

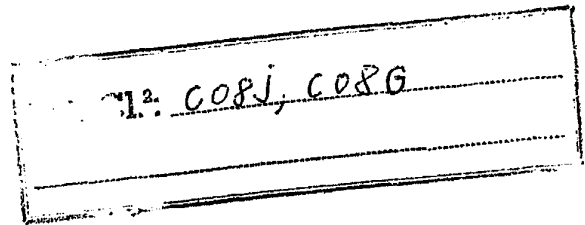
rb.

X75000-C - Day

12



418839



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

a favor de

USM CORPORATION., de nacionalidad estadounidense, domiciliada en 140 Federal Street, BOSTON, Massachusetts (EE.UU.)

por:

"Perfeccionamientos en los sistemas de fabricación de láminas microporosas reforzadas".

-----OO-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a los perfe-



ccionamientos introducidos en los sistemas de fabrica-
ción de cuerpos de poliuretano microporoso reforzados
con material láminar fibroso.

5 La patente de los Estados Unidos de John J.
McGarr, número 3.551.364 de fecha 29 de Diciembre de
1970 titulada "Procedimientos para fabricar u obtener
cuerpos de poliuretano microporo empleando éteres al-
quílinos líquidos o hidrocarburos alifáticos líquidos
de no ebullición", describe un procedimiento para ob-
10 tener una emulsión en la que la fase discontinua está
constituida por pequeñas gafas de un líquido no sol-
vente no se disuelve y la fase continua por un material
polimérico reactivo que se transforma por reacción en
una película elástica, sólida y tenaz. La emulsión se
15 forma en el interior de un cuerpo con la configuración
deseada y se somete a reacción para solidificar el ma-
terial previamente reactivado con las gotitas de líqui-
do no solvente contenidas en el cuerpo solidificado.
Las gotitas de líquido salen del cuerpo solidificado,
20 dejando en su lugar unos espacios que constituyen unas
aberturas o poros.

La patente citada describe asimismo un pro-
cedimiento en el que una capa de emulsión reactiva se
forma sobre una superficie de moldeo y una lámina fibro-
25 sa y porosa se extiende sobre la superficie libre de
la capa mientras esta se encuentra aún en estado líqui-
do antes de solidificarse por reacción. Como se indi-
ca en la referida patente, la naturaleza de las partes
contiguas a la superficie de la capa puede ocasionar



que la superficie de la misma sea menos porosa que otras de sus porciones.

5 Un objeto pues, de los perfeccionamientos de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para obtener un cuerpo de poliuretano micro poroso unido íntegramente a un refuerzo fibroso para conseguir con ello una porosidad más uniforme en el material de poliuretano.

10 Con este fin y de acuerdo con una característica de la presente invención se moldea una emulsión líquida de uretano reactivo en forma de una capa sobre una superficie de moldeo, estabilizandose la superficie opuesta a dicha superficie de moldeo hasta el desarrollo de una estructura de gel limitada, despues de lo
15 cual se extiende una lámina fibrosa sobre la superficie de la emulsión aún flúida por presión y se une fuertemente con la emulsión.

20 Se ha encontrado la manera de formar una lámina microporosa con un refuerzo fibroso en la que la porosidad uniforme es total mediante el moldeo de una capa de emulsión cuya fase continua líquida tiene como base un material polimérico reactivo para adquirir un estado elástico solido y cuya fase dispersa está constituida por pequeñas gotas de líquido no solvente, man
25 teniendo inalterable la capa de emulsión con sus superficies cubiertas durante un periodo inicial del desarrollo de una estructura de gel preliminar teniendo la capa suficiente consistencia o cuerpo para poder separar una cubierta de la superficie de moldeo sin distorsión



de la misma, mientras la emulsión fluye bajo presión. En este punto, se quita una cubierta de una superficie de la capa y se adhiere fuertemente una lámina fibrosa a la capa. Se produce seguidamente la reacción para solidificar la emulsión unida firmemente a la lámina fibrosa y el líquido se volatiliza de la emulsión solidificada

En los planos:

La figura 1 es una vista esquemática en alzado de un aparato apropiado para llevar a cabo la invención;

La figura 2 es una vista en alzado, parte en sección, tomada sobre la línea II-II de la figura 1 de una capa moldeada provista de superficies de moldeo y de una lámina de cobertura como la que puede formarse con el aparato de la Figura 1; y

La figura 3 es una vista en alzado, también parte en sección de una capa moldeada con superficie de moldeo y refuerzo fibroso tomada sobre la línea III-III de la figura 1.

Se forman poros u orificios en un cuerpo de material polimérico elástico obtenido según el presente procedimiento al solidificar una emulsión reactiva en la cual la fase dispersa está constituida por gotitas de líquido no solvente, y la fase continua líquida comprende un material polimérico reactivo, volatilizándose el líquido no solvente de la fase continua solidificada para que queden como poros u orificios los espacios anteriormente ocupados por el líquido. Las emulsiones



reactivas propias para este procedimiento pueden ser similares a las fórmulas descritas en la patente norteamericana de McGarr, a la que se ha hecho referencia anteriormente.

