare the microporous material. Therefore, the distribution of gross particle sizes in the microporous material may be smaller than in the raw non-siliceous filler itself.

The particularly preferred finely divided particulate substantially water-insoluble siliceous filler is precipitated silica. Although both are silicas, it is important to distinguish precipitated silica from silica gel inasmuch as these different materials have different properties. Reference in this regard is made to R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979), Library of Congress Catalog No. QD 181.S6144, the entire disclosure of which is incorporated herein by reference. Note especially pages 15-29, 172-176, 218-233, 364-365, 462-465, 554-564, and 578-579. Silica gel is usually produced commercially at low pH by acidifying an aqueous solution of a soluble metal silicate, typically sodium silicate, with acid. The acid employed is generally a strong mineral acid such as sulfuric acid or hydrochloric acid although carbon dioxide is sometimes used. Inasmuch as there is essentially no difference in density between the gel phase and the surrounding liquid phase while the viscosity is low, the gel phase does not settle out, that is to say, it does not precipitate. Silica gel, then, may be described as a non-precipitated, coherent, rigid, three-dimensional network of contiguous particles of colloidal amorphous silica. The state of subdivision ranges from large, solid masses to submicroscopic particles, and the degree of dehydration from almost anhydrous silica to soft gelatinous masses containing on the order of 100 parts of water per part of silica by weight, although the highly hydrated forms are only rarely used in the microporous material.

Precipitated silica is usually produced commercially by combining an aqueous solution of a soluble metal silicate, ordinarily alkali metal silicate such as sodium silicate, and an acid so that colloidal particles will grow in weakly alkaline solution and be coagulated by the alkali metal ions of the resulting soluble alkali metal salt. Various acids may be used, including the mineral acids and carbon dioxide. In the absence of a coagulant, silica is not precipitated from solution at any pH. The coagulant used to effect precipitation may be the soluble alkali metal salt produced during formation of the colloidal silica particles, it may be added electrolyte such as a soluble inorganic or organic salt, or it may be a combination of both.

Precipitated silica, then, may be described as precipitated aggregates of ultimate particles of colloidal amorphous silica that have not at any point existed as macroscopic gel during the preparation. The sizes of the aggregates and the degree of hydration may vary widely.

Precipitated silica powders differ from silica gels that have been pulverized in ordinarily having a more open structure, that is, a higher specific pore volume. However, the specific surface area of precipitated silica as measured by the Brunauer, Emmet, Teller (BET) method using nitrogen as the adsorbate, is often lower than that of silica gel.

Many different precipitated silicas may be employed in the microporous material, but the preferred precipitated silicas are those obtained by precipitation from an aqueous solution of sodium silicate using a suitable acid such as sulfuric acid, hydrochloric acid, or carbon dioxide. Such precipitated silicas are themselves known and processes for producing them are described in detail in U.S. Pat. No. 2,940,830, and in U.S. Pat. No. 4,681,750, the entire disclosures of which are incorporated herein by reference, including especially the processes for making precipitated silicas and the properties of the products.

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



72

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : D06N 3/14, B29C 41/00, 41/14, 41/22, D06N 3/18		A1	(11) International Publication Number: WO 95/30793 (43) International Publication Date: 16 November 1995 (16.11.95)
(21) International Application Number: PCT/US94/07168 (22) International Filing Date: 24 June 1994 (24.06.94) (30) Priority Data: 08/239,085 6 May 1994 (06.05.94) US (71) Applicant: W.L. GORE & ASSOCIATES, INC. [US/US]; 551 Paper Mill Road, P.O. Box 9206, Newark, DE 19714 (US). (72) Inventors: DUTTA, Anit; 5419 Pinhurst Drive, Wilmington, DE 19808 (US). HENN, Rober, Lyon; 2640 Longwood Drive, Wilmington, DE 19810 (US). (74) Agents: SAMUELS, Gary, A. et al.; W.L. Gore & Associates, Inc., 551 Paper Mill Road, P.O. Box 9206, Newark, DE 19714 (US).			(81) Designated States: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, UZ, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published With international search report.
(54) Title: THREE-DIMENSIONAL SEAMLESS WATERPROOF BREATHABLE FLEXIBLE COMPOSITE ARTICLES			
(57) Abstract Waterproof, breathable, flexible, seamless shaped articles, such as gloves or socks, which are comprised of a flexible layered composite comprising: (a) a microporous thermoplastic polyester polyurethane or polyether polyurethane that is water vapor permeable, and (b) a hydrophilic nonporous copolymer that is waterproof but water vapor permeable which provides improved waterproofness to the microporous polymer layer.			

