



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 479.044	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 29-3-1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Norma adjunta.

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO 78-03508	22 FECHA 1-4-78	Holanda
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B 31/30	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA FABRICACION DE ARTICULOS CONFORMADOS Y REFORZADOS"		
71 SOLICITANTE (S) STAMICARBON B.V. 2977 ES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE P.O. Box 10, Geleen, Holanda		
72 INVENTOR (ES) Jan Martinus Jozef Maria Bijen		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.545)		

Fundamento de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para manufacturar hojas y otros artículos con forma, de un material que endurece por agua, tal como cemento y yeso, reforzados con retículas continuas de polímeros orgánicos sintéticos incorporadas en ellos.

El término "material que endurece por agua", tal como se usa aquí, se refiere a una mezcla de un adhesivo seco o sustancialmente seco y agua, que contiene opcionalmente agregados, que se puede endurecer o fraguar a una masa sólida rígida por reacción entre el adhesivo y el agua. El término se aplica también al material endurecido tras fraguar. Entre los adhesivos adecuados se incluyen, por ejemplo, diversos tipos de cemento, yeso y otros materiales similares, tales como cemento Portland, cemento de aluminio, escayola y anhidrita.

Se ha propuesto en la solicitud de patente holandesa 7.707.253 la preparación de hojas y otros artículos a partir de masas reforzadas que endurecen por agua, donde el refuerzo consiste en retículas de película orgánica fibrilada continua. Se ha hallado que la incorporación de tales retículas tiene como resultado un perfeccionamiento sorprendentemente significativo de la resistencia del material que endurece por agua. Sin embargo, sucede que la resistencia no es igualmente grande en todas las direcciones. Aunque se pueden conseguir altas resistencias en la dirección de la fibrilación, la resistencia es considerablemente menor en la normal a esta dirección. Esto es posiblemente debido a la inestabilidad de los nudos o intersecciones de los filamentos que forman la retícula. Esta

desventaja se puede superar por uso de combinaciones de retículas dispuestas normalmente unas respecto a otras, pero esto hace considerablemente más complicado al procedimiento de fabricación de los artículos finales.

5

Breve descripción de la Invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que produce productos de excelente resistencia en todas las direcciones. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para hacer artículos, a partir de materiales que endurecen por agua, que tienen excelentes propiedades de resistencia, con coste relativamente bajo. Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que estos y otros objetos se pueden conseguir por incorporación de retículas continuas no fibriladas en materiales que endurecen por agua, las cuales retículas se forman con películas de polímero orgánico sintético que tienen al menos dos mallas por cm^2 , preferiblemente al menos 3, y más preferiblemente al menos 10, mallas por cm^2 .

10

15

20

25

30

Tal como aquí se usa, el término "retículas continuas no fibriladas" se refiere a retículas que no están fibriladas, es decir, las mallas no están separadas solo por fibrillas. En vez de ello, las retículas están formadas por otros medios, tal como eliminando porciones de la película de plástico o apartando a un lado porciones de la película de plástico. Esto da como resultado que la retícula tiene mayor estabilidad, particularmente en la intersección o nudos de las porciones de película que forman la retícula. Tales retículas, según se usan en la invención, se extienden por una dimensión grande del artículo

en el que se incorpora la retícula, es decir, por su longitud o anchura.

Si las mallas están completamente conformadas y rodeadas por fibrillas, la resistencia de la retícula resultante no es uniforme. Sin embargo, se ha hallado que las retículas continuas no fibriladas de la presente invención dan al menos la resistencia de las retículas formadas a partir de películas completamente fibriladas, y adicionalmente ofrecen la ventaja de una resistencia más uniforme en todas las direcciones, y por tanto una resistencia mayor y más uniforme de los productos en los que se incorporan. Además, el número de mallas de tales retículas se puede controlar con más exactitud, así como la forma y el tamaño de esas mallas. Esto es muy importante, ya que se ha hallado que el número de mallas tiene un efecto decisivo sobre las propiedades de resistencia final de los artículos manufacturados. Además, la mayor resistencia mecánica de las retículas continuas no fibriladas de la presente invención facilita su manipulación durante la manufactura de los artículos de material que endurece por agua reforzado en los que se incorporan.