5 Para la obtención de la capa microporosa con su refuerzo fibroso de acuerdo con los perfeccionamientos de la presente invención, hay que aplicar una capa de la emulsión sobre una superficie de moldeo, colocar directamente una lámina de cobertura sobre la ca
10 pa, mantener la capa de emulsión inalterable durante un periodo inicial en el cual la emulsión se espesa por medio de reacción para desarrollar una estructura de gel preliminar y por medio del engramiento de la emulsión y, en este momento, quitar la lámina de co-
15 bertura adherir fuertemente una lámina fibrosa a la capa. A continuación se efectúa la reacción necesaria para solidificar la emulsión en firme contacto con la lámina de fibra, y se volatiliza el líquido de la emulsión solidificada, quedando una capa microporosa
20 uniforme unida íntegramente al refuerzo de lámina fibrosa.

25 Se describirá este procedimiento en relación con un aparato apropiado para la fabricación de la lámina microporsa reforzada; pero ha de entenderse que puede realizarse igualmente a mano o por medio de cualquier aparato apropiado.

 Con referencia a la figura 1, los reactivos poliméricos y el líquido orgánico no solvente que han de mezclarse y emulsionarse se introducen a través de



unos orificios de entrada -10- dentro del mezclador emulsionador -12- en donde son agitados por unas paletas -14-. La emulsión resultante sale a través de la boquilla -16- y se deposita en forma de una capa -18- sobre la superficie de moldeo -20-.

En la forma que se representa la superficie de moldeo -20- está constituida por una lámina desprendible suministrada por un rollo -22-. Esta superficie de moldeo -20- pasa, conducida apropiadamente por un transportador -24- o por una plataforma de deslizamiento (no representada) por debajo de la boquilla -16- que deposita la emulsión sobre porciones sucesivas de la superficie. Cuando la emulsión depositada ha de enfriarse, pueden disponerse medios adecuados de enfriamiento, tales como una placa de refrigeración (no representada) colocada debajo de la superficie de moldeo -20- sobre la que está situada la capa -18- de emulsión.

Una lámina flexible de cobertura -26- proporcionada por el rollo -28-, se extiende sobre la emulsión depositada en la superficie de moldeo. De preferencia, la lámina de cobertura -26- pasa alrededor de un miembro curvo -30- que sitúa la lámina en contacto con el borde de la boquilla -16- para que la lámina desprendible -20- y la lámina cobertura -26- junto con las tiras laterales -32- situadas en los bordes de la lámina -20- constituyen una continuación de la boquilla para provocar una contrapresión a través de la misma y eliminar así todo movimiento de deslizamiento en

418839

12



- 7 -

5 la capa de emulsión -18-. Como se muestra en la Figura 2, la boquilla -16- puede ser diseñada en forma tal que todas las partes de la emulsión tienen similares características de tiempo y temperatura cuando la emulsión sale de la boquilla y se deposita sobre la lamina en movimiento. La superficie de contacto de la lámina -26- contiene preferiblemente un material que proporciona poca fuerza de adhesión entre la lámina -26- y la capa de emulsión -18-, para reducir al

10 mínimo el esfuerzo de separación cuando la lámina de cobertura se arranca despues y para asegurar que la adhesión de la capa -18- con respecto a la lámina de cobertura -26- es menor que su adhesión a la superficie de moldeo -20-. Por lo tanto, la lámina de cobertura puede humedecerse con un líquido inerte no solvente, en la fase continua de la emulsión. Este líquido puede ser uno de los utilizados en la fase discontinua.

15 Alternativamente, la lamina de cobertura puede espolvorearse con un polvo que no se humedezca fácilmente en la fase continua o se puede interponer una capa o superficie de contacto de gas o líquido entre la lámina de cobertura -26- y la capa de emulsión -18- mediante el empleo de una lamina de cobertura permeable, forzando el gas o líquido a traves de la misma. La lámina

20 de cobertura no necesita moverse junto con la emulsión en este caso. La capa de emulsión depositada es conducida por el transportador sin sufrir alteración alguna despues de salir de la boquilla, con las superficies de la misma protegidas por la lámina de cobertura -26-,

25



la lámina desprendible -20- y las tiras laterales -32-.

La hoja recubridora -26- se separa luego de la superficie de la capa de emulsión -18- pasandola por el rodillo -34- para enrollarla, en el rollo -36- La posición del rodillo -34- por el que pasa la lámina de cobertura u hoja recubridora -26- cuando se separa de la capa -18- se determina de acuerdo con la contrapresión necesaria requerida para dotar de las apropiadas características de fluidez a la boquilla y de acuerdo también la rapidez a la cual se espesa la emulsión y alcanza la etapa preliminar de gelificación para que pueda retirarse la lámina de cobertura o protectora sin alterar la capa -18-.

