



PATENTE DE INVENCION

O.Z.27 598.

404676

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEADOS  
DE MATERIAL ESPUMADO DE POLIMEROS OLEFINICOS FINAMENTE  
PARTICULADOS, ESPUMADOS.

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

Int. Cl.: B. 08.5 / B. 29 D

F. C. 4-3-75

5:

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para la obtención de cuerpos moldeados de material  
espumado, a partir de polímeros olefinicos finamente par-  
ticulados, espumados, mediante mezcla de polímeros oleffi-  
nicos finamente particulados, espumados, con aglutinantes



5. endurecibles libres de disolvente, compresión de la mezcla en un 5 a un 70 % de su volumen a granel y endurecimiento de la mezcla bajo presión. En la publicación de la solicitud de patente alemana 1.669.648 se describe un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de polímeros olefínicos espumados, según el cual polímeros olefínicos finamente particulados, en forma de espuma, se mezclan con aglutinantes endurecibles libres de disolvente, las mezclas se comprimen en un 5 a un 10. 70 % de su volumen a granel y se endurecen bajo presión. Según este procedimiento, no se obtiene en todos los casos una unión suficientemente firme de las partículas espumadas, especialmente cuando se emplean partículas espumadas que tienen un diámetro de solo pocos milímetros. Si se someten estos cuerpos moldeados de material 15. espumado a una fuerte solicitud de flexión o pandeo, se rompen en los lugares de unión de las partículas espumadas.

20. El cometido de la invención era mejorar el procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de material espumado, mediante mezcla de polímeros olefínicos finamente particulados, espumados, con aglutinantes endurecibles, libres de disolvente, compresión de la mezcla en un 10 a un 80 % de su volumen a granel y endurecimiento de la mezcla bajo presión, de manera que se obtengan materiales espumados, en los cuales las partículas 25. espumadas están más firmemente unidas entre sí que en el procedimiento conocido.

30. Este cometido se soluciona, según el presente invento, si las partículas espumadas, antes de mez-



- 3 -  
404676

clarlas con el aglutinante, se irradian en presencia de oxígeno con rayos de electrones o rayos X.

5. Como es sabido, irradiando los polímeros de etileno con rayos energéticos, se reticulan los polímeros. Era sin embargo sorprendente que las partículas espumadas de polímeros olefínicos, que en presencia de oxígeno hayan sido sometidas a los efectos de una reducida dosis de rayos energéticos, se puedan pegar mas firmemente entre sí con un aglutinante libre de disolvente de polioles e isocianatos que las mismas partículas espumadas sin irradiar o que las partículas que, en una atmósfera de nitrógeno, se trataron con rayos de electrones. Las partículas a emplear según la presente invención contienen de un 0,5 a un 5 % en peso de partes reticuladas.
- 10.
- 15.

- Los polímeros olefínicos que entran en consideración tienen por lo general una cristalinidad de rayos X de más de un 20 %. Son adecuados, por ejemplo, los homopolímeros del etileno y del propileno, así como los copolímeros de estos monómeros. También son adecuados los copolímeros del etileno con otras olefinas, por ejemplo, n-buteno u otros monómeros etilénicamente insaturados. Estos copolímeros contienen como mínimo un 50 % en peso de etileno en forma polimérica.
- 20.
- 25.
- 30.
- Preferentemente, se emplean copolímeros del etileno que contienen, copolimerizado, de un 5 a un 30 % en peso de un éster de ácido acrílico o metacrílico o un éster de un ácido vinilcarboxílico, por ejemplo, acetato de vinilo. Se obtienen adhesiones especialmente sólidas de las partículas espumadas, si se emplean -

404676



5.

copolímeros de etileno que contienen grupos carboxilo copolimerizados, por ejemplo, terpolímeros de etileno, acrilato de terc.butilo y ácido acrílico. Estos polímeros se obtienen en la polimerización a alta presión de etileno con acrilato de terc.butilo bajo disociación parcial de los grupos terc.butiléster. Los polímeros de etileno contienen en este caso de 0,1 a 7 moles % de grupos de ácido carboxílico en forma copolimerizada.