Descripción detallada de la Invención

Las retículas usadas en la presente invención se hacen transformando primero el polímero orgánico sintético en una película, por medios usuales tales como un extrusor o por uso de calandras. Las hojas de película son preferiblemente muy delgadas, con espesor comprendido entre aproximadamente 2 a 250 μm , en particular de aproximadamente 5 a 100 μm .

El material plástico usado para formar las películas a partir de las cuales se forman las retículas continuas no fibriladas puede ser una poliolefina, tal como polietileno y polipropileno, ya que estos polímeros poseen algunas propiedades muy favorables que los hacen particularmente adecuados para uso como refuerzo en materiales que endurecen por agua. Si se usa polipropileno, se elige preferiblemente un material que tiene un índice de fluidez comprendido entre 1 y 15, más preferiblemente entre 2 y 9, dg/min. Cuando se usa polietileno, el índice de fluidez está preferiblemente comprendido entre 0,01 y 10, particularmente entre 0,02 y 0,2 dg/min.

También se pueden usar materiales termoplásticos que forman películas y fibras, tales como polímeros de estireno o cloruro de vinilo, o copolímeros de los mismos. También se pueden usar polímeros parcialmente cristalinos. Se da especial preferencia a las poliolefinas modificadas o no modificadas. Son ejemplos de poliolefinas modificadas adecuadas el polietileno y polipropileno clorado. Se ha hallado que el homopolímero de polipropileno es muy adecuado, aunque también se pueden usar copolímeros y copolímeros de bloque, por ejemplo con etileno, así como mezclas de polímeros.

El polímero utilizado puede contener también diversos tipos de cargas y sustancias auxiliares tales como negro de humo, sustancias polares, pigmentos, estabilizantes a la luz y al calor, y antioxidantes. Se ha hallado que es muy importante que se incorporen en las retículas los estabilizantes correctos, y se han conseguido resultados favorables con una combinación de un desactivador de

metal y un antioxidante. Estos compuestos se usan en cantidades de 0,001 a 2,5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 1% en peso. Los desactivadores de metal preferidos son agentes formadores de complejo, algunos ejemplos de los cuales son el ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido etilendiamintetraacético o una sal del mismo, N,N'-disalicilidenetilendiamina, lecitina, ácido glucónico, derivados de hidrazina y derivados de oxanilida, particularmente N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidro-xifenil)-propionilhidrazina. Preferiblemente se elige como desactivador de metal el ácido cítrico, exento o no exento de agua.

Los antioxidantes son preferiblemente no fenólicos, por ejemplo aminas, particularmente aminas aromáticas y secundarias tales como N,N'-disustituídas-p-fenilendiaminas, derivados de difenilamina, derivados de aminofenol, productos de condensación de aldehidos y aminas o de cetonas y aminas. Otros compuestos antioxidantes adecuados incluyen los compuestos de azufre tales como mercaptanos, tioéteres, disulfuros y ditiocarbamatos, siendo un ejemplo el dimetilditiocarbamato de cinc. También se pueden usar compuestos de fósforo, tal como un derivado de ácido fosfórico o ácido ditioposfórico. Sin embargo, se da preferencia al grupo de las aminas.

La invención también considera el uso de materiales de película que pueden haber sido tratados, por ejemplo, con radiación tal como luz UV y descarga corona, o ácidos oxidantes tales como ácido crómico, para obtener adhesión entre la retícula y la masa endurecida por agua.