Después de retirada la capa de cobertura y de transcurrido cualquier tiempo adicional de reposo que fuera necesario para espesar mas la emulsión con objeto de evitar que se hunda, inconvenientemente el refuerzo en la misma, el material fibroso -28- de refuerzo se aprieta sobre la capa de emulsión -18-. Los materiales de refuerzo pueden estar constituidos prácticamente por cualquier tela que no tenga actividad química que pudiera inferferir con el resto del procedimiento y que no contenga un material superficie activo que pudiera afectar al equilibrio de la superficie activa de la emulsión. Estos materiales incluyen telas tejidas y sin tejer. Las telas no tejidas pueden ser punzonadas con aguja, entrelazadas, impregnadas o unidas con resina. Las telas pueden ser cardadas o no. Un material muy útil, es el satín cardado y fun

418839

129



- 9 -

5

10

15

20

25

dido pero liso; puede usarse también dril de algodón y otros tejidos. Los refuerzos son de rayón, poliester, polipropileno, nilón, filamentos de algodón y otras fibras y combinaciones. Se ha observado que es conveniente humedecer previamente el material de refuerzo -38- con un líquido inerte no solvente para la fase continua, es decir un líquido apropiado para la fase de dispersión de la emulsión, antes de unir el material de refuerzo con la capa de emulsión. Esto se hace convencionalmente, sumergiendo la tela en el líquido y pasandola a través de un escurridor antes de enrollarla en el rollo -40-. Como se muestra en el dibujo, el refuerzo fibroso -38- del rollo -40- pasa alrededor del rodillo -42- que lo oprime contra la superficie de la capa de emulsión -18- para formar el conjunto mostrado en la Figura 3.

Despues de prensado el refuerzo fibroso sobre la superficie de la capa de emulsión, la composición obtenida sigue adelante en su curso de fabricación para que la reacción prosiga hasta que se estabiliza la estructura de la capa de emulsión -18- para que pueda soportar sin daño los trabajos de manipulación. En este punto, la composición formada por la capa de emulsión solidificada -18- y el refuerzo fibroso -38- puede desprenderse de la lámina de soporte -20- para seguir el curso del procedimiento, es decir para ser curada y para evaporar el líquido no solvente de las gotitas.

Los materiales reactivos que se emplean en



la fase continua solidificable son los que se usan pa
ra formar productos de reacción de poliuretano o poli
rea elastoméricos, a los que se designará en adelante
como poliuretanos y se seleccionan por su capacidad
5 para proporcionar las características de tenacidad fle
xibilidad, dureza y otras propiedades físicas indispen
sables en el producto final. El material reactivo pue
de estar constituido por una mezcla de "una sola vez"
(o instantanea) de un compuesto orgánico que tiene por
10 lo menos dos hidrógenos activos tales como un poliol
polimérico es decir, poliol de éter polialquiléno y/o
poliol de poliéster, con un compuesto reactivo que tie
ne por lo menos dos grupos-NCO reactivos, es decir, un
poliisocianato. Alternativamente, puede usarse un sis
15 tema de prepolímero en el que un producto de reacción
terminado en -NCO de un poliol con el exceso de poli
isocianato se combina con prolongadores de cadena que
pueden ser compuestos de polihidroxi o poliamina, o al
cohol amino, teniendo por lo menos dos grupos hidróxi
20 lo o amina que proporcionan hidrógenos activos para rea
ccionar con los grupos -NCO.

Se ha comprobado que es conveniente usar ma
terial de poliol o prepolímeros que a temperatura am
biente son sólidos o pastosos. La expresión "pastoso"
25 se refiere al grado de consistencia que puede tener una
viscosidad muy alta o totalmente sólida capaz de defor
mación permanente o de fluir incluso bajo presión substan
cialmente, pero que no permite la mezcla íntima, rápida
y efectiva con otros reactivos y con el componente lí-



quido no solvente, para formar una emulsión líquida de fluido libre por medio de un equipo común y mezclador emulsificador tal como una mezcladora tipo hélice de alto tipo de cizallamiento o agitación. Estos materiales ofrecen la ventaja singular de que el enfriamiento de la emulsión después de formada la capa ayuda a espesar la emulsión para que resista cualquier tipo de distorsión al separar la lámina de cobertura o protectora -26-.

Los polioles adecuados para la mezcla de una sola vez o para formar el prepolímero reactivo, incluyen polioles de poliéster substancialmente lineales o solo moderadamente ramificados, y polioles de poliéster substancialmente lineales o moderadamente ramificados obtenidos de la condensación de ácidos polibásicos, como por ejemplo ácido adípico, ácido sebácico, ácido acelaico, ácido linoleico dimerizado y otros ácidos dibásicos alifáticos y aromáticos con polioles tales como butano, diol, etilenglicol propilenglicol y similares. El aceite de recino es asimismo un poliol apropiado para obtener un prepolímero. Pueden incluirse porciones controladas de polioles ó ácidos polibásicos que posean más de dos grupos reactivos -OH ó -COOH en las composiciones reactivas, para formar polioles de poliéster que efectuen una ramificación moderada o un estre cruzamiento.

