

19 ES	11 21	NUMERO 444546	15 A3
22		FECHA DE PRESENTACION 22-1-1976	



ESPAÑA

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D06N//C04B; E04B
------------------------	---

54 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN METODO PARA REVESTIR UN SUBSTRATO"
--

56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION E.U.A., 10 de Diciembre de 1973, Nº 3.928.703
--

71 SOLICITANTE (S) CHEMICAL FABRICS CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 108 Northside Drive, Bennington, Vermont 05201, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
--

**POOR
QUALITY**

La presente invención es un procedimiento para revestir substratos con polímeros orgánicos fluorados, tales como politetrafluoretileno y polímeros etileno-propileno fluorados, y los productos resultantes no combustibles, resistentes al calor y a la intemperie. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar substratos, los cuales pueden ser relativamente gruesos y de textura suelta, revestidos por una capa o capas de polímeros orgánicos que contienen bolitas esféricas de alta temperatura de fusión para uso en la fabricación de productos revestidos y no porosos caracterizados por resistencia mecánica y flexibilidad.

Cuando telas, tales como fibra de vidrio tejida, se revisten con polímeros orgánicos fluorados para mejorar las propiedades químicas, eléctricas, y físicas de la tela de vidrio, el secado y la fusión del revestimiento dan normalmente como resultado un producto que tiene grietas de desecación y picaduras en el revestimiento. Estas grietas de desecación y picaduras son la causa de que la alteración del producto por los agentes de la intemperie tenga lugar a un ritmo acelerado. Una forma de eliminar las grietas de desecación o picaduras consiste en tejer o trenzar las fibras de la tela de manera muy compacta. Generalmente aparecen

grietas en el revestimiento final con aberturas bastante amplias en la tela, dado que el espesor de agrietamiento crítico de los polímeros utilizados en el revestimiento, tales como politetrafluoretileno, es muy bajo, p.ej., 12,7-25,4 micras. Desafortunadamente, las telas que tienen una textura más compacta o una construcción estrechamente trenzada tienen una resistencia al desgarramiento trapezoidal inferior y por tanto afectan indeseablemente a la flexibilidad del producto final.

10 La formación de grietas de desecación y picaduras puede evitarse aplicando el revestimiento de polímero en una serie de capas muy delgadas, fundiéndose por separado cada capa. Esta técnica ha resultado demasiado costosa para la aplicación comercial en la práctica y, además, no puede emplearse con substratos más gruesos de 76,2 micras. Ejemplos de tales procedimientos se describen en la Patente de los EE.UU. Nº. 2.768.925, de Fay, y en la Patente de los EE.UU. Nº 2.710.266, de Hochberg.

20 Se ha utilizado también satisfactoriamente el calandrado para eliminar grietas de desecación o picaduras en substratos revestidos o impregnados con polímeros fluorados. Un ejemplo de tal procedimiento se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 2.539.329, de Sanders, pero este método es indeseable, dado que
25 requiere aparatos adicionales costosos.

Se han realizado también intentos para eliminar las grietas de desecación o picaduras indeseables por aplicación de soluciones acuosas de polímeros de etileno fluorados con silicatos solubles en agua. En la Patente de los EE.UU. 2.710.266, de Hochberg, por ejemplo, se aplican como revestimiento sobre una tela de vidrio politetrafluoretileno y un silicato de metal alcalino. Los silicatos metálicos solubles, si bien eliminan efectivamente las grietas de desecación y picaduras en cierta extensión, no proporcionan las resistencias deseadas a la tracción y al desgarramiento.

La Patente de los EE.UU. Nº 2.717.220, de Fay, utiliza una suspensión acuosa de un polímero de etileno fluorado y criolita constituida por partículas finas para mejorar la resistencia al desgarramiento. La adición de criolita, sin embargo, no da como resultado la reducción de las grietas de desecación o picaduras que se forman durante la preparación del material revestido.

Finalmente, la Patente de los EE.UU. Nº 2.843.502 de Fay considera el uso de un agente humectante primario y auxiliar para dar una composición de revestimiento de politetrafluoretileno que tiene propiedades mejoradas de consolidación cuando se aplica a tejidos de textura abierta, pero no considera la elimina-

ción de las grietas de desecación o picaduras en el revestimiento secado.