Antes de hacer las mallas en la película es ventajoso estirar la película uniaxial o biaxialmente. Esto

ofrece diversas ventajas, incluyendo un considerable aumento de resistencia y al mismo tiempo una reducción del espesor de la película. Las mallas se pueden hacer en la película de un cierto número de maneras. Sin embargo, se ha hallado que los resultados óptimos se obtienen cuando el material plástico se aparta a un lado, estando en estado plastificado, y/o se elimina mecánicamente. Se ha hallado que los métodos en los que la película se ranura o perfora sin eliminar material dan resultados menos favorables. Estos últimos métodos producen mallas que tienen esquinas muy acusadas. de tal manera que la estabilidad y resistencia de los nudos o intersecciones es menor que la deseada. Por tanto, las esquinas de las mallas tienen preferiblemente más de 45°, especialmente más de 60°, y más de preferencia aproximadamente 90°. Las mallas sin esquinas también constituyen una fuerte preferencia.

Las retículas usadas en la presente invención se hacen preferiblemente transformando un polímero termoplástico orgánico sintético en una película, plastificando esta película por calentamiento, al menos en los lugares en que se formarán las mallas, y comprimiendo el material para separarlo, seguido por estiramiento de la película tras la formación de la malla. También es ventajoso estirar la película, tal como en la dirección de la longitud, antes de hacer las mallas. Preferiblemente, el material plástico se comprime para separarlo a lo largo de la longitud de la película, de manera que se forme un borde o arista engrosado, tras lo cual la película se estira en una dirección normal a su longitud. Esto tiene el efecto de eliminar los bordes o aristas engrosados. El apartamiento a un

lado del material plastificado se puede conseguir ventajosamente mediante dos o más rodillos, al menos uno de los cuales es liso. Otro rodillo, que aprieta contra el primero, está provisto de salientes o dientes. Este último rodillo, también llamado rodillo punzonador, tiene preferiblemente una velocidad periférica que es de 25 a 50% menor que la del rodillo liso que se le aplica. También se pueden usar rodillos calientes que sirven para plastificar la película; sin embargo, el rodillo punzonador está preferiblemente enfriado.

Si la película se ha de calentar para plastificarla, su resistencia mecánica se hace muy baja, de manera que se pueden presentar problemas en la manipulación de la película. Por tanto, es preferible reforzar la película de una manera u otra, si se han de conseguir velocidades de producción grandes. Una manera particularmente atractiva de reforzar la película es aplicar filamentos de un material que no funda, o que funda a temperaturas más altas que el material polímero del que está hecha la película. Estos filamentos se han de incorporar a lo largo en la película. Luego se pueden hacer las mallas en la película, entre los filamentos continuos del material que tiene el punto de fusión más alto, apartando el material plástico a un lado, a un borde o arista engrosado. Es ventajoso que la película reforzada haya sido previamente estirada longitudinalmente.

Tras haber hecho las mallas, la película se puede estirar longitudinalmente de nuevo. También es deseable estirar la película a lo ancho, en dirección normal a su longitud, para eliminar los bordes o aristas engrosados.

Además, es posible que la película estuviese entonces en un estado de fibrilación inminente. En esta realización se pueden obtener retículas buenas y estables cuando el grado total de estiramiento es aproximadamente 3 a 10 veces longitudinalmente, y aproximadamente 5 a 15 veces transversalmente o en dirección normal a la longitud.

Se ha hallado que entre las combinaciones más adecuadas de material de películas y material de filamento que funde más alto se incluyen el polietileno como material de película, en el que se han aplicado filamentos de polipropileno, poliamida y/o poliéster, así como la película de polipropileno en la que se han incorporado filamentos de poliamida y/o poliéster. Sin embargo, se ha de tener cuidado cuando los polímeros tales como poliamidas y/o poliésteres se incorporan en materiales que endurecen por agua fuertemente alcalinos, ya que estos polímeros son muy susceptibles de hidrólisis en tal medio. Esto se puede hacer, pero solo si estas poliamidas y/o filamentos de poliéster están completamente embebidos en o totalmente rodeados por poliolefinas.

Tras haber formado las mallas en la película, la película se puede estirar uniaxial o biaxialmente. Por estiramiento tras haber formado las mallas, se pueden agrandar las mallas y se puede alisar por eliminación el material acumulado, si lo hay. Otras ventajas del estiramiento biaxial incluyen el agrandamiento de las mallas, originalmente pequeñas, hasta un tamaño de al menos $100 \mu\text{m}$, preferiblemente al menos $300 \mu\text{m}$ de diámetro, lo que da como resultado una mejora adicional de las propiedades de resistencia del artículo formado.

