

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 997**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2010.01)
C08J 7/056 (2010.01)
B32B 27/12 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 7/14 (2006.01)
B32B 3/26 (2006.01)
B32B 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2019** **PCT/US2019/044082**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2020** **WO20028328**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2019** **E 19756059 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024** **EP 3830172**

54 Título: **Película de polietileno**

30 Prioridad:

31.07.2018 US 201862712249 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2025

73 Titular/es:

W. L. GORE & ASSOCIATES, INC. (100.00%)
555 Paper Mill Road
Newark, DE 19711, US

72 Inventor/es:

BELL, BRENT;
LEONE, SHAUN y
SBRIGLIA, GUY

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 3 008 997 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).

DESCRIPCIÓN

Película de polietileno

5 CAMPO TÉCNICO DE LA DIVULGACIÓN

La presente divulgación se refiere a materiales compuestos de película de polietileno impermeables transpirables que son útiles en diversas aplicaciones. Las películas pueden usarse solas o pueden laminarse con otras capas para formar laminados de múltiples capas.

10 ANTECEDENTES DE LA DIVULGACIÓN

Las prendas de vestir y otros tipos de prendas, tales como zapatos, guantes y gorros, incorporan a menudo una capa impermeable transpirable para mantener seco al usuario en condiciones de humedad. Estas prendas pueden formarse utilizando laminados de la capa impermeable transpirable y uno o más tejidos. En la actualidad, se están utilizando películas impermeables transpirables de material compuesto fabricadas utilizando membranas de PTFE poroso y poliuretano hidrófilo para fabricar laminados textiles GORE-TEX®. Las membranas de PTFE son microporosas y generalmente hidrófobas, en donde el tamaño de los poros de la membrana es mayor que el de las moléculas individuales de agua, pero los poros son mucho más pequeños que las gotas de agua. El vapor de agua puede atravesar el material, a la vez que se impide que las gotas de agua pasen de un lado a otro de la membrana.

Aunque las membranas microporosas de PTFE funcionan bien, también se han desarrollado membranas de poliuretano poroso para usar en prendas de vestir, pero estas membranas pueden carecer de durabilidad y, en algunos casos, pueden disolverse con ciertos productos de uso común, por ejemplo, esmaltes de uñas o pulverizaciones contra insectos. Estas membranas también pueden tener limitaciones cuando la membrana es rígida y ruidosa cuando el usuario se mueve.

El documento US 2013/260111 A1 se refiere a artículos laminados que incluyen un primer tejido y una capa de película funcional unidas entre sí por una capa adhesiva que tiene un patrón adhesivo no uniforme. El patrón adhesivo no uniforme crea regiones exentas o sustancialmente exentas de adhesivo que permiten que el laminado se doble preferentemente en esas regiones. Las regiones adhesivas, junto con las regiones no adhesivas, crean un patrón visible en la superficie del laminado. Opcionalmente, un segundo tejido puede unirse a la capa de película funcional opuesta al primer tejido mediante un adhesivo. El primer tejido o la capa de película pueden ser elásticos, retráctiles o extensibles. En tales realizaciones, son visibles las porciones elevadas del laminado correspondientes a las regiones no adhesivas y las porciones rizadas correspondientes a las regiones adhesivas. El artículo laminado es impermeable, a prueba de líquidos, transpirable y estéticamente agradable, y demuestra una reducción de la rigidez, mejores propiedades de aislamiento, mejores propiedades de estiramiento y una reducción del ruido asociado al doblado del artículo.

Los documentos EP184392 y EP463835 se refieren a películas impermeables y permeables al vapor de humedad para prendas de vestir que comprenden membranas de polietileno poroso recubiertas con un polímero hidrófilo.

Existe una necesidad continua de producir membranas que tengan una excelente impermeabilidad y transpirabilidad, así como que tengan buen tacto y poco ruido cuando un artículo, tal como una prenda de vestir, que incorpora la membrana se mueve o se flexiona.

SUMARIO DE LA DIVULGACIÓN

La divulgación se refiere a una primera realización que es una película que comprende: A) una membrana de polietileno poroso que comprende: i) un peso molecular promedio en peso superior a 500.000 gramos/mol;

ii) una porosidad de al menos el 40 %; iii) un número de Gurley inferior a 200 segundos; y B) un polímero hidrófilo que rellena al menos una parte de los poros de la membrana de polietileno poroso; en donde la película comprende a) una tasa de transmisión de vapor de humedad superior o igual a 2500 gramos/metro²/día; y b) un peso inferior a 30 gramos/metro². La divulgación también se refiere a artículos que comprenden la película.

En una segunda realización, la divulgación se refiere a la película de la realización 1, en donde la membrana de polietileno tiene una primera cara y una segunda cara y el polímero hidrófilo se aplica a la primera cara de la membrana de polietileno dando como resultado el llenado de al menos una parte de los poros y una capa de recubrimiento del polímero hidrófilo en la primera cara de la membrana de polietileno.

En una tercera realización, la divulgación se refiere a la película de una cualquiera de las realizaciones 1 o 2, en donde la segunda cara de la membrana de polietileno presenta una estructura en forma de brocheta.

En una cuarta realización, la divulgación se refiere a la película de una cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde la práctica totalidad de los poros de la membrana de polietileno poroso están rellenos del polímero hidrófilo.

5 En una quinta realización, la divulgación se refiere a la película de una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde el polímero hidrófilo es un poliuretano, poliamida, poliéster, ionómero, o un copolímero o un copolímero o una combinación de los mismos.

10 En una sexta realización, la divulgación se refiere a la película de una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde la membrana de polietileno poroso comprende un peso inferior a 10 gramos/metro².

En una séptima realización, la divulgación se refiere a la película de una cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde la membrana de polietileno poroso comprende una porosidad superior o igual al 60 %.

15 En una octava realización, la divulgación se refiere a la película de una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde la relación en peso entre polímero hidrófilo y polietileno poroso está en el intervalo de 30,0 a 0,5.

En una novena realización, la divulgación se refiere al artículo que comprende la película de una cualquiera de las realizaciones 1 a 8.

20 En una décima realización, la divulgación se refiere al artículo de la realización 9 en donde la película es un laminado que comprende al menos otra capa que es adyacente a la película.

25 En una undécima realización, la divulgación se refiere al artículo de una cualquiera de las realizaciones 9 o 10, en donde la al menos una otra capa es una capa textil, una capa de película polimérica, una capa de piel natural, una capa de piel sintética, una capa de vellón o una combinación de las mismas.

En una duodécima realización, la divulgación se refiere al artículo de una cualquiera de las realizaciones 9 a 11, en donde la al menos otra capa es una capa textil.

30 En una decimotercera realización, la divulgación se refiere al artículo de una cualquiera de las realizaciones 9 a 12, en donde las capas del laminado se adhieren entre sí utilizando un adhesivo continuo o discontinuo.

35 En una decimocuarta realización, la divulgación se refiere al artículo de una cualquiera de las realizaciones 9 a 13, en donde el adhesivo es un termoplástico o un adhesivo reticulado.

En una decimoquinta realización, la divulgación se refiere al artículo de una cualquiera de las realizaciones 9 a 14, en donde el artículo es una prenda de vestir.

40 En una decimosexta realización, la divulgación se refiere al artículo de la realización 15, en donde la prenda es una chaqueta, un abrigo, una camisa, unos pantalones, un guante, un sombrero, un zapato, un mono o al menos una parte de la misma.

45 En una decimoséptima realización, la divulgación se refiere al artículo de una cualquiera de las realizaciones 15 o 16, en donde la película está en el exterior de la prenda o la película no está en el exterior de la prenda.

En una decimoctava realización, la divulgación se refiere al artículo de una cualquiera de las realizaciones 15 a 17, en donde la prenda es impermeable.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

50 La figura 1 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) de una membrana de polietileno poroso antes del tratamiento térmico.

55 La figura 2 muestra una SEM de la membrana de polietileno poroso de la figura 1 a mayor aumento.

La figura 3 muestra una SEM de una película tratada térmicamente, que muestra una estructura en brocheta.

La figura 4 muestra la SEM de la figura 3 a mayor aumento.

60 La figura 5 muestra los datos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del Ejemplo 8.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

65 Como se usa en el presente documento, el término "realización" o "divulgación" no pretende ser limitativo, sino que se aplica en general a cualquiera de las realizaciones definidas en las reivindicaciones o descritas en el presente documento. Estos términos se utilizan indistintamente en el presente documento.

Salvo que se haya divulgado lo contrario, los términos "un/uno" y "una", como se han divulgado en el presente documento, están previstos que engloben una o más (es decir, al menos una) de una característica citada.

5 Las características y ventajas de la presente divulgación serán más fácilmente comprendidas por personas normalmente versadas en la materia a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada. Debe apreciarse que ciertas características de la divulgación, que, para mayor claridad, se han descrito anteriormente y a continuación en el contexto de realizaciones separadas, también pueden proporcionarse en combinación en una sola realización. Por el contrario, varias características de la divulgación que, por brevedad, se describen como una combinación en el contexto de una sola realización, también pueden proporcionarse por separado o en cualquier subcombinación. Además, las referencias al singular pueden incluir también el plural (por ejemplo, "un/uno" y "una" pueden referirse a un/uno/una o más) a menos que el contexto indique específicamente lo contrario.

15 El uso de valores numéricos en los diversos intervalos especificados en esta solicitud, salvo que se indique expresamente lo contrario, se indican como aproximaciones como si los valores mínimo y máximo dentro de los intervalos indicados estuvieran ambos precedidos por la palabra "aproximadamente". De este modo, pueden utilizarse ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos indicados para obtener resultados sustancialmente iguales a los de los valores dentro de los intervalos. Además, la divulgación de estos intervalos está prevista como un intervalo continuo que incluye todos y cada uno de los valores entre el mínimo y el máximo.

