

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 260-Sp

430841

Int. Cl.: B29D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LAMINAS Y RECUBRIR O ADHERIR SUSTRATOS FLEXIBLES CON POLIURETANO O POLIURETANUREAS.

=====

Solicitante BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, - República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a la fabricación de láminas, recubrimiento textiles y laminados de polvos de poliuretano y poliuretánúreas por el procedimiento de rasquetado en seco y tamizado.

El recubrimiento y laminado de estructuras laminares se puede realizar empleando distintas sustancias y por procedimientos muy distintos. Pertenecen al actual estado de la técnica en el campo textil la aplicación por rasqueta, muñequilla, pulverización y calandrado. Por razones técnicas, en la mayoría de los casos es aquí necesario partir de materiales de recubrimiento y laminación que se puedan aplicar en estado líquido. Quedan excluidos aquí, por ejemplo, los procesos de calandrado tal y como son usuales en la industria del caucho, los laminados y llameados de materiales espumados de poliuretano y la aplicación de polvos de polímero en el sellado en caliente de estructuras laminares de toda clase.

También se conoce la aplicación por rasqueta de, por ejemplo, polvos de polietileno como recubrimiento de la parte trasera de tapices o recubrimientos de pisos en la fabricación de vehículos. Aparte de estas excepciones, la técnica de recubrimiento y laminado depende sin embargo de los productos técnicamente aplicables a pulverizables con un margen de viscosidad correspondiente.

Los polímeros termoplásticos pueden recibir la consistencia necesaria, por ejemplo, por calentamiento por encima de su punto de fusión, tal y como se realiza en el así llamado procedimiento de fusión laminada. Una desventaja de esta técnica es, sin embargo, que los polímeros se exponen durante un periodo de tiempo largo a unas temperaturas más altas bajo fuertes solicitudes mecánicas simultáneas. Tales solicitudes, sin embargo, no la soportan todos los polímeros. Además se les impone a la precisión de los cilindros (así llamada propiedad convexa) una estabilidad a la temperatura para el calandrado de fusión que, ante todo en cantidades de aplicación extremadamente delgadas ($20 - 40 \text{ g/m}^2$) son muy difíciles de cumplir.

El método de disolver los polímeros en disolventes orgánicos y después aplicar las soluciones mediante brocha o pul-

5 verización, es empleado en gran escala en la práctica. Las ventajas
propias de estos sistemas, pero también sus desventajas son conoci-
das por los especialistas. Ante todo en los productos de alta calidad,
a base de poliuretano, se encuentran las concentraciones de sólido en
10 las soluciones aplicables a brocha o bien pulverizables relativamente
baja, por lo que se han de incluir cantidades considerables de disol-
ventes en el proceso de aplicación a brocha o laminado. Por razones
de la ecología y la economía es además necesario recoger de nuevo
15 los disolventes o bien mezclas de disolventes evaporados para, des-
pués de una esmerada rectificación, volverlos a reciclar al proceso de
trabajo. También los procesos de trabajo necesarios para disolver, --
filtrar, etc. las pastas son lentos y mecánicamente costosos.

15 Cada vez se utiliza más la posibilidad de emplear
emulsiones o dispersiones acuosas de polímeros para los procesos de
recubrimiento y laminado. De especial interés es en estos sistemas -
su compatibilidad fisiológica y ecológica. Su desventaja principal con-
siste, sin embargo, en que muy pocas emulsiones o dispersiones de -
polímeros sintéticos son estables a la congelación. Contrario a las so-
luciones congeladas, por ejemplo, de poliuretano en disolventes orgá-
20 nicos, las emulsiones o dispersiones acuosas congeladas, después de -
descongelar, en la mayoría de los casos ya no son aprovechables.

25 Las suspensiones acuosas de partículas polímero
son por el contrario estables a la congelación. Físicamente visto se -
trata en estas suspensiones de dispersiones inestables. Las partículas
de polímero se pueden obtener también como sustancia sólida de las -
suspensiones por decantación y ulterior secado cuidadoso. Estos sólidos
30 se pueden volver a transformar en cualquier momento arbitrario -
de nuevo en suspensiones acuosas o bien pastas redispersándolas en --
agua, en caso dado bajo adición de aditivos, tales como por ejemplo -
agentes espesadores, materiales de carga o pigmentos inorgánicos.

Una desventaja en la aplicación de las pastas - -
acuosas consiste, sin embargo, en que para evaporar el agua se pre-
cisa de un considerable consumo de energía que se encuentra aún por
encima del de la aplicación de soluciones orgánicas. En la industria -
de los recubrimientos existe por lo tanto, un gran interés hacia siste-
mas que se puedan elaborar por el proceso de secado, es decir, sin
cualquier agente de disolución o dispersión.

Ya se ha mencionado que en casos excepcionales,
tales como para el recubrimiento de la parte trasera de tapices, o en
el sellado en caliente de textiles, se aplican polvos secos.