modulus under tensile deformation. Since these unsupported non-porous films need to be of a certain minimum thickness for them to be useful as articles like gloves or socks, such articles are not very comfortable. Specifically, they are noisy and stiff, leading to poor fit and dexterity. It would be desirable to provide a film useful in form-fitting gloves, or useful in making a film for use in fabric structures that does not have the deficiencies recited above.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention overcomes the deficiencies recited above by providing seamless shaped articles, such as gloves, socks or films, made of a flexible layered composite. One layer (I) of the composite is a microporous, elastomeric, thermoplastic polyester polyurethane or polyether polyurethane that is water vapor permeable. A second non-porous layer (II) is a hydrophilic nonporous continuous polymer that is waterproof but water vapor permeable and which improves the waterproofness of the composite over that of the microporous polyurethane layer (I) alone.

In one aspect the article is in the form of a glove. In another, it is in the form of a sock.

Preferably layer II will be 0.5 to 2 mils thick and layer I will be 5 to 50 mils thick.

By "hydrophilic" is meant that the material has a strong affinity for water and is capable of transporting water molecules through it. A convenient measure of affinity for water is the amount of water absorbed by the polymer under specified conditions. ASTM D570 is such a standard test method for determining water absorption of plastics. As used herein, hydrophilic is any polymer that shows greater than 5% (24 hour water absorption as per ASTM D570) water absorption by weight.

By "microporous" is meant that the layer has continuous pores from one side to the other that are very small.

By "breathable" is meant that the article has the ability to pass water vapor, such as in evaporated perspiration.

By "form-fitting" is meant that the gloves or socks, etc.,

76
74

The polymers may be produced by a bulk polymerization process and subsequently dissolved in suitable solvents or may be prepared directly in solution by a solution polymerization process.

5 The polymer can include conventional stabilizers, fillers, processing aids, pigments, dyes, and additives such as surface active agents or proofing agents, and when the polymer content is quoted in the claims this includes any such additives which may replace up to 10% w/w of the polymer.

10 A further polyurethane system which has been found suitable for layer I uses polyesters derived from caprolactone. Such polyurethanes are described in British Patent Specification No. 859640.

Layer II - Nonporous Polymers

15 Turning now to the hydrophilic polymer component of layer II, it should have 24 hour water absorption value greater than 5% when tested as per ASTM D570.

20 Layer II can be formed from such materials disclosed in USP 4,194,041, the disclosure of which is incorporated herein by reference; and from hydrophilic elastomers including but not limited to elastomers made from poly(esters), poly(amides), cellulose derivatives, poly(acrylic acid) and its homologs, natural or synthetic rubber with hydrophilic impurities, copolyoxamides, polyureas, polyelectrolytes, poly(phosphates), poly(vinylamine), poly(vinylalcohol), poly(ether) and copolymers thereof,
25 poly(thioether), polythioether-polyether, copoly(epichlorohydrinether), poly(sulphosphates), copolyester-ether and derivatives or mixtures thereof. Preferably, the hydrophilic polymer is a copolyetherester, polyurethane or a copolyetheresteramide. All these polymers are permeable to water
30 vapor, but are highly impervious to liquid water.

A preferred class is hydrophilic copolyether esteramide. These polymers are a part of the general family of polyether block amide polymer chemistry as discussed in "Thermoplastic Elastomers - A Comprehensive Review" edited by N.R. Legge, G. Holden and H.E. Schroeder. The general formula of these copolymers is:

35

United States Patent [19]

Obayashi et al.

[11] Patent Number: 4,686,135
[45] Date of Patent: Aug. 11, 1987

[54] COMPOSITE SHEET MATERIAL

[75] Inventors: Tsutomu Obayashi, Tokyo; Kazuhide Ino, Souka; Yoshiji Hiraoka, Musashino; Saburo Baba, Nagareyama, all of Japan

[73] Assignee: Hiraoka & Co., Ltd., Tokyo, Japan

[21] Appl. No.: 798,112

[22] Filed: Nov. 14, 1985

[30] Foreign Application Priority Data

Jan. 29, 1985 [JP]	Japan	60-13445
Feb. 14, 1985 [JP]	Japan	60-25240
Jun. 4, 1985 [JP]	Japan	60-119671
Jun. 4, 1985 [JP]	Japan	60-119672
Jun. 28, 1985 [JP]	Japan	60-140412
Jun. 29, 1985 [JP]	Japan	60-141523
Aug. 12, 1985 [JP]	Japan	60-175655
Aug. 12, 1985 [JP]	Japan	60-175656
Aug. 12, 1985 [JP]	Japan	60-175657
Aug. 17, 1985 [JP]	Japan	60-180039
Aug. 20, 1985 [JP]	Japan	60-181076
Aug. 28, 1985 [JP]	Japan	60-187178