20 Como se utiliza en el presente documento, el término "membrana" significa un polímero en forma de hoja prácticamente bidimensional, en donde la longitud y la anchura son ambas mucho mayores que el grosor, por ejemplo, tanto la longitud como la anchura son al menos 100 veces el grosor. En algunas realizaciones, la membrana es una membrana microporosa que tiene una estructura que permite, por ejemplo, que el vapor de agua pase a través del grosor de la membrana sin que el agua líquida pueda penetrar desde un lado de la membrana al otro. Por término medio, el tamaño de los poros es del orden de varios nanómetros a aproximadamente un micrómetro.

25 El término "película" designa una membrana en donde los poros se han rellenado al menos parcialmente con un polímero de tal manera que el flujo de gases o líquidos no se produce a través de canales de poros abiertos en la membrana. En algunas realizaciones, el polímero que rellena al menos parcialmente los poros puede ser un polímero hidrófilo.

30 La expresión "polímero hidrófilo" se refiere a un polímero que puede permitir transferir cantidades sustanciales de agua a través de la película absorbiendo agua en un lado de la película donde la concentración de agua es mayor, y desorbiéndola o evaporándola en el lado opuesto de la película donde la concentración de vapor de agua es menor. En algunas realizaciones, una capa del polímero hidrófilo que tiene 10 micrómetros de grosor puede tener una tasa de transmisión de vapor de humedad superior o igual a 5.000 g/metro²/día, o superior o igual a 10.000 g/metro²/día.

35 Las expresiones "membrana de polietileno poroso" y "membrana de polietileno" se utilizan indistintamente en toda la memoria descriptiva. Salvo que se indique específicamente lo contrario, ambas expresiones se refieren a una membrana de polietileno poroso que tiene i) un peso molecular promedio en peso superior a 500.000 g/mol; ii) una porosidad de al menos el 40 %; y iii) un número de Gurley inferior a 200 segundos. Bajo aumento, la membrana de polietileno poroso muestra una estructura fibrilada de fibrillas de polietileno, y con un aumento suficiente es posible ver una o más fibrillas de polietileno, opcionalmente tres o más de las fibrillas pueden estar interconectadas por una o más intersecciones de las tres o más fibrillas.

40 Como se utiliza en el presente documento, el término "polietileno" significa un polímero de polietileno que tiene menos del 5 por ciento en peso de uno o más comonómeros. En algunas realizaciones, el polietileno no contiene ningún comonómero que contenga flúor e incluso en otras realizaciones, el polietileno es un homopolímero de polietileno.

45 La presente divulgación se refiere a una película que comprende A) una membrana de polietileno poroso y B) un polímero hidrófilo en donde el polímero hidrófilo llena al menos una parte de los poros de la membrana de polietileno poroso. Esta película no goteará a causa de la contaminación por aceites, detergentes u otros materiales reductores del ángulo de contacto y de esta manera es impermeable. Además, los artículos que comprenden la película tienen mayor durabilidad en el campo y en el lavado que otras películas hidrófilas no permeables al aire que no incluyen la membrana de polietileno poroso como soporte estructural. La membrana de polietileno poroso tiene un peso molecular promedio en peso superior a 500.000 gramos por mol (g/mol). En algunas realizaciones, el polietileno poroso tiene un peso molecular promedio en peso superior a 750.000 g/mol. Incluso en otras realizaciones, el polietileno poroso tiene un peso molecular promedio en peso superior a 1.000.000 g/mol. Incluso en otras realizaciones, el polietileno tiene un peso molecular promedio en peso superior a 1.500.000 gramos por mol o superior a 1.750.000 gramos por mol. Incluso en otras realizaciones, el polietileno tiene un peso molecular

promedio en peso superior a 2.000.000 gramos por mol, 3.000.000 gramos por mol, 4.000.000 gramos por mol, 5.000.000 gramos por mol o superior a 8.000.000 gramos por mol.

La membrana de polietileno es una membrana de polietileno poroso en donde la membrana tiene una porosidad de al menos 40 %. En algunas realizaciones, la porosidad de la membrana de polietileno poroso puede ser al menos del 50 % o al menos del 60 % o al menos del 70 % o al menos del 80 %. La porosidad, ϕ , de la membrana puede calcularse midiendo la masa por unidad de superficie de la membrana, MPA, y el grosor de la membrana, t , y utilizando la relación $\phi = (1 - \text{MPA}/(t \cdot \rho)) \cdot 100$, donde ρ es la densidad del polímero de la membrana. La membrana de polietileno poroso puede tener también un Gurley inferior a 200 segundos o inferior a 100 segundos o inferior o igual a 90 segundos o inferior o igual a 80 segundos o inferior o igual a 70 segundos o inferior o igual a 60 segundos o inferior o igual a 50 segundos o inferior o igual a 40 segundos o inferior a 10 segundos.

La membrana de polietileno poroso puede tener un peso relativamente ligero, por ejemplo, inferior o igual a 10 gramos por metro² (g/m²). En otras realizaciones, la membrana de polietileno poroso puede tener un peso inferior o igual a 9 g/m² o inferior o igual a 8 g/m² o inferior o igual a 7 g/m² o inferior o igual a 6 g/m² o inferior o igual a 5 g/m² o inferior o igual a 4 g/m² o inferior o igual a 3 g/m² o inferior o igual a 2 g/m².

La membrana de polietileno poroso puede ser de color o no. El uso de una membrana de polietileno poroso puede proporcionar una valiosa cualidad estética a la película y a los artículos que la comprenden, especialmente cuando la membrana de polietileno poroso es visible en el artículo. Se puede usar cualquiera de los métodos de coloración conocidos. Por ejemplo, la membrana de polietileno poroso puede pigmentarse en toda su masa mediante la adición de pigmentos o colorantes durante el proceso de formación de la membrana. En otras realizaciones, la membrana de polietileno poroso puede colorearse tras su formación mediante procesos conocidos de impresión y teñido. Incluso en otras realizaciones, la membrana de polietileno poroso puede estar exenta o prácticamente exenta de cualquier color añadido y el color puede añadirse en una o más etapas durante los procesos de formación de la película descritos en el presente documento.

La película comprende también un polímero hidrófilo que rellena al menos una parte de los poros de la membrana de polietileno poroso. La expresión "llenado de al menos una parte de los poros" significa que el polímero hidrófilo se impregna en los poros de la membrana de polietileno y llena los poros hasta el punto de que no puede determinarse ningún flujo de aire (un número de Gurley superior o igual a 1000 segundos) a través del área de la película que contiene el polímero hidrófilo. En otras palabras, el polímero hidrófilo no es simplemente un revestimiento de las paredes de la membrana de polietileno que definen los poros. Aunque pueden estar presentes algunos huecos, se cree que el polímero hidrófilo forma una capa continua dentro de la zona de la membrana de polietileno poroso a la que se aplica el polímero hidrófilo. En otras realizaciones, el polímero hidrófilo forma una capa continua exenta de o prácticamente exenta de huecos dentro de la zona de la membrana de polietileno poroso a la que se aplica el polímero hidrófilo. Incluso en otras realizaciones, prácticamente todos los poros de la membrana de polietileno poroso están llenos del polímero hidrófilo.

La membrana de polietileno tiene una primera cara y una segunda cara. El polímero hidrófilo puede aplicarse a la primera cara de la membrana de polietileno poroso y el polímero hidrófilo puede impregnar al menos una parte de los poros para formar la película, lo que da como resultado el llenado de al menos una parte de los poros de la membrana de polietileno. La primera cara de la membrana de polietileno puede comprender una capa de recubrimiento del polímero hidrófilo en el exterior de la membrana. La capa de recubrimiento o cantidad de polímero hidrófilo en la primera cara de la membrana de polietileno poroso no tiene prácticamente límite superior. Sin embargo, si la capa de recubrimiento es demasiado gruesa, no se pueden aprovechar ventajosamente las propiedades de la membrana de polietileno poroso, por lo que el límite superior de la capa de recubrimiento es de aproximadamente 50 micrómetros. En algunas realizaciones, la capa de recubrimiento del copolímero hidrófilo puede tener un grosor de hasta 40 micrómetros o hasta 30 micrómetros o hasta 20 micrómetros o hasta 15 micrómetros en la primera superficie de la membrana de polietileno. En algunas realizaciones, la capa de recubrimiento del polímero hidrófilo puede tener un grosor de hasta aproximadamente 10 micrómetros en la primera superficie de la membrana de polietileno. En otras realizaciones, la capa de recubrimiento de la primera cara de la membrana de polietileno tiene un grosor inferior o igual a 10 micrómetros, o inferior o igual a 8 micrómetros, o inferior o igual a 6 micrómetros, o inferior o igual a 4 micrómetros, o inferior o igual a 2 micrómetros. Incluso en otras realizaciones, no está presente ninguna capa de recubrimiento del polímero hidrófilo en la primera superficie de la membrana de polietileno. La segunda cara de la membrana de polietileno puede estar prácticamente exenta de cualquiera de los polímeros hidrófilos de la superficie, por ejemplo, ningún polímero hidrófilo de un grosor superior a 1 micrómetro por encima de la superficie de la membrana de polietileno. En algunas realizaciones, menos de todo el grosor de la membrana de polietileno poroso se rellena con el polímero hidrófilo, por ejemplo, menos o igual al 90 % del grosor de la membrana de polietileno puede rellenarse con el polímero hidrófilo, con la condición de que se impregne suficiente polímero hidrófilo como para proporcionar a la película de polietileno poroso un número de Gurley superior o igual a 1000 segundos. En otras realizaciones, prácticamente todo el grosor de la membrana de polietileno poroso se rellena con el polímero hidrófilo. Como se utiliza en el presente documento, la expresión "prácticamente todo el grosor" significa que al menos el 90 % del grosor de la membrana de polietileno poroso está lleno del polímero hidrófilo. En otras realizaciones, puede aplicarse un polímero hidrófilo a la segunda cara de la membrana de polietileno, así como a la primera cara. El polímero hidrófilo aplicado a la

segunda cara puede ser el mismo o diferente del polímero hidrófilo aplicado a la primera cara. Incluso en otras realizaciones, la película puede ser una película de material compuesto en donde un polímero hidrófilo se aplica a una primera cara de una primera membrana de polietileno poroso con una cantidad suficiente del polímero hidrófilo aplicado a la primera cara de la membrana de polietileno poroso para formar una capa de recubrimiento y una segunda membrana de polietileno poroso que puede ser la misma o diferente que la primera membrana de polietileno poroso, se adhiere después al laminado a través de la capa de recubrimiento del polímero hidrófilo. Esto puede dar lugar a una estructura de 3 capas que tiene 2 membranas de polietileno poroso adheridas entre sí con el polímero hidrófilo como capa intermedia entre las dos membranas de polietileno poroso. Si se desea, pueden aplicarse una o varias capas adicionales de polímero hidrófilo a una o ambas caras exteriores de la película de material compuesto.

