

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES

11

21

22

NUMERO 440257 A3

FECHA DE PRESENTACION

22 MAR. 1976

PATENTE DE INTRODUCCION

17) FECHA DE PUBLICACION	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G
--------------------------	---

54) TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTRUCTURAS LAMINARES MICROPOROSAS

55) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente alemana nº 1.769.277 de 9 de enero de 1.975.

71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana
--

72) INVENTOR (ES)

73) TITULAR (ES)

74) REPRESENTANTE GÓMEZ-ACEBO

POOR
QUALITY

Ya se conoce la obtención de láminas permeables al vapor de agua por tratamiento de una solución de poliéter-poliuretanos en disolventes higroscópicos con aire húmedo y ulterior extracción por lavado del disolvente. Este procedimiento es lento, da unos resultados desiguales y produce láminas con una superficie frecuentemente mala y reducida permeabilidad al vapor de agua.

Hasta ahora se lograba, según este procedimiento, la obtención de láminas permeables al vapor de agua con las propiedades mecánicas y solidez necesarias, tal y como se exigen por la industria elaboradora del cuero, sólo con poliuretánúreas. Como es sabido, se caracterizan las poliuretánúreas por una resistencia especialmente alta, resistencia al rasgado y tenacidad, además por una termoplaticidad muy reducida y un flujo en frío muy reducido.

La reducida termoplaticidad tiene, por otra parte, también desventajas para la elaboración de los materiales sintéticos; la deformabilidad de los materiales a temperatura más alta es mala, mediante lo cual se dificulta mucho, por ejemplo, un grabado de la superficie o un sellado en caliente.

En la preparación de estructuras laminares microporosas de poliuretánúreas según procedimientos conocidos se ha de partir de soluciones de poliuretánúreas en disolventes de alto punto de ebullición, tal como dimetilformamida. Como las poliuretánúreas generalmente se han de fabricar en un lugar distinto al de las láminas microporosas se han de transportar grandes cantidades de disolvente. La poliuretánúrea se ha de enviar, disuelta en una concentración relativamente baja, hacia el lugar de elaboración y

El disolvente que se recupera después de la elaboración se ha de retornar de nuevo al fabricante. Se puede, en efecto, transformar de la solución recién preparada mediante agua la poliuretánica en forma sólida y secar. El volver a disolver solamente es posible en los casos más raros y entonces también sólo bajo considerables dificultades, con lo que se reduce muy esencialmente la calidad de las láminas de poliuretano obtenidas de tales segundas soluciones, y a las que, como es sabido, se les imponen grandes solicitudes. El proceso, por lo demás, no es económico, ya que, si bien, se ahorra en el transporte de disolvente, en su lugar se han de preparar dos veces las soluciones, coagular y volver a elaborar el disolvente.

Está dada la necesidad hacia un material que corresponda a los valores de resistencia, a la permeabilidad al vapor de agua y a las propiedades de uso del cuero natural, por otra parte, sin embargo, presente una cierta termoplasticidad que permita su elaboración según las técnicas usuales en la elaboración de los materiales sintéticos y del cuero.

Para lograr esta meta se ofrecen de los grupos de las úreas los poliuretanos libres. Estos, sin embargo, solamente se pueden transformar muy mal por coagulación con aire húmedo y ulterior extracción por lavado del disolvente en láminas permeables al vapor. Los geles porosos que primeramente se obtienen pierden, debido a su plasticidad al secar, prácticamente toda su porosidad.

La invención permite la obtención de estructuras laminares con excelente permeabilidad al vapor de agua y muy buenas propiedades de uso, que se pueden grabar bien,

son capaces de ser selladas y a temperaturas altas son ter-
moplásticamente conformables.

5 La invención permite la fabricación de estructuras
laminares permeables al vapor de agua a partir de poliureta-
nos, que se obtienen en forma sencilla y técnicamente fácil-
mente realizable mediante la poliadición libre de disolventes
en fusión, entre otros, también en forma continua, y que se
pueden transportar en forma fácilmente manipulable, por ejem-
plo, como granulado.

10 En el lugar de elaboración se disuelve el granula-
do en disolventes de alto punto de ebullición o mezclas de
disolventes de alto punto y de bajo punto de ebullición y
de ésto se prepara, según la invención, la estructura lami-
nar permeable al vapor de agua.

15 Objeto de la invención es, por lo tanto, un pro-
cedimiento para la obtención de estructuras laminares micro-
porosas, permeables al vapor de agua, por solución de

20 a) 90 a 70 partes en peso (referido a la sustancia seca) de
uno o de varios poliuretanos libres de grupos NCO, obtenidos
por reacción de compuestos polihidroxílicos esencialmente
lineales, no miscibles con agua, con grupos OH en posición
final y un peso molecular entre 500 y 5000, y dioles de ba-
jo peso molecular con diisocianato, que son solubles en di-
solventes fuertemente polares, y

25 b) 10 a 30 partes en peso (referido a la sustancia seca) de
uno o de varios poliuretanos catiónicos, de alto peso mole-
cular; principalmente lineales, libres de grupos NCO, que
contienen un 8 a 30 % en peso de grupos uretano y, en caso
dado, grupos úrea, y 0,5 a 2,0 % en peso de átomos de nitró-
30 geno de amonio cuaternario, presentándose la masa de poliure-

tano catiónica como dispersión acuosa o solución coloidal y siendo la concentración de la dispersión o bien de la solución tan grande, de manera que la cantidad de agua introducida por ella en la mezcla terminada sea inferior a un 7 % en peso, en:

5 c) 200 a 2000 partes en peso de un disolvente hidrosoluble, fuertemente polar, para a) con un punto de ebullición superior a 100°C , preferentemente con la presencia simultánea de un disolvente de bajo punto de ebullición,

10 d) donde la solución, en caso dado después de conformación, se deja gelificar en aire húmedo, después se extrae por lavado el disolvente con agua o con una mezcla de disolvente/no disolvente y donde, en caso dado,

15 e) antes de la gelificación de la solución se agregan como mínimo un 2,5 % en peso (como sustancia seca referida a la sustancia seca b) de curtientes sintéticos aniónicos, que

esencialmente se han obtenido de ácidos arilsulfonílicos, en caso dado sustituidos, ácidos arilcarboxílicos, fenoles y formaldehído, en caso dado con ácido sulfuroso o sus sa-

20 les y, además, con compuestos que reaccionen con formaldehído en forma conocida, o las estructuras laminares terminadas de coagular de los componentes a) y b) se tratan ulteriormente con una solución acuosa de estos curtientes sintéticos,

25 que se caracteriza porque se emplea un producto a) cuyo contenido en grupos uretano $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ se encuentra entre un 6 y 20 % y cuya proporción NCO/OH en la sintetización asciende entre un 0,99 y 1,15, especialmente entre 1,01 y 1,09, presentando el producto a) libre de disolvente una resistencia a la tracción de como mínimo $100 \text{ kp}/\text{cm}^2$, una dureza Shore A

30

entre 35 y 90 así como un punto de plastificación superior a 100°C.

