

344892

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 466

344892



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la fabricación de  
cuerpos moldeados"

=.=.=.=.=.=.=.=.=.

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, enti-  
dad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, Alemania.

=.=.=.=.=.=.=.=.=.

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para la fabricación de cuerpos moldeados a base  
decopolímeros del etileno de estructura celular, median-  
te calentamiento y conglomeración de partículas expandi-  
das de los polímeros dentro de moldes apropiados.

5.



344892



- cido consiste en calentar los polímeros olefínicos, dentro de un molde, bajo presión con agentes de expansión que se descomponen bajo la acción del calor convirtiéndose en productos gaseosos; una vez enfriado el objeto moldeado así obtenido, se lo calienta de nuevo a temperaturas elevadas, las cuales provocan la expansión del cuerpo moldeado. Sin embargo, tampoco con este procedimiento es posible fabricar cuerpos moldeados de forma más complicada.
- 5.
10. Además, ha sido propuesto ya fabricar cuerpos moldeados de estructura celular a partir de partículas celulares de polímeros olefínicos que contienen componentes reticulados, las cuales se calientan y dejan conglomerarse bajo presión.
15. Encontróse ahora un método extraordinariamente ventajoso para obtener cuerpos moldeados a base de polímeros olefínicos, que consiste en calentar y dejar conglomerarse, dentro de moldes cerrados, partículas celulares de copolímeros de etileno que contienen grupos de ácido carboxílico y grupos de carboxilato de t-butilo o de isopropilo.
- 20.
25. Una ventaja especial de este procedimiento reside en el hecho de que al calentarse y conglomerarse las partículas celulares de copolímeros de etileno, que han de emplearse según la presente invención, se forman cuerpos moldeados cuyas dimensiones y forma son exactamente las del hueco interior del molde utilizado. Así, el presente invento hace posible la obtención de cuerpos moldeados de forma relativamente complicada y
30. de estructura celular con células cerradas mediante un

344892



proceso técnico fácil de realizar.

- Los copolímeros contienen tanto grupos de ácido carboxílico como grupos de carboxilato de terc-butilo o isopropilo. Son particularmente apropiados para el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, los copolímeros resultantes de la copolimerización de etileno con acrilato, metacrilato, fumarato o maleato de t-butilo o bien isopropilo, seguida de un proceso de separación térmica del isobutileno o bien propileno contenido en los copolímeros. Los copolímeros de etileno contienen entre 0,1 y 7 moles %, preferentemente entre 0,2 y 5 moles %, de grupos de ácidos carboxílico incorporados por polimerización, mientras que el contenido en carboxilatos, esto es, carboxilatos del alcohol t-butílico o bien del isopropanol está comprendido entre 1 y 5, preferentemente entre 2 y 3,5 moles %. Son especialmente adecuados los copolímeros que contienen ácido acrílico o bien metacrílico y ésteres de dichos ácidos.
- Los copolímeros etilénicos se emplean en forma de partículas celulares de diámetros comprendidos entre 3 y 50 mm, preferentemente entre 5 y 20 mm. Por partículas celulares, para las que se usa a veces el término técnico de partículas de plástico expandido, se entienden, para los efectos de la presente invención, partículas en las que las membranas de las células están constituidas por el copolímero etilénico. El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente con partículas integradas principalmente por células cerradas. Las partículas celulares
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