En algunas realizaciones, el polímero hidrófilo puede aplicarse a la membrana de polietileno poroso de manera continua, de modo que prácticamente el 100 por ciento de la superficie de la membrana de polietileno poroso comprenda el polímero hidrófilo. Tal como se utiliza en este contexto, el término "continuo" significa que toda la anchura o casi toda la anchura de la membrana de polietileno poroso está recubierta con el polímero hidrófilo. Debe tenerse en cuenta que en muchos procesos de recubrimiento, los bordes de un rollo de material pueden no recubrirse debido a marcos o diques en los bordes que no permiten recubrir toda la anchura de la membrana. En otras realizaciones, el polímero hidrófilo puede aplicarse a la membrana de polietileno poroso de forma discontinua. Tal como se utiliza en este contexto, el término "discontinuo" significa que menos del 100 por cien de la superficie de la membrana de polietileno poroso está recubierta con el polímero hidrófilo y que porciones de las zonas sin bordes de la membrana de polietileno poroso no contienen el polímero hidrófilo. Por ejemplo, un polímero hidrófilo aplicado a la membrana de polietileno poroso como una serie de puntos o como una cuadrícula de líneas ortogonales deben considerarse revestimientos discontinuos. El porcentaje de área de la membrana de polietileno poroso que se rellena con el polímero hidrófilo puede estar en el intervalo de superior o igual al 20 por ciento al 100 por ciento o del 30 por ciento a menos del 100 por ciento o del 40 por ciento a menos del 100 por ciento o del 50 por ciento a menos del 100 por ciento o del 60 por ciento a menos del 100 por ciento o del 70 por ciento a menos del 100 por ciento o del 80 por ciento a menos del 100 por ciento o del 90 por ciento a menos del 100 por ciento. En otras realizaciones, la aplicación del polímero hidrófilo puede hacerse de manera que produzca un patrón aleatorio o no aleatorio de puntos, polígonos, líneas paralelas, líneas que se cruzan, líneas rectas, líneas curvas o cualquier combinación de los mismos con el fin de proporcionar el porcentaje deseado por área de cobertura. Si se desea oleofobicidad en dichas películas, puede ser deseable en ciertas realizaciones incluir un revestimiento oleófilo, como se describe de otro modo en el presente documento.

Como relación en peso, la película puede tener una relación entre el peso del polímero hidrófilo y el peso de la membrana de polietileno poroso en el intervalo de 30,0 a 0,5. En otras realizaciones, la relación en peso entre el polímero hidrófilo y la membrana de polietileno puede ser de 20,0, 15,0, 10,0, 9,0, 8,0, 7,0, 6,0, 5,0, 4,0, 3,0, 2,0, 1,0, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5 o cualquier relación en peso entre esas cifras.

Los polímeros hidrófilos adecuados pueden incluir, por ejemplo, poliuretano, poliamida, poliéster, ionómero o un copolímero o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, podría usarse casi cualquier polímero hidrófilo adecuado siempre que el polímero hidrófilo sea capaz de tener una tasa de transmisión de vapor de humedad superior o igual a 5.000 gramos/metro²/día o superior o igual a 10.000 gramos/metro²/día. El polímero hidrófilo puede ser un polímero termoplástico o reticulable. En algunas realizaciones, el polímero hidrófilo es un poliuretano y en otras realizaciones, el poliuretano es un poliuretano reticulado. Los polímeros de poliuretano adecuados pueden ser, por ejemplo, poliesteruretanos, polieteruretanos o polieteresteruretanos.

En algunas realizaciones en las que se desea colorear, el color puede añadirse utilizando, por ejemplo, un polímero hidrófilo pigmentado en donde se han añadido pigmentos o colorantes al polímero hidrófilo, dando como resultado una película que tiene el color deseado. En otras realizaciones, la película de polietileno poroso puede colorearse durante la formación de la membrana de polietileno poroso de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo, mediante la preparación de mezclas maestras. Por lo tanto, una o ambas de las membranas de polietileno poroso y la membrana hidrófila pueden ser de color o incoloras. Si tanto el polietileno poroso como el polímero hidrófilo están coloreados, pueden estar coloreados en el mismo tono o en un tono similar, o los colores pueden elegirse independientemente entre sí. Puede utilizarse cualquiera de los pigmentos o colorantes conocidos, incluidos pigmentos y colorantes orgánicos, pigmentos o colorantes inorgánicos, metales, óxidos metálicos, negro de humo, dióxido de titanio o combinaciones de los mismos.

Incluso en otras realizaciones, la membrana de polietileno poroso puede tratarse con polímeros oleófilos e hidrófilos. Por ejemplo, en una primera etapa, una primera cara de la membrana de polietileno poroso puede tratarse con un polímero oleófilo que puede recubrir las paredes que definen los poros de la membrana de polietileno poroso sin rellenar los poros, en donde el polímero oleófilo se proporciona de manera que menos de todo el grosor de la membrana de polietileno poroso se trata con el polímero oleófilo. Tras una etapa opcional de secado y curado del polímero oleófilo, la segunda cara de la membrana de polietileno poroso puede tratarse con un polímero hidrófilo para rellenar al menos una parte del grosor restante de la membrana de polietileno poroso, seguida de una etapa opcional de calentamiento y curado del polímero hidrófilo y del polímero oleófilo. En estas realizaciones, el polímero hidrófilo rellena únicamente la parte de la membrana de polietileno poroso que no tiene

un tratamiento oleóforo debido a la incapacidad del polímero hidrófilo para humedecer la parte tratada oleóforamente de la membrana de polietileno poroso.

En algunas realizaciones, la membrana de polietileno poroso puede tratarse con el polímero oleóforo en un porcentaje superior o igual al 5 por ciento del grosor de la membrana de polietileno poroso. En otras realizaciones, la membrana de polietileno poroso puede comprender un tratamiento oleóforo en una parte inferior o igual al 95 por ciento de su grosor. Incluso en otras realizaciones, el tratamiento oleóforo puede estar presente en el intervalo del 10 al 90 por ciento del grosor de la membrana de polietileno poroso o del 10 al 80 por ciento, o del 10 al 70 por ciento o del 10 al 60 por ciento o del 10 al 50 por ciento o del 10 al 40 por ciento o del 10 al 30 por ciento o del 10 al 20 por ciento del grosor de la membrana de polietileno poroso. Tras el tratamiento de la primera cara de la membrana de polietileno poroso, la segunda cara de la membrana de polietileno poroso puede tratarse con el polímero hidrófilo que puede rellenar cualquiera de los espesores restantes de la membrana de polietileno poroso y, en algunas realizaciones, forma una capa de recubrimiento del polímero hidrófilo.

Tras la adición y el curado opcional del polímero hidrófilo, la película que comprende tanto la membrana de polietileno poroso como el polímero hidrófilo puede, en ciertas realizaciones, ser indeseablemente rígida y ruidosa cuando se flexiona. Si estas películas rígidas y ruidosas se utilizan para fabricar un laminado de múltiples capas, el laminado también será indeseablemente rígido y ruidoso cuando se incorpore, por ejemplo, a una prenda de vestir. Se ha descubierto que el calentamiento de la película que comprende la membrana de polietileno y el polímero hidrófilo a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polietileno durante un tiempo suficiente, como se ha descrito con más detalle en el presente documento, puede dar como resultado un laminado de múltiples capas que tiene un mejor tacto y un ruido reducido, en comparación con los laminados de múltiples capas que no han recibido este proceso de tratamiento térmico. La temperatura necesaria para este tratamiento térmico es de al menos 125 °C. En otras realizaciones, la temperatura necesaria para el tratamiento térmico es de al menos 130 °C. Incluso en otras realizaciones, la temperatura para la etapa de tratamiento térmico es de al menos 135 °C o al menos 140 °C o al menos 145 °C o al menos 150 °C o al menos 155 °C o al menos 160 °C o al menos 165 °C o al menos 170 °C o al menos 175 °C. A temperaturas superiores a 180 °C, la temperatura de tratamiento térmico puede empezar a descomponer el polímero hidrófilo, dependiendo de la elección del polímero hidrófilo. El tiempo necesario para este tratamiento térmico depende de la temperatura de calentamiento y del método utilizado para calentar; por ejemplo, una temperatura de calentamiento de 125 °C puede requerir un tiempo de calentamiento más largo que en el caso en que la temperatura de calentamiento sea de 165 °C. Un experto en la materia puede determinar fácilmente el tiempo mínimo de calentamiento necesario para una película y un proceso de calentamiento determinados, siempre que la temperatura sea lo suficientemente alta como para poder fundir al menos una parte del polietileno. En aquellas regiones de la película en las que la estructura de la membrana de polietileno está rodeada o envuelta por el polímero hidrófilo, no se produce colapso o coalescencia del polietileno ni deformación a macroescala de la membrana de polietileno al fundirse el polietileno, y sorprendentemente se mantiene la transpirabilidad de la película. En algunas realizaciones, por ejemplo, las membranas de polietileno poroso fabricadas según el documento US 9.926.416 y que tienen al menos una parte de los poros rellenos por el polímero hidrófilo pueden someterse a la etapa de tratamiento térmico por encima del punto de fusión del polietileno y seguir conservando la transpirabilidad, es decir, conservar una MVTR superior a 5.000 gramos/día/metro². En el caso de que una parte de la segunda cara de la membrana de polietileno poroso se deje sin rellenar con polímero hidrófilo, el tratamiento térmico puede crear cambios estructurales en la membrana de polietileno que pueden verse con aumento. Estos cambios estructurales pueden observarse como estructuras que se asemejan visualmente a secciones apiladas o estratificadas a lo largo de las fibrillas dentro de la microestructura, que se denominan en el presente documento "brochetas". Las figuras 1 y 2 son micrografías SEM de la segunda cara de una película antes de la etapa de tratamiento térmico y las figuras 3 y 4 son micrografías SEM de la segunda cara de una película después del tratamiento térmico que muestran las estructuras de tipo brocheta. Como se muestra, estas estructuras de tipo brocheta aparecen a lo largo de la longitud de las fibrillas de polietileno. Las brochetas están dispuestas en una serie de estructuras relativamente cortas, por ejemplo, de menos de 0,1 micrómetros, apiladas unas sobre otras en dirección perpendicular a la fibrilla original. La anchura de las brochetas corresponde aproximadamente a la anchura de la fibrilla original. En algunas realizaciones, las estructuras tipo brocheta pueden no ser visibles, por ejemplo, si está presente una capa de recubrimiento de polímero hidrófilo en la primera y la segunda cara de la membrana de polietileno, o si el porcentaje de polietileno de peso molecular relativamente bajo es demasiado bajo.