5 Como componente a) son de mencionar los poliuretanos de alto peso molecular, que están esencialmente libres de agrupaciones úrea y que se han obtenido de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, esencialmente lineales, no miscibles con agua, con grupos OH en posición final y un peso molecular entre 500 y 5000 así como dioles de bajo peso molecular y diisocianatos.

10 Como compuestos polihidroxílicos esencialmente lineales, de mayor peso molecular, con grupos hidroxilo en posición final, son adecuados los poliésteres, poliéster-amidas, poliésteres, poliacetales, policarbonatos o poli-N-
15 alquiluretanos o sus mezclas, también aquéllas con grupos éster, éter, amida, uretano, N-alquiluretano, con pesos moleculares entre 500 y 5000 y puntos de fusión convenientemente inferiores a 60°C, con preferencia, inferiores a 45°C, ya que, en caso contrario, a temperaturas en o alrededor de
20 0°C se presenta un endurecimiento demasiado fuerte de los productos terminados bajo una modificación de las propiedades indeseadas.

Sean especialmente mencionados los poliésteres de ácido adípico y dialcoholes o las mezclas de dialcoholes, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butandiol-1,4,2,2-
25 dimetilpropandiol, hexandiol-1,6 o bis-hidroximetilciclohexano, preferentemente aquéllos con dioles o mezclas de dioles con 5 y más átomos de carbono, ya que tales como poliésteres muestran una resistencia a la hidrólisis relativamente buena. Asimismo, son bien adecuados como productos de
30 partida los poliésteres que se obtienen por polimerización

de caprolactama con, por ejemplo, dietilenglicol con estrecha distribución del peso molecular, así como los policarbonatos.

5 Excelentes poliuretámicas resistentes a la hidrólisis se pueden obtener de poliéteres, preferentemente de politetrametilenéterdioles, que, en caso dado, también se pueden emplear como poliéter mixto (por condensación de pequeñas cantidades de óxido propilénico o epíclorohidrina) o por modificación de los grupos finales, por ejemplo, sustitución de los grupos OH por $-O.CO.N(\text{alquil}).CH_2.CH_2.OH$.
10 Para productos del procedimiento resistentes a la inflamación son asimismo adecuadas las poliepiclorohidrinas con grupos OH en posición final dentro del margen de peso molecular indicado. Compuestos polihidroxílicos especialmente
15 preferentes son los poliésterdioles del peso molecular medio entre 900 y 3000 y, en especial, aquéllos que están constituidos de 3 ó 4 componentes.

 Compuestos polihidroxílicos inadecuados con las sustancias miscibles con agua, por ejemplo, los polietilén-
20 éterdioles, ya que suministran poliuretanos con una alta recepción de agua y se esponjan en agua bajo pérdida de la porosidad.

 Como diisocianatos son adecuados, en caso dado en
 mezcla, los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, ara-
25 lífáticos, aromáticos o los diisocianatos heterocíclicos. Sean especialmente mencionados los diisocianatos de estructura simétrica, por ejemplo, difenilmetan-4,4'-diisocianato, difenildimetilmetan-4,4'-diisocianato, 2,2',6,6'-tetrametildifenilmetandiisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, dife-
30 niléter-4,4'-diisocianato y sus derivados alquílicos, alcoxi-

licos o sustituidos por halógeno, además, toluilen-2,4- o bien -2,6-diisocianato o bien sus mezclas industriales, diisopropilfenilendiisocianato, m-xililendiisocianato, p-xililendiisocianato o $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xililendiisocianato, además los productos de sustitución por alcali o halógeno, el toluilen-2,4-diisocianato, la bis(3-metil-4-isocianatofenil)-úrea o el naftilen-1,5-diisocianato. En caso dado se pueden emplear proporcionalmente diisocianatos alifáticos, tales como hexametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano ó 2,2,4-trimetilhexan-1,6-diisocianato, y dan, bajo exposición a la luz, unos productos que descolorean muy poco.

Debido a su accesibilidad industrial y debido al cuadro de propiedades se emplean con preferencia difenilmetan-4,4'-diisocianato así como hexan-1,6-diisocianato, m-xililendiisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato ó 2,4-(2,6)-toluilendiisocianato. Los poliisocianatos de mayor funcionalidad, que en caso dado se emplean simultáneamente en cantidades subordinadas, pueden ser, por ejemplo: trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, éster del ácido tris-4-isocianatofenil-tiofosfórico, además los poliisocianatos que contienen grupos biuret, tal como el biurettrisisocianato, que se obtiene de 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de agua, o poliisocianatos conteniendo grupos uretano de bajo peso molecular, por ejemplo, de 3 moles de 2,4-toluilendiisocianato y 1 mol de trimetilolpropano. Son de mencionar, además, las mezclas de poliisocianato industriales en bruto, por ejemplo, del toluilendiisocianato, especialmente el producto de fosgenación de los condensados en bruto de anilina-formaldehido o el 2,4-toluilendiisocianato

trimerizado.

En dioles de bajo peso molecular sean mencionados como ejemplo: etilenglicol, dietilenglicol, butandiol-1,4, butendiol-1,4, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, N-metil-bis-
5 β -hidroxietil-amina, glicerimonooaliléter, hidroquinon-bis- β -hidroxietiléter, dioxetildiano o N,N'-dioxetilpiperazina.

En cantidades subordinadas se pueden emplear también alcoholes de mayor valencia, tales como glicerina,
10 trimetiloletano, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6) o pentaeritrita.

