

27775

402500

PATENTE DE INVENCION

D.Z. 27 496.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEADOS  
DE COPOLIMEROS DE ETILENO ESPUMADOS.-

*Solicitante* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,  
República Federal Alemana.-

Int. Cl. <sup>2</sup> C08J

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de copolímeros de etileno espumados, que contienen sustituyentes con átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff enlazados en la cadena polímera y una mezcla aglutinante

M-2

5.

**POOR  
QUALITY**

402500 - 2 - 402500



que contiene grupos isocianato, y en cuyo procedimiento los componentes se mezclan, se prensan en moldes y se endurecen bajo presión.

- Ya es conocido que se pueden obtener cuerpos moldeados de materiales sintéticos termoplásticos espumados mezclando con aglutinantes las masas de los materiales sintéticos de partícula fina, espumados, y dejando endurecer las mezclas. Así, se han obtenido, por ejemplo, cuerpos moldeados de polímeros de estireno de partícula fina, espumados, mediante unión de las partículas con resinas epoxi o de poliéster. Las placas obtenidas según este procedimiento son duras y se rompen bajo sollicitudes de flexión.
5. 10.

- También es conocida la fabricación de cuerpos moldeados de homo- y copolímeros de olefinas, espumados, y aglutinantes libres de disolventes, endurecibles, comprimiéndose las mezclas en un 10 a un 70 % de su peso a granel original y dejándolas endurecer bajo presión.
- 15.

- Los cuerpos obtenidos según este procedimiento poseen unas propiedades de uso mecánicas satisfactorias para la práctica. Si por el contrario los cuerpos moldeados tienen un espesor de capa reducido, entonces las piezas compuestas tienden a romperse o a desmenuzarse bajo grandes sollicitudes de flexión. Para fines de aplicación especiales tales como para el aislamiento de pisos en las casas, se necesitan sin embargo esteras de materiales sintéticos de partícula fina, de células cerradas, que se puedan someter a fuertes sollicitudes de flexión.
20. 25.

El cometido de la presente invención era la

402500



obtención de cuerpos moldeados de polímeros de olefinas espumados y aglutinantes, que sean estables a las grandes solicitudes de flexión y pandeo.

5. Se ha descubierto que se obtienen cuerpos moldeados, con estas ventajosas propiedades, de
- A) una mezcla aglutinante conteniendo grupos isocianato y
  - B) copolímeros de etileno de partícula fina, espumados mediante mezclado de los componentes A) y B), compresión y endurecimiento de la mezcla de reacción, si los copolímeros de etileno espumados contienen sustituyentes con átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff enlazados a la cadena de polímero.

15. En los cuerpos moldeados, que se obtienen de esta manera, se adhiere el aglutinante tan firmemente a las partículas espumadas de copolímero de etileno que las placas combinadas, también con un espesor de capa de 1 a 5 mm, son estables a las fuertes solicitudes a la flexión y, en las mediciones de resistencia al rasgado, los cuerpos moldeados se rompen casi exclusivamente dentro de las partículas de copolímero de etileno espumado.

25. Bajo copolímeros de etileno, en el sentido de la invención, se han de entender los copolímeros en los cuales está copolimerizado aproximadamente un 50 % en peso, preferentemente un 70 a un 90 % en peso de etileno, además de otros monómeros olefinicamente insaturados, que contienen enlazados en la molécula sustituyentes con átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff. Como
30. sustituyentes adecuados con átomos de hidrógeno activos

402500



- según Zerewitinoff sean mencionados, por ejemplo, los siguientes restos de molécula:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHCOOR}$ , donde R significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, con 1 a 6 átomos de carbono,  $-\text{NH-CO-NH}_2$ ,  $-\text{NH-CO-NH-}$ ,  $-\text{CO-NH-CO-}$ ,  $-\text{CO-NH-SO}_2-$  y preferentemente  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  y  $-\text{COOH}$ . Tales restos de molécula reaccionan con los grupos OCN de la mezcla aglutinante, bajo formación de productos de adición de copolímero de etileno-aglutinante con estructuras de úrea, uretano, amida de ácido, biuret y alofanato. De esta manera es posible aglutinar, en forma extraordinariamente firme entre sí, los copolímeros de etileno espumados con ayuda de la mezcla aglutinante que contiene grupos isocianato.
- 5.
- 10.