10.

Los polímeros olefinicos se espuman según procedimientos industriales conocidos, por ejemplo, por mezcla de los polímeros con un agente de expansión en una extrusionadora, a temperaturas por encima del punto de transición vítrea de los polímeros, enfriamiento de la mezcla expandible a temperaturas que se

15.

encuentran en las proximidades del punto de transición vítrea del polímero olefinico, extrusión de la mezcla expandible a través de una boquilla y desmenuzación del extrusionado que contiene el agente de expansión inmediatamente después de abandonar la boquilla. Como agentes de expansión se emplean, en primer lugar, hidrocarburos que tienen hasta 7 átomos de carbono, así como hidrocarburos clorados. En función del diámetro de las partículas, es necesario someter las partículas a un almacenamiento ulterior a temperaturas y presiones elevadas. Las partículas se almacenan, por ejemplo, a presiones entre 2 y 8 atmósferas y a temperaturas de hasta 20°C por debajo del punto de transición vítrea del polímero olefinico. Se obtienen entonces partículas totalmente espumadas, de células cerradas, de los polímeros olefinicos.

20.

30.



404676

5.

Las partículas totalmente espumadas que se emplean para el procedimiento de la presente invención tienen por lo general un diámetro de 3 a 21 milímetros, preferentemente 6 a 12 milímetros y un peso a granel de 5 a 100 gramos por litro, preferentemente de 10 a 30 - gramos por litro. Las partículas espumadas se irradian en presencia de oxígeno puro o de gases que contengan oxígeno, tal como aire, en instalaciones aceleradoras de electrones. Las partículas espumadas se pueden tratar también con rayos X o rayos de cobalto, en presencia de gases que contengan oxígeno.

10.

15.

La dosis de irradiación se encuentra entre 0,5 y 10 Mrad. Cuando se han de preparar materiales espumados de resistencia térmica especialmente alta, se pueden irradiar también las partículas espumadas con una dosis superior a la medida necesaria, por ejemplo 80 Mrad. Las partículas expandidas contienen entonces hasta un 70 % en peso de partes reticuladas.

20.

Los polímeros de etileno finamente particulados, espumados e irradiados en presencia de oxígeno, se mezclan con las mezclas de aglutinantes usuales de poliisocianatos, policoles, catalizadores y en caso dado agentes - auxiliares, tales como estabilizadores, plastificantes, colorantes, materiales de carga y agentes ignífugos.

25.

30.

Como productos de partida para la obtención de mezclas de aglutinantes se emplean convenientemente di- y/o poliisocianatos alifáticos y/o preferentemente aromáticos, tales como hexametilendisocianato, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato-difenilmetano, 1,5-diisocianato-naftaleno, 1,4-diisocianato-benceno, 4,4',4"-trisisocianato-



- 6  
404676

trifenilmetano, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, 2,4,6-toluilen-triisocianato y, preferentemente, 2,4- o bien 2,6-diisocianato-tolueno y el compuesto de adición conocido de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de diisocianatetolueno.

5.

Como polioles se emplean polieteroles y/o poliesteroles que pueden ser de cadena no ramificada, de cadena ramificada o de cadena parcialmente ramificada. Por ejemplo, entran en consideración los polieteroles

10.

que se obtienen por polialcoxilación de alcoholes di- o polivalentes, preferentemente di- y/o trivalentes, tales como etilenglicol, propilenglicol, trimetilpropano y glicerina, con óxido de etileno y/o óxido de propileno. También se pueden emplear las mezclas de diferentes óxidos

15.

polialquilénicos, por ejemplo, aquéllos obtenidos de mezclas alcohólicas por adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

20.