En general, los polímeros que incluyen la membrana de polietileno divulgada en el presente documento tienen un peso molecular que se expresa como uno o más de un peso molecular promedio. El peso molecular real de los polímeros individuales será una distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares reales de los polímeros individuales incluirán una parte que está por encima y una parte que está por debajo del peso molecular promedio expresado. En la presente divulgación, la transpirabilidad de la película, determinada por la tasa de transmisión de vapor de humedad, puede verse afectada por la etapa de tratamiento térmico junto con el peso molecular del polietileno. Por ejemplo, si está presente una parte relativamente grande de polímeros de bajo peso molecular y el grosor de la región sin relleno de la membrana de polietileno es demasiado grande, entonces, la etapa de tratamiento térmico puede dar lugar a la deformación, por ejemplo, el colapso de la región sin relleno de la membrana de polietileno y dar lugar a una disminución o incluso una pérdida de transpirabilidad de la película. Sin embargo, si el peso molecular promedio del polietileno es sustancialmente superior y la distribución del peso

- molecular es lo suficientemente pequeña como para que haya poco o ningún polietileno de bajo peso molecular, el calentamiento de la película por encima de la temperatura de fusión del polietileno puede no provocar la deformación o el colapso de la estructura de la membrana de polietileno, incluso si la estructura de polietileno no está impregnada de polímero hidrófilo. El tratamiento térmico puede realizarse en un horno, pasando la película por un rodillo calentado o con cualquier otro método de tratamiento térmico conocido. Cabe señalar que esta etapa de tratamiento térmico que da lugar a un cambio en las propiedades mecánicas de la película y, posiblemente, a la formación de una estructura brocheta de la membrana de polietileno, puede realizarse en cualquier momento después de que la membrana de polietileno se haya recubierto con polímero hidrófilo y éste se haya solidificado. En algunas realizaciones, la membrana de polietileno puede recubrirse con polímero hidrófilo para formar la película y, a continuación, la película puede laminarse con otra capa. Como alternativa, en otras realizaciones, la membrana puede laminarse con otra capa y, a continuación, la membrana puede recubrirse con polímero hidrófilo. En cualquiera de las realizaciones, la etapa de tratamiento térmico puede llevarse a cabo después de la fabricación de la película y antes, durante o después de la formación del laminado.
- Una película que comprende la membrana de polietileno poroso y el polímero hidrófilo puede producirse de acuerdo con las etapas:
- 1) proporcionar una membrana de polietileno poroso que tiene un peso molecular promedio en peso superior a 500.000 g/mol, una porosidad de al menos el 40 % y un número de Gurley inferior a 200 segundos;
 - 2) recubrir al menos una parte de la membrana de polietileno poroso con un polímero hidrófilo; y
 - 3) tratar térmicamente la membrana recubierta.
- En otra realización, se puede producir una película de acuerdo con las etapas:
- 1) proporcionar una membrana de polietileno poroso que tiene un peso molecular promedio en peso superior a 500.000 g/mol, una porosidad de al menos el 40 % y un número de Gurley inferior a 200 segundos;
 - 2) recubrir una primera cara de la membrana de polietileno poroso con un polímero oleófilo para recubrir las paredes que definen los poros de la membrana de polietileno poroso;
 - 3) recubrir una segunda cara de la membrana de polietileno poroso con un polímero hidrófilo para formar la película; y
 - 4) tratar térmicamente después de la etapa 2), después de la etapa 3) o ambas.
- En otra realización, puede fabricarse un artículo de acuerdo con las etapas:
- 1) proporcionar una membrana de polietileno poroso que tiene un peso molecular promedio en peso superior a 500.000 g/mol, una porosidad de al menos el 40 % y un número de Gurley inferior a 200 segundos;
 - 2) recubrir al menos una parte de la membrana de polietileno poroso con un polímero hidrófilo para formar la película;
 - 3) laminar la película con al menos otra capa; y
 - 4) tratar térmicamente el producto de la etapa 2) o 3), o ambas.
- En otra realización, puede fabricarse un artículo de acuerdo con las etapas:
- 1) proporcionar una membrana de polietileno poroso que tiene un peso molecular promedio en peso superior a 500.000 g/mol, una porosidad de al menos el 40 % y un número de Gurley inferior a 200 segundos;
 - 2) laminar al menos otra capa a una primera cara de la membrana de polietileno poroso;
 - 3) recubrir al menos una parte de la segunda cara de la membrana de polietileno poroso con un polímero hidrófilo; y
 - 4) tratar térmicamente el producto de la etapa 3.
- Opcionalmente, en cualquiera de los métodos anteriores, el polímero hidrófilo puede curarse antes o durante la etapa de tratamiento térmico.
- Antes de la etapa de tratamiento térmico, la membrana de polietileno poroso con una porosidad de al menos el 40 % y un peso molecular promedio superior a 500.000 gramos/mol tiene uno o más picos endotérmicos de

polietileno centrados por encima de 135 °C y no tiene picos endotérmicos de polietileno centrados por debajo de 135 °C, según lo determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Adicionalmente, antes del tratamiento térmico, la película divulgada tiene uno o más picos endotérmicos de polietileno centrados por encima de 135 °C y no tiene picos endotérmicos de polietileno centrados por debajo de 135 °C como se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La temperatura de la etapa de tratamiento térmico es suficientemente alta para fundir al menos una parte del contenido cristalino de polietileno. Al enfriarse, la parte resolidificada del polietileno fundido recristalizará en una forma cristalina diferente con un pico endotérmico de polietileno centrado a 135 °C o menos. El tiempo necesario para que el tratamiento térmico produzca una reducción del ruido producido por la película o los artículos fabricados a partir de la misma, cuando se flexionan, disminuirá generalmente a medida que aumente la temperatura de tratamiento térmico. Las condiciones de tratamiento térmico que provocan la fusión de una mayor fracción del contenido cristalino original del polietileno poroso producirán una mayor reducción del ruido de la película. Tras el tratamiento térmico de la película, estará presente un pico endotérmico de polietileno centrado por debajo de 135 °C. Tras la etapa de tratamiento térmico, la película o la membrana tiene al menos un pico endotérmico de polietileno que puede estar centrado en el intervalo de superior o igual a 130 °C a 135 °C inclusive. Opcionalmente, también pueden estar presentes uno o más picos endotérmicos de polietileno por encima de 135 °C.

La película resultante que comprende la membrana de polietileno poroso y el polímero hidrófilo puede tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) superior o igual a 2500 gramos/metro²/día (g/m²/día); un peso inferior a 30 gramos/metro² y, opcionalmente, un Gurley superior o igual a 1000 segundos. Para que sea transpirable, es decir, que el vapor de humedad pueda transportarse de un lado a otro de la película sin que el agua líquida se mueva a través de ella, la MVTR debe ser superior o igual a 2500 g/m²/día. En otras realizaciones, la película puede tener una MVTR superior o igual a 3000 g/m²/día, superior o igual a 3500 g/m²/día, superior o igual a 4000 g/m²/día, superior o igual a 4500 g/m²/día, superior o igual a 5000 g/m²/día, superior o igual a 5500 g/m²/día, superior o igual a 6000 g/m²/día, superior o igual a 6500 g/m²/día, superior o igual a 7000 g/m²/día, superior o igual a 7500 g/m²/día, superior o igual a 8000 g/m²/día, superior o igual a 8500 g/m²/día, superior o igual a 9000 g/m²/día, superior o igual a 9500 g/m²/día, o superior o igual a 10.000 g/m²/día.

La película también puede tener una relación de resistencias a la tracción de la matriz en dos direcciones ortogonales en el intervalo de 0,5 a 2,0. En otras realizaciones, la relación de resistencias a la tracción en dos direcciones ortogonales puede estar en el intervalo de 0,7 a 1,4. Incluso en otras realizaciones, la relación de resistencias a la tracción puede ser de 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0 o cualquier valor entre estos dos números. La diferencia de resistencia a la tracción en las dos direcciones ortogonales se debe en gran medida a las diferencias en la tensión total aplicada en las dos direcciones durante el proceso de fabricación de la membrana.