Tiene particular importancia que las películas tengan un número de mallas suficientemente grande para conseguir la resistencia deseada en el artículo final en que se incorporan. Así, la retícula de película tendrá al menos dos mallas por cm^2 , preferiblemente al menos tres, y más preferiblemente al menos 10 mallas por cm^2 . El número de mallas por unidad de volumen del producto acabado también tiene particular importancia. Si este número es suficientemente alto se consiguen propiedades mecánicas excelentes, en particular excelentes resiliencia y conservación de propiedades físicas. Así, el número de mallas en películas de polímero orgánico sintético incorporadas en el producto final es preferiblemente al menos 100 por cm^3 del producto final. Preferiblemente este número excederá de 200, y más preferiblemente será al menos 300 mallas por cm^3 . De hecho, los mejores resultados se obtienen si esta densidad o concentración de mallas es mayor que 500 mallas por cm^3 de producto acabado.

También es ventajoso usar retículas que tienen un área superficial específica grande, además de un número grande de mallas. Esto se puede conseguir utilizando retículas que no son lisas, y que tienen muchas fibrillas sueltas salientes, de manera que la retícula tiene una textura rugosa o peluda. El área superficial específica de la retícula es preferiblemente al menos $1 \text{ mm}^2/\text{mm}^2$, y preferiblemente al menos $3 \text{ mm}^2/\text{mm}^2$. El área superficial específica de las retículas por unidad de volumen del producto final debe ser al menos $10 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$, y más preferiblemente al menos $25 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$. Este área superficial específica grande contribuye también al perfeccionamiento de las ca-

racterísticas de craqueo múltiple durante la deformación pseudoplástica del artículo, o, en otras palabras, aumento del número de microgrietas y disminución de su tamaño tras la deformación. Este fenómeno tiene un efecto muy favorable sobre las propiedades del producto final, contribuyendo particularmente a su superior capacidad para recuperar fácilmente su forma original tras la deformación.

El material que endurece por agua en el que se incorporan las retículas contiene un adhesivo que endurece por agua, agregados, si se desea, y agua. Las cantidades relativas pueden variar entre límites amplios, pero la proporción entre la cantidad de agua y la cantidad de adhesivo que endurece por agua está comprendida por lo general entre aproximadamente 0,2 y 10. Los agregados usados, particularmente arena, deben ser preferiblemente tan finos que el tamaño medio de partícula sea menor que 1 mm, la cantidad usada puede variar entre límites amplios. La proporción entre la cantidad de adhesivo que endurece por agua y la cantidad de agregados está comprendida de preferencia entre aproximadamente 0,05 y 3.

Se pueden añadir al material que endurece por agua diversos agregados y/o sustancias auxiliares, incluyendo arena, grava, tiza, cuarzo en polvo, desechos de plástico, azufre, arcilla, fibras, caucho vulcanizado o no vulcanizado, lana mineral, lana de vidrio, aceleradores de endurecimiento, pigmentos y coadyuvantes de tratamiento. También puede ser ventajoso añadir poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo) a la suspensión de agua y adhesivo, lo que puede tener un efecto favorable sobre la impermeabilidad al oxígeno del artículo acabado. Estos úl-

timos aditivos sirven además para proteger mejor al plástico de la retícula frente al oxígeno que se difunde al artículo, lo que es particularmente importante cuando se usan retículas de polipropileno.

5 El material que endurece por agua puede contener adicionalmente sustancias auxiliares para mejorar o acelerar su transformación en productos finales. Tales sustancias auxiliares incluyen los llamados desfloculadores, u otros agentes tensioactivos, aceleradores o retardadores de endurecimiento, y espesadores. Estas sustancias auxi-
10 liares se pueden incorporar también en el material de película, desde el cual se pueden desprender lentamente de manera controlada. Además, otros aditivos, tales como agentes retardadores de llama y/o ignífugos, pueden ser incor-
15 porados en el material que endurece por agua y/o en la película de plástico de la que se hace la retícula. Por ejemplo, se pueden tratar a uno o ambos componentes trióxido de antimonio y compuestos clorados y/o bromados, ya sean juntos o por separado.