Los glicoles empleados pueden contener también grupos éter, éster, acetal, uretano o N-alquiluretano. Tienen preferencia los glicoles con 4 a 10 átomos de carbono.

15 El empleo de dioles con nitrógeno terciario aumenta aquí especialmente la entintabilidad, mejora la estabilidad a la luz y da el lugar de ataque para ulteriores tratamientos, por ejemplo, reticulación con, por ejemplo, compuestos de fuerte efecto alquilizante.

20 La obtención de la masa de poliuretano de alto peso molecular se efectúa según procedimientos fundamentalmente conocidos. Preferentemente se efectúa la poliadición libre de disolventes y el poliuretano de alto peso molecular terminado de reaccionar, que aún puede contener reducidas
25 cantidades de grupos NCO libres, se puede disolver antes de la ulterior elaboración en un disolvente adecuado.

La obtención de los poliuretanos libres de disolvente se describe, por ejemplo, en las patentes alemanas 831 772, 1 029 559, 962 112, 1 225 380 o en la patente francesa 1 510 261.
30

5 Preferentemente, se prepara primeramente del compuesto polihidroxílico de alto peso molecular y un exceso estequiométrico en diisocianato un prepolímero conteniendo grupos NCO en posición final y éste se hace reaccionar con el componente glicólico. La mezcla de reacción aún líquida se vierte y se calienta en moldes. Al emplear poliésteres o poliéteres con grupos OH en posición final se pueden hacer reaccionar compuestos polihidroxílicos y diol de bajo peso molecular o bien mezclas de dioles de bajo peso molecular también simultáneamente con el diisocianato. La temperatura de reacción deberá encontrarse entre 100 y 200°C y se encuentra preferentemente entre 120 y 180°C.

10 Para acelerar la reacción se pueden agregar los catalizadores usuales debiéndose tener, sin embargo, en consideración que por la adición de catalizador no se presente ninguna formación de isocianurato en volumen digno de mención, lo que tendría como consecuencia una insolubilidad del producto, ni que se empeore la estabilidad a la hidrólisis de los productos finales. Preferentemente se trabajará, por 15 20 lb tanto, sólo con cantidades muy reducidas de catalizador o sin catalizadores.

25 La obtención de los poliuretanos se efectúa ventajosamente en forma continua impulsando los componentes simultáneamente o localmente uno detrás del otro a través de bombas de dosificación a una cámara mezcladora. La mezcla de reacción aún líquida pasa de la cámara mezcladora sobre una banda donde solidifica. Se puede calentar ulteriormente antes o después de la granulación.

30 Para obtener poliuretanos utilizables en el sentido de la presente invención deberá ascender la proporción

NCO/OH entre 0,99 y 1,15, especialmente entre 1,01 y 1,09. Al emplear exclusivamente componentes de reacción bifuncionales deberá ascender la proporción de NCO/OH como mínimo a 1,005 para lograr más adelante una permeabilidad suficiente al vapor de agua. Al emplear componentes trifuncionales, tal como trimetilolpropano o un trisocianato se puede reducir también ligeramente la proporción NCO/OH por debajo de 1,005 hasta aproximadamente 0,990.

Para garantizar en un momento ulterior la solubilidad deseada preferentemente los poliuretanos no contendrán agrupaciones úrea. En poliuretanos de solubilidad especialmente buena pueden estar contenidas cantidades subordinadas de grupos úrea. Calculado sobre un prepolímero conteniendo grupos isocianato no deberán, sin embargo, transformarse más de un 0,25 % en peso de grupos NCO libres en grupos úrea, en casos límites, sin embargo, como máximo un 0,75 % en peso.

Además, el contenido en grupos uretano deberá encontrarse entre un 6 y 20 % del producto de reacción para garantizar una estabilidad de forma suficiente y permeabilidad al vapor de agua. Esto se logra teniendo cuidado de que en la sintetización del poliuretano por 100 g de producto final se empleen 0,12 a 0,32 equivalentes de di- o bien poliisocianato. No se deberá quedar por debajo de esta cantidad y se puede, sin embargo, sobrepasar. Más de 0,32 equivalentes de NCO conducen, sin embargo, a unos productos relativamente duros y rígidos, que son poco utilizables como capas de cobertura para cuero sintético.

Como criterio para la utilización de un poliuretano para la obtención de láminas permeables al vapor de agua

se puede aplicar según el presente procedimiento la resistencia a la tracción del material homogéneo, la dureza Shore así como el punto de plastificación.

5 Los productos de adición deberán tener en forma de una lámina homogénea, es decir, no porosa, una resistencia a la tracción a ser posible superior a 100 kp/cm^2 y una dureza Shore A superior a 35. El punto de plastificación deberá encontrarse por encima de 100°C y preferentemente por encima de 120°C . En caso de que con los poliuretanos se mezclen o incorporen otros polímeros se refieren las indicaciones arriba indicadas a dichas combinaciones. Así es, por ejemplo, posible imprimirle a un poliuretano pegajoso, en sí no utilizable, es decir, demasiado blando, mediante adición de cloruro de polivinilo el cuadro de propiedades arriba indicado permitiéndose así la obtención de estructuras laminares porosas.

10

15

La resistencia a la tracción del producto de poliadición de isocianato a) se determina según IUP 6 (Das Neder, 1959, 16) en 4 probetas de 4 cm de una lámina clara, libre de burbujas, que se preparó de la solución del polímero y que deberá tener 0,1 a 0,5 mm de espesor. La dureza se determinará según Shore A según DIN 53505. El margen de plastificación del polímero se puede determinar en forma conocida, por ejemplo, en el banco de Kofler (véase, por ejemplo, 25 Houben-Weyl, [1953], Analytische Methoden, páginas 789, 792).

Con especial preferencia se emplean los poliuretanos que están constituidos de poliésteres de ácido adípico con etilenglicol, butandiol, neopentilglicol, hexandiol como componente glicol y que tienen un peso molecular de 1200 30 a 300 y un punto de fusión inferior a 40°C , así como los

5 poliésteres de policaprolactona o los policarbonatos que cumplen estos criterios. Como diisocianatos tienen preferencia el 1,6-hexandiisocianato, m-xililendiisocianato, dimetildifenilmetandiisocianato, en especial el 4,4'-difenilmetandiisocianato.