La película también puede ser resistente a la contaminación debido a la presencia del polímero hidrófilo que rellena huecos en al menos una parte del grosor de la membrana, formando de este modo una capa continua exenta de huecos en esa parte de la membrana de polietileno poroso. Resistente a la contaminación como se utiliza en el presente documento significa que las películas no se contaminan con el sudor, sebo o aceites reduciendo así la impermeabilidad con el tiempo. Si al menos una parte de los poros de la membrana de polietileno poroso permanece sin rellenar, entonces un revestimiento oleófilo en las paredes de los poros sin rellenar puede proporcionar resistencia a la contaminación a los poros sin rellenar.

La presente divulgación se refiere también a un artículo que comprende la película. Una ventaja de un artículo que comprende la película de la presente divulgación es que el artículo puede mostrar una reducción del ruido perceptible para el oído humano, en particular perceptible para un especialista en confort que detecta diferencias de sonido, en comparación con las películas que no se sometieron a la etapa de tratamiento térmico. Como se utiliza en el presente documento, "reducción del ruido" significa que el artículo puede mostrar una reducción del ruido perceptible para el oído humano, en particular perceptible para un especialista en confort que detecte diferencias de sonido entre la película tratada térmicamente y la misma película que no se había sometido a la etapa de tratamiento térmico. Si la película está en forma de laminado, el especialista en confort también es capaz de discernir una reducción del nivel de ruido entre dos laminados, siendo el más ruidoso un laminado en el que la película no se ha tratado térmicamente y comparado con el mismo laminado en el que la película o el laminado se han sometido a la etapa de tratamiento térmico. En el caso de las construcciones laminadas, otros componentes del laminado en realizaciones particulares también pueden contribuir a un nivel de ruido concreto.

El artículo puede ser un laminado, por ejemplo, una o más capas de la película y una o más capas laminadas juntas formando el laminado. La una o más de las otras capas puede ser una capa textil, una capa de película polimérica, una capa de piel natural, una capa de piel sintética, una capa de vellón o una combinación de las mismas. En algunas realizaciones, el artículo puede ser un laminado de 2 capas que comprende una capa textil adherida a la primera cara o a la segunda cara de la película. En algunas realizaciones, el artículo puede ser un laminado de 3 capas que comprende una primera capa textil adherida a la primera cara de la película y una segunda capa textil adherida a la segunda cara de la película. En otras realizaciones, pueden aplicarse capas adicionales para producir laminados que tengan 4, 5, 6 o más capas. Las capas textiles adecuadas pueden incluir cualquier tejido, punto o tela no tejida. Los tejidos pueden ser tejidos naturales y/o sintéticos, por ejemplo, algodón,

lana, seda, yute, poliamida, poliéster, acrílico, aramida, viscosa, rayón, fibra de carbono o una combinación de los mismos. Las películas poliméricas adecuadas pueden incluir, por ejemplo, poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, alcoholes polivinílicos, acetatos polivinílicos, fluoropolímeros, haluros de polivinilo, cloruros de polivinilo, resinas epoxídicas, polímeros de silicona o una combinación de los mismos. También pueden fabricarse laminados que comprenden una o más capas de la película divulgada, una o más capas textiles y/o una o más capas de película polimérica.

Debido a la gran resistencia de la película divulgada, para fabricar el laminado puede usarse cualquiera de los tejidos o materiales enumerados anteriormente y que tengan una masa relativamente baja. En algunas realizaciones, el laminado puede incluir un tejido de masa relativamente baja que tiene un gramaje en el intervalo de 5 gramos/metro² a 30 gramos/metro² (g/m²). En otras realizaciones, el tejido puede tener una masa de 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 g/m² o cualquier valor entre dos de esos valores. Aunque pueden usarse tejidos de masa relativamente baja, también pueden usarse tejidos que tengan un peso igual o superior a 30 g/m². Por ejemplo, podrían usarse tejidos de masa relativamente alta que tengan una masa de hasta 500 g/m².

Las técnicas de laminación son bien conocidas en la técnica y pueden incluir, por ejemplo, laminación adhesiva, unión por calor y cosido. En los casos en que se necesita un laminado impermeable, la unión por cosido puede no ser deseable, a menos que se tenga cuidado para asegurar que los orificios de cosido sean impenetrables al agua líquida, por ejemplo, sellando los orificios de cosido con cinta de costura. En algunas realizaciones, la laminación se lleva a cabo mediante laminación adhesiva en donde se aplica un adhesivo a una o más de las capas que se van a unir y las capas se colocan posteriormente juntas, opcionalmente con calor y/o presión, por ejemplo, mediante un rodillo de presión. El adhesivo puede aplicarse a la capa de película, a la capa textil o tanto a la capa de película como a la capa textil. El adhesivo puede aplicarse de forma discontinua, por ejemplo, una serie de puntos, formas, líneas adhesivos o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, el adhesivo puede aplicarse como una capa continua de adhesivo. La composición adhesiva puede ser, en ciertas realizaciones, un adhesivo termoplástico o reticulable. Incluso en otras realizaciones, el polímero hidrófilo puede usarse como material adhesivo para la formación del laminado. Por ejemplo, después de la aplicación del polímero hidrófilo una cara de la membrana de polietileno poroso con la formación de una capa de recubrimiento del polímero hidrófilo, se puede aplicar un tejido al polímero hidrófilo y se puede aplicar calor y/o presión al laminado para asegurar que el polímero hidrófilo contacta suficientemente y se adhiere al tejido. Si el polímero hidrófilo se utiliza como adhesivo para el laminado, entonces, la etapa de curado para el polímero hidrófilo se puede realizar después de que el tejido u otro material se coloca en la cara de la película que contiene la capa de recubrimiento de polímero hidrófilo. En algunas realizaciones, se puede usar una prensa térmica para proporcionar la presión suficiente para permitir que el polímero hidrófilo fluya hacia los espacios entre las fibras textiles y el calor de la prensa térmica puede realizar la etapa de curado y tratamiento térmico deseado para crear el laminado. En otras realizaciones, uno o más rodillos pueden proporcionar la presión y/o el calor necesarios para realizar las mismas tareas, por ejemplo, de manera continua.

Los laminados que tienen propiedades de estiramiento y recuperación pueden fabricarse según métodos conocidos. Por ejemplo, los métodos enseñados en los documentos US 4443511, US 9950504, US 9126390, US 9233520, US 9238344, WO 2018/67529, todos enseñan métodos para impartir estiramiento en membranas y construcciones laminadas anteriores, y estas enseñanzas pueden adaptarse para proporcionar estiramiento en laminados que comprenden una(s) película(s) de la presente divulgación.

Los artículos pueden ser, por ejemplo, una prenda de vestir, un cerramiento, un cerramiento de protección, una tienda de campaña, un saco de dormir, un saco de vivac, una mochila, una funda y otras formas similares que se beneficien de las propiedades de las películas de la presente divulgación. La prenda puede ser una chaqueta, un abrigo, una camisa, unos pantalones, un guante, un sombrero, un zapato, un mono o al menos una parte de los mismos. Muchos artículos se fabrican a partir de múltiples paneles que se cosen o adhieren de otro modo para formar el producto acabado. Por lo tanto, "al menos una parte de" un artículo significa que al menos un panel o parte de un panel comprende la película divulgada. Los artículos y prendas pueden fabricarse de modo que la película esté en el exterior de la prenda, en el interior de la prenda o en donde la película sea al menos una de las capas intermedias de la prenda, por ejemplo, la capa intermedia de un laminado de 3 capas. Una ventaja de los artículos y prendas que comprenden la película divulgada es su nivel de ruido relativamente bajo. Otra ventaja de los artículos y prendas es que pueden ser impermeables y transpirables.

En las realizaciones en las que la película se encuentra en la parte exterior de la prenda, es decir, en la parte más externa de la prenda, la película puede ser de color, sin color, texturizada, la película puede ser gofrada o cualquier combinación de los mismos para producir el aspecto deseado. En el presente documento se describen métodos para colorear la película. Para gofrar la película, la película puede comprimirse selectivamente de forma aleatoria o no aleatoria, por ejemplo, se puede gofrar (estampar en relieve) un dibujo, letras, palabras, imágenes, el logotipo de un equipo deportivo, el logotipo de una empresa o una combinación de los mismos en la membrana o en la película, bien antes del tratamiento con el polímero hidrófilo, bien después del tratamiento con el polímero hidrófilo, o ambas cosas. La compresión selectiva puede dar lugar a diferentes zonas de translucidez de la película, lo que también puede alterar la transpirabilidad de la película, ya que las zonas gofradas tienen una transpirabilidad

relativamente menor que las zonas no gofradas. Pueden encontrarse métodos adecuados de gofrado en el documento US20080143012.

En las realizaciones en las que la película se encuentra en el exterior de la prenda, es decir, en la parte más externa de la prenda, al menos una parte de la película puede texturizarse. La película puede texturizarse tratándola con un patrón aleatorio o no aleatorio de un polímero resistente a la abrasión. El polímero resistente a la abrasión puede aplicarse como una serie de puntos, líneas u otras formas con el fin de proporcionar el aspecto deseado, así como proporcionar una mejor resistencia a la abrasión de la parte más externa de la prenda. En el documento US 2010/0071115 pueden encontrarse polímeros adecuados resistentes a la abrasión y métodos para aplicarlos. Otro método para texturizar la película puede incluir la aplicación de material de flocado a al menos una parte de la película. En el documento WO 99/39038 se pueden encontrar métodos adecuados para aplicar el material de flocado.

También se ha descubierto que la película y los artículos, por ejemplo, laminados que comprenden la película pueden proporcionarse con un pliegue prácticamente permanente sin necesidad de productos químicos adicionales que se usan actualmente. Esto puede ser útil, especialmente en prendas que comprenden la película y al menos una capa textil, por ejemplo, pantalones. Se ha descubierto que un laminado que comprende la película y un tejido que se ha colocado en un bastidor de bordado y calentado seguido de enfriamiento, cuando se retira del bastidor de bordado presenta un pliegue en la parte del laminado donde el laminado estaba fijado en el bastidor de bordado. La temperatura de calentamiento debe ser superior o igual a 125 °C, o superior o igual a 130 °C e inferior o igual a 180°C. En realizaciones en donde se desea un pliegue, por ejemplo, en una prenda de vestir, el pliegue puede producirse doblando el artículo y presionando con calor.