La presente invención incluye un procedimiento para aplicar un revestimiento adherente, suave, y continuo que comprende un polímero orgánico fluorado sobre un substrato inorgánico u orgánico para proporcionar un producto revestido no combustible, resistente a la intemperie y al calor. El procedimiento comprende en líneas generales aplicar al substrato una mezcla de polímero orgánico fluorado y bolitas esféricas que son capaces de resistir la temperatura de fusión del polímero bien sea en forma de una sola capa o en forma de una serie de capas y fundir el substrato revestido resultante para formar un material revestido. La mayor parte de las bolitas esféricas deben tener un diámetro menor que 25 micras. El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente preparando en primer lugar una composición de revestimiento de tipo suspensoides que contiene el polímero fluorado y las bolitas esféricas, las cuales, preferiblemente, son capaces de permanecer en suspensión durante el tiempo que se requiere para preparar, aplicar y fundir la composición de revestimiento, y aplicando el suspensoides por técnicas conocidas al substrato. El substrato revestido y húmedo se calien

ta luego para evaporar el líquido suspensoides y el revestimiento se funde al sustrato. El revestimiento es adherente, suave, y continuo y está exento de grietas de desecación y picaduras. El producto propiamente dicho exhibe resistencias mejoradas a la tracción y al desgarramiento.

La presencia de las bolitas esféricas en la capa secada proporciona un revestimiento mucho más resistente a la abrasión sobre el tejido que el que podría obtenerse utilizando el polímero fluorado por sí sólo, y permite también revestir sustratos más gruesos que tienen una construcción de textura más amplia que la que es posible ordinariamente. La presencia de las bolitas esféricas garantiza también que el revestimiento final, después del secado y la fusión, no desarrollará grietas de desecación o picaduras que podrían acelerar la alteración del artículo por los agentes de la intemperie.

Bolitas de vidrio esféricas, macizas o huecas, son las bolitas esféricas preferidas para uso en la presente invención. Se ha sugerido el uso de esferas de vidrio en la fabricación de productos porosos, semejantes a fieltro, y fibrosos de politetrafluoretileno, como se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 3.015.604 de Hochberg, pero no se ha sugerido para uso

en la formación de materiales sólidos revestidos que estén exentos de grietas de desecación o picaduras.

La presente invención puede utilizarse para revestir cualquier substrato inorgánico u orgánico que pueda soportar la temperatura de fusión del polímero orgánico fluorado con el que ha de revestirse. Substratos adecuados incluyen fibra de vidrio amianto, y tela metálica. El substrato puede ser una tela tejida o puede ser una construcción trenzada o afelpada. Puede tener un espesor comprendido entre 152 y 508 micras o más, y puede tener aberturas tan grandes como aproximadamente 305 micras.

Los polímeros orgánicos fluorados adecuados que pueden utilizarse en la práctica de la presente invención incluyen politetrafluoretileno, polímeros etileno-propileno fluorados, tales como los descritos en la Patente de los EE.UU. Nº 2.986.763, de Bro, y cualesquiera otros polímeros que tengan un espesor de agrietamiento crítico que tenga que aumentarse para consolidar una abertura de más de 25,4 micras.

El substrato puede tratarse inicialmente con aceite de silicona, como se describen en la Patente de los EE.UU. Nº 2.768.925 de Fay, como una capa interior en la construcción final para impedir que el polímero orgánico fluorado penetre en el substrato. Es-

te tratamiento previo opcional contribuye a mantener la flexibilidad del substrato y mejora la resistencia al desgarramiento trapezoidal del producto revestido. Puede aplicarse una solución al 33% de una silicona (p. ej., polidimetilsiloxano) en xileno, seguido por curado a 232,2°C durante aproximadamente 5 minutos. La aplicación puede hacerse mediante cuchilla fija, rodillo rascador, rodillo rascador invertido, y cualquier otro método conocido en la técnica del revestimiento de superficies con composiciones de revestimiento líquidas. Además del aceite de silicona, el tejido puede tratarse previamente también con aceites hidrocarbura-

5
10

dos o cualquier otra sustancia que impida que el haz de hilos llegue a absorber humedad.

15

El substrato puede tratarse también opcionalmente por aplicación de una sola capa de politetrafluoretileno seguida por fusión de dicha capa.

Si el substrato es fibra de vidrio, debe limpiarse previamente por calentamiento para eliminar el apresto contenido normalmente en los tejidos de vidrio. Esto contribuirá a impedir el deterioro por los rayos ultravioletas del polímero orgánico fluorado en el producto revestido.