344892 9 SEP 1954



- se obtienen mediante técnicas operatorias usuales, por ejemplo, mezclando los copolímeros etilénicos con un agente de expansión dentro de una extrusora, de la que las mezclas salen a través de una boquilla, y desmenuzando el hilo extruido que contiene incorporado el agente de expansión inmediatamente después de salir de la boquilla. No existe tampoco inconveniente en emplear partículas obtenidas mediante el calentamiento de mezclas de los copolímeros del etileno y agentes de expansión que se descomponen con formación de productos gaseosos. Son particularmente apropiadas las partículas cuyo peso aparente está comprendido entre 5 y 200, preferentemente entre 10 y 60 gramos/litro.
5. Además de los polímeros, las partículas de los copolímeros etilénicos celulares pueden contener otros componentes, tales como agentes ignífugos, colorantes, rellenos, lubricantes u otros polímeros, por ejemplo, poliisobutileno. En ciertos casos, resulta ventajoso emplear las partículas celulares en mezcla con materiales de relleno o de refuerzo fibrosos o de granos gruesos, en cuyo respecto entran, por ejemplo, en consideración las fibras de madera y otros materiales porosos, o fibras de plásticos termoplásticos. Para reforzar los cuerpos moldeados, se les puede incorporar asimismo tejidos o redes de gran luz de malla, por ejemplo de plástico termoplástico.
10. Además de los polímeros, las partículas de los copolímeros etilénicos celulares pueden contener otros componentes, tales como agentes ignífugos, colorantes, rellenos, lubricantes u otros polímeros, por ejemplo, poliisobutileno. En ciertos casos, resulta ventajoso emplear las partículas celulares en mezcla con materiales de relleno o de refuerzo fibrosos o de granos gruesos, en cuyo respecto entran, por ejemplo, en consideración las fibras de madera y otros materiales porosos, o fibras de plásticos termoplásticos. Para reforzar los cuerpos moldeados, se les puede incorporar asimismo tejidos o redes de gran luz de malla, por ejemplo de plástico termoplástico.
15. Además de los polímeros, las partículas de los copolímeros etilénicos celulares pueden contener otros componentes, tales como agentes ignífugos, colorantes, rellenos, lubricantes u otros polímeros, por ejemplo, poliisobutileno. En ciertos casos, resulta ventajoso emplear las partículas celulares en mezcla con materiales de relleno o de refuerzo fibrosos o de granos gruesos, en cuyo respecto entran, por ejemplo, en consideración las fibras de madera y otros materiales porosos, o fibras de plásticos termoplásticos. Para reforzar los cuerpos moldeados, se les puede incorporar asimismo tejidos o redes de gran luz de malla, por ejemplo de plástico termoplástico.
20. Además de los polímeros, las partículas de los copolímeros etilénicos celulares pueden contener otros componentes, tales como agentes ignífugos, colorantes, rellenos, lubricantes u otros polímeros, por ejemplo, poliisobutileno. En ciertos casos, resulta ventajoso emplear las partículas celulares en mezcla con materiales de relleno o de refuerzo fibrosos o de granos gruesos, en cuyo respecto entran, por ejemplo, en consideración las fibras de madera y otros materiales porosos, o fibras de plásticos termoplásticos. Para reforzar los cuerpos moldeados, se les puede incorporar asimismo tejidos o redes de gran luz de malla, por ejemplo de plástico termoplástico.
25. Además de los polímeros, las partículas de los copolímeros etilénicos celulares pueden contener otros componentes, tales como agentes ignífugos, colorantes, rellenos, lubricantes u otros polímeros, por ejemplo, poliisobutileno. En ciertos casos, resulta ventajoso emplear las partículas celulares en mezcla con materiales de relleno o de refuerzo fibrosos o de granos gruesos, en cuyo respecto entran, por ejemplo, en consideración las fibras de madera y otros materiales porosos, o fibras de plásticos termoplásticos. Para reforzar los cuerpos moldeados, se les puede incorporar asimismo tejidos o redes de gran luz de malla, por ejemplo de plástico termoplástico.

30. Las partículas se calientan en moldes cerrados, es decir, moldes cuyas paredes están unidas de modo fijo. Es necesario que dichos moldes, al calen-

344892

9 SEP



- tarse las partículas, pueda escaparse el aire u otras materias gaseosas o líquidas, pero no las partículas celulares. Conviene utilizar moldes con paredes perforadas o moldes en cuyas paredes están empotradas algunas boquillas con orificios de pequeño calibre, a través de las cuales se puede introducir el medio calorífico y expulsar el aire. Una forma particularmente ventajosa de llevar a efecto el procedimiento objeto de la presente invención, requiere el empleo
5. de moldes provistos de por lo menos una pared móvil, de modo que se pueda comprimir la masa introducida en el molde antes, durante o después de su calentamiento. Una forma particularmente ventajosa de realizar el procedimiento de la presente invención consiste también en comprimir las partículas ejerciendo una presión sobre, por lo menos, 2 paredes laterales del molde, de forma que éstas se desplacen hacia el centro del hueco interior del molde.
- 10.
- 15.

- Por moldes cerrados se entienden, para los efectos de la presente invención, también los dispositivos de moldeo continuo, tales como son de uso corriente en la fabricación continua de cuerpos moldeados a base de plásticos expandidos de partículas finas. Los dispositivos de este tipo se componen, por ejemplo, de cuatro cintas sin fin dispuestas de tal manera que forman un canal. Las partículas celulares se introducen por un extremo de dicho canal, se sintetizan luego, y el hilo o tubo de plástico expandido obtenido se extrae por el otro extremo del canal. Las
- 20.
- 25.
- 30.