Ejemplos

Métodos de prueba

Peso molecular

Las determinaciones del peso molecular se realizaron según los procedimientos indicados por Mead, D. W., Determination of Molecular Weight Distributions of Linear Flexible Polymers from Linear Viscoelastic Material Functions, Journal of Rheology 1994, 38(6): 1797-1827.

Porosidad

La porosidad se expresó en porcentaje de porosidad y se determinó restando de 1 el cociente entre la densidad promedio de la membrana de polietileno poroso y la de la densidad real del polímero, y multiplicando a continuación ese valor por 100. A efectos de este cálculo, se tomó como densidad real del polietileno 0,94 gramos/centímetro cúbico. La densidad de una muestra se calculó dividiendo la masa/área de una muestra por su grosor.

Protocolo de ensayo de la tasa de transmisión del vapor de humedad (MVTR)

La MVTR se mide de acuerdo con la norma DIN EN ISO 15496 (2004). Como se trata de una prueba estándar utilizada en la industria textil, se hace referencia a la descripción detallada de la prueba MVTR divulgada en DIN EN ISO 15496 (2004). Para una descripción de la prueba MVTR, véase también el documento WO 90/04175 A1.

Los principios básicos se resumen del siguiente modo. La muestra para probar junto con una membrana microporosa altamente permeable al vapor de agua, pero impermeable, se introduce en un soporte de muestra anular. A continuación, el soporte se sumerge en agua durante 15 minutos (agua desionizada a 23 °C) de tal manera que la membrana entre en contacto con el agua. Se llena un vaso con una solución saturada de acetato de potasio en agua tal como para producir una humedad relativa del 23 % en la superficie de la muestra y se cubre con una segunda pieza de la misma membrana microporosa impermeable. El vaso que incluye la solución de acetato de potasio y la segunda membrana se pesa y a continuación se coloca encima del soporte de la muestra de tal manera que la segunda membrana entre en contacto con la muestra. Esto provoca que se transfiera vapor de agua a través de la muestra desde el lado del agua al vaso con el acetato de potasio. Transcurridos 15 minutos, se retira el vaso con el acetato de potasio y se determina su peso. El mismo procedimiento se lleva a cabo con la primera y la segunda membrana, pero sin la muestra, para determinar la permeabilidad al vapor de humedad de la configuración de prueba sin la muestra. A continuación, la MVTR de la muestra puede determinarse a partir de la diferencia de ambas mediciones, considerando además la influencia de las dos membranas microporosas adicionales.

La tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) del laminado de acuerdo con la invención se midió de acuerdo con la norma EN ISO 15496 (2004) y se expresa en g/m²/24 h. Para ser considerado permeable al vapor de agua como se utiliza en el presente documento, el laminado debe tener generalmente una permeabilidad al vapor de agua de al menos 3000 g/m²/24 h, preferentemente de al menos 8000 g/m²/24 h y más preferentemente de al menos 12000 g/m²/24 h. Los valores de MVTR pueden llegar a 20000 g/m²/24hr.

Gurley

La prueba de flujo de aire Gurley mide el tiempo en segundos para que 100 cm³ de aire fluyan a través de una muestra de 6,45 cm² a 12,4 cm de presión de agua. Las muestras se midieron en un densímetro automático Gurley modelo 4110 equipado con un temporizador digital automático Gurley modelo 4320. Los resultados presentados son el promedio de múltiples mediciones.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los datos de la calorimetría diferencial de barrido se recogieron utilizando un TA Instruments Q2000 DSC entre 35 °C y 220 °C utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Para las películas y las membranas, se perforaron discos de 4 milímetros de una muestra a granel, se colocaron planos en el recipiente y se engarzó la tapa para intercalar el disco entre el recipiente y la tapa. Para integrar los datos de entalpía de fusión se utilizó un esquema de integración lineal de 80 °C a 180 °C. La posterior desconvolución de la región de fusión se llevó a cabo utilizando el software PeakFit de SeaSolve Software (PeakFit v4.12 para Windows, copyright 2003, SeaSolve Software, Inc.). Se utilizaron condiciones estándar para ajustar una línea de base (tras invertir los datos para generar picos "positivos") y, posteriormente, resolver los datos observados en sus componentes de fusión individuales.

Resistencia a la tracción (MTS) de la matriz

Para determinar la MTS, se cortó una muestra de membrana en dirección longitudinal y transversal utilizando un troquel ASTM D412-Dogbone Die Tipo F (DD412F). La carga de rotura por tracción se midió utilizando una máquina de prueba de tracción INSTRON® 5500R (Illinois Tool Works Inc., Norwood, MA) equipada con mordazas planas y una celda de carga de -90,72 kg (200 lb). La longitud calibrada de las mordazas se fijó en 8,26 cm y se utilizó una velocidad de deformación de 0,847 cm/s o 14,3 %/s. Tras colocar la muestra en las mordazas, la muestra se retrajo 1,27 cm para obtener una línea de base, seguido de una prueba de tracción a la velocidad de deformación mencionada. Se probaron individualmente dos muestras para cada condición y se utilizó el promedio de las mediciones de carga máxima (es decir, la fuerza máxima) para el cálculo de la MTS. La MTS longitudinal y transversal se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$MTS = (\text{carga máxima} / \text{área transversal}) * (\text{densidad real del polímero} / \text{densidad de la membrana}).$$

Mediciones del grosor

El grosor de la membrana se midió colocando la membrana entre las dos placas de un medidor rápido de grosor Käfer FZ1000/30 (Käfer Messuhrenfabrik GmbH, Villingen-Schwenningen, Alemania). Se usó el promedio de las tres mediciones.

Masa por unidad de superficie (en gramo/metro²)

La masa por área (masa/área) de una muestra se calculó midiendo la masa de un área bien definida de la muestra utilizando una balanza. La muestra se cortó en un área definida utilizando un troquel o cualquier instrumento de corte preciso.

Ejemplo 1

Una membrana de polietileno de 30 micrómetros de grosor (disponible en Gelon LIB Co., Ltd en China) que tiene un peso molecular promedio de 769.000 gramos/mol se estiró en la dirección de la máquina (MD) 2,25:1 y a continuación se estiró en la dirección transversal (TD) 9:1. La membrana de polietileno poroso resultante tenía una masa por unidad de área de 2,1 gramos/metro² (g/m²), un grosor de 10 micrómetros, un Gurley de 8,7 segundos y una porosidad del 78 %. Esta membrana de polietileno estirado se laminó a continuación a un tejido de poliéster (disponible en Nanya, artículo n.º J47P) utilizando un adhesivo de poliuretano no permeable al agua que se aplicó en un patrón de puntos discretos utilizando un rodillo de recubrimiento de huecograbado. El adhesivo de poliuretano cubría aproximadamente el 35 % de la superficie de la membrana. A continuación, este laminado se dejó curar en forma de rollo durante dos días.

La membrana de este laminado de 2 capas (2L) se recubrió a continuación por huecograbado con 17 g/m² de una mezcla de prepolímeros de poliuretano hidrófilo que contenía un agente de curado activado térmicamente. A continuación, el laminado recubierto de poliuretano se envió a un horno de infrarrojos durante aproximadamente 20 segundos para activar el agente de curado y reticular el poliuretano para producir una superficie no pegajosa. A continuación, la película se enrolló en un rollo. El rollo de laminado recubierto de poliuretano se dejó curar totalmente en forma de rollo durante dos días. Una parte de esta muestra de laminado totalmente curado se calentó

a continuación pasándola por una serie de tres rodillos de cromo que se mantuvieron a una temperatura superficial de 155 °C cada uno. El tiempo total de permanencia del laminado en los rodillos cromados fue de 22 segundos.

Las muestras del laminado que no recibió el tratamiento térmico final en los rodillos de cromo y del laminado que sí recibió el tratamiento térmico se sometieron a pruebas de ruido. Un especialista en confort pudo discernir la diferencia de ruido entre el laminado no tratado térmicamente y el ruido del laminado tratado térmicamente y determinar que el laminado tratado térmicamente producía menos ruido en comparación con el laminado no tratado térmicamente.

EJEMPLO 2

Una membrana de polietileno de 30 micrómetros de grosor (disponible en Gelon LIB Co., Ltd en China) que tiene un peso molecular promedio de 769.000 gramos/mol se estiró en la dirección de la máquina (MD) 2,25:1 y a continuación se estiró en la dirección transversal (TD) 9:1. La membrana de polietileno poroso resultante tenía una masa por unidad de superficie de 2,1 g/m², un grosor de 10 micrómetros, un Gurley de 8,7 segundos y una porosidad del 78 %. Esta membrana de polietileno poroso se recubrió en huecograbado con 16,6 g/m² de una mezcla de prepolímeros de poliuretano hidrófilo que contenía un agente de curado activado térmicamente. A continuación, la membrana recubierta de poliuretano se introdujo en un horno de infrarrojos durante aproximadamente 20 segundos para activar el agente de curado y reticular el poliuretano a fin de producir una superficie sin pegajosidad. A continuación, la película se enrolló en un rollo. El rollo de película recubierta de poliuretano se dejó curar totalmente en forma de rollo durante dos días. Una parte de esta película totalmente curada se sujetó en un aro de madera y, a continuación, se calentó en un horno de convección a 170 °C durante 2 minutos.

Se analizaron muestras de la película recubierta de poliuretano mediante DSC antes y después de la etapa de tratamiento térmico. La película no tratada térmicamente mostró solo un pico endotérmico de polietileno centrado a 139,6 °C. La película tratada térmicamente mostró un pico endotérmico de polietileno centrado en 131,0 °C.