20 El procedimiento de la presente invención se puede realizar de forma continua o discontinua. Sin embargo, debe ser evidente que no se puede hacer de la manera usual utilizada en la manufactura de productos de amianto-cemento, donde una suspensión de material que endurece por agua y fibras se mezcla hasta consistencia homogénea, en equipo
25 normal rotatorio de mezcla, y luego se transforma a capas y se endurece. Las retículas continuas no fibriladas de la presente invención, naturalmente, impiden la utilización de tal equipo. Por tanto, se han de usar otras técnicas para formar los artículos de la invención.
30

El método discontinuo implica disponer capas alternadas de material que endurece por agua y la retícula continua no fibrilada, una encima de otra, hasta que se ha obtenido un espesor de capa satisfactorio. Sin embargo, tal método de formación manual consume tiempo y es costoso.

Alternativamente, los artículos se pueden hacer de manera continua desenrollando continuamente una retícula, poniéndola en contacto con un material que endurece por agua, y arrollándola, junto con el material que endurece por agua, sobre un rodillo formador, hasta que se ha alcanzado el espesor de capa deseado. El material estratificado así formado se puede poner luego en la forma deseada, y endurecer. También se pueden manufacturar artículos huecos arrollando una o más retículas alrededor de un mandril, mientras el material que endurece por agua se aplica continuamente a las retículas, ya sea por inmersión o por pulverización.

Un método continuo particularmente preferible para formar los artículos dentro del ámbito de la presente invención implica (a) formar longitudes continuas de retículas a partir de películas orgánicas no fibriladas, cada una de las cuales contiene una pluralidad de mallas; (b) avanzar simultáneamente una pluralidad de tales retículas hasta contacto con el material que endurece por agua, para formar una capa compuesta de tales retículas y material que endurece por agua; y (c) dar forma a esta capa compuesta, en la configuración deseada, y dejarla fraguar. Este método permite la formación de un artículo que contiene capas múltiples, en una operación, sin necesidad de un mé-

todo de formación manual que consume tiempo y es caro.

Las longitudes continuas de retículas no fibriladas se pueden suministrar a tal procedimiento desde una bobina en que han sido arrolladas. Alternativamente, las retículas se pueden formar directamente de la salida de un cabezal extrusor en forma de película, en la cual película se forman mallas para preparar las retículas, y poniendo luego en contacto tales retículas con el material que endurece por agua, para formar los artículos.

La puesta en contacto de las retículas con el material que endurece por agua se puede efectuar por diversos métodos. Estos incluyen el vertido, donde se forma una suspensión del material que endurece por agua y se vierte, mediante un distribuidor, sobre la retícula a medida que se desenrolla y avanza en el procedimiento. Alternativamente, los diversos componentes del material que endurece por agua se pueden aplicar por pulverización o aspersión. Cualquier exceso de agua presente se puede eliminar, por ejemplo, por vacío a través de un material poroso, y luego se hace compacta la capa resultante de retículas y material que endurece por agua, mediante vibración y/o compresión, de manera que se obtenga mejor coherencia. Luego se da forma a la capa, en la configuración deseada para el artículo final con forma, y se deja fraguar. Alternativamente, se puede formar un cierto número de tales capas, juntarlas continuamente, darlas carácter compacto, darlas forma y dejarlas fraguar, para formar un artículo con forma de mayor espesor.

Tal como se usa aquí, se debe entender que el término "continuo" comprende no solo el uso de tales retí-

culas continuas formadas por la salida directa de un extrusor, sino también longitudes discretas de tales películas, que se pueden introducir en el procedimiento, por ejemplo, desde una bobina, pero las cuales retículas tienen una longitud muchas veces más larga que la longitud del artículo final. En consecuencia, las retículas usadas en la invención consisten en retículas continuas que se extienden virtualmente en la totalidad de las dimensiones principales del artículo con forma.