[51] Int. Cl.⁴ B32B 7/00; C09J 5/02

[52] U.S. Cl. 428/265; 428/266; 428/267; 428/268; 428/271; 428/365; 428/367; 428/379; 428/408; 428/414; 428/421; 428/443; 428/447; 428/476.3; 428/476.5; 428/476.9; 428/518; 428/483; 428/476.3; 428/306.9; 427/34; 427/41

[58] Field of Search 428/421, 408, 266, 443, 428/267, 447, 268, 414, 271, 424.4, 365, 367, 379, 920; 156/306.9

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,286,013	8/1981	Daroga et al.	428/447
4,308,197	12/1981	Byrd et al.	428/447
4,312,693	1/1982	Salensky et al.	428/447
4,341,841	7/1982	Ohno et al.	428/447 X
4,409,275	10/1983	Samowich	428/908.8

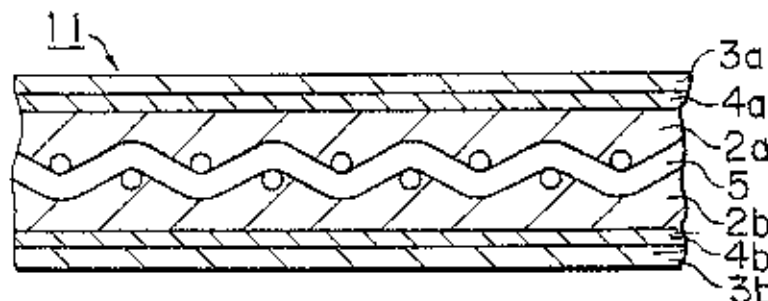
Primary Examiner—P. C. Ivcs

Attorney, Agent, or Firm—Benasutti and Murray

[57] ABSTRACT

A stainproof, flame-resistant composite sheet material including at least one silicone polymer layer containing a silicone resin or rubber and optionally a flame-resistant inorganic filler and at least one stainproof surface layer containing at least one synthetic thermoplastic stain-resistant, weathering-resistant polymeric material, the silicone polymer layer and the stainproof surface layer being bonded optionally through an adhesive material, a cold plasma or corona discharge-modified surface portion of the silicone polymer layer or a cold plasma or corona discharge-modified and graft polymerization-modified surface portion of the silicone polymer layer.

20 Claims, 6 Drawing Figures



The resultant composite sheet exhibited excellent heat resistance, stainproof property, and flex resistance.

EXAMPLE 9

The same procedures as those described in Example 1 were carried out with the following exception.

A surface of the precursory sheet was subjected to cold plasma treatment. The precursory sheet was placed in a cold plasma apparatus. The pressure in the apparatus was reduced to 10^{-5} Torr. Argon gas was introduced into the pressure reduced apparatus, and the pressure in the apparatus was adjusted to 0.2 Torr.

Cold plasma treatment was applied to the precursory sheet surface at a frequency of 13.56 MHz at a consumption power of 100 W for 30 minutes.

The resultant composite sheet exhibited a satisfactory stainproof property and an excellent peeling strength between the silicone polymer layer and the stainproof surface layer. In the peeling test, the stainproof surface layer was broken at a tensile load of 5.2 kg/3 cm without peeling from the silicone polymer layer.

EXAMPLE 10

The same procedures as those described in Example 2 were carried out, except that the same cold plasma treatment as that described in Example 9 was applied to a surface of the silicone polymer layer in the precursory sheet.

The resultant composite sheet exhibited an excellent stainproof property and weathering resistance. Also, when the composite sheet was subjected to a peeling test, the stainproof surface layer was interrupted at a load of 5.4 kg/3 cm without being peeled from the silicone polymer layer.

EXAMPLE 11

The same procedures as those described in Example 3 were carried out, except that the same cold plasma treatment as that described in Example 9 was applied to a surface of the silicone polymer layer of the precursory sheet.

The resultant composite sheet exhibited an excellent stainproof property and weathering resistance. Also, the peeling test applied to the stainproof surface layer and the silicone polymer layer resulted in breakage of the stainproof surface layer at a tensile load of 5.4 kg/3 cm without peeling.

EXAMPLE 12

The same procedures as those described in Example 4 were carried out, except that the silicone polymer sheet surface was modified by the same cold plasma treatment as that described in Example 9, except that argon gas was replaced by hydrogen gas, the pressure in the apparatus was adjusted to 0.01 Torr, and the consumption power was 500 W.

In the peeling test applied to the resultant composite sheet, the stainproof surface layer was broken at a tensile load of 5.2 kg/3 cm without peeling. Similar peeling test results were obtained 7 months after the production of the composite sheet.