EJEMPLO 3

Una membrana de polietileno de 30 micrómetros de grosor (disponible en Gelon LIB co., Ltd en China) que tiene un peso molecular promedio en peso de 769.000 gramos/mol se estiró en la MD 1,5:1 y a continuación se estiró en la TD 5:1. La masa de la membrana de polietileno resultante fue de 4,1 g/m², el grosor de 13,9 micrómetros, el Gurley de 32,7 segundos y la porosidad del 69 %. Esta membrana de polietileno estirado se laminó a continuación con un tejido de poliéster (adquirido en Nanya, artículo n.º J47P) utilizando un adhesivo de poliuretano no permeable al agua que se aplicó en un patrón de puntos discretos utilizando un rodillo de recubrimiento de huecograbado. El adhesivo de poliuretano cubría aproximadamente el 35 % de la superficie de la membrana. A continuación, se dejó curar este laminado de 2 capas en forma de rollo durante dos días.

A continuación, la membrana de este laminado 2L se recubrió en huecograbado con 13 g/m² de una mezcla de prepolímeros de poliuretano hidrófilo que contenía un agente de curado activado térmicamente. A continuación, el laminado recubierto de poliuretano se envió a un horno de infrarrojos durante aproximadamente 20 segundos para activar el agente de curado y reticular el poliuretano para producir una superficie no pegajosa. A continuación, la película curada en superficie se enrolló en una bobina. El rollo de laminado recubierto de poliuretano se dejó curar totalmente en forma de rollo durante dos días. Una parte de esta muestra de laminado totalmente curado se calentó a continuación pasándola por una serie de tres rodillos de cromo que se mantuvieron a una temperatura superficial de 155 °C cada uno. El tiempo total de permanencia del laminado en los rodillos cromados fue de 22 segundos.

Las muestras del laminado que no recibió el tratamiento térmico final en los rodillos de cromo y del laminado que sí recibió el tratamiento térmico se sometieron a pruebas de ruido. Un especialista en confort pudo discernir la diferencia de ruido entre el laminado no tratado térmicamente y el ruido del laminado tratado térmicamente y determinar que el laminado tratado térmicamente producía menos ruido en comparación con el laminado no tratado térmicamente.

EJEMPLO 4

Una membrana de polietileno de 30 micrómetros de grosor (disponible en Gelon LIB co., Ltd en China) que tiene un peso molecular promedio de 769.000 gramos/mol se estiró en la MD 1,5:1 a continuación se estiró en la TD 5:1. La masa de la membrana de polietileno resultante fue de 4,1 g/m², el grosor de 13,9 micrómetros, el Gurley de 32,7 segundos y la porosidad del 69 %. A continuación, la membrana de polietileno se recubrió con 17 g/m² de una mezcla de prepolímeros de poliuretano hidrófilo curados por la humedad utilizando un aparato de recubrimiento por rodillo. El recubrimiento era continuo y uniforme sobre la superficie de la membrana de polietileno. En la misma secuencia de procesamiento, el mismo tipo de tejido de poliéster utilizado en el Ejemplo 1 (disponible en Nanya, artículo n.º J47P) se laminó a la cara recubierta de la membrana de PE alimentando el tejido y la membrana recubierta entre dos rodillos cromados adyacentes de forma que el tejido se presionara contra la mezcla de poliuretano sin curar. A continuación, se dejó curar el laminado en forma de rollo durante dos días. A continuación, se calentó una

parte de esta muestra de laminado pasándola por una serie de tres rodillos cromados que se mantuvieron a una temperatura superficial de 155 °C cada uno. El tiempo total de permanencia del laminado en los rodillos cromados fue de 22 segundos.

Las muestras del laminado que no recibió el tratamiento térmico final en los rodillos de cromo y del laminado que sí recibió el tratamiento térmico se sometieron a pruebas de ruido. Un especialista en confort pudo discernir la diferencia de ruido entre el laminado no tratado térmicamente y el ruido del laminado tratado térmicamente y determinar que el laminado tratado térmicamente producía menos ruido en comparación con el laminado no tratado térmicamente.

EJEMPLO 5

Una membrana de polietileno poroso que tiene un peso de 4,0 g/m², un peso molecular promedio en peso de $3,15 \times 10^6$ gramos/mol, una porosidad del 67 % y un número de Gurley de 68 segundos se laminó a un tejido utilizando un adhesivo de poliuretano de curado por humedad. El laminado se dejó curar durante 2 días a temperatura ambiente. A continuación, el laminado se recubrió con 17 g/m² de una mezcla de prepolímeros de poliuretano hidrófilo. Tras el curado en un rodillo durante 2 días, una parte del laminado que comprende la película se trató térmicamente pasándola por un rodillo cromado con una temperatura superficial de 155 °C. El tiempo de permanencia de la película en la superficie del rodillo caliente fue de 15,7 segundos.

Cuando se analizó el ruido, se observó una reducción del ruido en el laminado tratado térmicamente en comparación con el laminado no tratado térmicamente.

EJEMPLO 6

Una membrana de polietileno poroso que tiene un peso de 4,0 g/m², un peso molecular promedio en peso de $3,15 \times 10^6$ gramos/mol, una porosidad del 67 % y un número de Gurley de 68 segundos se laminó a un tejido utilizando un adhesivo de poliuretano de curado por humedad. El laminado se dejó curar durante 2 días a temperatura ambiente. A continuación, el laminado se recubrió con 13 g/m² de una mezcla de prepolímeros de poliuretano hidrófilo. Tras el curado en un rodillo durante 2 días, una parte del laminado que comprende la película se trató térmicamente pasándola por un rodillo cromado con una temperatura superficial de 155 °C. El tiempo de permanencia de la película en la superficie del rodillo caliente fue de 15,7 segundos.

Cuando se analizó el ruido, se observó una reducción del ruido en el laminado tratado térmicamente en comparación con el laminado no tratado térmicamente.

EJEMPLO 7

Una membrana de polietileno poroso que tiene un peso de 2,4 g/m², un peso molecular promedio en peso de $7,84 \times 10^6$ gramos/mol, una porosidad del 61 % y un número de Gurley de 59,5 segundos se recubrió con 13 g/m² de una mezcla de prepolímeros de poliuretano hidrófilo. Tras el curado en un rodillo durante 2 días, la película se laminó a un tejido utilizando un adhesivo de poliuretano de curado por humedad. Una parte de este laminado se trató térmicamente sujetándolo en un aro de madera para constreñirlo en la dirección x-y. El laminado se introdujo en un horno de convección a una temperatura de 165 °C durante 2 minutos.

Cuando se analizó el ruido, se observó una reducción del ruido en el laminado tratado térmicamente en comparación con el laminado no tratado térmicamente. El DSC de la muestra no tratada térmicamente mostró un pico endotérmico de polietileno de 139,7 °C. El DSC de la muestra tratada térmicamente mostró picos endotérmicos de polietileno de 132,2 °C.

Ejemplo 8

Una membrana de polietileno poroso con un peso de 2,4 g/m², que tiene un peso molecular promedio en peso de $7,84 \times 10^6$ gramos/mol, una porosidad del 63 % y un número de Gurley de 59,5 s se recubrió en una primera cara de la membrana de polietileno con 6,5 g/m² de una mezcla de prepolímeros de poliuretano hidrófilo curable con humedad utilizando un aparato de recubrimiento por rodillo. El recubrimiento era continuo y uniforme sobre la superficie de la membrana de polietileno. En la misma secuencia de procesamiento, se laminó un tejido de punto circular de nailon a la cara recubierta de poliuretano de la membrana de PE, introduciendo el tejido y la membrana recubierta entre dos rodillos cromados adyacentes, de modo que el tejido quedara presionado contra la mezcla de poliuretano sin curar. A continuación, se dejó curar el laminado en forma de rollo durante dos días. A continuación, este laminado de dos capas se laminó a un tejido de nailon utilizando un adhesivo de poliuretano no permeable al agua que se aplicó en un patrón de puntos discretos utilizando un rodillo de recubrimiento de huecogrado. El tejido se laminó a la segunda cara de la membrana de polietileno. El adhesivo de poliuretano cubría aproximadamente el 35 % de la superficie de la membrana. A continuación, se dejó curar este laminado de tres capas en forma de rollo durante dos días.

A continuación, se calentó una parte de esta muestra de laminado pasándola por una serie de tres rodillos cromados que se mantuvieron a una temperatura superficial de 160 °C cada uno. El tiempo total de permanencia del laminado en los rodillos cromados fue de 20 segundos.

5 Las muestras del laminado que no recibió el tratamiento térmico final en los rodillos de cromo y del laminado que sí recibió el tratamiento térmico se sometieron a pruebas de ruido. Un especialista en confort pudo discernir la diferencia de ruido entre el laminado no tratado térmicamente y el ruido del laminado tratado térmicamente y determinar que el laminado tratado térmicamente producía menos ruido en comparación con el laminado no tratado térmicamente.

10 Las películas de los laminados tratados y no tratados térmicamente se retiraron despegando las dos capas de tejido. Estas muestras de película tratadas y no tratadas térmicamente se sometieron a análisis DSC. La figura 5 muestra las curvas DSC de ambas películas. Este gráfico tiene una línea vertical a 135 °C como referencia. La película no tratada térmicamente muestra un pico endotérmico de polietileno a 139,88 °C. La curva también contiene un pico endotérmico a 105,39 °C. Este pico endotérmico de 105,39 °C está causado por residuos del adhesivo de poliuretano no permeable al agua en la superficie de la película de material compuesto y no por el polietileno. El análisis DSC independiente de este adhesivo de poliuretano no permeable al agua muestra un pico endotérmico a 105,4 °C. La película tratada térmicamente muestra dos picos endotérmicos de polietileno, uno a 132,05 °C y otro a 151,43 °C. El pico a 151,43 °C representa la parte de la estructura cristalina original del polietileno que no se fundió durante el tratamiento térmico. El pico endotérmico a 132,05 °C representa la parte del polietileno que se fundió durante el tratamiento térmico y que, a continuación, recristalizó.