- 7 -  
344892



5. que las partículas son comprimidas antes de su sinterización. Existe también la posibilidad de utilizar cintas sin fin subdivididas en planchas a modo de cadenas de eslabones. Para obtener láminas anchas, bastan generalmente dos cintas continuas paralelas que se mueven en la misma dirección y que están flanqueadas por paredes fijas o móviles, de modo que el sistema tiene la forma de un canal.

10. Es necesario calentar las partículas celulares, dentro del molde, a temperaturas que provoquen su conglomeración. Dichas temperaturas dependen de la constitución química del polímero y de los aditivos eventualmente contenidos en las masas.

15. Para conseguir la conglomeración de las partículas, conviene calentarlas a temperaturas que producen la fusión de, por lo menos, el 25 % de la cantidad de cristalitos presentes a temperatura ambiente (25°C). Resulta particularmente ventajoso operar con temperaturas a las que funde el 50 hasta el 100 % del contenido inicial en componentes cristalinos. Por regla general, conviene calentar los copolímeros a una temperatura comprendida entre 70 y 110°C.

20. El calentamiento de las partículas dentro del molde, lo pueden provocar los más diversos medios caloríficos. Así, existe, por ejemplo, la posibilidad de introducir gases, vapores o líquidos calientes en el interior del molde. Resulta, por ejemplo, ventajoso colocar los moldes, cuyo hueco interior está relleno con las partículas celulares, dentro de líquidos en los que no se disuelven los polímeros. Como líquido

25.

30.

344892



calorífico, son particularmente apropiadas, por ejemplo, el agua, la glicerina o soluciones salinas acuosas.

- Una forma operatoria, particularmente ventajosa, consiste en hacer pasar el medio calorífico a través del hueco del molde entero, introduciéndolo convenientemente por una pared lateral del molde y haciéndolo salir por la pared opuesta. Cuando se desea fabricar cuerpos moldeados complicados, conviene a veces, hacer entrar el medio calorífico a través de varios lados del molde y extraerlo por un lado, por ejemplo por el fondo del molde. Un método muy ventajoso y que permite ahorrar mucha energía es el de hacer circular el medio calorífico dentro del molde, método que resulta especialmente indicado para la realización continua del procedimiento objeto de la presente invención.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Existe, además, la posibilidad de calentar las partículas con ayuda de sondas o tubos perforados que se interponen entre las partículas expandidas para producir un calentamiento - eventualmente suplementario - desde el interior del hueco del molde. Ello permite, especialmente cuando se trata de cuerpos moldeados grandes, intensificar la calefacción y reducir la duración del ciclo de trabajo. Dichas sondas se sacan antes de proceder a la compresión de las partículas.
- 20.
  - 25.

- Un método muy fácil de realizar consiste en introducir vapor caliente en el interior de los moldes. Otro método igualmente posible es el de calentar
- 30.

344892



5. las partículas dentro del molde con ayuda de rayos infrarrojos, o insuflando aire caliente. Además, existe la posibilidad de recubrir las partículas con pequeñas cantidades de un material de elevada pérdida dieléctrica, por ejemplo agua o disoluciones salinas acuosas, introducir las partículas así recubiertas en el molde y calentarlas en un campo de alta frecuencia.

10. Según una forma particularmente ventajosa de realizar el procedimiento, el volumen de las partículas introducidas en el molde se reduce, por compresión, en un 5 hasta 70 %, ventajosamente en un 40 hasta 60 % de su volumen aparente original, pudien do tener lugar el prensado antes, durante o, preferentemente, después del calentamiento de las partículas. Según la presión ejercida, se obtienen cuerpos moldeados de partículas aglomeradas entre las cuales existen todavía algunos huecos, o que forman un objeto moldeado homogéneo.

20. Después de desmoldados, los cuerpos moldeados obtenidos pueden calentarse de nuevo, con lo que experimentan una expansión ulterior, en cuyo caso se obtienen cuerpos moldeados de densidad más baja. Existe también la posibilidad de desmenuzar los objetos moldeados obtenidos y calentar las partículas resultantes de nuevo, bajo presión, dentro de moldes.