Los artículos hechos según la presente invención pueden contener no solo la masa reforzada que endurece por agua, antes descrita, sino también otros materiales tales como polímeros en espuma, o se pueden incorporar en el producto formado otros materiales en espuma, expandidos o ligeros. Son ejemplos de tales materiales el polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno o poliuretano expandidos, y materiales minerales tales como perlita, lana mineral o lana de vidrio. La capa o capas adicionales de estos materiales pueden comunicar propiedades aislantes a los productos, así como menos peso, menos precio y mejor protección contra la humedad e impactos o golpes. Estas capas u hojas adicionales se pueden suministrar continua o intermitentemente, o se pueden formar in situ, tras lo cual se aplica la capa reforzada que endurece por agua. Alternativamente, tal capa u hoja adicional de espuma se puede aplicar a la capa formada de material que endurece por agua y retículas.

Si se desea, un material ligero y/o en espuma o expandido puede ser tratado como agregado añadido a una suspensión, previamente preparada, del adhesivo que endu-

rece por agua, agua y cualquier otro agregado o aditivo. También se puede formar espuma con la propia suspensión que contiene el adhesivo que endurece por agua.

5 Otra aplicación de los productos de la presente invención es usarlos junto con cargas incorporadas como capa separada en el producto final. Un ejemplo de tal composición sería una capa interior, no reforzada, de yeso u otro material que endurece por agua, rodeada por capas de material que endurece por agua reforzadas con retículas.

10 Si se desea, la propia capa interior puede estar provista también, quizá en menor grado, de una retícula de refuerzo. También se pueden aplicar capas separadas de cemento de diversa composición, por ejemplo una o más capas de cemento que contienen perlas de vidrio.

15 La densidad de retículas en el producto final, expresada como % en volumen del producto final, está comprendida entre aproximadamente 0,25 y 20%, pero más adecuadamente entre aproximadamente 2 y 15%. Sin embargo, preferiblemente, la densidad de retículas en el producto final estará comprendida entre aproximadamente 3 y 10%. Se debe entender que diferentes porciones del producto final pueden tener densidades diferentes. Por ejemplo, se pueden hacer artículos muy adecuados utilizando la anterior concentración o densidad de retícula solo en las capas exteriores. En tal caso, la capa reforzada exterior debe tener un espesor de al menos aproximadamente 1 mm, y contiene al menos cinco retículas.

Ejemplo

30 Se hicieron hojas de cemento Portland reforzado con retículas no fibriladas de polipropileno en las que

se incorporaron longitudinalmente filamentos de poliamida. Las mallas se hacen apartando material plástico a un lado y estirando la película. La retícula así obtenida tenía 16 mallas, más o menos rectangulares, por cm^2 , y tenía un área superficial específica de $4 \text{ mm}^2/\text{mm}^2$. Se incorporaron siete de tales retículas por mm de espesor de hoja acabada, lo que dió como resultado 1120 mallas por cm^3 de producto final. El contenido en volumen de la retícula era 7%, y el área superficial específica era $25 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$. Las retículas se empaparon en una suspensión de cemento Portland A, agua y arena. Las partículas de arena tenían un tamaño entre 100 y 200 μm . El factor de agua-cemento (FAC) era 0,75, y la cantidad de arena era 20% en peso en relación al cemento. Luego se comprimió y cortó la capa. El FAC de la hoja cortada era 0,25.

Las propiedades de la hoja moldeada se midieron tras 28 días de curado a humedad relativa del 95%, mediante un ensayo de doblado con cuatro puntos. Longitudinalmente, la resistencia de doblado era 26 N/mm^2 , y en dirección normal a la longitud era 17 N/mm^2 , dando como resultado una proporción de 1,5. La carga originó un agrietamiento múltiple muy fino, dando como resultado una curva de doblado muy lisa.