20

Después que el substrato ha sufrido cualquier tratamiento previo necesario, se reviste luego con ca-

25

pas del polímero orgánico fluorado en un suspensoi-
de que incluye una carga de bolitas de vidrio esféricas
macizas o huecas, la mayor parte de las cuales tie-
nen un diámetro de aproximadamente 25 micras o me-
5 nor, preferiblemente menor que 10 micras. El suspensoi-
de debe tener un contenido de sólidos de aproximadamen-
te 20% a 60% en peso y una cantidad suficiente de boli-
tas de vidrio para proporcionar un producto que tiene
de 5% a 50% en peso de bolitas de vidrio. Las bolitas
10 de vidrio deben tener preferiblemente aproximadamente
la misma densidad relativa que el polímero para pro-
porcionar un suspensoi- de estable del que no se preci-
piten las bolitas de vidrio.

El número de capas del polímero orgánico fluo-
15 rado aplicadas al substrato depende del peso del reves-
timiento final, del peso del substrato, y del uso pro-
puesto para el producto revestido. El espesor de los
revestimientos, especialmente del revestimiento final,
depende del uso propuesto del objeto de que se trate.
20 Se ha encontrado preferible un espesor total de 127
micras a cada lado del material para materiales de
construcción. Pueden formarse capas individuales del
revestimiento con espesores comprendidos entre 0,0127
micras y 0,0254 micras.

25 El revestimiento puede secarse inicialmente

a una temperatura de aproximadamente 149 a 204,4°C para eliminar el exceso de agua, seguido por fusión a la temperatura de fusión adecuada para el material de revestimiento de polímero fluorado. La temperatura de fusión para el politetrafluoretileno es aproximadamente 327°C. Una temperatura de 399°C-410°C fundirá un revestimiento de politetrafluoretileno en aproximadamente un minuto. Si se desea, la eliminación del exceso de agua puede acelerarse elevando la temperatura de la etapa inicial de pre-calentamiento o secado a aproximadamente 260°C-316°C.

Si se desea, puede aplicarse un revestimiento exterior final de un polímero puro de etileno fluorado o etileno-propileno fluorado para facilitar la obturación rápida por el calor a temperaturas inferiores del producto revestido en el punto de aplicación.

Los productos revestidos formados por la presente invención son suaves, adherentes, y no porosos, y tienen un revestimiento de polímero orgánico fluorado que no exhibe o no desarrolla grietas de desecación o picaduras. Estos productos son incombustibles, no generarán humo, y no soportarán la combustión. Los productos son resistentes a la intemperie durante un período tan largo como 20 años, son impermeables a los efectos del agua, y son razonablemente flexibles para

el uso final propuesto. Además, estos productos son resistentes a la abrasión. Las bolitas esféricas, p.ej., bolitas de vidrio, presentes en los intersticios de las fibras del substrato, proporcionan un material que exhibe todas las propiedades físicas deseables antes mencionadas y estabilidad química combinada con ausencia de porosidad y, por tanto, constituyen un material de construcción satisfactorio.

Aunque se prefieren un substrato de fibra de vidrio y un revestimiento de politetrafluoretileno, puede utilizarse cualquier combinación adecuada de materiales para obtener un material revestido que tenga una resistencia al desgarramiento trapezoidal de aproximadamente 10%-15% de la resistencia a la tracción. Puede conseguirse sin dificultad una resistencia a la tracción de 142,9 kg/cm para las estructuras de tensión y 71,4 kg/cm para construcciones de cubiertas, con el material preferido de fibra de vidrio revestida con politetrafluoretileno.

De acuerdo con ello, los productos de la presente invención pueden, en general, utilizarse para cualquier fin en el que se requieran materiales no porosos, que puedan resistir un vacío elevado. Aplicaciones típicas incluirían correas de transmisión industriales no porosas para servicio severo, materiales de

construcción incombustibles, y láminas de separación para la industria de los paneles de plástico. Adicionalmente, materiales preparados de acuerdo con la invención pueden utilizarse en la preparación de telas decorativas de larga duración.

5

Se utilizan también bolitas huecas para mejorar las propiedades aislantes de la tela destinada a aplicaciones arquitectónicas. Una combinación de bolitas huecas y macizas, o bolitas huecas en su totalidad, mejora el valor de aislamiento de la tela, reduciendo así los costes correspondientes al equipo de calentamiento y acondicionamiento de aire, y otros costes de operación.