Agentes prolongadores de cadena empleados con preferencia son 1,4-butandiol, neopentilglicol, hexandiol, dioxetilhidroquinona, en caso dado trimetilolpropano.

10 Con estos componentes se logra al mantener las limitaciones arriba explicadas los valores exigidos en resistencia a la tracción, dureza y punto de plastificación obteniéndose, sin embargo, un material que aún se disuelve justamente bien en disolventes de alto punto de ebullición.

15 Como componente b) son adecuados los poliuretanos que contengan grupos amonio cuaternarios en cantidad suficiente, con lo cual estos poliuretanos adquieren un cierto carácter hidrófilo, ante todo, sin embargo, la capacidad de formar sin ayuda de emulsionantes o reticulantes dispersiones acuosas o bien soluciones coloides opacas de asociados de moléculas.

20 Tales poliuretanos catiónicos se obtienen, por ejemplo, empleando en la constitución del poliuretano como mínimo un componente que contenga uno o varios átomos de nitrógeno terciarios básicos y el poliuretano que lleva átomos de nitrógeno terciarios básicos formado se hace reaccionar con agentes de alquilación o ácidos inorgánicos o bien orgánicos. Aquí, en principio, es igual en qué lugar de la macromolécula del poliuretano se encuentran los átomos de nitrógeno básicos. Pero también se puede partir de poliuretanos que presenten átomos de halógeno reactivos capaces

25

30

para la cuaternización y hacer reaccionar éstos con aminas terciarias. Además, también se pueden obtener poliuretanos bajo cuaternización sintetizadora de cadena preparando, por ejemplo, de dióles, en caso dado, de mayor molecularidad e isocianatos con átomos de halógeno reactivos o diisocianatos y halógenoalcoholes dihalógenouretanos y hacer reaccionar éstos con aminas diterciarias. A la inversa, se pueden preparar de los compuestos con dos grupos isocianato y aminoalcoholes terciarios diaminouretanos diterciarios y hacer reaccionar éstos con compuestos de dihalógeno reactivos. Naturalmente, se puede obtener la masa de poliuretano catiónica también empleando un componente de partida salino catiónico, tal como un poliéter básico cuaternizado o un isocianato que lleve nitrógeno cuaternario. Estos métodos conocidos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 184 946, 1 178 586, 1 179 363 y en las patentes Belgas 653 223, 658 026, 636 799. En ellas se mencionan también los productos de partida adecuados para la síntesis de los poliuretanos salinos.

La masa de poliuretano puede contener, además de los grupos uretano, también grupos úrea.

Para obtener un cuadro de propiedades satisfactorio del producto final deberá ascender el contenido en grupos uretano y, en caso dado, en grupos úrea a un 8 hasta 35 % en peso de la masa de poliuretano.

El contenido en grupos amonio cuaternarios deberá ascender aproximadamente a un 0,5 hasta 2,0 % en peso, preferentemente un 0,8 hasta 1,8 % en peso, de la masa de poliuretano. Los productos con contenido en sal bajo son menos adecuados, ya que, por lo general, dan dispersiones

5 de partícula hasta hidrófobas, que también actúan en forma precipitante sobre el componente a), mientras los productos con considerablemente más de un 2 % de nitrógeno cuaternario ya son casi hidrosolubles y, por lo tanto, debido a su alto hidrofilia resultan inadecuados.

10 En dependencia de la composición química y de las condiciones de obtención, especialmente, sin embargo, también del contenido en grupos amónicos cuaternarios se obtienen soluciones acuoso-coloides o dispersiones con tamaños
15 de partícula entre aproximadamente 10 y 1000 μ . Naturalmente, pueden contener las dispersiones también disolventes orgánicos en cantidades hasta aproximadamente un 50 %, por ejemplo, acetona o dimetilformamida. Por lo tanto, no es necesario retirar de la dispersión formada el disolvente empleado para la obtención de la dispersión según las publicaciones alemanas DAS 1 184 946, 1 178 586 o bien de la
20 patente belga 653 223, y, además, se pueden emplear también disolventes de alto punto de ebullición, tales como dimetilformamida, para la obtención de las dispersiones.

25 Para el procedimiento de la presente invención tienen preferencia los poliuretanos que han sido obtenidos de compuestos dihidroxílicos de mayor peso molecular, del peso molecular 500 hasta 5000, poliisocianatos, un agente prolongador de cadena básico, preferentemente átomos de nitrógeno alifáticamente sustituidos, tales como N-metildietanblamina, N,N-bis-(γ -aminopropil)-metilamina y, en caso de
30 do, ulteriores agentes prolongadores de cadena no básicos, tales como preferentemente dialcoholes o también diaminas, agua, hidrazina o hidrazinas sustituidas. Preferentemente contiene la masa de poliuretano, principalmente lineal,

soluble en frío en disolventes orgánicos, tales como dimetilformamida, un 5 hasta 12 % de N-metildietanolamina.

Del nitrógeno terciario incorporado de esta manera en la masa de poliuretano se cuaternizan un 10 hasta 60 % con un agente de alquilación, tal como sulfato dimetílico, metilclorometiléter, dietilsulfato o bromoetanol, y hasta 30 - 70 % se neutraliza con un ácido, tal como ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido acético, en presencia de agua. Un 10 a 20 % del nitrógeno terciario, por lo general, no se transforman en la sal.

Preferentemente se emplean, como mínimo proporcionalmente, agentes de alquilación bi- o trifuncionales, tales como dibromobutano, dicloruro p-xililénico, 1,3-dimetil-4,6-clorometilbenceno, metilen-bis-bromoacetamida, trimetilolpropan-tris-cloroacetato o ácidos bi- o trifuncionales con valores K inferiores a 4, tales como ácido fosfórico, ácido oxálico o ácido sulfúrico, en cada caso como solución acuosa, reaccionando éstos principalmente en forma monofuncional y ejerciendo en la estructura laminar microporosa entonces una función reticuladora.

Para la ulterior reticulación pueden contener los poliuretanos dispersados naturalmente también incorporados, por ejemplo, grupos metiloléter.