La acción del líquido no solvente para la formación de los poros es principalmente físicas es decir, el líquido no solvente es simplemente un rellenedor de espacios, fácilmente extraíble, que está presente en



forma de gotitas dispersas hasta que la capa ó recu-
brimiento se solidifica, por lo menos parcialmente, al
rededor de las mismas y que desaparece posteriormente,
dejando espacios abiertos y poros, sin expansión del
5 cuerpo solidificado. Pueden seleccionarse fácilmente
líquidos apropiados por un químico una vez conocidas
las propiedades físicas de los mismos. Puede usarse
cualquier líquido que no se disuelva substancialmente
y no reaccione con el material polimérico y que posea
10 apropiadas características de volatibilidad. Los hi-
drocarburos alifáticos normalmente líquidos incluyen-
do fracciones de hidrocarburo de petróleo, particular-
mente los disponibles comercialmente como espíritus mi-
nerales, naftas de petróleo y keroseno que son en gran
15 parte o completamente de composición alifática, se pre-
fieren generalmente por su bajo costo y comportamien-
to satisfactorio de su composición; pero pueden también
usarse otros líquidos orgánicos substancialmente iner-
tes tales como éteres alquílicos líquidos, es decir,
20 éter amílico y éter dibutílico e hidrocarburos haloge-
nados líquidos, de preferencia hidrocarburos alifáti-
cos halogenados, tales como clorodecano, tetracloro-
etileno y tetraclorodifluoretano. Para evitar la evapo-
ración prematura en el cuerpo de la emulsión y pueda
25 cumplir su función de relleno de espacios hasta que se
solidifica la emulsión el líquido formador de poros se
selecciona con un punto de ebullición superior a las
temperaturas seleccionadas de mezcla y reacción, y
preferiblemente con un punto de ebullición de por lo me



5 nos 100°C aproximadamente, y aun mejor de por lo menos
130°C para permitir la aplicación de temperaturas que
proporcionen una fluidez deseable y rapidez de reacción
al material sólido polimérico. Por otro lado, este lí-
quido ha de poseer un punto de ebullición suficientemen-
te bajo para que pueda retirarse sin quemar el cuerpo
solidificado o la base con la que esté asociado. Por
lo tanto, el líquido no ha de contener generalmente can-
tidades substanciales de componentes de alta ebullición
o baja volatibilidad y preferiblemente, por lo menos,
10 un 90% de los componentes deben hervir a temperaturas in-
feriores a 232°C. Ha de entenderse que otros medios distin-
tos a la evaporación, como la extracción, pueden usarse
para retirar el líquido de alta ebullición o baja vola-
15 tibilidad, y en estos casos, el límite superior del pun-
to de ebullición no se tiene en cuenta. El grado de ca-
lentamiento del material polimérico reactivo necesario
para que el material adquiera una viscosidad apropiada-
mente baja, del orden de 6.000 centipoises, por ejemplo
20 para la formación de la emulsión, depende de las propie-
dades del material. Los materiales poliméricos reactivos
de alto punto de fusión y elevado peso molecular re-
quieren altas temperaturas. Los materiales poliméricos
que proporcionan las condiciones mejores de retención
25 del distribución uniforme de gotitas en la capa de emul-
sión necesitan ser calentados a una temperatura de por
lo menos 50°C aproximadamente.

La dispersión de las gotitas del líquido for-
mador de poros en el cuerpo líquido calentado del mate-



rial polimérico reactivo para formar una emulsión en donde el material polimérico reactivo es la fase continua, se efectúa agitando rigurosamente el líquido formador de poros mientras se agrega el cuerpo de material polimérico. Los agentes superficie activos facilitan la dispersión del líquido en el material polimérico y controlar la estabilidad de la emulsión resultante. Los agentes emulsionadores preferidos comprenden agentes superficie activos aniónicos y no iónicos tales como emulsionadores de silicona comercialmente disponibles, éteres polioxialquilénicos por ejemplo, un éter polipropóxido polietóxido comercial, ésteres parciales de ácido graso de cadena larga y los derivados polioxialquilénicos de estos dos ésteres, así como ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos de cadena larga, etc.

La cantidad de líquido formador de poro dispersado varía según la porosidad que se desee que tenga el producto final y puede oscilar, basado en partes en peso, desde una proporción de 25 partes de líquido por 100 partes de polímero hasta 300 partes de líquido por 100 partes de material de polímero. Es preferible emplear de 60 a 200 partes de líquido aproximadamente por cada 100 partes del material polimérico. Es aconsejable que las condiciones mecánicas de dispersión del líquido y el polímero están controladas para formar tamaños muy pequeños de gotitas, la mayoría de los cuales oscila entre los 0,001 milímetros y los 0,03 milímetros aproximadamente de diámetro.