25. Gracias al empleo de copolímeros del etileno, es posible obtener cuerpos moldeados flexibles y cuya densidad puede ser reducida hasta a un valor de entre 30. 15 y 30 kg/m<sup>3</sup>, ventaja nunca alcanzada con los proce-



- 10 -  
344892

- dimientos conocidos. Los cuerpos moldeados obtenidos según el método de la presente invención se distinguen por su excelente resiliencia y su reducida deformación permanente por compresión. Las espumas de plástico así obtenidas pueden utilizarse con ventaja en muchos campos de aplicación. Así, el procedimiento objeto de la presente invención es muy indicado, por ejemplo, para la fabricación de materiales de relleno para colchonería y tapicería, embalajes, cuerpos flotantes, aislamientos térmicos y acústicos en la construcción y arquitectura, pavimentos intermedios flotantes, aislamiento de techos y tejados o juguetes. Los cuerpos moldeados pueden cortarse, con ayuda de un alambre metálico calentado, en trozos o secciones, por ejemplo en hojas o láminas continuas.
5.   
10.   
15.

Los tantos por ciento indicados en los siguientes ejemplos se refieren al peso.

EJEMPLO 1:

20. El hueco interior de un molde metálico (dimensiones: 2 000 x 2 000 x 1 000 mm) con 4 planos límites verticales perforados y 2 planos de limitación perforados como fondo y tapa movibles hacia el centro del hueco del molde, se llena con partículas expandidas de un copolímero de etileno y acrilato de terc.-butilo, el cual, después de separado el isobutileno, contiene un 10,66 % en peso (2,56 moles %) de acrilato de terc.-butilo y un 1,13 % en peso (0,4 moles %) de ácido acrílico. El diámetro de dichas partículas está comprendido entre 25 y 35 mm,
25.   
30.

344892



1933

su peso aparente asciende a 16,45 g/l. Las partículas expandidas contienen además, un 3 % de talco.

5. Pueden utilizarse igualmente partículas celulares de copolímeros que contienen 0,5 moles % de ácido metacrílico y 3 moles % de grupos de metacrilato de isopropilo.

10. Después de llenar el molde con las partículas celulares, se lo deja en un reposo intermedio de 125 min. en presencia de aire a 100°C. A continuación, se mueve las planchas superior e inferior del molde hacia el centro del hueco interior, de modo que la masa de partículas sueltas e independientes es comprimida en un recinto del volumen 2 000 x 2 000 x 400 mm, en cuyo estado se deja el molde durante 60 min. a temperatura ambiente.

15. El bloque de espuma plástica desmoldado se compone de partículas perfectamente sinterizadas y soldadas entre sí; su densidad asciende a 32,9 kg/m<sup>3</sup>.

20. Este bloque de plástico celular se corta, con ayuda de una sierra de cinta, en planchas de, por ejemplo, 1, 3 y 5 cm de grueso, cuya resistencia mecánica propia y flexibilidad son excelentes, por lo que son muy apropiadas como material aislante en la construcción y en la técnica del frío, como cuerpos flotadores, como material de relleno para colchonería y tapicería, como piezas de protección interiores en envases, etc.

25. El bloque de plástico celular puede cortar

30.



# 344892

se también, mediante un molino de cuchillas, en tiras, por ejemplo de 120 mm de largo y 1 hasta 2 mm de ancho. De este modo, se obtienen trocitos o escamas de plástico celular que pueden utilizarse con ventaja, en lugar de lana vegetal o tiras de hojas de plástico, en envases para proteger los materiales embalados, contra golpes y choques.

5.

### EJEMPLO 2:

10. Un molde metálico de la construcción descrita en el ejemplo 1, cuyo espacio hueco interior tiene las dimensiones 25 x 25 x 36 cm, se llena con partículas expandidas de entre 20 y 25 mm de diámetro. Se trata aquí de partículas a base de un copolímero integrado por un 83,5 % en peso de etileno y
15. un 16,5 % en peso de acrilato de terc.-butilo, el cual, después de separado el isobutileno, contiene un 8,8 % en peso de acrilato de terc.-butilo y un 8,1 % en peso de ácido acrílico, además de un 3 % de talco. El peso aparente de estas partículas asciende a 16,5 g/l.
- 20.

- Se introducen en el molde tantas partículas que el hueco interior resulta completamente lleno, de modo que los planos superior e inferior, móviles, se encuentran ligeramente en contacto con las partículas. A través de la plancha superior del molde, se insufla entonces durante 120 min., aire a 80°C, con una velocidad de 400 litros/min. Terminado este tratamiento, se mueven las planchas superior y
25. de base hacia el centro del hueco interior del molde,
30. reduciendo así el volumen de las partículas en el

344892



50 % aproximadamente, de su volumen aparente original. Se deja enfriar luego, durante 20 min., a temperatura ambiente para luego desmoldar el cuerpo moldeado celular formado.