- Entran en consideración los copolímeros de etileno y monómeros olefínicamente insaturados, tales como
15. acrilamida, metacrilamida, N-terc.-butilacrilamida, imida de ácido maléico, sulfuro de 2-hidroxi-etil-vinilo, 3-metil-3-buten-1-ol, ácido vinilsulfónico y preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres del
20. ácido acrílico y metacrílico con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, tales como el metacrilato y el acrilato de terc-butilo y el acetato de vinilo. Los copolímeros de etileno-acrilato, etileno-metacrilato y etileno-acetato de vinilo se saponifican parcialmente para obtener grupos con átomos de
25. hidrógeno activos según Zerewitinoff. Los comonomeros se pueden emplear individualmente ó como mezclas.

- Preferentemente, se emplean copolímeros de etileno tales como copolímeros de etileno-acrilato de
30. terc-butilo, con un contenido en etileno de un 50 a un 95 % en peso, preferentemente 70 a 85 % en peso, refe-



- 5. rido al peso total del copolímero, en los cuales un 10 a 50 % de los grupos carbo-terc.-butoxi se saponificaron después de la polimerización a grupos carbo- i xilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo con un contenido en etileno de un 50 a un 99 % en peso, preferentemente un 60 a un 80 % en peso, referido al peso total del copolímero, en los cuales hasta un 100 %, preferentemente un 75 a un 85 % de las unidades de acetato de vinilo se saponificaron a alcohol vinílico,
- 10. copolímeros de etileno-ácido acrílico con un contenido en etileno de un 50 a 99 % en peso, preferentemente un 85 a 95 % en peso, referido al peso total del copolímero, copolímeros de etileno-acrilato de hidroxipropilo con un contenido en etileno de un 80 a un 95 % en peso, referido al peso total del copolímero, copolímeros de etileno-3-metil-3-buten-1-ol con un contenido en etileno de un 90 a un 99 % en peso, referido al peso total del copolímero, copolímeros de etileno-acrilamida, etileno-metacrilamida y etileno-N-terc.-butilacrilamida con un contenido en etileno de un 50 a un 99 % en peso, referido al peso total del copolímero.

Los copolímeros de etileno se emplean en forma de partículas espumadas cuyo diámetro se encuentra entre 3 y 50 mm, preferentemente entre 5 y 20 mm.

- 25. Bajo partículas espumadas, que en la terminología técnica a veces también se denominan como partículas de material espumado, se han de entender aquellas partículas en las que las membranas de las células se componen de polímero de olefina. Preferentemente, para el
- 30. procedimiento se emplean partículas con una mayor par-



- te de células cerradas. Las partículas espumadas se obtienen según los procedimientos técnicos usuales, por ejemplo, mediante mezcla de los polímeros de olefina con un agente expansionante en una extrusidora e
5. impulsión de las mezclas a través de una boquilla, con lo que el extrusionado que contiene el agente expansionante, se desmenuza después de abandonar la boquilla antes de su espumado. Pero también es posible emplear aquellas partículas que se obtienen por calentamiento
10. de mezclas de polímeros de olefina y aquellos agentes de expansión, que se descomponen bajo formación de productos gaseosos. Son especialmente adecuadas aquellas partículas cuyo peso a granel se encuentra entre 5 y 200, preferentemente entre 10 y 60 g/l.
15. Como copolímeros de etileno se pueden emplear también partículas de polímero que han sido sometidas por irradiación a una reticulación. La irradiación se puede efectuar con ayuda de instalaciones aceleradores de electrones, rayos X y rayos de cobalto. Para
20. aumentar la estabilidad a la temperatura en unos 5 a 30°C de los copolímeros de etileno o de los cuerpos moldeados, se emplean convenientemente aquellas partículas de polímeros de olefina que contienen partes reticuladas, es decir, donde una parte de las moléculas se
25. presenta en forma reticulada. Son especialmente adecuadas aquellas partículas de copolímero que tienen una proporción en gel de un 5 a un 75 %, preferentemente de un 50 a un 65 % en peso.
30. Los copolímeros de etileno de partícula fina, espumados, se mezclan con las mezclas aglutinantes que



402500

contienen grupos isocianato usuales de poliisocianatos, polioles, catalizadores y en caso dado agentes auxiliares, tales como estabilizadores, plastificantes, colorantes, materiales de carga e inhibidores de la inflamación.

5.

Como productos de partida para la obtención de la mezcla aglutinante, que contiene grupos isocianato, se emplean convenientemente di- y/o poliisocianatos alifáticos y/o preferentemente aromáticos, tales como

10.

hexametilendisocianato, 4,4', 2, 4'- y 2,2'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftaleno, 1,4-diisocianatobenceno, 4,4', 4"-triisocianatotrifenilmetano, polifenil-polimetilen-poliisocianato, 2,4,6-toluilen-triisocianato y preferentemente 2,4- ó bien 2,6-diisocianato-

15.

tolueno y el conocido compuesto de adición de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de diisocianatotolueno.