Comparativo A

25 Se adquirió una chaqueta impermeable Columbia Omni-Dry Peak 2 Peak (Columbia Sportswear Company). La prenda era un laminado 3L y contenía un tejido exterior y un tejido interior de punto, ambos laminados a una membrana de polietileno. La parte interior del tejido de la muestra era un punto relativamente ligero. Se recortó una parte de la chaqueta y se sujetó en un aro de tela de madera. La muestra se introdujo en un horno calentado a una temperatura de 165 °C durante 2 minutos. Transcurridos 2 minutos, se retiró la muestra y se dejó enfriar.

30 La cara de tejido de punto de la muestra tratada térmicamente y de la muestra de control no tratada térmicamente se observó con un microscopio óptico. La muestra tratada térmicamente mostraba que la membrana (visible a través del tejido de punto interior) contenía orificios. No se observaron orificios en la muestra de control no tratada térmicamente.

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende:
A) una membrana de polietileno poroso que comprende:
5 i) un peso molecular promedio en peso superior a 500.000 gramos/mol;
ii) una porosidad de al menos el 40 %, cuando se mide de acuerdo con el método de prueba de la porosidad descrito en el presente documento;
iii) un número de Gurley inferior a 200 segundos, cuando se mide de acuerdo con el método de prueba de Gurley descrito en el presente documento; y
10 B) un polímero hidrófilo que rellena al menos una parte de los poros de la membrana de polietileno poroso; en donde la película comprende:
a) una tasa de transmisión de vapor de humedad igual o superior a 2500 gramos/metro²/día, medida de acuerdo con el protocolo de prueba de la tasa de transmisión de vapor de humedad descrito en el presente documento;
b) un peso inferior a 30 gramos/metro²; y
15 c) en donde la membrana de polietileno poroso de la película tiene un pico endotérmico en la DSC a 135 °C o menos, cuando se mide de acuerdo con el método de prueba de calorimetría diferencial de barrido descrito en el presente documento.
2. La película de la reivindicación 1, en donde la membrana de polietileno tiene una primera cara y una segunda cara y el polímero hidrófilo se aplica a la primera cara de la membrana de polietileno dando como resultado el llenado de al menos una parte de los poros y una capa de recubrimiento del polímero hidrófilo en la primera cara de la membrana de polietileno.
- 20 3. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la segunda cara de la membrana de polietileno presenta una estructura en forma de brocheta.
4. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la práctica totalidad de los poros de la membrana de polietileno poroso están rellenos del polímero hidrófilo.
- 30 5. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero hidrófilo es un poliuretano, poliamida, poliéster, ionómero o un copolímero, o una combinación de los mismos.
6. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la membrana de polietileno poroso comprende un peso inferior a 10 gramos/metro².
- 35 7. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la membrana de polietileno poroso comprende una porosidad superior o igual al 60 %.
8. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la relación en peso entre el polímero hidrófilo y el polietileno poroso está en el intervalo de 30 a 0,5.
- 40 9. Un artículo que comprende la película de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. El artículo de la reivindicación 9, en donde la película es un laminado que comprende al menos otra capa que es adyacente a la película.
- 45 11. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en donde la al menos otra capa es una capa textil, una capa de película polimérica, una capa de piel natural, una capa de piel sintética, una capa de vellón o una combinación de las mismas.
- 50 12. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde las capas del laminado están adheridas entre sí utilizando un adhesivo continuo o un adhesivo discontinuo.
13. El artículo de una cualquiera de la reivindicaciones 9 a 12, en donde el artículo es una prenda de vestir.
- 55 14. El artículo de la reivindicación 13, en donde la película está en el exterior de la prenda o la película no está en el exterior de la prenda.
15. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, en donde la prenda es impermeable.

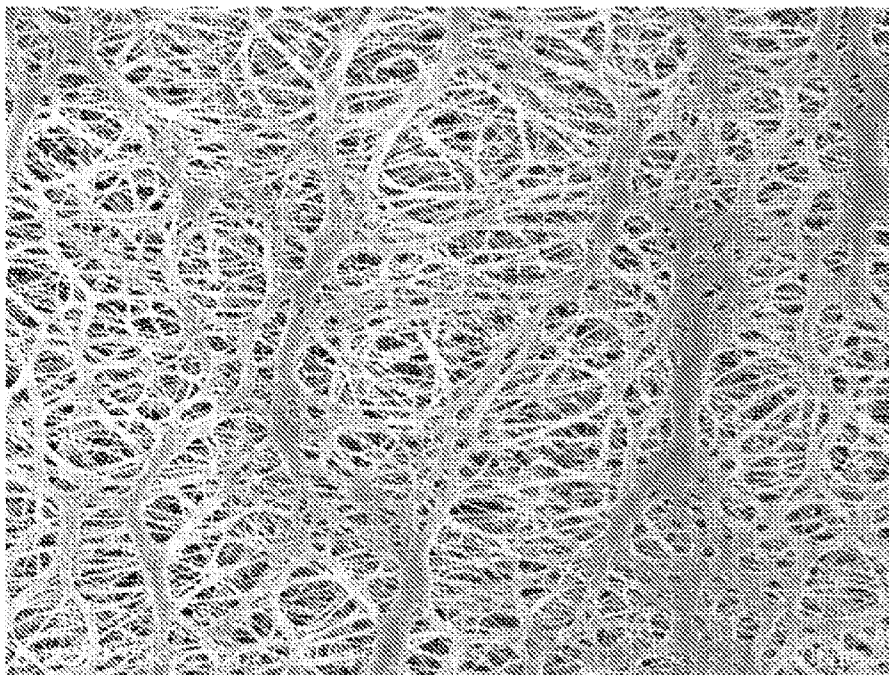


FIGURA 1

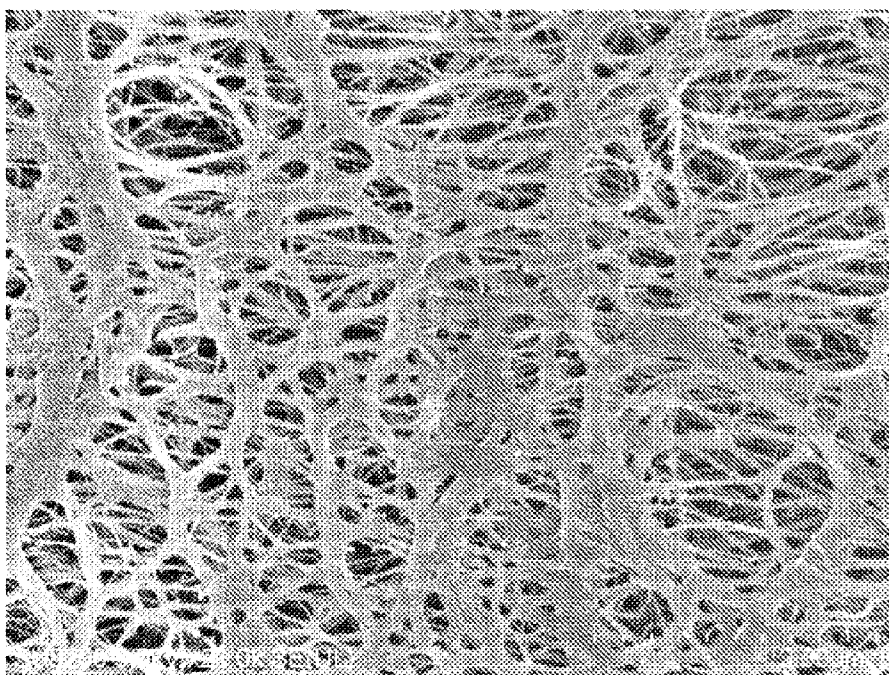


FIGURA 2



FIGURA 3

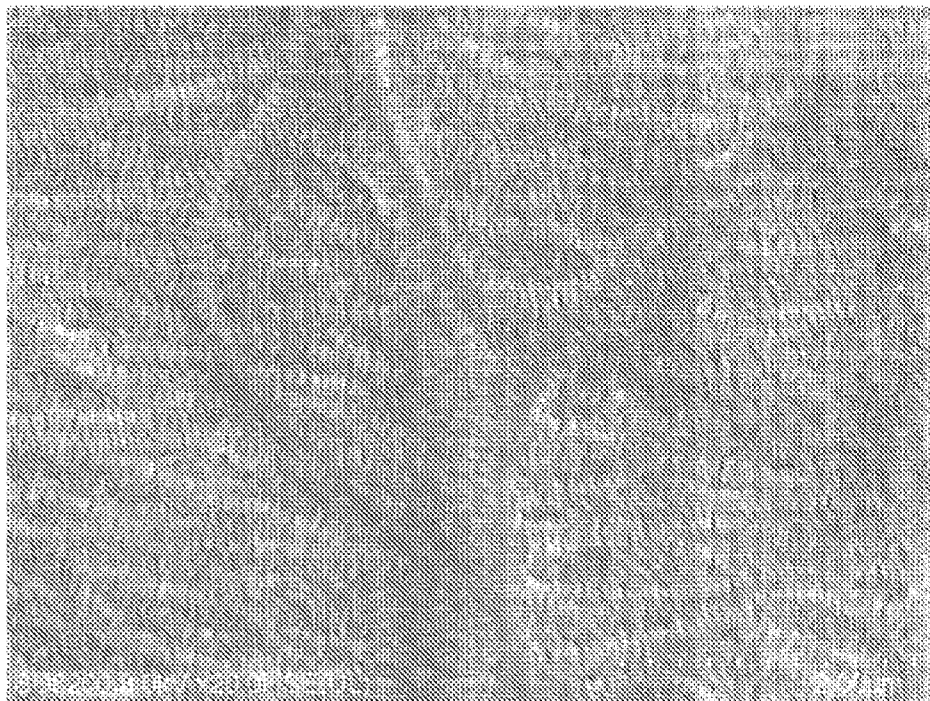


FIGURA 4

Figura 5