Las soluciones o bien dispersiones coloides, libres de disolventes orgánicos, se preparan con un contenido en sólidos lo más alto posible, por ejemplo, entre un 40 y 65 %, ya que un contenido en agua alto perjudica la eficacia de los productos durante el proceso de coagulación. Si la dispersión contiene aún disolvente orgánico, entonces el contenido en sólidos puede encontrarse más bajo, por ejem-

plo, entre un 25 y 50 %. En todos los casos, la concentración de la dispersión o bien solución será tan grande, de manera que la cantidad de agua introducida por ellos en la mezcla terminada ascienda a menos de un 7 % en peso.

5 Como disolventes c) sirven los disolventes hidrosolubles para el poliuretano a) con puntos de ebullición superiores a 100°C, y que tienen preferentemente grupos amida o sulfóxido, especialmente N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, sulfóxido dimetílico o mezclas de los mismos.

10 Disolventes de bajo punto de ebullición, tales como metiletilcetona, acetona, tetrahidrofurano, éster acético, cloruro metilénico ó 1,2-dicloropropano se pueden emplear en cantidades de hasta aproximadamente un 100 % de la
15 cantidad de disolventes de punto de ebullición más alto, fuertemente polares, como agente de mezcla. Para la preparación de la mezcla se diluye la dispersión catiónica acuosa de poliuretano b) ventajosamente primero con el disolvente
20 c), convenientemente empleando un agitador rápido. Esta solución opalizante hasta ligeramente turbia se reúne con la solución del poliuretano a) bajo agitación. Puede ser ventajoso un calentamiento adicional a, por ejemplo, 60 - 100°C; frecuentemente, sin embargo, es suficiente reunir y agitar
25 las soluciones en frío. Convenientemente se deja reposar la mezcla, antes de la conformación y de la gelificación durante 12 a 24 horas o más, por ejemplo, durante 1 - 2 semanas. Se puede entonces volver a agitar brevemente y después de ventilar está lista para su uso. La mezcla se puede calentar también desde unos 10 minutos hasta algunas horas bajo
30 agitación a 40 - 100°C y después de enfriar se puede uti-

lizar directamente.

La proporción de mezcla de los poliuretanos a) y b) depende algo de los componentes empleados en cada caso, pero se encuentra, sin embargo, en los límites entre 90 hasta 70 % en peso, preferentemente 85 a 75 % en peso, del componente a) y un 10 a 30 % en peso, preferentemente un 15 - 25 % en peso del componente b), en cada caso calculado como sustancia en seco. La proporción más adecuada para una permeabilidad al vapor de agua determinada deseada se calcula fácilmente mediante simples ensayos. La concentración de la mezcla disuelta puede oscilar entre amplios límites, pero se encuentra ventajosamente entre un 10 a 35 % en peso de sustancia sólida, preferentemente entre un 15 a 25 %. Empleando soluciones menos concentradas se pueden obtener en la coagulación estructuras laminares de superficie desagradable, empleando concentraciones mayores puede disminuir la porosidad. Convenientemente se emplean más de los límites del componente b) indicados en la mezcla contra más gruesa se aplique la solución, ya que de esta manera se mejora la gelificación y la permeabilidad al vapor de agua.

La concentración de la dispersión acuosa del poliuretano b) catiónico se selecciona, de manera que en la solución mixta de poliuretano lista para gelificar el contenido en agua introducida sea inferior a un 7 % en peso, convenientemente sólo entre un 3 y 5 % en peso. Por esta razón, las dispersiones acuosas deberán presentar una concentración lo más alta posible, por ejemplo, entre 40 y 60 % en peso de poliuretano catiónico.

La solución de mezcla terminada deberá presentar a 20°C una viscosidad de 1 a 30 minutos, preferentemente

de 2 a 10 minutos, medido en la copa Ford con tobera de salida de 6 mm. Antes de la medición se deberá agitar bien la solución, ya que, a veces, presenta tixotropía y al no agitarse suficientemente pequeños grumos de gel pueden aparentar una mayor viscosidad.

A la solución de mezcla se le pueden agregar colorantes hidrosolubles aniónicos o sustantivos o básicos usuales, tal y como se emplean para el teñido de textiles o cuero, o agregar pigmentos orgánicos o inorgánicos. Los colorantes deberán ser solubles en el disolvente seleccionado. En caso de que algunos colorantes no fuesen solubles en el disolvente, se puede teñir la estructura laminar terminada de coagular después de extraer el disolvente por lavado a, por ejemplo, 50 - 70°C en baño acuoso en la forma de las fibras textiles. Además, a la solución se le pueden agregar, para modificar las propiedades de la estructura laminar terminada hasta un 50 % en peso, referido al contenido en sólidos, de polímeros de vinilo, por ejemplo, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo o copolímero de etileno-acetato de vinilo, que, en caso dado, están sin saponificar.

Para la obtención de las estructuras laminares se aplica la solución sobre un sustrato poroso o no poroso, por ejemplo, por aplicación a brocha, riego o rasqueta. El espesor de capa depende del espesor final deseado en la lámina terminada. En la mayoría de los casos, serán suficientes espesores de capa de la solución de 0,5 a 2,0 mm.

Un sustrato poroso se escogerá cuando éste se haya de recubrir directamente con la masa de poliuretano. Como sustratos porosos sean mencionados, por ejemplo, tejidos, tricotados, vellones o fieltros.

Un sustrato no poroso, por ejemplo, placas de vidrio, bandas de metal (en caso dado con estructura superficial deseada) o bandas de tejido recubiertas de material sintético, por ejemplo, perflúorpolietileno, se emplearán cuando se deseen láminas de poliuretano porosas, que según el proceso de inversión usual se han de trasladar sobre sustratos porosos, por ejemplo, por pegamento. Según este método se pueden recubrir, por ejemplo, madera, cuero, cartón, papel u otras estructuras laminares textiles tejidas o sin tejer, mampostería y metal.