Los poliesteroles se condensan generalmente a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido tereftálico y preferentemente ácido adípico, ácido sebáico, ácido glutárico y ácido succínico y di- y/o trialcoholes, tales como glicol, etilglicol, butanodiol, hexanodiol, glicerina y trimetilolpropano, a temperaturas elevadas, en caso dado, en presencia de catalizadores, tales como sales de titanio o alcoholes.

25.

30.

Los polioles adecuados poseen pesos moleculares de 300 a 5000, preferentemente de 1200 a 3200 e índices hidroxilo de 30 a 85, preferentemente de 50 a 75. Los poliisocianatos y los polioles se emplean en tales pro



404676

5. porciones cuantitativas que por equivalente de grupo hidróxilo de los polioles se presentan 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 de aglutinantes que aún contienen grupos isocianato libres.

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

15. Las mezclas de aglutinantes, que contienen isocianato, pueden contener además ulteriores aditivos, tales como materiales de carga, agentes ignífugos o colorantes.

20. La dosificación de los aglutinantes, por unidad de volumen de las partículas expandidas a granel, se puede variar entre amplos márgenes y se encuentra por regla general entre 1 y 20 kilogramos por metro cúbico, preferentemente entre 3 y 10 kilogramos por metro cúbico.

25. Los polímeros de etileno espumados y las mezclas de aglutinantes que contiene isocianato, se mezclan intensamente 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 10 a un 80 %, preferentemente en un 40 a un 70 % de su volumen a -

30.



404676

granel original. Según la presión empleada se obtienen cuerpos moldeados de partículas unidas entre las cuales, en parte, aún existen huecos o que forman un cuerpo moldeado homogéneo.

5. El prensado de la mezcla de reacción de partículas de copolímero de etileno espumado y de la mezcla de aglutinante se efectúa en moldes. Se emplean convenientemente aquéllos moldes que poseen como mínimo una pared de molde móvil. En ciertos casos, se pueden emplear también dispositivos de moldeo de trabajo continuo, tal y como se emplean para la fabricación continua de cuerpos moldeados de materiales sintéticos espumados finamente particulados. Tales dispositivos se componen, por ejemplo, de cuatro bandas continuas que se han dispuesto entre sí de manera que formen un canal. En este canal se introducen, desde un extremo, las mezclas de partículas espumadas y el aglutinante, después se comprime y el tocho de material espumado obtenido se extrae por el otro extremo del canal. Las bandas continuas pueden estar también subdivididas en placas y estar desarrolladas como una cadena de eslabones. Para la obtención de bandas anchas se necesitan, en la mayoría de los casos, solamente dos bandas de curso paralelo en cuyos lados se han dispuesto, fija o móvilmente, unas paredes de manera que el sistema forme un canal.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Las mezclas de reacción comprimidas se dejan endurecer bajo presión. El tiempo de prensado necesario se puede graduar, dentro de determinados límites, mediante selección de la mezcla de aglutinantes. El endurecimiento se puede efectuar a temperatura ambiente



5. 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 temperaturas mas altas en un tiempo mas breve, pero la temperatura no debe sobrepasar sin embargo el punto de transición vítrea de los copolímeros de etileno.

10. Los cuerpos moldeados, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, tales como bloques o placas de distinto espesor, son blandos, elásticos, y poseen pesos específicos que pueden variar entre amplios límites, según las partículas de copolímero de etileno espumado y la cantidad de mezcla de aglutinante que contiene grupos isocianato, empleados. Generalmente se obtienen cuerpos moldeados cuyo peso específico, en función de la compresión y del peso a granel de las partículas, se encuentra entre 30 y 60 gramos por litro. Se da además la posibilidad de prensar la mezcla de reacción tan debilmente que se obtengan cuerpos moldeados con lugares de rechupe, a través de los cuales pueden fluir, por ejemplo, líquidos.