La reacción del material polimérico en un es

418839 12



- 15 -

5

tado sólido de alto peso molecular, se produce contra la por las condiciones de tiempo y temperatura al juntar los componentes reactivos y/o por la introducción de un catalizador. En un proceso de una etapa en donde un poliol polimérico tal como un poliol de poliéster o poliol de poliéter reacciona con un poliisocianato, la mezcla y emulsificación implica juntar estos materiales al líquido que ha de dispersarse y a un catalizador eficaz para controlar la intensidad de reacción.

10

15

En un proceso de dos etapas, un prepolimero terminado en -NCO preparado a partir de un poliol polimérico tal como un poliéter o poliéster terminado en hidróxilo y un poliisocianato, el líquido formador de poros y los prolongadores de cadena reactivos con el prepolimero para proporcionar materiales de alto peso molecular, se combina y emulsionan, con el material prepolimero, formando la fase continua. Los prolongadores de cadena efectivos para incrementar el peso molecular del prepolimero son los compuestos que tienen dos o más átomos de hidrógeno activos tales como p,p'-metileno-dianilina, 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina), trimetilolpropano, m-fenildiamina, 1,4 butanodiol y trietanolamina.

20

25

La lámina protectora -26- (véase la Figura 1) que puede impregnarse de un líquido inerte no solvente se extiende sobre la superficie de la capa de emulsión -18- opuesta a la superficie de moldeo -20- a medida que se va formando la capa, o rápidamente después de formar

418839

12 S



- 16 -

se la emulsión. Esta lámina de cobertura o protectora puede ser una lámina separable, como una hoja de papel por ejemplo, recubierta por una capa no adhesiva por ejemplo, de silicóna, politetrafluoretileno, policloro-trifluoretileno, cera, polietileno o polipropileno, ó puede ser también una resina no adhesiva reforzada o no, o bien una lámina de elastómero. La lámina -26- preferiblemente es flexible por conveniencia de manejo y puede extenderse a mano sobre la capa de emulsión -18- o por cualquiera de los medios conocidos que aplican uniformemente una lamina sobre una superficie.

Situada la lámina -26- en su lugar, la reacción del material polimérico produce rápidamente una estructura de gel preliminar en donde la emulsión tiene suficiente estabilidad para que la separación de la lámina -26- no altere o distorsione las superficies de la emulsión de las que se separa.

El control de la reacción para asegurar que se alcanza la conveniente gelificación parcial en el momento en que se separa la lámina de cobertura, puede controlarse por factores tales como la temperatura, el catalizador y el grado de velocidad del transportador. Pueden emplearse los catalizadores conocidos para las reacciones de uretano. Se ha comprobado que es particularmente conveniente usar un catalizador que tenga un período de inducción durante el cual no ocurren cambios físicos importantes en la mezcla de reacción, de modo que en este procedimiento que se describe la mezcla se deposita en forma de capa -18- entre la lámina



de moldeo -20- y la lámina de cobertura -26- antes de iniciarse la gelificación preliminar, mientras que, al mismo tiempo, una vez transcurrido el periodo de inducción, el catalizador es efectivo para completar el curado del urétano en un tiempo mínimo. Como catalizador que tenga un periodo de inducción, pueden usarse sales mercuricas y ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos. Entre estos materiales se encuentran el acetato fenil mercurico, el propionato fenil mercurico formato mercurico, el acetato mercurico, el isobutirato mercurico, el propionato mercurico, el octoato mercurico, el oleato mercurico, el estearato mercurico, el oxalato mercurico, el adipato mercurico, el benzoato mercurico, el antranilato mercurico, el cloruro fenil mercurico, el nitrato fenil mercurico, el naftenato mercurico y el oleato fenil mercurico. Este catalizador puede usarse en cantidades que van desde aproximadamente el 0,01 por ciento hasta el 0,4 por ciento y preferiblemente en un 0,10 por ciento en peso aproximadamente basado en el peso de la resina.

Con este tipo de catalizador puede usarse un catalizador efectivo para producir la formación inicial rápida, pero limitada, de viscosidad o gelificación precursora. Estos otros catalizadores pueden incluir trietilén diamina, N,N,N'N' tetrametilen butano diamina, dilaurato de estaño dibutílico, octoato estannoso y naftenatos de plomo. Estos materiales se usan comúnmente en una proporción aproximada de un 0,002 por ciento a un 0,7 por ciento en peso, basado en el peso de la re-



sina.

El uso de un catalizador rápido tal como un compuesto de estaño parece ser que reduce la disparidad entre la proporción de reacción del isocianato y el poliéster o poliol de poliéster por un lado y la proporción de reacciones entre el isocianato y el modificador del diol de cadena corta por el otro, para proporcionar un producto de mejor calidad. Los catalizadores rápidos son asimismo efectivos para acelerar la reacción entre el isocianato y los compuestos terminados en hidróxilo para reducir las tendencias del isocianato a penetrar en el líquido inerte de la fase discontinua. La reacción rápida permite asimismo que la lámina -26- pueda separarse en un espacio muy breve de tiempo y la combinación entre un catalizador rápido y un catalizador que disponga de un periodo de inducción opera para que el compuesto de la lámina de refuerzo fibroso -38- y la capa de emulsión solidificada -18- alcance un estado tal que pueda ser ya manipulado en un tiempo mínimo. Ha de observarse que el catalizador de estaño tiende a obrar inmediata y que el catalizador de mercurio hace más lenta la acción del catalizador de estaño para dar tiempo a la formación de la capa de emulsión.