En la patente belga número 770.420 se describe -
la aplicación de polvo de poliuretano mediante un procedimiento de pul-
verización de polvo electroestático modificado (procedimiento EPS). - -
Independientemente de la técnica de la maquinaria muy especial y com-
plicada aquí solamente se pueden elaborar polvos con unas calidades - -
eléctricas muy especiales, cuya resistencia de paso no debe encontrar-
se por debajo de 10^{14} ohmios.cm.

En la patente belga número 664.168 se habla de -
una aplicación por rasqueta en forma general. Los polvos según la pa-
tente belga número 664.168 se obtienen, sin embargo, en una forma --
que permiten la aplicación por raqueta solo en capas bastas, es de--
cir, pesada, y que por lo tanto no son de aplicación universal. Existe
por lo tanto, un hueco en las condiciones previas técnicas para el re-
cubrimiento y laminado de estructuras laminares resultando de esto el
cometido de desarrollar procedimientos para recubrir que no tengan --
las desventajas mencionadas.

Se ha descubierto ahora que se pueden realizar -
recubrimientos con determinados polvos de poliuretano seco, sobre ins-
talaciones de recubrimiento convencionales, por los procesos de aplica-
ción por esparción y tamizado convencionales. Contrario a la patente -

belga número 770.420 la técnica EPS es posible para la aplicación, --
pero no imprescindible. De la patente belga 664.168 se diferencia la --
presente invención porque se explican con precisión los criterios espe-
ciales bajo los que se han de seleccionar los polvos para que se obten-
gan aplicaciones tanto homogéneas como no homogéneas, regulares o --
irregulares, con pesos superficiales de 10 g/m^2 hasta espesores arbi-
trariamente altos.

Se ha demostrado que, ante todo, con respecto a
la constitución de la superficie y el comportamiento a la fusión de las
partículas sólidas se han de imponer altas exigencias. El diámetro de
las partículas deberá oscilar entre 5 y 200μ , preferentemente 8 y --
 150μ . Las partículas deberán tener una superficie lisa y una forma lo
más esférica posible para garantizar desde un principio una buena apli-
cación o bien fluidez.

Se ha de prestar especial atención al comporta--
miento de fusión de los polímeros. Se ha demostrado que la mejor --
manera para caracterizar los productos, utilizables según la presente
invención, es el establecimiento de una curva de "INTRINSIC METL --
INDEXZ" (IMI).

Para determinar el índice de fusión independiente
del tiempo (= Intrinsic Melt Index) se prensa una fusión de material --
sintético, calentada a una temperatura previamente dada, a través de
un canal (tobera) con determinada proporción entre diámetro y longitud
a una presión determinada y la cantidad extruida se determina con ín-
dice de fusión por pesado análogo a ASTM D 1238-65 T. Determinan--
do el índice de fusión de esta manera, según tiempos de precalenta- --
miento de distinta duración, y se extrapolariza a $t = 0$ entonces se ob-
tiene el Intrinsic Melt Index (aquí se supone siempre una dependencia
lineal del índice de fusión). Este valor es una constante del material --
correspondiente independiente del tiempo de precalentamiento. El indi-

dos para el procedimiento de la presente invención deben tener, además, un contenido en grupos iónicos de 1 a 15 miliequivalentes por 100 g, así como una resistencia de paso de 10^{10} a 10^{14} ohmios. cm.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de láminas, o bien para recubrir y laminar sustratos flexibles, especialmente textiles, con poliuretanos o bien poliuretan-úreas que se caracteriza porque poliuretanos o bien poliuretan-úreas pulverulentas, que poseen:

1. una superficie lisa, similar a esferas,
2. un diámetro medio entre 5 y 200 μ .
3. un contenido en grupos iónicos de 1 a 15 miliequivalentes por 100 g,
4. una resistencia de paso de 10^{10} a 10^{14} ohmios cm, y
5. que en los que el desarrollo de las correspondientes curvas IMI, a temperaturas entre 110 \circ C, representan en el brazo ascendente de una parábola, modificándose el valor IMI en un intervalo de temperaturas de 5 a 50 \circ C de 2 g por 10 minutos a 50 g por 10 minutos, se aplican seco sobre un soporte de separación o bien un sustrato flexible y a continuación se sinterizan bajo efectos de calor y/o se funde, y después en caso dado se calandra.

Los polvos de poliuretano o bien poliuretan-úrea, a emplear según la presente invención, se pueden obtener por reacción de NCO-prepolímeros, que contienen grupos iónicos, con diaminas primarias y/o secundarias (con grupos amino alifáticamente enlazados) y/o bishidrazidas de ácido dicarboxílico en presencia de agua. La proporción NH/NCO en la reacción prolongadora de cadena ascendente aquí preferentemente a 0,1 - 0,95, con especial preferencia a 0,25 - 0,85; el contenido de núcleos iónicos en los NCO prepolímeros se dimensionará de manera que los productos del procedimiento presenten el contenido de grupos iónicos deseado de 1 a 15 miliequivalentes, --

preferentemente de 2 - 10.000 miliequivalentes por 100 g. Preferentemente se prepara primeramente una solución del prepolímero, que contiene tanto grupos isocianato como también grupos iónicos, en disolventes orgánicos, esta solución se reúne con una solución acuosa del prolongador de cadena y finalmente se retira el disolvente orgánico, preferentemente por destilación. De esta manera se obtienen los polvos a emplear según la presente invención en forma de una dispersión acuosa sedimentante.