15. Los cuerpos moldeados de material espumado, según la presente invención, tienen múltiples aplicaciones, frecuentemente al igual que los materiales espumados de otra constitución de alta blandura y flexibilidad. Son adecuados, por ejemplo en forma de placas, para el aislamiento del ruido y de calor en edificios, para la constitución de pisos oscilantes, como aislamientos de depósitos y en forma de medios cuencos como aislamientos para tuberías. Se pueden emplear como capas intermedias

20. en elementos compuestos. Tienen aquí un especial signi-

25.

30.

404676



ficado los bloques o placas de material espumado que por uno o varios lados se recubrieron con capas flexibles, por ejemplo, de láminas de material sintético, cuero, cuero artificial y similares.

5. Puesto que los polímeros olefínicos espumados tienen células cerradas, los materiales espumados son también adecuados como cuerpos para la fabricación de salvavidas, bolas flotadoras o para rellenar huecos en vehículos acuáticos. Los materiales espumados son además adecuados como capas amortiguadoras en embalajes, especialmente para la amortiguación de golpes en aparatos sensibles durante el 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 convenientemente cuerpos moldeados de partículas espumadas con una elasticidad de rebote especialmente alta. Los productos se pueden emplear para el aislamiento de tierras o capas de drenaje. Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 1

- 1000 litros de partículas de polietileno totalmente espumadas, de células cerradas, que tienen un tamaño de partícula medio de 6 a 7 milímetros y un peso a granel de 10 gramos por litro, se irradian en una instalación aceleradora de electrones, con una dosis de 1 Mrad, en presencia de aire. Las partículas tienen entonces menos de un 1 por ciento de partes reticuladas. Las partículas se mezclan entonces con una mezcla de aglutinantes de 3000 partes de un poliéster de ácido
- 25.
- 30.



404676

5. adipico-dietilenglicol con un peso molecular promedio de aproximadamente 3100 y un índice hidróxilo de aproximadamente 40, 350 partes de una mezcla de un 60 % de difenilmetanodisocianato y un 40 % de 2,4- y 2,6-toluidiisocianatos (en proporción 80:20) y 3 partes de -
10. dioctate estannoso, en una instalación mezcladora con brazos agitadores y a una velocidad de unos 50 rpm, durante cinco minutos. La mezcla de reacción se introduce en un molde rectangular y se comprime en un 70 % del volumen a granel. Después de un almacenamiento durante 16 horas, a temperatura ambiente, se extrae del molde un cuerpo moldeado homogéneo que tiene un peso específico de 44,5 gramos por litro. El cuerpo moldeado, así obtenido, se puede cortar en placas de diferente espesor, por ejemplo, de 1 a 30 milímetros de espesor, que resultan muy adecuadas como material termicamente aislante y como material de embalaje amortiguador de los golpes.

EJEMPLO 2

20. 2000 litros de partículas en forma de espuma, que tienen un diámetro de 10 milímetros, un peso a granel de 15 gramos por litro y que se componen de un copolímero de un 80 % de etileno y un 20 % de acetato de vinilo, se someten a una irradiación de electrones de 4,5 Mrad. Después de este tratamiento, las partículas muestran un contenido en gel de un 2,5 %.

25. Se mezclan intimamente, durante 10 minutos en una instalación mezcladora, como en el ejemplo 1, con una mezcla de aglutinantes de 5000 partes de un producto de reacción de propilenglicol y óxido propilénico con
30. un peso molecular de aproximadamente 2500 y un índice



404676

hidróxilo de aproximadamente 55, 880 partes de difenilmetanodiisocianato, 250 partes de aceite de ricino y 4 partes de dioctoato estannoso.

5. La mezcla de reacción se introduce en un molde redondo y se comprime en un 65 % de su volumen a granel. Después de un almacenamiento de 4 horas a 60°C, se extrae del molde el cuerpo espumado elástico-blando, que tiene un peso específico de 51,6 g/l, y en una instalación de corte se corta, en forma continua, en placas de material espumado de 5 mm de espesor, como banda sinfin. Las bandas de material espumado son excelentemente adecuadas como capas intermedias para revestimientos con cuero artificial, tejidos, cuero natural, papel y similares. Son además adecuadas como material amortiguador de golpes en la construcción de vehículos.
- 10.
- 15.