El sustrato poroso o no poroso recubierto con la solución se expone ahora preferentemente a aire húmedo en movimiento de, preferentemente, 10 a 40°C y una humedad relativa de un 60 hasta 99 y, especialmente, de un 80 a 98% hasta que se haya presentado la gelificación de la solución, lo que, según el espesor de la capa sucede después de 1 a 30 minutos, especialmente después de 10 a 30 minutos, algunas veces también más tarde, lo que es especialmente el caso cuando el aire no está en movimiento, después de aproximadamente 1 a 10 horas. La capa de poliuretano no deberá enturbiar apreciablemente. Sin embargo, se aprecia una ligera solidificación, una gelificación o esponjamiento, es decir, que la fluidez se ha reducido considerablemente y una parte del disolvente ha sido separada. La recepción de humedad es reducida en este estado. Es suficiente dimensionar las condiciones de gelificación, de manera que la recepción de humedad de la solución del poliuretano mixto sea de aproximadamente un 2 a 4%, es decir, el contenido en agua sobrepase aproximadamente un 7% en peso, incluyendo la cantidad de agua introducida por la dispersión de poliuretano

b) en la preparación de la solución de poliuretano mixto. Las condiciones de gelificación y la recepción de agua necesarias dependen del movimiento del aire y de la humedad durante el proceso de gelificación y de los componentes empleados de la proporción en mezcla y de la concentración así como del espesor de capa de la solución aplicada. Las condiciones más favorables para determinados valores deseados de permeabilidad al vapor de agua se determinan, sin embargo, fácilmente mediante ensayos previos.

La masa gelificada o no gelificada sobre el sustrato se sumerge con el sustrato en un no disolvente para la mezcla de poliuretano, pero que disuelva el disolvente, preferentemente agua o una mezcla de disolvente-no disolvente, preferentemente una mezcla de dimetilformamida-agua, y el disolvente se lixivia preferentemente en baños con concentración de disolvente cada vez menor. Esto se puede efectuar moviendo los líquidos del baño y mediante cambio repetido de los baños y exprimido de la película suficientemente solidificada en procedimientos continuos conocidos. La película puede estar aquí, según el desarrollo del procedimiento, sobre el sustrato o estar separada de éste. Esto último es ventajoso cuando la solución de poliuretano mixto se gelificó o coaguló para la obtención de una lámina porosa sobre un sustrato no poroso. El tiempo de residencia en el primer baño deberá ascender como mínimo a un minuto. La proporción entre no disolvente, especialmente agua, y disolvente asciende a 95:5 hasta 5:95 partes, preferentemente 50:50 hasta 20:80 en los primeros baños. En lugar del agua empleada con preferencia se pueden utilizar también otros no disolventes que actúen esencialmente no esponjadores sobre el poliureta-

no, por ejemplo, metanol o etanol. Empleando en el primer baño una mezcla de como mínimo un 70 %, preferentemente un 75 a 90 % de disolvente (preferentemente dimetilformamida) y 30 % (preferentemente 25 a 10 % de no disolvente, especialmente agua), se puede evitar la gelificación o limitarla en gran escala. Después de extraer por lavado el disolvente se puede tratar la estructura laminar de poliuretano porosa ventajosamente con una solución acuosa, por ejemplo, al 2,5 hasta 25 %, de uno o varios curtientes sintéticos aniónicos. De esta manera se mejora el tacto y frecuentemente también la permeabilidad al vapor de agua.

Como curtientes aniónicos sintéticos se pueden emplear los productos usuales en el mercado, que esencialmente se obtienen de ácidos arilsulfónicos, en caso dado sustituidos, ácidos arilcarboxílicos, fenoles y formaldehído, en caso dado con ácido sulfuroso o sus sales y, además, con compuestos que reaccionan con formaldehído. Ejemplos de componentes reaccionables con formaldehído son el ácido fenolsulfónico, el ácido cresolsulfónico, el ácido naftalinsulfónico, la pirocatequina, el fenol, o-clorofenol, el ácido salicílico, el ácido fenoxiacético, la dioxidifenilsulfona, el 4,4'-dioxidifenildimetilmetano, la resorcina, el ácido ligninsulfónico, el ácido difenilettersulfónico, así como en combinación con los anteriores, por ejemplo, la úrea o naftalina.

En una forma de ejecución especialmente preferente del procedimiento se dispersa el curtiente sintético aniónico o bien la mezcla de curtiente directamente en la solución de poliuretano mixto, que contiene, en caso dado, colorantes. Ventajosamente se dispersará el curtiente pre-

viamente en uno de los disolventes mencionados bajo c). Aquí no es esencial si el curtiante está presente en forma ácida o neutra. La cantidad empleada asciende, por lo general, a más de un 2,5 % en peso, preferentemente a un 5 - 100 % en peso, referido al poliuretano b) catiónico (calculado como sustancia en seco tanto para el curtiante como también para el poliuretano catiónico). Trabajando de esta manera se acelera el proceso de gelificación y se aumenta aún especialmente la permeabilidad al vapor de agua.

La estructura laminar terminada de coagular y liberada del disolvente se deshidrata, por ejemplo, por secado. La temperatura de secado deberá encontrarse por debajo de la temperatura de plastificación de la lámina de poliuretano. Convenientemente se emplean temperaturas entre 20 hasta 100°C, especialmente entre 50 y 70°C y aire en movimiento o temperaturas más bajas y presión más reducida.

Las estructuras laminares secas o aún húmedas, en caso dado exprimidas, se pueden tratar ventajosamente aún con soluciones o dispersiones de aceites minerales, vegetales o animales o también aceites de polisiloxano u otros productos sintéticos, que se emplean para el engrasado del cuero. Este tratamiento puede dar un ulterior aumento de la permeabilidad al vapor de agua, ante todo, sin embargo, una mejora considerable de la solidez a la abrasión. Además, se mejora adicionalmente el tacto de la estructura laminar.

Siempre que estos productos se disuelvan en la solución de poliuretano mixto se pueden ya introducir en ella. Proporciones cuantitativas preferentes son de un 1 a 10 % en peso, referido a la mezcla de poliuretano seco.

Como productos adecuados sean mencionados como

ejemplo: aceite de parafina, aceite de esperma en bruto o sulfonado o aceite de garras, aceite de oliva sulfonado o en bruto, aceite de coco o aceite de ricino, aceites de dimetilpolisiloxano, aceites de fenilmetilpolisiloxano, alcohol oleílico, isocianato estearílico o los productos de reacción de hidrocarburos alifáticos de cadena larga sulfoclorados con amoníaco o aminas.

Las estructuras laminares, láminas o capas de cobertura obtenidas según la presente invención se pueden acabar para completar su aspecto, dotar con un agente de apresto, grabar o calandrar. Las distintas etapas antes de la aplicación de la solución hasta secar la lámina se pueden realizar ventajosamente en forma continua. Las láminas obtenidas son excelentemente utilizables como cuero artificial para zapatos, tapicería, bolsería o revestimientos.