EXAMPLE 13

The same procedures as those described in Example 9 were carried out, except that a surface of a polyvinylidene fluoride film having a thickness of 15 μ m was modified by applying a corona discharge treatment thereto, and the modified surface of the polyvinylidene

fluoride film was superimposed on the cold plasma-modified surface of the precursory sheet and was fused thereto.

It was found that in the peeling test, the stainproof surface layer in the resultant composite sheet was broken at a tensile load of 5.3 kg/3 cm without peeling.

The resultant composite sheet exhibited a high stainproof property and weathering resistance.

EXAMPLE 14

Both surfaces of a glass fiber plain fabric having a thickness of 0.25 mm was coated by means of a knife coater with an addition reaction type hardening silicone rubber having the following composition:

Component	Parts by weight
Dimethylpolysiloxane (in which both terminals were modified with vinyl radicals and which has a viscosity of 10,000 CS)	100
Methylhydrogen polysiloxane having a viscosity of 40 CS	1.0
Benzotriazole (Addition reaction-retardant)	0.11
Carbon black	1.0
Aluminum hydroxide powder	50
Ptatinum compound catalyst	—

The silicone rubber was in the form of a light grey paste.

The coated silicone rubber layer was vulcanized at a temperature of 170° C. for five minutes. The resultant silicone rubber layer had a thickness of 0.1 mm. The silicone rubber layer with stood a UL94V-0 test at a thickness of 0.16 mm thereof.

The resultant precursory sheet was subjected to the same cold plasma treatment as that described in Example 9.

The cold plasma-treated precursory sheet was coated in the same manner as that described in Example 9.

The resultant composite sheet exhibited an enhanced stainproof property, weathering resistance, and fire resistance. In the peeling test, the stainproof layer was broken at a tensile load of 5.5 kg/3 cm without peeling from the silicone polymer layer.

EXAMPLE 15

The same procedures as those described in Example 14 were carried out, except that the stainproof surface layer was formed from a polyacrylic resin film having a thickness of 30 μ m.

The resultant composite sheet exhibited an enhanced fire resistance and stainproof property. In the peeling test, the stainproof layer was broken at a tensile load of 5.5 kg/3 cm without peeling from the silicone polymer layer.

EXAMPLE 16

The same procedures as those of Example 14 were carried out, except that the same KFC film as that described in Example 3 was used in place of the polyacrylic resin film.

The resultant composite sheet exhibited an enhanced stainproof property and weathering resistance. In the peeling test, the stainproof surface layer was broken at a tensile load of 5.2 kg/3 cm without peeling.



77



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

Número de publicación: **2 219 922**

Int. Cl.: **C23C 16/44**

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 80 Número de solicitud europea: **98959227.4**
86 Fecha de presentación: **21.11.1998**
87 Número de publicación de la solicitud: **1040210**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2000**

04.10.2000

54 Título: **Polimerización por plasma sobre una superficie de material.**

50 Prioridad: **21.11.1997 KR 6176797**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2004

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2004

72 Titular/es: **KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND
TECHNOLOGY
39-1 Hawolgok-dong, Sungbook-ku
Seoul 136-791, KR**

72 Inventor/es: **Koh, Seok-Keun;
Jung, Hyung, Jin;
Choi, Won, Kook;
Kim, Ki Hwan;
Ha, Sam Chul;
Kim, Chaol Hwan y
Choi, Sung-Chang**

74 Agente: **Carpiñtero López, Francisco**

ES 2 219 922 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma de una superficie de un metal o de un material aislante usando un plasma de descarga de CC, que comprende las etapas de:

- (a) posicionar un electrodo ánodo y un electrodo cátodo en una cámara;
- (b) mantener una presión en la cámara a un nivel de vacío predeterminado;
- (c) inyectar un gas hidrocarburo monomérico alifático insaturado o un gas monomérico que contiene flúor a una determinada presión y un gas no polimerizable a una presión predeterminada en la cámara; y
- (d) aplicar una tensión a los electrodos con el fin de obtener una descarga de CC, en el que para obtener un plasma constituido por iones positivos y negativos y los radicales generados a partir del gas hidrocarburo monomérico alifático insaturado o el gas monomérico que contiene flúor y el gas no polimerizable, y después formar un polímero con carácter hidrófilo o hidrófobo sobre un sustrato a recubrir mediante deposición de plasma; caracterizado porque el sustrato a recubrir se posiciona en el ánodo.

2. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 1, en el que el polímero obtenido en la etapa (d) se procesa en superficie mediante un plasma de al menos un gas no polimerizable seleccionado entre un grupo constituido por gas O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O y NH_3 con el fin de mejorar el carácter hidrófilo del polímero.

3. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 2, en el que el gas no polimerizable se usa con un gas inerte.

4. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 1, en el que la etapa (d), el procedimiento de polimerización mediante el plasma se realiza durante 1 segundo - 2 minutos.

5. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 4, en el que la etapa (d), el procedimiento de polimerización mediante el plasma se realiza durante 5 segundos - 60 segundos.

6. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 1, en el que la relación del gas hidrocarburo monomérico alifático insaturado y el gas no polimerizable se varía por lo cual varían las propiedades del polímero.

7. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 1, en el que la relación del gas monomérico que contiene flúor y el gas no polimerizable se varía por lo cual varían las propiedades del polímero.

8. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 7, en el que el gas monomérico que contiene flúor comprende un gas monomérico que comprende un gas monomérico constituido por C, H y F tal como $C_2H_2F_2$, C_3HF_3 y que contiene al menos un doble enlace de carbono.

9. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 1, en el que el gas no polimerizable según la reivindicación 1 en el que el gas no polimerizable es el 10-90% de la mezcla de gas total.

10. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 1, en el que el polímero se fija por calor a una temperatura de 100-400°C en la atmósfera ambiental durante 1-60 minutos.

11. Un procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma de una superficie de materiales incluyendo un metal, un material cerámico o un polímero usando una descarga de plasma de RF, que comprende las etapas de:

- (a) posicionar un electrodo de ánodo y un electrodo de cátodo que es sustancialmente de metal en una cámara;
- (b) mantener una presión en la cámara a un nivel de vacío predeterminado;
- (c) inyectar un gas hidrocarburo monomérico alifático insaturado o un gas monomérico que contiene flúor a una presión predeterminada y un gas no polimerizable a una presión predeterminada en la cámara; y
- (d) aplicar una tensión a los electrodos con el fin de obtener una descarga de RF, en la que para obtener un plasma constituido por iones positivos y negativos y radicales generados a partir del gas hidrocarburo

78
79

ES 2 219 922 T3

monomérico alifático insaturado o gas monomérico que contiene flúor y el gas no polimerizable, y después formando un polímero con carácter hidrófilo o hidrófobo sobre un sustrato a recubrir mediante deposición de plasma; caracterizado porque el sustrato a recubrir se posiciona en el ánodo.

5 12. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 11, en el que las propiedades del polímero se determinan mediante la relación de gas hidrocarburo monomérico alifático insaturado y el gas no polimerizable.

10 13. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 11, en el que las propiedades del polímero se determinan mediante la relación del gas de monómeros que contienen flúor y el gas no polimerizable.

15 14. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 13, en el que el gas monomérico que contiene flúor comprende un gas monomérico que contiene C, H y F tal como $C_2H_2F_2$, C_2HF_3 y que contiene al menos un doble enlace de carbono.

20 15. El procedimiento para el procesamiento de superficie mediante la polimerización con plasma según la reivindicación 11, en el que el polímero se fija por calor a una temperatura entre 100 y 400° en la atmósfera ambiental durante 1-60 minutos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

78
80

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado
EMILIO FERRERO
Abogado

ASUNTO	Radicación	06-73857
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio	
	Folios	070748

Patente de Invención	☒	Patente de Modelo de Utilidad	
Vía PCT (fase nacional)	☒	Cap. I	☐
		Cap. II	☒
No. Sol. Internacional	<u>PD2003A00314</u>		
Fecha de Presentación Internal.	<u>30 de diciembre de 2003</u>		

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Folios: 28 a 38	como se radicó inicialmente
Reivindicaciones:	Folios: 39 a 44	como se radicó inicialmente
Dibujos:	Folios: 46	como se radicó inicialmente
Prioridad:	Fecha: 30 de diciembre de 2003	
	País: Italia	
	Número: PD2003A000314	

2. Objeto de la invención

La presente patente de invención consiste en:

Un artículo multicapa impermeable y permeable al vapor caracterizado porque comprende por lo menos una primera capa realizada en un material permeable al vapor, microporoso y por lo menos parcialmente higroscópico o que puede adoptar unas características higroscópicas con el tiempo, y por lo menos una segunda capa impermeable y permeable al vapor.

Métodos para fabricar un artículo multicapa por laminación, por aplicación de un adhesivo, por ultrasonidos, por soldadura por alta frecuencia y por tratamiento por deposición de plasma.

El problema planteado en esta solicitud es la condensación de la transpiración en las prendas de vestir o en el calzado la cual no puede ser expulsada produciendo un

efecto "húmedo" desagradable.

79
81

Para solucionar este problema técnico la solicitud en estudio proporciona un artículo multicapa impermeable y permeable al vapor o al aire, que es estructuralmente resistente y soportado por sí mismo.