Una ventaja especial de esta forma de ejecución consiste en que no se depende de un agitador rápido, sino que la reunión del prepolímero de NCO con el agente prolongador de cadena se puede efectuar mediante simple reunión por agitación a bajas revoluciones.

En los mencionados prepolímeros, que llevan tanto grupos isocianato libres como también grupos iónicos, se trata de compuestos en sí conocidos para la obtención de dispersiones de poliuretano libres de emulsionantes. Preferentemente se emplean aquellos prepolímeros de NCO que tienen un peso molecular medio de 300 a 25.000, especialmente 80 a 15.000, con especial preferencia de 2.000 a 7.000. Las propiedades de los polvos de poliuretán-úrea así obtenidos se pueden variar dirigidamente dentro de amplios límites mediante medidas adecuadas. Esto vale ante todo para la dureza y el tamaño de las partículas.

La primera posibilidad de influenciar el cuadro de propiedades consiste en la sintetización del producto de adición previo iónico que contiene grupos isocianato. Esta se efectúa según procedimientos conocidos (patentes belgas 653.223 y 730.543), bajo empleo de los productos de partida mencionados en estas patentes. Además de los compuestos allí mencionados entran en consideración, como sustancia de peso molecular más elevado con átomos de hidrógeno reactivos,

sin embargo, también los compuestos que llevan grupos amino, tal y como se describen en las patentes francesas 1.361.810 y 1.300.981 - la publicación alemana DAS 1.122.254 y la patente US 2.888.439.

5 El tamaño de las partículas se influencia en forma decisiva por el contenido de grupos iónicos en el producto de adición previo, su dureza principalmente por la naturaleza química de los poliisocianatos empleados para la obtención del prepolímero de NCO o bien compuestos con átomos de hidrógeno reactivos. Si en estos compuestos se limita a aquellos con pesos moleculares bajos hasta --
10 aproximadamente 500 se obtienen poliuretanos más puros, si se emplean exclusivamente los de mayor peso molecular hasta aproximadamente 10.000 se obtienen productos más blandos. Entre estos 2 extremos son posibles todas las proporciones de mezclas. Como en la formación del producto de adición previo se trabaja con excesos de isocianato relativamente grandes -la proporción molar de los grupos NCO -
15 con relación a los átomos de hidrógeno reactivo se encuentra convenientemente entre 4 y 1,1, preferentemente entre 2 y 1,4 -, y los pesos moleculares de los prepolímeros por lo tanto no resultan muy altos, no es necesaria una linealidad estricta de la constitución de la -
20 cadena. Preferentemente se partirá en la obtención de los polvos, -- sin embargo, de prepolímeros de NCO de constitución lineal con 2 -- grupos isocianato enlazados alifáticamente en posición final.

Preferentemente se hace reaccionar aquí una solución del prepolímero con una solución o bien dispersión acuosa del --
25 agente prolongador de cadena. En casos excepcionales se pueden agregar del agente prolongador de cadena, disuelto en un disolvente orgánico, también durante la dispersión.

30 En principio, los polvos de poliuretano a emplear según la presente invención se pueden obtener según los procedimientos

conocidos por las patentes belgas 653.223 y 730.543 para la obtención de dispersiones de poliuretano, libres de emulsionante.

Agentes prolongadores de cadena adecuados son especialmente las diaminas primarias y/o secundarias, que contengan -- grupos amino alifáticamente enlazados, así como los bis-hidrácidos de ácido dicarboxílico. (En el agente prolongador de cadena mencionado -- en último lugar se puede partir de que, en primer lugar, reaccionan los grupos amino dispuestos en la posición β con relación a los grupos carbonilo con el prepolímero de NCO de manera que las bis-hidrazidas de ácido dicarboxílico se pueden considerar, a primera vista, como agentes prolongadores de cadena difuncionales).