Ejemplo comparativo

Una hoja hecha usando retículas fibriladas según la solicitud de patente europea 78200392.5 dió como resultado una relación de 2,5 entre la resistencia de doblado longitudinal y la resistencia de doblado en dirección normal a la longitud.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes.

10 1ª.- Procedimiento mejorado para la fabricación de artículos conformados y reforzados, a partir de materiales que endurecen por agua, comprendiendo dicha mejora incorporar en dichos materiales que endurecen por agua una pluralidad de retículas continuas de material polímero orgánico sintético que tienen al menos dos mallas por centímetro cuadrado, habiendo sido preparadas dichas retículas formando dichas mallas en una película no fibrilada de dicho material polímero orgánico sintético.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dichas retículas tienen al menos tres mallas por centímetro cuadrado.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde dichas retículas tienen al menos 10 mallas por centímetro cuadrado.

25 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicha película ha sido estirada en al menos una dirección, antes de formar en ella dichas mallas.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, donde dicha película tiene un espesor de 1 a 250 μ m tras haber sido estirada.

30 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª,

donde dicho espesor de película está comprendido entre 10 y 200 μ m.

5 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicho material polímero sintético está primordialmente compuesto por al menos una poliolefina.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, donde dicha al menos una poliolefina es polipropileno que tiene un índice de fluidez de 3 a 9 dg/min.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, donde dicha al menos una poliolefina es un polietileno que tiene un índice de fluidez de 0,01 a 10 dg/min.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dichas mallas se forman de manera que se eviten esquinas acusadas de menos de 45º.

15 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde una porción de dicha película de material polímero orgánico sintético se aparta a un lado para formar dichas mallas.

20 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde una porción de dicha película de material plástico orgánico sintético se elimina por medios mecánicos, para formar dichas mallas.

25 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicha película se estira en al menos una dirección, tras la formación de dichas mallas.

30 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el número de mallas en dichas retículas, y el número de retículas incorporadas en dicho material que endurece por agua, se eligen de manera que el número medio de mallas es al menos 100 por centímetro cúbico de dicho artículo

con forma reforzado.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, donde dicho número medio de mallas es al menos 500 por centímetro cúbido de dicho artículo con forma reforzado.

5 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dichas retículas se han preparado a partir de una película de un material termoplástico, por las etapas de: plastificar al menos una porción de dicho material de película por calentamiento; formar una pluralidad de mallas en dicha película, apartando a un lado porciones de dicho material plastificado; y estirar, al menos en una dirección, dicha película en la que se han formado dichas mallas.

10 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, donde, como primera etapa, dicha película se estira en al menos una dirección.

15 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17ª, donde dicho material plastificado se aparta a un lado a lo largo de la longitud de la película, para formar una arista engrosada, tras lo cual dicha película se estira en una dirección normal a la longitud de dicha película.

20 19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 4ª, 13ª ó 17ª, donde el grado total de estiramiento de dicha película, antes y después de formar en ella dichas mallas, es 3 a 10 veces en dirección longitudinal, y 5 a 15 veces en la dirección normal a la longitud de dicha película.

25 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dichas retículas se han preparado a partir de una película que tiene incorporados en ella filamentos de un

30

material que no funde a o por debajo de la temperatura de fusión del material polímero orgánico sintético de dicha película, estando dispuestos dichos filamentos longitudinalmente en relación a dicha película.

5 21ª.- Procedimiento según la reivindicación 20ª, donde el material polímero orgánico sintético de dicha película es polietileno, y dichos filamentos se hacen de un material elegido del grupo que consta de polipropileno, poliamida, poliéster y combinaciones de ellos.

10 22ª.- Procedimiento según la reivindicación 20ª, donde el material polímero orgánico sintético de dicha película es polipropileno, y dichos filamentos se hacen de un material elegido del grupo que consta de poliamida, poliéster y combinaciones de ellos.

15 23ª.- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA FABRICACION DE ARTICULOS CONFORMADOS Y REFORZADOS".

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 08. MAY 1979

P.A.

25 **Alberto de Elizaburu**
Por Poderes

30

PSO.