Clasificación Internacional (IPC) en A43B13/12, B32B7/02

3. De la solicitud de Patente (según el caso)

Descripción (artículo 28 D. 486)

- La frase "por lo menos parcialmente higroscópico" folio 29 renglón 25, debe eliminarse porque es impreciso, ya que un cuerpo o compuesto químico higroscópico, es el que absorbe la humedad del aire. Esta propiedad es una característica excluyente porque un cuerpo o compuesto químico absorbe o no absorbe la humedad pero no puede hacerlo parcialmente.
- Se deben aclarar las expresiones "según el "aspecto", folio 32 renglón 11 y "solución de extensión" folio 32 renglón 31.

Por lo anterior la descripción no cumple con el requisito de claridad, lo que haría difícil su comprensión y ejecución de acuerdo al art. 28 de la Decisión 486.

Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- Se debe aclarar la dependencia de las reivindicaciones, ya que en muchas de ellas se dice "Artículo multicapa según una o varias reivindicaciones anteriores", ya que no permite identificar las características esenciales de la invención.
- La frase "por lo menos parcialmente higroscópico" folio 39 renglón 4, debe eliminarse porque es impreciso, ya que un cuerpo o compuesto químico higroscópico, es el que absorbe la humedad del aire. Esta propiedad es una característica excluyente porque un cuerpo o compuesto químico absorbe o no absorbe la humedad pero no puede hacerlo parcialmente.
- El término "substancialmente" utilizado en las reivindicaciones 7, 29 y 30 es ambiguo. Es así, que para efectos de mejorar la claridad y eliminar la posibilidad de interpretaciones subjetivas se debe eliminar.
- En la reivindicación 3 se especifica el peso molecular de la poliolefina con la frase "por lo menos", esta se deben eliminar porque es una definición de tipo abierto, es decir, pueden existir otros elementos técnicos adicionales además de los enumerados como característicos de la invención, siendo el peso molecular un parámetro característico de cada polímero.
- De acuerdo con las reivindicaciones 3 y 4, donde se especifica el peso molecular de la poliolefina de por lo menos 500.000 y preferentemente 4×10^6 - 7×10^6 respectivamente, se observa que hay un amplio rango entre una y otra especificación técnica, por lo tanto no se está definiendo la materia a patentar.
- En las reivindicaciones 14, 17 y 19 se nombran productos o elementos utilizados en la invención, con nombres comerciales DARAMIC®, CELGARD® y Zonyl®, estos se deben eliminar ya que no permiten establecer el alcance de cada uno, en sus respectivas reivindicaciones.
- Se debe aclarar el término "solución de extensión" utilizado en la reivindicación 2.
- No hay concisión en la reivindicaciones 34-35 y 36, ya que se repite el alcance de la reivindicación 18 y 19 respectivamente.

Por lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad y concisión de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486.

4. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha para determinar el estado de la técnica es 30 de Diciembre de 2003, de acuerdo a la fecha de prioridad invocada.
- Tendiendo en cuenta la anterior fecha indicada, se realiza la búsqueda de las anterioridades de la presente solicitud, encontrándose los siguientes documentos relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US5032450	MICROPOROUS MATERIAL HAVING A COATING OF HYDROPHOBIC POLYMER	1991-07-16
D2	WO9530793	THREE-DIMENSIONAL SEAMLESS WATERPROOF BREATHABLE FLEXIBLE COMPOSITE ARTICLES	1995-11-16
D3	US4686135	COMPOSITE SHEET MATERIAL	1987-08-11
D4	ES 2219922* Equiv. WO99/27156	POLIMERIZACIÓN POR PLASMA SOBRE UNA SUPERFICIE DE MATERIAL	1999-06-03

Equiv*: Documento que pertenece a la misma familia de patentes.

5. Análisis de patentabilidad (según requisito) (artículo 14 D486)

Nivel inventivo (artículo 18 D486)

Respecto a la reivindicación 1:

La reivindicación 1 dice: "Artículo multicapa impermeable y permeable al vapor, caracterizado porque comprende por lo menos una primera capa (11, 111, 211, 311) realizada en un material permeable al vapor, microporoso y por lo menos parcialmente higroscópico que puede adoptar características higroscópicas con el tiempo, y por lo menos una segunda capa (12, 112, 212, 312) impermeable y permeable al vapor."

Respecto al estado de la técnica:

D1 describe un artículo substancialmente impermeable al agua y permeable al vapor del agua compuesto por:

(a) una hoja de material microporoso: (1) Matriz de una poliolefina de peso molecular ultra alto (UHMW), (2) Relleno de partículas finamente divididas insolubles en agua, donde el 50% de toda la matriz corresponde a silicio. (3) Red de intercomunicación entre los poros.