Diaminas adecuadas son especialmente aquellas -- con un peso molecular inferior a 250, tales como, por ejemplo, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, N-metilpropilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, piperazina, 2-metilpiperazina, dimetilpiperazinas, N,N'-dimetiletiletilendiamina, N,N'-diethylendiamina, N,N'-diisopropiletiletilendiamina, N,N'-dimetil-1,2-propilendiamina, N,N'-diisopropil-1,2-propilendiamina, N,N'-bis-hidroxiethylendiamina, N-hidroxiethylendiamina, N-hidroxiisopropiletiletilendiamina, N,N'-bis-(hidroxiisopropil)-etilendiamina, N,N'-dimetilhexametilendiamina, 1,3-propilendiamina, -sulfuro γ , γ' -bis-aminopropílico, γ , γ' -bis-aminopropilmetilamina, -- N,N-bis-(γ -aminopropil)-anilina, N,N-bis-(γ -aminopropil)-m-toluidina, etc. Como agentes prolongadores de cadena son también adecuadas las éterdiamina y las ésterdiaminas, así como aquellas diaminas que se forman en la hidrogenación de dioles cianetilados o bien dihidroxipoliésteres o dihidroxipoliéteres difuncionales.

Las diaminas se pueden emplear en forma de sus sales, por ejemplo, como carbonatos o acetatos. La formación de sal se puede realizar aquí también solo parcialmente, por ejemplo, para facilitar la solubilidad. Una formación de sal en el grupo amino prima-

rio tiene como consecuencia una disminución de la reactividad.

Como bis-hidrazidas de ácido dicarboxílico entran en consideración, por ejemplo, las bis-hidrazidas de ácido dicarboxílicos de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 250, --
5 tales como bis-hidrazidas de ácido carbónico, bis-hidrazida de ácido oxálico, bis-hidrazida de ácido succínico, bis-hidrazida de ácido adípico, bis-hidrazida de ácido ftálico, bis-hidrazida de ácido tereftálico, --
bis-hidrazida de ácido tetrahidrofáltico, etc. También se pueden emplear los poliésteres difuncionales con grupos hidrazida de ácido carboxílico en posición final.
10

Como disolventes son adecuados, para la obtención de los productos a utilizar según la presente invención, especialmente los compuestos miscibles con agua con un punto de ebullición inferior a 100 ° C, tales como acetona, metileticetona, tetrahidrofurano acetato de etilo. Asimismo es posible el empleo de disolventes no miscibles con agua en caso de que mediante agitación correspondiente se cuide de una mezcla íntima de los participantes en la reacción. --
15 Tales disolventes son, por ejemplo, benceno o tolueno. El empleo simultáneo de disolventes con un punto de ebullición superior a los 100
20 ° C, tal como el tolueno acabado de mencionar o también el clorobenceno, dimetilformamida o sulfóxido dimetílico, es posible, pero su eliminación de los productos del procedimiento está por lo general ligado a un mayor gasto.

Preferentemente se obtienen los polvos de poliuretano a emplear según la presente invención de la manera siguiente:
25

Los prepolímeros de NCO iónicos se sintetizan de compuestos dihidroxílicos de clase en sí conocida con el peso molecular 500 - 5.000, diisocianatos y en caso dado agentes prolongadores de cadena bajo empleo de un exceso en diisocianato tal de manera que
30

el producto de adición muestre un 1 - 4 % en peso de grupos NCO libres. El prepolímero de NCO, contiene además 1 - 15 miliequivalentes por 100 g de nitrógeno cuaternario o grupos carboxilato o bien sulfonato.

5 La solución al 30 - 90 % en peso del prepolímero de NCO iónico en acetona (viscosidad a 50 ° C: unos 30 - 8.000 cP) se mezclan con soluciones acuosas de diaminas alifáticas con grupos amino primarios y/o secundarios. A continuación se separa la acetona por destilación y se obtiene el polvo de poliuretano-úrea en forma de una dispersión acuosa sedimentante. El producto del procedimiento se puede obtener en forma pura mediante simple filtrado. Si bien se puede volver a redispersar en agua en cualquier momento ulterior arbitrario, es sin embargo preferente la aplicación del polvo seco según el procedimiento de rasqueteado en seco o tamizado.

15 En la reacción prolongadora de cadena se puede agregar la solución acuosa, bien bajo agitación a la solución acetónica, o la solución acetónica a la solución acuosa. Preferentemente se realizará la mezcla en aparatos adecuados y en forma continua, dosificando ambas soluciones, por ejemplo, a través de bombas a un recipiente mezclador. El recipiente mezclador estará, en el caso más sencillo, dotado de un agitador y de un rebose a través del cual fluye la dispersión acuoso-acetónica a un aparato de destilación. La temperatura de dispersión se encuentra entre 20 y 60 ° C, preferentemente entre 35 y 55 ° C. La cantidad de agua necesaria para la dispersión, en el cual está disuelta la diamina, asciende a 0,8 - 3 veces, aquella del prepolímero de NCO iónico preferentemente a 1 - 2 veces.

30 Para mezclas continuas con elevado rendimiento se da preferencia a grupos agitadores de alta velocidad o también a aquellos mezcladores que permiten altos esfuerzos de cizallamiento.

Las instalaciones adecuadas, tales como máquinas de tornillo sin-fin, especialmente tornillos sin-fin de varios árboles, mezcladores interiores, cámaras mezcladoras de alta y baja presión con mezcla en contra corriente o dispersores de ultrasonidos, son conocidas por los especialistas. Al trabajar con tales aparatos se emplearán preferentemente soluciones al 70 - 90 % y con prepolímeros suficientemente fluidos hasta totalmente sin disolventes.