Se dan a continuación los siguientes ejemplos para facilitar la comprensión de la invención pero ha de entenderse que no queda limitada por los materiales, las proporciones o los procedimientos de los ejemplos.



Ejemplo 1

5 130 gramos (0,0844 moles) de prepolímero terminado en -NCO preparados por la reacción de p,p'-difenilmetano diisocianato y adipato polibutilénico terminado en hidróxilo en una relación molar de 2:1 dieron un prepolímero de peso molecular 1540, y siendo sólido a temperatura ambiente, fueron licuados y desprovistos de gas a 100°C y mezclados con 3,9 gramos de un emulsionador definido como un eter polipropóxido polietóxido
10 do mezclados con un número de hidroxilo de 20 que es un sólido a 25°C, y la mezcla fue sometida a una temperatura de 100°C. Se agregaron lentamente 148 cc. de una mezcla de hidrocarburo parafínico líquido (límite de ebullición de 175°C a 207°C) a la mezcla calentada de
15 adipato polibutilénico y a emulsionador, agitandolos vigorosamente para formar una emulsión con el hidrocarburo como fase interna. Se agregaron y mezclaron unos 7,75 gramos (0,0860 moles) de 1,4 butano diol, aproximadamente 7 gramos de metil isobutil cetona y aproximadamente
20 0,26 gramos de un surfactante agente activo de superficie de copolímero en bloque de organosilicona. La emulsión reactiva resultante estaba a una temperatura de 100°C y fué depositada a través de una boquilla en el espacio situado entre una lámina de moldeo de papel desprendible y una lámina superior de cobertura de
25 papel también separable habiendose humedecido la superficie de la lámina de cobertura con la mezcla de hidrocarburo parafínico líquido que constituye la fase interna de la emulsión, teniendo la capa de la emulsión



un espesor de 0,2 centímetros. La capa fué colocada entre la lámina de cobertura 7 una placa de aluminio enfriada mantenida a una temperatura de 75°C. A los siete minutos, la lámina de cobertura fué separada de la capa de emulsión y la temperatura de la misma se aumentó a 100°C. Después de treinta minutos a esta temperatura se extendió un refuerzo de satén de algodón cardado y fundido que había sido humedecido con agua y escurrido para quitar el exceso de nafta, sobre la superficie de la emulsión. El conjunto se mantuvo encerrado, lo que imposibilitó la evaporación de nafta y fué separado de la lámina de moldeo y mantenido en un horno a 100°C durante 24 horas para completar el curado de la capa y la evaporación de la capa de hidrocarburo de la lámina compuesta. Fué obtenido un excelente material laminar de poluretano microporoso reforzado.

Ejemplo 2

Una emulsión del prepolimero del emulsionador y del hidrocarburo parafínico líquido, con butanodiol y surfactante o agente superficie activo, fué preparada como en el Ejemplo 1, agregándose un catalizador de estaño comercial para la reacción del isocianato y el hidroxilo en una proporción de veinte partes de catalizador por un millón de partes de poliuretano, y la emulsión fué suministrada a una temperatura de 60°C., entre una lámina de moldeo y una lámina de cobertura en forma de una capa de aproximadamente 0,05 centímetros de espesor. La capa de emulsión, con las láminas de moldeo y la de cobertura en su lugar debido, fué puesta en contac



5 to con las placas de aluminio enfriadas mantenidas a una temperatura de 45°C. La lámina de cobertura fué preparada a los quince segundos y la capa de emulsión fué sometida a 50°C durante un minuto. En este momento una lámina de fibra de poliéster no tejida fué extendida sobre la fase expuesta de la capa de emulsión y el conjunto se sometió a una temperatura de 100°C. Después de ocho minutos a esta temperatura la capa de emulsión solidificada y el refuerzo fueron separados de la lámina de moldeo y secados allaire a 100°C durante treinta minutos. La lámina resultante fué un fino material laminar reforzado de poliuretano microporoso.

10

Ejemplo 3

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, pero fueron incluidas asimismo 1500 partes por millón de una sal de mercurio de un ácido carboxílico, así como el catalizador de estaño. La emulsión fué suministrada entre la lámina de moldeo y la lámina de cobertura a una temperatura de 55°C y el conjunto de la capa de emulsión de la lámina de moldeo y la lámina de cobertura pasó por entre unas placas de aluminio enfriadas mantenidas a 35°C. Después de 25 segundos, la lámina de cobertura fué desprendida y la capa de emulsión se sometió a una temperatura de 60°C. Después de cuatro minutos de estar a esta temperatura, se extendió una tela fibrica no tejida de poliéster de filamento continuo ligado y cosido sobre la capa de emulsión. Este conjunto fue mantenido a 115°C, durante cinco minutos en una cámara cerrada lo que impidió la

20

25



evaporación y se separó luego de la lámina de soporte y se prensó en un horno a 100°C durante 25 minutos para evaporar el hidrocarburo líquido y completar el curado del poliuretano de la capa de emulsión.