En forma similar se pueden cortar continuamente, en una instalación cortadora, placas de material espumado de 1, 3, 10 y 15 mm de espesor, como banda sinfin.

EJEMPLO 3

20. 1000 litros de partículas totalmente espumadas, de células cerradas, de un copolímero de un 83 % de etileno y un 17 % de acrilato de t-butilo, que tienen un tamaño de partícula promedio de 8 mm y un peso a granel de 15 g/l, se irradian, en una instalación aceleradora de electrones, con una dosis de 60 Mrad, en presencia de
25. aire. Las partículas se mezclan a continuación con una mezcla de aglutinantes de 3000 partes de un poliéster de ácido adipico-1,3-butanodiol con un peso molecular promedio de aproximadamente 4000 y un índice OH de aproximadamente 36, 340 partes de difenilmetanodiisocianato
- 30.



404676

5. y 2,5 partes de dióxido estannoso en una instalación mezcladora dotada de brazos agitadores, a una velocidad de 60 rpm durante 3 minutos. La mezcla de reacción se introduce en un molde redondo y se comprime en un 70 % de su volumen a granel. Después de almacenar durante 8 horas a 35°C, se extrae del molde un cuerpo moldeado homogéneo, en forma de un bloque redondo que tiene un peso específico de 50 g/l. El cuerpo redondo se corta, en una máquina cortadora a tiras sin fin de unos 3 mm de espesor. El material espumado es adecuado, por ejemplo, como capa intermedia para la fabricación de lonas para tiendas de campaña (recubiertas en ambos lados de tejido) como bases para tapices y como material de embalaje.

10. EJEMPLO 4

15. 2000 litros de partículas totalmente espumadas, y de células cerradas, de un copolímero de un 75 % de etileno, un 15 % de acrilato de butilo y un 10 % de acetato de vinilo, que tiene un tamaño de partícula promedio de 18 mm y un peso a granel de 12,5 g/l, se irradian, en presencia de oxígeno del aire, con rayos X, hasta que el contenido en gel de las partículas asciende a un 10 %. Las partículas se mezclan íntimamente como se ha mencionado en el ejemplo 1, con la mezcla de aglutinantes mencionada en el ejemplo 3. La mezcla de reacción se introduce en un molde rectangular, y se comprime en un 65 % del volumen a granel. Después de un almacenamiento durante 12 horas a 23°C, se obtiene un bloque de material espumado unitario que tiene un

20.



404676

peso específico de 49,1 g/l. Del bloque de material espumado se pueden cortar secciones de placas de 10 a 20 mm de espesor que resultan adecuadas como material aislante para instalaciones industriales, por

5. ejemplo, depósitos redondos. Aquí, se pueden colocar las placas de material espumado dobladas en forma sencilla y bandear y, en caso dado, dotar de un recubrimiento exterior.

N O T A

10. 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.

15. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con el número P 21 34 418.3 de 9 de julio de 1971, accogiéndose 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 Patente de Invención

20. por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEADOS DE MATERIAL ESPUMADO DE POLIMEROS OLEFINICOS FINAMENTE PARTICULADOS, ESPUMADOS, caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de material espumado de polímeros olefinicos finamente particulados, espumados, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:



1. Irradiación de las partículas de polímero olefinico espumadas, en presencia de oxígeno, con rayos de electrones, rayos X ó rayos de cobalto.
  2. Mezcla de las partículas irradiadas según (1) con aglutinantes endurecibles libres de disolventes.
  3. Compresión de la mezcla obtenida según (1) y (2) en un 10 a 80 % del volumen a granel.
  4. Endurecimiento de los cuerpos moldeados obtenidos según (1), (2) y (3) bajo presión.
10. 2.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de material espumado de polímeros olefinicos finamente particulados, espumados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 15.

Madrid,

16 ENE. 1975

BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDET  
p. Firmado: L. Gueta Fernández