Las propiedades de los polvos de poliúrea, que se obtienen primariamente como suspensiones, se pueden influenciar dirigidamente, además de por la composición química del producto de adición previa de poliisocianato, también por las condiciones de la dispersión. Los factores más importantes son: la clase y cantidad del prolongador de cadena, la cantidad de agua, la clase y cantidad de disolvente orgánico, el pH y las temperaturas de reacción, que se pueden variar desde unos 0 ° C hasta el punto de ebullición del disolvente orgánico, pudiéndose trabajar también bajo presión.

Esencial es, además, el procedimiento de la mezcla de la fase acuosa y de la fase orgánica, es decir, si esto se realizó prácticamente, al mismo tiempo, por ejemplo, en un dispositivo mezclador de trabajo continuo, o si la fase orgánica se agrega a la fase acuosa o la acuosa a la fase orgánica. Sease aquí mencionado nuevamente que también con medios sencillos se obtienen productos utilizables si, por ejemplo, bajo agitación con un agitador normal, la fase acuosa se vierte en la fase orgánica. Después o durante la mezcla se retira el disolvente orgánico por destilación. Mediante filtración se obtiene el polvo terminado de la dispersión de poliuretano acuosa que se forma.

La aplicación del polvo de poliuretano se efectuó por el procedimiento de rasqueta usual, es decir, con ayuda del sistema de rasquetas fijas, tales como rasquetas de aire, de tela de goma

y ante todo de cilindros, así como con el "Roll- o Reverse-Roll-Coater".

5 Sorprendentemente los polvos de poliuretano con las propiedades necesarias según la presente invención se pueden aplicar con rasqueta, también en estado seco, en una forma como por lo demás solo es industrialmente posible con preparados pastosos.

10 Los polvos son tan finos y tan fluidos que sin ulteriores aditivos y sin ulterior molturación pasan a través de la tobera más fina de la serie de toberas de vidrio para determinar la fluidez según el sistema DEGUSSA.

Otra mejora se puede lograr, si se desea, mediante reducidos aditivos de estearato de magnesio y otros lubricantes convencionales. Las cantidades agregadas pueden oscilar desde un 0,1 a un 5 % calculado sobre el contenido total de sólidos.

15 La fluidez de estos polvos es sorprendentemente buena, también con un contenido de humedad residual adsorbtivamente ligada de un 0,1 - 5 % de agua. Esta humedad residual puede hasta ser deseable, ya que reducidas cantidades de agua plastifican el material sintético y reducen algo el punto de fusión de los productos del procedimiento.

20 Según el procedimiento de la presente invención se pueden obtener tanto recubrimientos directos como también preferentemente recubrimientos reversibles. Para el recubrimiento reversible se emplea preferentemente un soporte separador de caucho silicizado o con especial preferencia una banda de acero. Naturalmente se pueden emplear también los papeles separadores usuales.

25 El espesor de los recubrimientos se encuentra entre 10 g/m^2 y algunos 100 g/m^2 .

Si los polvos aplicados por rasqueta o tamizados

se exponen directamente a los efectos del calor, por ejemplo, en un campo de infrarrojos, y bruscamente se calienta a temperaturas por encima de su punto de fusión, estos se funden formando láminas homogéneas. Si los polvos secos aplicados se calientan, sin embargo, lentamente y solo hasta el punto de fusión se obtiene una capa que a continuación se denomina frita y que tiene una estructura macroporosa.

El teñido o bien pigmentación del recubrimiento se puede realizar de distintas maneras. Preferentemente se mezclan los polvos de poliuretano, antes de su aplicación, con colorantes o bien materiales de carga pulverulentos tales como hollín, dióxido de titanio, aluminio-bronce, pigmentos de hierro o cadmio.

Ejemplo 1.

Según el ejemplo 7 de la patente belga 800.185 se prepara un polvo de poliuretano (partículas esféricas con un diámetro medio de 43 μ ; punto de fusión 145 ° C; resistencia de paso: $5 \cdot 10^{11}$ ohmios.cm; valores IMI: curva 2 en la figura 1).

El polvo de poliuretano se aplica por rasqueta sobre un papel separador en un espesor de 100 g/m² y después se expone en un canal de tobera de 12 metros de longitud y con una velocidad de la banda de 1,5 metros a una temperatura de 140 ° C. Se forma una frita que es tenaz-elástica, que se separa sin dificultades del soporte y que se puede manipular sin apoyos de ninguna clase.

Ejemplo 2.

La frita preparada según el ejemplo 1 se recubre en un segundo proceso de aplicación de nuevo con el mismo polvo (espesor de aplicación: 60 g/m²) y a continuación se trata en el canal, como descrito en el ejemplo 1, a 170 ° C. Se forma una lámina transparente homogénea con un espesor total de 160 g/m² de alta resistencia a la tracción y propiedades elásticas.