(b) Un recubrimiento substancialmente continuo permeable al vapor, a base de un polímero hidrofóbico unido por un lado al material microporoso (Col 25, línea 39-62).

D2 relaciona artículos, formados con materiales impermeables, respirables y flexibles, tal como guantes o medias. Los cuales están formados por una lámina flexible compuesta por:

(a) un polímero termoplástico microporoso como poliéster de poliuretano ó un poliéster de poliuretano el cual es permeable al vapor de agua,

(b) un copolímero hidrofílico no poroso impermeable al agua pero permeable al vapor. (Pág. 2 líneas 10-17).

Análisis de las diferencias con respecto al estado de la técnica:

81

83

Características Esenciales	D1 US5032450	D2 WO9530793
primera capa permeable al vapor, microporoso	SI (Col 2 líneas 2-22)	SI (Pag.2 líneas12-15)
y por lo menos parcialmente higroscópico	SI (Col 5 línea 1-5)	NO
segunda capa impermeable y permeable al vapor.	NO	SI (Pag.2 líneas15-18)

Estado de la técnica más cercano:

Respecto a la reivindicación independiente 1, el documento del estado de la técnica más cercano es D2 porque describe una lámina flexible impermeable al agua y permeable al vapor de agua.

La reivindicación 1 de la solicitud colombiana se diferencia en D2, porque la primera capa no es higroscópica.

El problema técnico objetivo de esta solicitud es absorber la humedad que no puede ser expulsada de las prendas de vestir, del calzado u otros artículos, evitando el efecto "húmedo" desagradable.

El anterior problema técnico objetivo es solucionado en la anterioridad D1, ya que describe que la primera capa de material microporoso esta compuesto entre otros por un relleno de partículas finamente divididas insolubles en agua, como por ejemplo el dióxido de silicona (Col 5 línea 1-5), siendo este compuesto similar al utilizado en la solicitud, el cual da el carácter de higroscopicidad a esta capa.

La anterioridad D1 da solución al problema técnico objetivo de la reivindicación 1, por lo tanto al combinar D1 con D2 se afecta el nivel inventivo de la reivindicación 1 y sus dependientes.

Respecto a la reivindicación 20

La reivindicación 20 describe un "Procedimiento para fabricar un artículo multicapa según una de las reivindicaciones anteriores".

Respecto al estado de la técnica:

D2 relaciona artículos, formados con materiales impermeables, respirables y flexibles, tal como guantes o medias. Además describe método para fabricar dichas láminas:

- La lamina II es sumergida en una solución de poliuretano termoplástico con un solvente polar tal como dimetilformaldehído (DMF)(Pág. 7, líneas 15-18).
- Retirar la solución en forma controlada obteniendo una distribución deseada sobre esta superficie (Pág. 7, línea 20).
- El recubrimiento formado es manipulado para obtener la distribución deseada de esta solución sobre la superficie (Pág. 7, líneas 21-22).
- La forma recubierta se sumerge en un solvente para obtener un poliuretano soluble en agua y permeable al vapor (Pág. 7, líneas 21-24).
- El artículo recubierto formado es luego secado a condiciones ambientales (Pág. 7, líneas 28-32)

Estado de la técnica más cercano:

Respecto a la reivindicación 20 el documento del estado de la técnica más cercano es D2, porque relaciona el método para fabricar una lámina formada por dos capas, donde los polímeros de la primera capa se polimerizan sobre la segunda capa formando un revestimiento.

La reivindicación 20 de la solicitud colombiana se diferencia en D2, por el paso de evaporar los componentes volátiles.

Esta diferencia no parece darle un efecto técnico sorprendente ya que como es conocido por cualquier experto del arte este resultado también se obtiene al *secar la lámina en la cual ocurre la polimerización de reticulación con compuestos volátiles*, como se describe en el último paso en el proceso en D2 (Pág. 7, líneas 28-32). Además, las reacciones polimerización conocidas como de reticulación, en las cuales se utilizan solventes tarde o temprano se llevarán a cabo porque el solvente siempre se evapora aún a temperatura ambiente. Por lo tanto esta reivindicación y sus dependientes, no cumplen con el requisito de nivel inventivo, porque este paso del procedimiento es obvio para cualquier técnico experto en el arte.

Respecto a la reivindicación 37

La reivindicación 37 dice: "Procedimiento para fabricar un artículo multicapa según una de las reivindicaciones anteriores 23 a 34".