Obtención de los poliésterpoliuretanos

(Recetas, véase tabla)

Método I (procedimiento de producto de adición previo)

En un aparato agitador se mezcla el poliéster deshidratado que lleva grupos hidroxilo a 80 - 130°C con la cantidad de poliisocianato indicada y se agita durante unos 10 minutos. A continuación se deja actuar, según la actividad a temperaturas adecuadas, el agente prolongador de cadena, de manera que la temperatura final en lo posible no sobrepase los 200°C. En la mayoría de los casos, se trabaja con un margen de temperaturas entre 120 a 170°C. En caso dado, se calentará ulteriormente para completar la reacción durante 1 a 10 horas a 80 - 110°C.

El producto de reacción enfriado a temperatura ambiente se granula y se disuelve. Se obtiene, por lo general,

un sistema orgánico heterogéneo con partes coloides y partes de gel, que se puede elaborar como una verdadera solución.

Método II (procedimiento de una sola etapa)

5 Una mezcla anhídrido calentada a 60 - 130°C de los
compuestos de alto y de bajo peso molecular conteniendo gru-
pos hidroxilo indicados en la tabla se mezcla íntimamente
con la cantidad prevista de poliisocianato. Sube aquí la
temperatura de reacción según la reactividad del poliisocia-
nato, en caso dado bajo la actuación simultánea de un cata-
lizador hasta unos 200°C. En caso necesario, se calienta el
10 producto vertido en el recipiente a unos 100°C hasta que el
contenido en isocianato se encuentre por debajo de un 2 %
en peso, preferentemente por debajo de un 0,3 % en peso.
El contenido isocianato se puede reducir, en caso dado, tam-
15 bién en la ulterior disolución con catalizadores bajo her-
vor al reflujo.

El material desmenuzado se transforma como en el
método I en una solución o bien en un microgel.

1	2	3	4	5	6	7
20 A	68,0 I	26,6	5,4 B	V	178	20
B	54,7 II	35,6	9,7 B	E	118	20
C	54,9 II	28,8	16,3 H	E	126	20
D	64,7 II	23,8	11,5 H	E	138	20

Las indicaciones se hacen en partes en peso.

25 Columna 1: Denominación del ejemplo de ejecución.

Columna 2: Poliéster de alto peso molecular conteniendo gru-

pos hidroxilo en posición final,
poliéster mixto de ácido adípico con los siguientes compo-
nentes glicol:

5 I hexandiol-(1,6) y 2,2-dimetilpropandiol-(1,3) en propor-
ción 22 : 12; índice OH 62, índice de acidez 1,

II butandiol-(1,4) y etilenglicol en proporción 1 : 1; índi-
ce OH 56, índice de acidez 1.

Columna 3: Difenilmetan-4,4'-diisocianato.

Columna 4: Agente prolongador de cadenas

10 B = 1,4-butandiol,

H = bis-(-hidroxietil)-hidroquinonéter.

Columna 5: Método de obtención

V = procedimiento de producto de adición previo,

E = producto de una sola etapa.

15 Columna 6: Temperatura de reacción máxima (°C).

Columna 7: Concentración en solución de dimetilformamida.

Poliuretano catiónico E

20 8 kg de un poliéster obtenido de ácido ftálico,
ácido adípico y etilenglicol (1 : 1 : 2,2) con el índice OH-
64 y un contenido en agua inferior a un 0,3 % se hacen reac-
cionar con 2,16 kg de toluilendiisocianato (mezcla de isóme-
ros 65 : 35) durante 90 minutos a 100°C. Al producto de adi-
ción previa viscoso obtenido se le agregan consecutivamente
25 5 l de acetona (contenido en agua 0,24 %), 800 g de N-metil-
dietanolamina y nuevamente 4,4 l de acetona y se agita a
50°C hasta que la viscosidad sea de 2000 cP. Seguidamente
se agrega una solución de 244 g de 1,3-dimetil-4,6-bis-cloro-
metilbenceno en 1 litro de acetona y a continuación 4,4 li-
tros de acetona. Después de alcanzar una viscosidad de

4000 bP se introducen y agitan consecutivamente 8 g de dibutilamina en 160 cc de acetona, 277 g de ácido fosfórico al 85 % y 106 g de trietilfosfato en 1 litro de agua y 14 litros de agua. Después de separar la acetona por destilación se obtiene una solución al 52 % de poliuretano coloide, viscosa y opaca.

Ejemplo 1

200 partes en peso de una solución al 20 % del poliuretano A (véase tabla) en dimetilformamida se agitan con una mezcla de 20 partes en peso de la dispersión de poliuretano catiónica E y 40 partes en peso de dimetilformamida y después se introduce y agita una dispersión de 5 partes en peso de un curtiente blanco sintético pulverulento, usual en el mercado (a base de un producto de condensación sulfometilado de dioxidifenilsulfona y formaldehído) en 10 partes en peso de dimetilformamida. Después de reposar durante 94 horas a 20 - 24°C se aplicó la mezcla mediante un dispositivo de rasqueta en un espesor de 1,6 mm sobre una banda de acero, después se pasó la banda de acero durante 20 minutos a través de un tunel con aire en movimiento de 25°C y una humedad relativa de 88 - 89 % y después se introdujo en agua. Después de mantenerse durante 10 minutos en este baño se soltó la película formada de la banda de acero, se enjuagó durante 3 horas en baños frescos y después se exprimió 5 veces bajo inmersión intercalada en agua y finalmente se secó a 80°C. Se obtuvo una lámina porosa, blanca, igualada con una permeabilidad al vapor de agua de 2,5 mg/cm².h (medido según IUP 15, véase "Das Leder", 1961, páginas 86 a 88). Al calentar la mezcla de poliuretano antes de su aplicación por rasqueta durante 1 hora a 80°C y después de enfriar se

5 elabora como arriba indicado se obtiene una lámina con una permeabilidad al vapor de agua de $18,2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$. Si el primer baño de coagulación contiene un 80 % de dimetilformamida y un 20 % de agua se puede prescindir de la gelificación en aire húmedo. Coagulando la solución de poliuretano A sola, es decir, sin los aditivos empleados según la presente invención, se obtiene una lámina desigual con numerosas manchas transparentes y, por lo tanto, prácticamente impermeable al vapor de agua.