Ejemplo 3.

5 Un polvo según el ejemplo 11 de la patente belga
500.185 (punto de fusión 165 ° C; diámetro medio de las partículas es
féricas 61 μ ; resistencia de paso: 10^{11} ohmios. cm; valores IMI: cur-
va 3 en la figura 1) se aplica por rasqueta sobre una banda de acero
en un espesor de 0,3 mm y, a una temperatura de 174 ° C en el - -
canal de tobera, se funde hasta obtener una lámina. En un segundo - -
proceso de aplicación se aplica el polvo según el ejemplo 1 en un es-
pesor de aplicación de 0,3 mm y a continuación, por los efectos de -
10 una temperatura de 145 ° C, se sinterizan a una frita de firme adhe-
sión sobre la lámina anteriormente fabricada. Las dos capas ya no se
pueden separar por vía mecánica sin destruirlas.

15 Las láminas formadas según los ejemplos 1 - 3 -
se pueden unir en forma convencional mediante una adhesión en húme-
do por uno o ambos lados sobre materiales soportes arbitrarios, ta- -
les como tejidos de algodón, tejidos de poliéster, sustancias de vellón,
etc. Para la adhesión en húmedo son especialmente adecuadas las so-
luciones de poliuretano, las dispersiones de poliuretano u otros adhesi-
vos.

20 La adhesión se puede efectuar asimismo según el
principio del sellado en caliente mediante polvos de material sintético
termoplástico.

Ejemplo 4.

25 Una lámina porosa fabricada según el ejemplo 1 -
se dota de una capa del polvo de poliuretano del ejemplo 1 (espesor -
de aplicación 80 g/m²) mediante aplicación por rasqueta y se expone -
a los efectos de una temperatura de 145 ° C. Con el polvo en estado
plástico se adhiere bajo presión una tela de retor de algodón (80 g/m²).
Después de enfriar, el laminado está firmemente unido y aguanta más
30 de 1.000.000 de flexiones medidas en el flexómetro de Bally.

Ejemplo 5.

100 g de polvo de poliuretano según el ejemplo 1 y 10 g de óxido de titanio se mezclan mecánicamente y a través de -- una rasqueta de cilindro se aplica sobre una banda separadora de sili-
5 cona. La capa se somete a los efectos de una temperatura de 160 ° C en el canal descrito en el ejemplo 1. Se forma una lámina blanca, co- herente, que, después de enfriar, tiene una buena estabilidad mecáni- ca.

Ejemplo 6.

10 a) 100 de polvo de poliuretano como en el ejem- plo 1, y 5 g de hollín se mezclan;

b) 100 de polvo de poliuretano como en el ejem- plo 1 y 2 g de aluminio-bronce se mezclan;

15 c) 100 g de polvos de poliuretano como en el - - ejemplo 1 y 5 g de pigmento rojo de cadmio se mezclan.

Las mezclas a, b y c se aplican alternando sobre una banda de acero desde 3 toberas diferentes adaptadas para la ali-
20 mentación de sólidos y que atraviesan el ancho total de soporte. La - capa de las mezclas aplicadas se calibra a continuación, una vez, pa- sando a través de un intersticio de rasqueta y en las zonas margina- les se mezclan irregularmente.

Después de enfriar y separar de la chapa de ace-
25 ro se obtiene una lámina mecánicamente estable, coherente, con efec- tos de color en forma de tiras de color de curso oblicuo, con zonas - límites entremezcladas. Por la influencia del intersticio de rasqueta - se ha formado en todos los lugares el mismo espesor de capa, la - mezcla de los componentes a, b y c se entremezclan en la zona lími- te de la aplicación formándose una plantilla localmente individual den- tro del margen de un aspecto total unitario.

Ejemplo 7.

Las mezclas de polvo del ejemplo 6 se aplican como descrito en el ejemplo 6 pero el polvo aplicado no se allana totalmente. Forma una lámina que además de los efectos de color, como en los productos del ejemplo 6, muestra adicionalmente irregulares en la superficie que se pueden comparar con una estampación plena irregular.

Ejemplo 8.

Obtención del polvo de poliuretano.

De 950 g de un poliéster de butandiol - ácido adípico deshidratado, con el peso molecular medio 2.190, 166 g de 1,6-hexandiisocianato y 8,8 g de N-metildietanolamina, se prepara en el plazo de 1 hora a 100 ° C un prepolímero que se mezcla con 6,8 cc de sulfato dimetilico y un total de 1.280 g de acetona. Se obtienen una solución de prepolímero al 50 % en acetona con un contenido en NCO de 1,23 %.

Al mezclar 757 partes de este prepolímero con 189 partes de una solución acuosa 1-n de propiléndiamina-(1,2) y 568 g de agua se forma una suspensión de poliuretánurea. Después de separar por destilación la acetona, filtrar, lavar y ulterior secado se obtiene un polvo de poliuretán-úrea del punto de fusión 178-174 ° C.