10

La invención se ilustra adicionalmente con los ejemplos que siguen:

15

EJEMPLO 1

Una tela de fibra de vidrio de tejido liso (espesor: $4,32 \text{ mm} \pm 10\%$; peso: $390 \pm 10\% \text{ g/m}^2$) con una urdimbre de hilo de 150 2/4 y una trama de hilo de 150 2/4 , tejida a un número de hilos de urdimbre y de trama de 20×18 (abertura del tejido aproximadamente $203\text{-}305$ micras), se limpió en caliente haciéndola pasar a través de un horno a una temperatura de $426,7^\circ\text{C}$ a una velocidad de $0,91$ metros por minuto. La tela de

20

25

vidrio se sometió luego a pre-tratamiento con una capa de una mezcla silicona-agua que comprendía 1,89 litros de silicona y 18,9 litros de agua. El revestimiento de la tela se realizó haciendo pasar continuamente la tela a través de un baño que contenía la mezcla silicona-agua. La tela de vidrio revestida se hizo pasar luego a una velocidad de 1,22 metros por minuto a lo largo de un horno a 232,2°C para curar el revestimiento. Después que se hubieron llevado a cabo estas dos etapas de tratamiento previo, la tela se revistió con una capa simple de un suspensoide de politetrafluoretileno con 60% en peso de sólidos que tenía una densidad relativa de 1,4 haciendo pasar la tela por un baño que contenía el suspensoide. Dicha tela se hizo pasar después por una zona de temperatura baja a 232,2°C y una segunda zona de temperatura superior a 398,9°C a una velocidad de 1,22 metros por minuto para secar y fundir el revestimiento.

Después que se hubo aplicado el revestimiento de politetrafluoretileno, se aplicaron sobre la tela aproximadamente 5 ó 6 capas de una mezcla que comprendía 7,57 litros de un suspensoide politetrafluoretileno-agua con 60% de sólidos y 0,907 kilogramos de esferas reforzadas de vidrio. El ochenta por ciento de las esferas de vidrio tenían un diámetro menor de 20 micras.

La velocidad de paso de la tela a través de la mezcla era de 1,22 metros por minuto y se utilizaron rascadores reguladores del espesor en ambos lados de la tela. Se utilizó una temperatura máxima de aproximadamente 399°C para secar y fundir estos revestimientos después de haber aplicado los mismos.

Se aplicó una capa final de un suspensoide que contenía un polímero fluorado etileno-propileno, como se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 2.946.763, de Bro y otros, con una densidad relativa de 1,4, a la tela que se desplazaba a través de un baño de inmersión que contenía el suspensoide. El revestimiento se secó y se fundió sometiendo el artículo revestido a una temperatura de 382,2°C.

El producto final tenía una resistencia a la rotura en el sentido de la urdimbre de 98,37 kg/cm de anchura y una resistencia a la rotura en el sentido de la trama de 91,08 kg/cm de anchura.

EJEMPLO II

Una tela de fibra de vidrio de tejido liso que tenía una urdimbre de hilo de 150 1/2 y una trama de hilo de 150 1/2 (espesor: 0,20 mm \pm 10%; peso 203,5 \pm 10% g/m²), tejida a un número de hilos de urdimbre y de trama de 40 x 32 (abertura del tejido, aproximada-

mente 25,4-76,2 micras), se limpió en caliente a 426,7°C haciéndola pasar a través de un horno a una velocidad de 0,91 metros por minuto. La tela se revistió luego con una mezcla de 1,89 litros de silicona y 18,9 litros de agua haciéndola pasar por un baño de inmersión a una velocidad de 1,22 metros por minuto y después de ello se calentó a 232,2°C para secar y fundir el revestimiento. Después que este revestimiento se hubo aplicado y fundido, se aplicó a la tela un revestimiento simple de un suspensoide de politetrafluoretileno con 60% de sólidos que tenía una densidad relativa de 1,4, haciéndola pasar a una velocidad de 1,22 metros por minuto por un baño de inmersión del suspensoide y, posteriormente, a través de zonas de calentamiento a una temperatura de 232,2° y 398,9°C a la misma velocidad para secar y fundir el revestimiento.

Después de estos tratamientos preliminares, se aplicaron a la tela 5 ó 6 capas de una mezcla que contenía 7,57 litros de un suspensoide de politetrafluoretileno con 60% de sólidos y 0,907 kilogramos de esferas reforzadas de vidrio, haciendo pasar la tela por un baño de inmersión a una velocidad de 1,22 metros por minuto, y, después de cada revestimiento, a través de una zona caliente que tenía una temperatura máxima de 398,9°C a la misma velocidad hasta que se hubo fun-

dido el revestimiento. Aproximadamente la mitad de las bolitas de vidrio tenían un diámetro menor de 10 micras. La última aplicación de esta mezcla de polímero orgánico y esferas de vidrio se realizó con una reducción en la temperatura de fusión a 304,4°C.

5

Se aplicó una capa exterior final de una mezcla de polímeros fluorados etileno-propileno y agua (densidad relativa 1,4), revistiendo por inmersión la tela y haciendo pasar la tela revestida a 1,22 metros por minuto a través de una zona caliente a una temperatura de 382,2°C.