10 Las láminas porosas se pueden emplear, por ejemplo, para recubrir cuero, vellones o textiles. Como adhesivo se emplea convenientemente una solución de poliuretano poliisocianato, que se aplica bien sobre la lámina y el soporte formando una capa discontinua o se pulveriza en forma de hilos. Después de prensar y calentar se puede terminar la estructura laminar con soluciones de poliuretano poliisocianato o dispersiones de polímero teñidas y/o pigmentadas.

Ejemplo 2

20 100 g de la solución de poliuretano B al 20 % (véase tabla) se agitan consecutivamente con una mezcla de 10 g de la dispersión de poliuretano catiónica al 52 % y 10 g de dimetilformamida y una mezcla de 2,5 g del curtiante del ejemplo 1 en 28 g de dimetilformamida y después se calienta en un recipiente cerrado, bajo agitación y al reflujo durante 1 hora a 60°C . Después de enfriar se aplicó 25 la solución ventilada en un espesor de 1,5 mm sobre una banda de poliéster, que tenía una superficie granulada en forma negativa. Se expuso durante 10 a 15 minutos a aire corriente de 20°C y una humedad relativa del 95 % y después se extrajo 30 la dimetilformamida por lavado en varios baños consecutivos

en el transcurso de 1 hora. Después de secar a 80 - 90°C tenía la lámina una permeabilidad al vapor de agua de 20 mg/cm².h. Sin los aditivos empleados según la presente invención no se obtenía ninguna lámina porosa unitaria.

5 Ejemplo 3

Las soluciones de poliuretano B y C al 20 % se mezclaron en proporción 1 : 1 y se elaboró con los mismos ~~aditivos~~ según el ejemplo 1 a láminas porosas. Estas tenían después de secar una permeabilidad al vapor de agua de 15 a 16 mg/cm².h. Sin los aditivos no se obtuvieron películas porosas unitarias.

10 Ejemplo 4

Una mezcla de 200 partes en peso de solución de poliuretano según el ejemplo D (véase tabla), 21 partes en peso de dimetilformamida, 8,8 partes en peso de la solución de poliuretano catiónica y 2,3 partes en peso del curtiante empleado en el ejemplo 1 se expusieron en una capa de 1,8 mm de espesor sobre una banda de teflon (de perflúorpolietileno) durante 12 minutos a aire corriente de 25°C y 91 % de humedad relativa y después se extrajo el disolvente mediante lavado con agua durante 2 horas. Después de secar se obtuvo una lámina con una permeabilidad al vapor de agua de 16 mg/cm².h.

15 NOTA .-

25 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de estructuras laminares microporosas, permeables al vapor de agua, por disolución de

- 5 a) 90 a 70 partes en peso (referido a la sustancia seca) de uno o de varios poliuretanos libres de grupos NCO, obtenidos por reacción de compuestos polihidroxílicos esencialmente lineales, no miscibles con agua, con grupos OH en posición final y un peso molecular entre 500 y 5000, y dioles de bajo peso molecular con diisocianato, que son solubles en disolventes fuertemente polares, y
- 10 b) 10 a 30 partes en peso (referido a la sustancia seca) de uno o de varios poliuretanos catiónicos, de alto peso molecular, principalmente lineales, libres de grupos NCO, que
- 15 contienen un 8 a 30 % en peso de grupos uretano y, en caso dado, grupos úrea, y 0,5 a 2,0 % en peso de átomos de nitrógeno de amonio cuaternario, presentándose la masa de poliuretano catiónica como dispersión acuosa o solución coloidal y siendo la concentración de la dispersión o bien de la solución tan grande, de manera que la cantidad de agua introducida por ella en la mezcla terminada sea inferior a un 7 % en peso, en
- 20 c) 200 a 2000 partes en peso de un disolvente hidrosoluble, fuertemente polar, para a) con un punto de ebullición superior a 100°C, preferentemente con la presencia simultánea de un disolvente de bajo punto de ebullición,
- 25 d) donde la solución, en caso dado después de conformación, se deja gelificar en aire húmedo, después se extrae por lavado el disolvente con agua o con una mezcla de disolvente/
- 30 no disolvente y donde, en caso dado,
- e) antes de la gelificación de la solución se agregan como

mínimo un 2,5 % en peso (como sustancia seca referida a la sustancia seca b) de curtientes sintéticos aniónicos, que esencialmente se han obtenido de ácidos arilsulfonílicos, en caso dado sustituidos, ácidos arilcarboxílicos, fenoles y formaldehído, en caso dado con ácido sulfuroso o sus sales y, además, con compuestos que reaccionen con formaldehído en forma conocida, o las estructuras laminares terminadas de coágular de los componentes a) y b) se tratan ulteriormente con una solución acuosa de estos curtientes sintéticos,

caracterizado porque se emplea un producto a) cuyo contenido en grupos uretano $-NH-CO-O-$ se encuentra entre un 6 y 20 % y cuya proporción NCO/OH en la sintetización asciende entre un 0,99 y 1,15, especialmente entre 1,01 y 1,09, presentando el producto a) libre de disolvente una resistencia a la tracción de como mínimo 100 kp/cm^2 , una dureza Shore A entre 35 y 90 así como un punto de plastificación superior a 100°C .

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el no disolvente es agua.

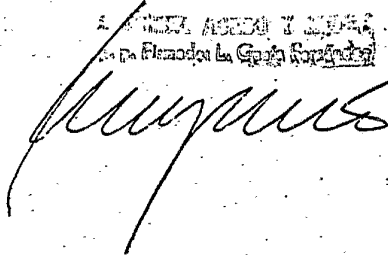
3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque para la extracción por lavado del disolvente se emplea una mezcla de no disolvente y el disolvente y después se extrae por lavado en baños de concentración de disolvente cada vez menor y finalmente en agua esencialmente pura, en caso dado sin haber gelificado previamente el producto.

4.- Procedimiento para la obtención de estructuras laminares microporosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 MAR. 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

LA UNIÓN AGROPECUARIA Y ALIMENTARIA
S.A. de Madrid de La Unión Agrícola

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Muyuru', is written over the typed text of the company name.