El polvo tiene un diámetro medio de las partículas esféricas de 60 μ y una resistencia de paso de 10^{12} ohmios.cm.

El polvo se aplica en un espesor de 100 g/m^2 sobre una banda de acero y por calentamiento a 200 ° C se sinteriza para obtener una lámina.

Sobre la lámina se aplica una segunda capa (60 g/m^2) del polvo de poliuretano del ejemplo 3. El material se conduce

a través de un campo de infrarrojos de 1,5 m de longitud a una velocidad de 1,5 m/min.

5 El campo infrarrojo dispone de una potencia total de 24 kw en toda la longitud y está conectado de manera que se mida una temperatura en la superficie del soporte de 200 ° C.

10 Después de pasar el campo de infrarrojos se adhiere inmediatamente un tricotado de algodón. La adhesión se regula a través del intersticio. Aquí vale : ancho de intersticio = espesor del textil + espesor de capa - 0,1 mm. El recubrimiento de inversión - retirado de la banda de acero posee un excelente nivel de propiedades.

Ejemplo 9.

15 Un polvo de poliuretano esférico según el ejemplo 3 con un diámetro de partícula de 25 μ , un punto de fusión de 165 ° C y una resistencia de paso de 10^{11} ohmios.cm, se aplican con un tamiz sobre una banda de acero (espesor de aplicación. 80 g/m²) y después se conduce a través de un campo de infrarrojos como en el ejemplo 8. Sobre la lámina homogénea formada se aplica, en un segundo proceso de trabajo, una delgada capa (40 g/m²) del polvo de poliuretano del ejemplo 1. El recubrimiento se sinteriza a una fritada y aún en estado plástico se adhiere con un vellón de fibras de poliéster/poliamida. Se forma un material compuesto excelente.

Ejemplo 10.

25 Sobre un material de popelín de algodón se aplica el polvo de poliuretano del ejemplo 1 en un espesor de 100 g/m², se calienta bruscamente en el campo de infrarrojos (véase ejemplo 8) a 180 - 200 ° C e inmediatamente después se vuelve a enfriar. A continuación se calandra bajo una presión de 7 toneladas a 110 ° C. Se obtiene un textil directamente cubierto con superficie lisa.

Ejemplo 11.

El polvo de poliuretano del ejemplo 3 se aplica con rasqueta en un espesor de 160 g/m^2 sobre una banda de acero, se sinteriza en la forma usual y sobre el material, aún plástico al enfriar, se coloca un tejido enrejillado de algodón. Después se vuelve a aplicar con rasqueta una capa de 150 g/m^2 del polvo de poliuretano del ejemplo 1. Después de volver a sinterizar en el campo de infrarrojos se enfría y se calandra. Se obtienen una lámina estable, autoportante, -- que se puede emplear, por ejemplo, como cinta de transporte.

Ejemplo 12.

El polvo de poliuretano del ejemplo 3 se aplica sobre una banda de acero y se sinteriza en la forma usual. El estado aún plástico se conduce por debajo de un dispositivo calibrador compuesto de una rasqueta o de un cilindro de rasqueta con superficies separables. El dispositivo de calibración se ajustará en $0,01 - 0,05$ mm menor que el espesor de las capas de la banda de acero más el polvo sinterizado. La fusión se aplica de esta manera homogéneamente y se calibra.

Ejemplo 13.

El polvo de poliuretano del ejemplo 3 se aplica por rasqueta a temperatura ambiente sobre una banda de acero. El sinterizado y fusión del polvo no se efectúa por transmisión directa del calor como en el ejemplo 1, (canal de toberas) o en el ejemplo 8 (campo de infrarrojos) sino por calentamiento indirecto de manera que la banda de acero se caliente primariamente por aire caliente y el calentamiento del polvo hasta sinterizar y fundir se realice por transmisión de calor desde la banda de acero.

Los ejemplos mencionados sirven para explicar la invención y no representan ninguna limitación. Así, cualquier especialista puede emplear, por ejemplo, en lugar de un canal de tobera, canales de calentamiento o grupos de otras construcciones. El calen--

tamiento indirecto mencionado en el ejemplo 13 no está limitado a una banda de acero como transmisión de calor ni a aire caliente como portador de energía.