Respecto al estado de la técnica:

D3 relaciona una hoja de material compuesto resistente a la decoloración y a la llama. En el ejemplo 9, se describe el tratamiento por plasma frío a una hoja precursora. Esta hoja precursora es colocada en el aparato de plasma frío. La presión en el aparato es reducida a 10^{-5} Torr. El gas argón fue introducido para reducir la presión en el aparato y se ajustó a 0.2 Torr. El tratamiento por plasma frío a la hoja precursora se realizó a una frecuencia de 13.6 MHz con un consumo de potencia de 100W por 30 min (Col 15 líneas 5-10).

D4 se refiere a una polimerización por plasma para producir un polímero con carácter hidrófobo o hidrófilo sobre una superficie de un material mediante el uso de una descarga CC o descarga RF, y al polímero formado durante la polimerización por plasma. En la reivindicación 11 de este documento, se describe un procedimiento para el tratamiento de una superficie:

- Proporcionar un electrodo de ánodo y un electrodo de cátodo que es sustancialmente un metal.
- Mantener el nivel de vacío en la cámara.
- Inyectar un gas hidrocarburo monomérico alifático o un gas monomérico que contiene flúor a una presión determinada y un gas no polimerizable a una presión determinada a la cámara, y
- Aplicar una tensión a los electrodos con el fin de obtener una descarga de RF, en la que para obtener un plasma constituido por iones positivos y negativos y radicales generados a partir de un gas hidrocarburo monomérico alifático o un gas monomérico que contiene flúor y el gas no polimerizable, y después formando un polímero hidrófilo o hidrófobo sobre un sustrato a recubrir mediante la deposición por plasma caracterizado porque el sustrato a recubrir se posiciona en el ánodo

Análisis de las diferencias con respecto al estado de la técnica:

Características Esenciales	D3 US4886135	D4 ES 2219922
Cargar dicha primera capa a(211, 311) a revestir en la cámara de reacción.	Esta hoja precursora es colocada en el aparato de plasma frío (col 15 líneas 8-9)	NO
Llevar dicha cámara de reacción a una presión de vacío predeterminada	La presión en el aparato es reducida a 10^{-5} Torr (col 15 líneas 9-10)	Mantener el nivel de vacío en la cámara (Reiv. 1)
Iniciar dicha descarga eléctrica que genera el plasma	El tratamiento por plasma frío a la hoja precursora se realiza a una frecuencia de 13.6 MHz con un consumo de potencia de 100W (col 15 líneas 13-14)	Aplicar una tensión a los electrodos con el fin de obtener una descarga de RF (Reiv. 1)
Injectar el monómero precursor vaporizado en dicha cámara de reacción	NO	Injectar un gas hidrocarburo monomérico alifático o un gas monomérico que contiene flúor a una presión determinada y un gas no polimerizable a una presión determinada a la cámara (Reiv. 1)
Esperar un tiempo de deposición determinado	30 min (col 15 línea 15)	1-60 in (Reiv. 15)

Estado de la técnica más cercano:

De acuerdo a la reivindicación 37, el documento del estado de la técnica más cercano es D4, porque describe los pasos característicos en la deposición por plasma frío de un polímero sobre una superficie.

La reivindicación 37 de la solicitud colombiana se diferencia en D4, por el paso de cargar dicha primera capa (211, 311) a revestir en la cámara de reacción.

Esta diferencia no parece darle un efecto técnico sorprendente porque este es un paso obvio dentro del proceso de deposición por plasma, ya que siempre se debe disponer de una superficie en la cual ocurrirá la deposición o sino el proceso no se lleva a cabo. Es así como en la anterioridad D3 se describe una hoja precursora (superficie a depositar) que es colocada en el aparato de plasma frío (Col 15 líneas 8-9) para iniciar el proceso de deposición.

Esta reivindicación es afectada por nivel inventivo porque no va más allá del progreso normal del estado de la técnica y que simplemente se puede deducir de este al combinar los documentos D3 y D4.

7. Conclusión:

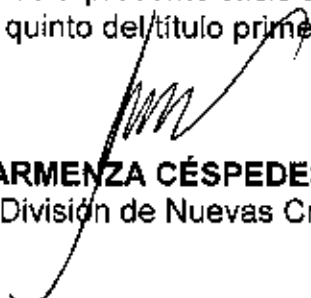
Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
US 5032450	1-16,18-21-23	Nivel Inventivo
WO 9530793	1-16,20	Nivel Inventivo
US 4886135	23-35 y 37-38	Nivel Inventivo
ES 2219922	23-35 y 37-38	Nivel Inventivo

84
86

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL

Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha

23 ENE. 2000

CONCEPTO TÉCNICO N° 2963	EXAMINADOR TÉCNICO Código N° 202090
------------------------------------	---

1152