5. Se obtiene un cuerpo de espuma plástica compacto, muy elástico, resistente a la tracción y extensible, de las dimensiones 25 x 25 x 18 cm, cuya densidad asciende a  $32 \text{ kg/m}^3$ . Este cuerpo moldeado puede cortarse en planchas, las cuales son
10. muy apropiadas como base para pavimentos intermedios flotantes, para amortiguar el ruido de pisadas, como material aislante para cubiertas de automóviles contra la acción del calor y como protección contra choques, como material de relleno para colchonería y tapicería, piezas de protección interiores en envases, para el aislamiento de tuberías contra el calor o el frío, etc.
15. EJEMPLO 3:
20. El hueco interior de un molde metálico de construcción semejante a la descrita en el ejemplo 1, de las dimensiones 50 x 50 x 50 cm, se llena con partículas expandidas de entre 15 y 20 mm de diámetro y cuyo peso aparente asciende a 21,5 g/l. Se trata de partículas a base de un copolímero obtenido a partir de un 80,4 % en peso de etileno y un 19,6 % en peso de acrilato de terc.-butilo, el cual, después de eliminado el isobutileno, contiene un 9,6 % en peso de acrilato de terc.-butilo y un 10,4 % en peso de ácido acrílico. Las partículas contienen, además, un 3 % de talco.
- 25.
- 30.



# 344892

- Las planchas superior y de base, que rodean el espacio hueco interior del molde, se encuentran en contacto con las partículas. En este estado, se introducen desde la superficie superior, agua a 75<sup>o</sup>C, durante 10 min., con una velocidad de 150 litros/min., la cual pasa a través del molde y sale por la superficie de fondo del molde. A continuación, se mueve la plancha superior y la de base hacia el centro hasta presentar el hueco interior del molde las dimensiones 50 x 50 x 20 cm. Se deja enfriar durante 30 min., a temperatura ambiente, después de lo cual se puede desmoldar el cuerpo moldeado formado.
- 5.
- 10.

- Este objeto moldeado, cuya densidad se eleva a 48,5 g/l, se compone de partículas celulares soldadas entre sí y se distingue por su elevada resistencia a la tracción, su gran extensibilidad y flexibilidad. Con ayuda de una cuchilla rotativa, se lo corta en planchas de 3 cm de grueso, las cuales se pueden utilizar con ventaja como material de protección contra choques, por ejemplo en el transporte de materiales sensibles a choques y golpes.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 4:

25. Se gún el procedimiento descrito en el ejemplo 2, se fabrican cuerpos moldeados calentando y comprimiendo partículas de copolímeros celulares. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla.

344892



T A B L A

Composición del copolímero	Peso aparente g/l	Composición %	Densidad Kg/m <sup>3</sup>
5. 90 % en peso etileno, 9,5 % en peso metacrilato de t.-butilo; después de eliminar un 4,7 % en peso de isobutileno, contenido en ácido metacrílico: 5,1 % en peso	18,5	50	37
10. 92,5 % en peso etileno, 7,5 % en peso maleato de isopropilo; después de eliminar un 3,2 % en peso de propileno, contenido en ácido maléico: 3,6 % en peso	21	60	54
15. 80,2 % en peso etileno, 19,8 % en peso metacrilato de isopropilo; después de eliminar un 8,3 % en peso de propileno, contenido en ácido metacrílico: 8,8 % en peso.	14	55	33
20.			

N O T A

25. Descrita 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el nº B88 837 de 9 de Septiembre de 1966, acogiendo por lo tanto a los beneficios que

30.



344892<sup>o</sup> SEP 1967

- conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS", caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados, a base de polímeros olefínicos de estructura celular, caracterizado porque partículas celulares de copolímeros de etileno que contienen de 0,1 a 7 moles % de grupos ácido carboxílico y de 1 a 5 moles % de grupos carboxilato de t-butilo o isopropilo, se calientan y sinterizan dentro de moldes cerrados.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las citadas partículas se comprimen en un 5 hasta un 70 % de su volumen aparente original.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la sinterización se realiza a temperaturas a las que funde, por lo menos, un 25% de la cantidad de los cristallitos presentes a temperatura ambiente.
20. 4.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.

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

09 SEP 1967

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY

p. p. Firmado: F. Hernández Rola