N O T A . -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse --
constar, que las disposiciones anteriormente indicadas son suscepti--
bles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fun-
carnental; también se hace constar que el invento se refiere a una So-
10 licitud de Patente presentada en la República Federal Alemana, con fe-
cha 10 de octubre de 1.973, nº. P 23 50 765.5; acogiéndose por lo -
tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en -
vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por -
lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15 Procedimiento para la obtención de láminas y recubrir o adherir sus-
tratos flexibles con poliuretanos o poliuretaneas; caracterizándose --
por lo siguiente:

 1.- Procedimiento para la obtención de láminas
y recubrir o adherir sustratos flexibles, con poliuretano o bien poli-
20 uretan-úreas, especialmente textiles, caracterizado porque poliuretanos
o bien poliuretán-úreas pulverulentas que: 1. tienen una superficie -
lisa, esférica; 2. un diámetro medio entre 5 y 200 µ; 3. un contenido
en grupos iones de 1 a 15 miliequivalentes por 100 g; 4. una resisten-
cia de paso de 10^{10} a 10^{14} ohmios. cm; y 5. en las cuales el desa-
25 rrollo de las correspondientes curvas IMI a temperaturas entre 110 °
C y 250 ° C representa el brazo ascendente de una parábola variando
el valor IMI en un intervalo de temperatura de 5 hasta 50 ° C de 2 -
g por 10 minutos a 50 g por 10 minutos, se aplica seco sobre un so-
30 porte de separación o bien un sustrato flexible y a continuación se sin-
teriza por efecto de calor y/o se funde y, en caso dado, aún se ca-

landra.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo de poliuretano o bien poliuretano-úrea contiene humedad residual adsorptivamente ligada de 0,1 - 5 % en peso.

5

3.- Procedimiento para la obtención de láminas y recubrir o adherir sustratos flexibles con poliuretanos o poliuretanoúreas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 DIC. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEVEDO Y MOJER

D. p. Firmado: L. Gómez Ferrández

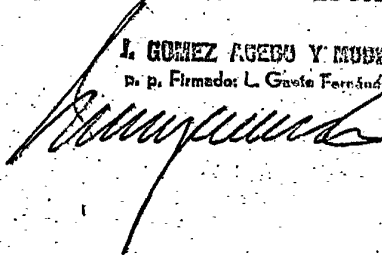
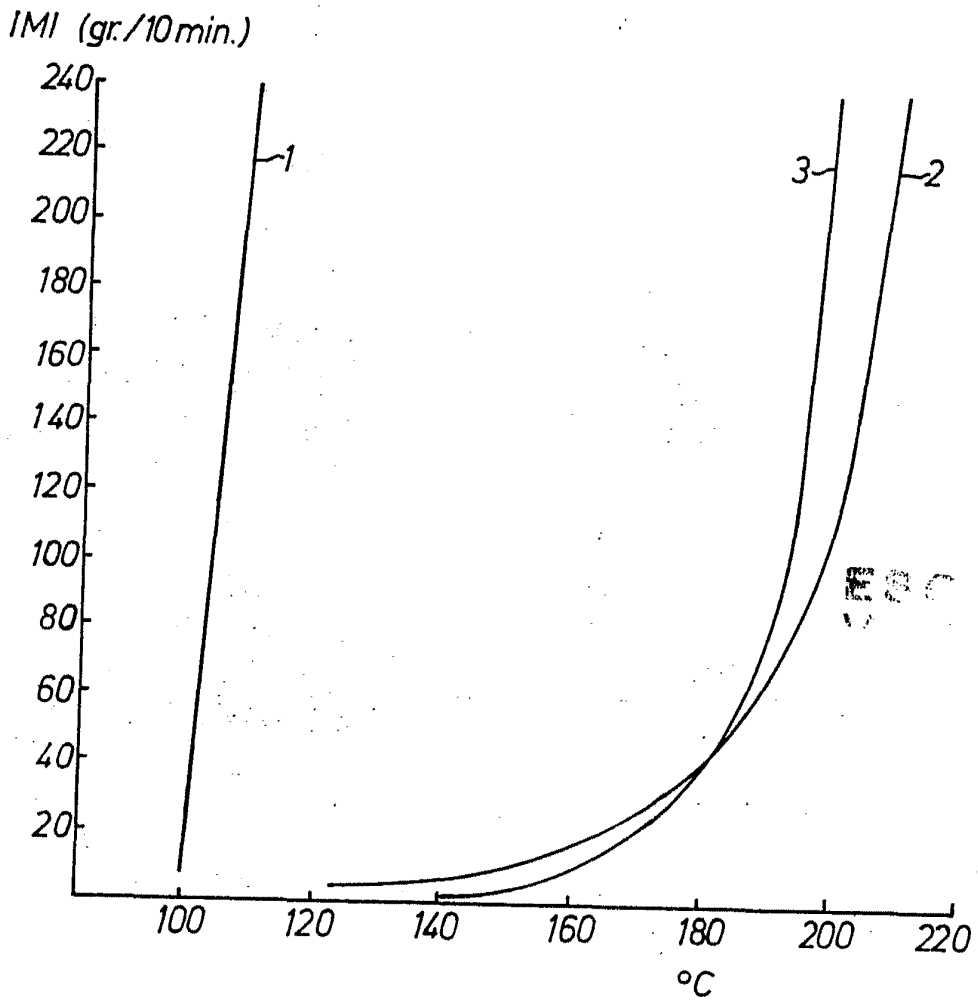


FIG. 1



18 DIC. 1974

[Handwritten signature]