5

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente de invención:

10

15

20

25

E.- Perfeccionamientos en los sistemas de fabricación de láminas microporosas reforzadas, de poliuretano sólido que comprenden las etapas de moldear una emulsión de finas gotitas de un líquido orgánico volátil como la fase interna en una fase continua que comprende un material reactivo convertible por medio de reacción en un estado sólido elástico y laminar, estando formado este material reactivo por una mezcla de un compuesto orgánico que proporciona por lo menos dos grupos reactivos -NCO por molécula y un compuesto orgánico que tiene por lo menos dos hidrógenos activos por molécula para reaccionar con los grupos -NCO, siendo el líquido orgánico substancialmente no solvente y no reactivo con el material reactivo, inmisible en la fase continua y estando presente en una cantidad aproximada de un 60% hasta 300% en peso, basado en el peso del material reactivo, reaccionar dicho material a una temperatura inferior al punto de ebullición del líquido, para que el líquido nunca hierva para hacer que la emulsión forme un



5 gel y se solidifique junto con las gotitas retenidas en el material solidificado, y retirar el liquido sin dilatar el material solidificado, dejando poros y discontinuidades en el material solidificado para constituir unos conductos para el aire y el vapor, caracterizados por formar una capa (18) de emulsión líquida reaccionar los materiales de la fase continua de la emulsión en condiciones que conservan la uniformidad de la emulsión hasta llegar a una etapa fluida a presión que presenta cierto espesamiento y que tiene una estructura de pre-gel que evita el hundimiento de un material laminar fibroso (38) en la emulsión, poner en contacto intimo el material laminar fibroso con la capa (18) para que la emulsión se adhiera a la lámina fibrosa (38) completar la reacción para formar un cuerpo sólido estable y extraer el líquido orgánico volátil de material solidificado.

10

15

20 2.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque la capa de emulsión (18) se forma entre unas superficies espaciadas desprendibles (20, 26) inmediatamente después de su constitución mientras la emulsión se encuentra en estado líquido y porque una de las superficies desprendibles (26) separa de la capa de emulsión cuando esta se ha espesado lo suficiente para mantener sin deformar la superficie de la que se separa la superficie (26).

25

3.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 2, caracterizados porque la capa de emulsión (18) se forma entre dichas superficies desprendibles (20, 26)

4



y se enfria para ayudar a espesar la emulsión antes de separar una de las superficies desprendibles (26) de la capa (18) de emulsión.

5 4.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 3, caracterizados porque uno por lo menos de los materiales reactivos es polimérico así como sólido o pastoso a temperatura ambiente, calentándose este material reactivo sólido o pastoso para ponerlo en estado líquido con objeto de mezclarlo con otros
10 materiales reactivos, emulsionándose dicho líquido inmiscible con los materiales reactivos mientras el material reactivo sólido ó pastoso se encuentra caliente, y porque la capa de emulsión (18) se forma entre las superficies desprendibles (20, 26) mientras
15 se encuentra también caliente.

5.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 2, caracterizados porque el material reactivo comprende un miembro del grupo formado por mezclas de por lo menos un polirol de poliéter polimérico o un
20 polirol de poliéster, un compuesto orgánico que tiene por lo menos dos grupos reactivos -NCO por molécula y un prolongador de cadena de diol que tiene de dos a diez átomos de carbono, y una mezcla de por lo menos un prepolímero de la reacción de un exceso este-
25 quiométrico de un compuesto orgánico que tiene por lo menos dos grupos -NCO reactivos por molécula con un polirol de poliéter polimérico, polirol de poliéster y un prolongador de cadena de diol que tiene de dos a diez átomos de carbono, y un catalizador que favore-

h

418839



- 25 -

ce la reacción de los radicales de isocianato con los hidrógenos activos de los polioles de poliéster o los polioles de poliéter en la reacción entre el poliisocianato y los hidrógenos activos del prolongador de cadena.

5

6.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 5, caracterizados porque uno por lo menos de los materiales reactivos es polimérico así como sólido ó pastoso a temperatura ambiente, calentandose el material reactivo sólido o pastoso para reblandecerlo con objeto de poderlo mezclar con otros materiales reactivos, emulsionandose el líquido inmiscible con los materiales reactivos, mientras el material reactivo sólido ó pastoso se encuentra caliente, y porque se forma la capa (18) de emulsión entre las superficies desprendibles (20, 26) mientras se encuentra calentada y porque se enfria para ayudar a espesar la emulsión antes de separar una de las superficies desprendibles (26) de la capa de emulsión (18).