20.

Como polioles se emplean polieteroles y/o poliesteroles, que pueden estar sin ramificar, con cadena ramificada o parcialmente ramificada. Por ejemplo, entran en consideración los polieteroles que se obtienen por polialcoxilación de alcoholes di- o polivalentes, preferentemente di- y/o tri-valentes, tales como etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano y glicerina con óxido de etileno y/o óxido de propileno.

25.

También se pueden emplear las mezclas de diferentes óxidos de polialquileno, por ejemplo, aquellas obtenidas de mezclas de alcohol por adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno. Los poliesteroles se condensan generalmente en ácidos dicarboxílicos alifáticos

30.

y/o aromáticos tales como ácido ftálico, ácido tereftá-

402500



lico y preferentemente ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico y ácido succínico y di- y/o trialcoholes tales como glicol, etilenglicol, butanodiol, hexanodiol, glicerina y trimetilolpropano, a temperaturas elevadas, en caso dado en presencia de catalizadores, tales como sales de titanio o alcoholatos.

Los polioles adecuados poseen pesos moleculares de 300 a 5000 especialmente 1200 a 3500, preferentemente 1800 a 3200 e índices hidroxilo de 30 a 85, preferentemente de 50 a 75. Los poliisocianatos y polioles se emplean en tales proporciones cuantitativas que por equivalente de grupos hidroxilo de los polioles contengan 1,01 a 1,1, preferentemente 1,02 a 1,05 equivalentes de grupos isocianato de los di- y/o poliisocianatos. De esta manera, se obtienen mezclas aglutinantes que aún contienen grupos isocianato libres.

Como catalizadores se han acreditado, por ejemplo, las sales de estaño, tales como el diaurato de dibutilestano y el octoato estannoso y las aminas terciarias, tales como 1,3-dimetil-imidazol, dietilentriamina, N-2-dimetilamino-etil-N-metil-etanolamina y trietilendiamina.

La cantidad de mezcla aglutinante conteniendo grupos isocianato, tal y como se necesita para el procedimiento, depende del tamaño de partícula de los copolímeros de etileno espumados, de su forma y de su constitución superficial. Por lo general, son suficientes cantidades que se encuentran entre 2 y 50 g, preferentemente entre 5 y 15 g de mezcla aglutinante por litro de partículas de copolímero de etileno espumado. En caso dado,

402500



se pueden emplear también mayores cantidades de la mezcla aglutinante, sin que los cuerpos moldeados obtenidos según el procedimiento de la presente invención muestren propiedades de uso empeoradas.

5. A las mezclas de copolímeros de etileno de partícula fina, espumados, que contienen los sustituyentes con átomos de hidrógeno activo según Serewitinoff, enlazados a la cadena de polímero, y a las mezclas aglutinantes, que contienen grupos isocianato, se les pueden adicionar, además, ulteriores aditivos, tales como materiales de carga, inhibidores de la inflamación o colorantes.

15. En detalle se obtienen cuerpos moldeados convenientemente de la manera siguiente: Los copolímeros de etileno espumados y la mezcla aglutinante que, contiene grupos isocianato, se mezclan íntimamente en una instalación mezcladora de giro rápido durante aproximadamente 3 a 10 minutos y, a continuación, se llena en moldes. Las mezclas de reacción se comprimen entonces en un 20 a un 80 %, preferentemente en un 30 a un 70 % de su volumen a granel original. Según la presión aplicada se obtienen cuerpos moldeados de partículas unidas entre las cuales existen aún, en parte, huecos o que forman un cuerpo moldeado homogéneo.

25. El prendado de la mezcla de reacción de partículas de copolímero de etileno espumado y la mezcla aglutinante, se efectúa en moldes. Se emplean convenientemente aquellos moldes que poseen como mínimo una pared de molde móvil. Bajo circunstancias se pueden emplear también dispositivos moldeadores de trabajo continuo,
- 30.