10

El producto final tenía una resistencia a la rotura en el sentido de la urdimbre de 44,65 kg/cm de anchura y una resistencia a la rotura en el sentido de la trama de 44,65 kg/cm de anchura.

15

EJEMPLO III

Una tela de fibra de vidrio de tejido liso (espesor: 6,1 mm \pm 0,08; peso: 610,4 \pm 10% g/m²) que tenía una urdimbre de hilo de 150 3/4 y una trama de hilo de 150 3/4, tejida conforme a un número de hilos de urdimbre y de trama de 20 x 18 (abertura del tejido aproximadamente 102-178 micras), se limpió en caliente a 426,7°C haciéndola pasar a 0,91 metros por minuto a través de un dispositivo de calentamiento apropiado.

20

25

La tela se revistió luego una sola vez con una mezcla de 1,89 litros de aceite de silicona y 18,9 litros de agua y se secó haciéndola pasar a través de un horno a 232,2°C a una velocidad de 1,22 metros por minuto.

5 La tela se revistió luego con un revestimiento simple de un suspensoide de politetrafluoretileno con 60% de sólidos (de densidad relativa 1,4) haciendo pasar la tela a una velocidad de 1,22 metros por minuto a través de un baño de inmersión y mediante tratamientos sucesivos a temperatura elevada de 232,2° y 398,9°C a la misma velocidad para secar y fundir el revestimiento.

Después de estos tratamientos, la tela se revistió cinco o seis veces con 7,57 litros de un suspensoide de politetrafluoretileno con 60% de sólidos que
15 contenía 0,907 kilogramos de esferas reforzadas de vidrio, 80% de las cuales tenían un diámetro menor de 20 micras. La velocidad de paso de la tela de vidrio a través del baño de inmersión que contenía este suspensoide era de 1,22 metros por minuto, y la temperatura máxima era de 398,9°C. Se utilizaron rasquetas en
20 ambos lados de la tela. La aplicación final de este suspensoide fue seguida del secado y la fusión, que tuvieron lugar a una temperatura reducida de 304,4°C.

Se aplicó a la tela un revestimiento simple
25 final constituido por una mezcla de un polímero etile-

no-propileno fluorado (densidad relativa 1,4) por tratamiento en un baño de inmersión, ajustándose la velocidad de la tela a través del baño a 1,22 metros por minuto. La tela se hizo pasar después a través de una zona que se hallaba a una temperatura de 382,2°C a la misma velocidad para secar y fundir el revestimiento. El artículo revestido tenía una resistencia a la rotura en el sentido de la urdimbre de 151,8 kg/cm de anchura, como mínimo, y una resistencia a la rotura en el sentido de la trama de 151,8 kg/cm de anchura, como mínimo.

15

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método para revestir un substrato seleccionado del grupo constituido esencialmente por

fibra de vidrio tejida y no tejida, amianto, y tela metálica con un polímero orgánico fluorado, en el que el substrato contiene aberturas tan grandes como aproximadamente 305 micras, que comprende las etapas de:

5 a) preparar un suspensoide líquido que contiene el polímero orgánico fluorado y bolitas esféricas, la mayor parte de las cuales tiene un diámetro máximo de 25 micras o menor y que son capaces de permanecer suspendidas en el suspensoide y resistirán la temperatura de fusión del polímero; b) aplicar el suspensoide al

10 substrato para formar un material substrato revestido; c) evaporar el medio líquido del suspensoide; y d) calentar el substrato revestido al menos hasta la temperatura de fusión del polímero para formar un producto

15 revestido secado y no poroso.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que las bolitas esféricas son bolitas de vidrio.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que las bolitas comprenden aproximadamente 5-50% en peso del producto revestido.

20

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que el substrato tiene un espesor de aproximadamente 152 a 508 micras.

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación

25

ción 1ª en el que el substrato se somete a pretratamiento con aceite de silicona.

5 6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que el substrato se somete a pretratamiento por aplicación de una capa constituida esencialmente por politetrafluoretileno.

10 7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que el polímero orgánico fluorado se selecciona de entre el grupo constituido por politetrafluoretileno y polímeros etileno-propileno fluorados.

8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7ª en el que el polímero orgánico fluorado es politetrafluoretileno.

15 9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que las bolitas esféricas tienen un diámetro máximo inferior a 10 micras.

10ª.- Un método para revestir un substrato.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20

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

Madrid, 3 FEB. 1976

P.A.

5

Alberio de Elizagorri
Por Poder
Alberio

23-1-76

- 21 -

MFM