10

15

20

7.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 2, caracterizados por depositar rápidamente la emulsión despues de su constitución mientras se encuentra en estado fluido entre unas láminas espaciadas (20, 26) de material desprendible que se mueven a la misma velocidad y que se mantienen en relación espaciada a una distancia que corresponde al espesor deseado del material laminar microporoso, separar sucesivamente una de las superficies desprendibles (26) de la capa de emulsión (18) mientras la emulsión, se

25

A



ha espesado de forma que ha dejado de ser un líquido y mantiene sin deformar la superficie de la emulsión de donde se separó la superficie desprendible extender progresivamente un material laminar fibroso (38) sobre la capa de emulsión cuando la emulsión ha gelificado hasta una etapa que no permite hundirse en ella el material laminar fibroso por su propio peso, completar la reacción de los materiales reactivos de la capa de emulsión (18) para convertir la capa en una hoja elástica unida firmemente a la lámina fibrosa (38) y después de ello separar progresivamente el conjunto del material laminar fibroso y la capa de emulsión reaccionada (18) de la otra lámina desprendible (20)

8.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6, caracterizados por depositar la emulsión rápidamente después de su constitución mientras se encuentra en estado fluido, entre unas láminas espaciadas de material desprendible (20, 26) que se mueven a la misma velocidad y que se mantienen en relación espaciada a una distancia que corresponde al espesor deseado del material laminar microporoso (18) separar progresivamente una de las superficies desprendibles (26) de dicha capa de emulsión (18) cuando la emulsión ha espesado lo suficiente para dejar de ser líquida y poder mantener sin deformar la superficie de la que fue separada de la superficie desprendible, extender progresivamente un material (38), laminar fibroso sobre la capa de emulsión (18) cuando la emulsión ha gelificado que no permite hundirse en ella el material laminar fibroso

h

418839



5 por su propio peso, completar la reacción de los mate-
riales reactivos de la emulsión para convertir la capa
en una hoja elástica unida firmemente a la lámina fibro
sa (38) y después de ello separar progresivamente el
conjunto del material laminar fibroso y la capa de emul
sión reaccionada, de la otra lámina desprendible (20).

10 9.- Perfeccionamientos, según la reivindica-
ción 8, caracterizados porque se deposita el material
en la superficie de una de las láminas desprendibles
(20, 26) proporcionando una interfase de poca adhesión
entre las láminas desprendibles y la emulsión.

15 10.- Perfeccionamientos, según la reivindica-
ción 9, caracterizados porque una de las láminas despren-
dibles (20, 26) es una lámina de cobertura flexible (26)
de material desprendible cuya superficie de contacto con
la capa de emulsión (18) se impregna con un líquido iner-
te que no se disuelve con dicha emulsión.

11.- Perfeccionamientos, en los sistemas de
fabricación de laminas microporosas reforzadas".

Esta memoria consta de veintisiete hojas es-
critas por una sola cara.

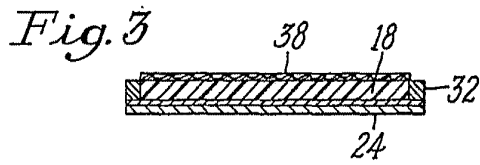
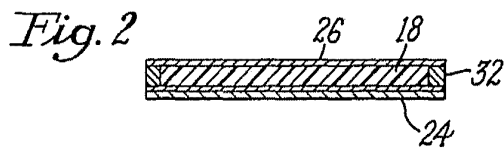
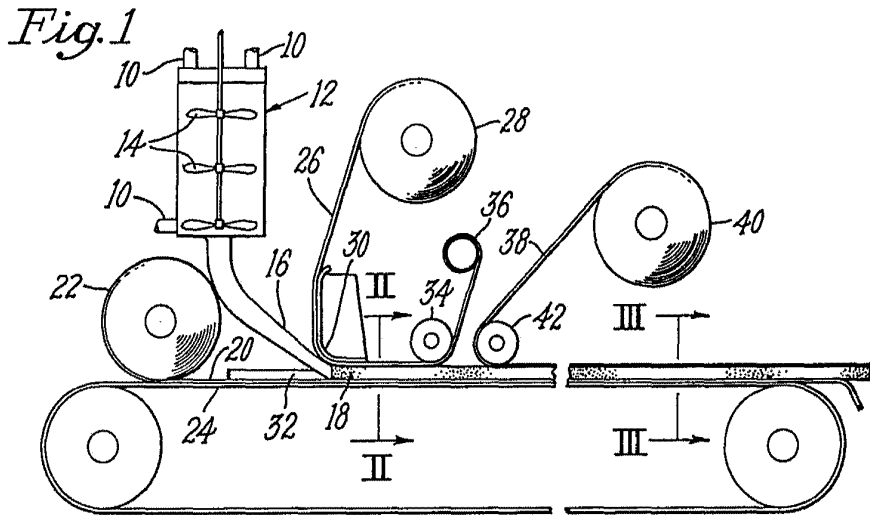
BARCELONA, 12 Septiembre 1973

P.A.

418839

Pat. No. 2,750,000 - Day

12 SEP 1956
U.S. PATENT OFFICE



FOR AUTORIZACION