- tal y como se emplean para la fabricación continua de cuerpos moldeados de materiales sintéticos espumados de partícula fina. Tales dispositivos se componen, por ejemplo, de 4 cintas continuas que están dispuestas entre sí de manera que formen un canal. En este canal se introducen, desde un extremo, las mezclas de las partículas espumadas y aglutinante, después se prensa y el extrusionado de material espumado obtenido se extrae por el otro extremo del canal. Las bandas continuas pueden estar también subdivididas en forma de placas y estar desarrolladas como cadenas de eslabones. Para la obtención de placas anchas se necesitan en la mayoría de los casos solo dos cintas continuas de curso paralelo, en uno de cuyos lados se disponen paredes fijas o móviles de manera que el sistema forme un canal.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las mezclas de reacción comprimidas se dejan endurecer bajo presión. El tiempo de presión necesario se puede graduar, entre límites determinados, mediante selección de la mezcla aglutinante. El endurecimiento se puede realizar a temperatura ambiente en el transcurso de varias horas. Sin embargo a veces es ventajoso efectuar el endurecimiento de la mezcla de reacción, que se encuentra bajo presión, a una temperatura más elevada durante tiempo más breve, no debiendo sin embargo sobrepasar la temperatura el punto de fusión cristalino de los copolímeros de etileno.
- 20.
- 25.

- Los cuerpos moldeados obtenidos según el procedimiento de la presente invención, tales como bloques o placas de diferentes espesores de capa, son blan-
- 30.



5. dos y elásticos y poseen pesos específicos que se pueden variar entre amplios límites en función del peso a granel de las partículas de copolímero de etileno espumado empleadas y de la cantidad de mezcla aglutinante que contiene grupos isocianato. Generalmente, el peso específico de los cuerpos moldeados, con una compresión de un 40 a un 60 %, se encuentra entre 30 y 60 g por litro. Con una compresión inferior, el peso específico es naturalmente más bajo. Se dá además la posibilidad de prensar la mezcla de reacción en forma tan ligera que se obtengan cuerpos moldeados con puntos de rechupe a través de los cuales pueden fluir, por ejemplo, líquidos.

15. Los cuerpos moldeados de material espumado de la presente invención pueden tener amplia aplicación, y ésto frecuentemente en forma similar como los otros materiales de constitución diferente altamente blandos y flexibles. En forma de placas son adecuados, por ejemplo, para el aislamiento del sonido y del calor en edificios, como aislamiento de recipientes y, en forma de medios cuencos, como aislamiento para tubos. Se pueden emplear como capas intermedias en elementos compuestos. Tienen aquí una especial importancia los bloques o placas de material espumado que se compusieron por uno o varios lados de capas flexibles, por ejemplo, de láminas de material sintético, cuero, cuero artificial y similares.

30. Como los polímeros de olefina espumados tienen células cerradas, los materiales espumados son adecuados como cuerpos de recubrimiento para la obtención

402500



- de anillos salvavidas, esferas flotadoras, boyas o para rellenar huecos en vehículos hidráulicos. Los materiales espumados son además adecuados como capas de amortiguación en embalajes, especialmente para la
5. amortiguación contra golpes de aparatos sensibles durante su almacenamiento y transporte. Además, los cuerpos moldeados obtenidos según la presente invención se pueden emplear como material de tapicería en la construcción de muebles y vehículos. Para ello se seleccionan
10. convenientemente cuerpos moldeados de partículas espumadas con una elasticidad de rebote especialmente alta. Los productos se pueden emplear, además, en el cultivo de plantas, para el aislamiento de tierras y como capas de drenaje.
15. Las partes y los porcentajes indicados en los ejemplos se expresan en peso. Las partes en peso y las partes en volumen se relacionan entre sí como el kilogramo y el litro.
- Ejemplo 1
20. 1.000.000 partes en volumen de partículas de copolímero de etileno espumado, consistente en un 3,8 % en peso de ácido acrílico, un 8,4 % en peso de acrilato de terc.-butilo y 87,8 % en peso de etileno, con un tamaño de partícula medio de aproximadamente 5 a 7 mm,
25. un índice de fusión de 6,5 g/minuto y un peso a granel de 11 g/litro, se mezclan íntimamente con una mezcla aglutinante de 2500 partículas de un producto de reacción de propilenglicol y óxido de propileno, con un peso molecular de aproximadamente 2500 y un índice hidroxilo de aproximadamente 55, 800 partes de una mezcla
- 30.

402500



de 60 partes de difenilmetanodisocianato y 40 partes de 2,4- y 2,6-toluidinodisocianato (en una proporción 80 : 20), 1250 partes de aceite de ricino y 6 partes de dioctato de estaño-II, durante 5 minutos.

5.

La mezcla de reacción se introduce en un molde y se comprime a un 60 % del volumen a granel. Después de almacenar durante 2 horas a 60°C se extrae del molde el cuerpo de material espumado blando-elástico obtenido, que posee un peso específico de 48 g/li-

10.

tro, y se corta con una instalación de cuchillas de cinta, usual en el mercado, en diferentes placas con un espesor de 15 mm. Las placas de aspecto homogéneo son muy flexibles. Como molde se puede emplear, por ejemplo, un molde redondo, tal y como es usual para

15.

la obtención de cuerpos moldeados en forma cilíndrica. Tales cuerpos de material espumado se pueden cortar asimismo, en caso dado, en una así llamada instalación continua de corte para formar placas de material espumado de 2 mm de espesor como cinta sin-fín.

20.

Los cuerpos moldeados son, por ejemplo, excelentemente adecuados como material de tope amortiguador de los golpes en la construcción de vehículos.

#### Ejemplo 2

25.

1.100.000 partes en volumen de partículas de copolímero de etileno espumado, consistente en un 70 % en peso de etileno y un 30 % en peso de acetato de vinilo, habiéndose saponificado un 80 % de los grupos acetoxi, después de la polimerización, a grupos hidroxilo, con un tamaño de partícula medio de

30.

aproximadamente 12 mm, un índice de fusión de 3 a 4

402500

-6 MAY 1957



- g/minuto, un punto de reblandecimiento de 89°C y un peso a granel de 14 g/litro, se mezclan con una mezcla aglutinante de 3000 partes de ácido adípico-dietilenglicol-poliéster con un peso molecular medio de aproximadamente 3100 y un índice hidroxilo de aproximadamente 40, 879 partes de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluidiisocianatos (en una proporción 80 : 20) y 30 partes de dioctoato estannoso, en una instalación mezcladora, con brazos agitadores, a una velocidad de 100 revoluciones por minuto durante 50 minutos.

- La mezcla de reacción se introduce en un molde rectangular y se comprime a un 25 % del volumen a granel original. Después de almacenar durante 16 horas a temperatura ambiente se extrae del molde el cuerpo moldeado que tiene un peso específico de 29 g/litro y entre las partículas de copolímero de etileno espumado tiene lugares huecos. El cuerpo de material espumado obtenido de ésta manera se emplea, en forma de placas con un espesor de capa de 10 a 5 mm, por ejemplo, como capa de drenaje en el cultivo de plantas en lugar de las placas de sílice 5 a 10 veces más gruesas. Las placas son también muy adecuadas como capa inferior para enverdecer, por ejemplo, superficies de hormigón.

25. Ejemplo 3

- Una mezcla de reacción, que se obtuvo de forma análoga a las indicaciones del ejemplo 2, se introduce en un molde rectangular y se comprime a un 70 % del volumen a granel original. Después de almacenar durante 16 horas a temperatura ambiente se extrae del molde

402500



5. el cuerpo moldeado homogéneo libre de rechupes, que tiene un peso específico de 57 g/litro. El cuerpo moldeado obtenido es adecuado, por ejemplo, como tapiz inferior aislante del calor, como capa aislante del sonido en la construcción de paredes intermedias en la construcción. Los cuerpos moldeados se pueden emplear, además, en forma de láminas de 1 mm de espesor en lugar del papel, como material de embalaje.

- N O T A -

10.

Descrita sustancialmente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que es susceptible de modificaciones en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que ésta patente se presentó en

15.

Alemania el 7 de mayo de 1971, bajo el número P. 21 22 665.3., acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CUERPOS MOLDEADOS DE COPOLIMEROS DE ETILENO ESPUMADOS., caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

1.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de A) una mezcla aglutinante, que contiene grupos isocianato, y B) copolímeros de etileno de partícula fina, espumados, mediante mezcla de los componentes (A) y (B), compresión y endurecimiento de la mezcla de reacción, caracterizado porque los copolímeros de etileno espumados contienen sustituyentes con átomos de hidrógeno activos, según Zerewitinoff, enlazados a la ca-

30.



dena de polímero.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados según la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros de etileno espumados contienen, copolimerizado, de un 50 a un 90 % en peso de etileno, referido al peso total.

10. 3.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados según la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros de etileno espumados contienen, enlazados a la cadena de polímero, grupos hidroxilo, amino y/o carboxilo.

15. 4.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados según la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros de etileno espumados tienen un contenido en gel de un 5 a un 75 % en peso, referido al peso total.

20. 5.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de copolímeros de etileno espumados., tal y como queda sustancialmente descrito.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 6 MAYO 1972

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
E. El Encendedor L. Goeta Fernández