



410794

410794

P.- 53.208

2473 S/MHP

FC 29-9-75

Memoria Descriptiva

Int. Cl.:	B29C//C08F, B32B
-----------	---------------------

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA UNIR PELICULAS DE MATERIAL CAUCHOIDE"

(Clase Internacional B29d, C08f)

11.6.75

410794



5 Este invento se refiere a un procedimiento para la unión de películas derivadas de copolímeros cauchoides reticulados de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno y posiblemente uno o más polienos (en lo que sigue denominados cauchos EP), del tipo que comprende disponer una película de un polímero termoplástico entre las películas que han de ser unidas entre sí, y calentar y enfriar el conjunto de películas bajo presión, y también se refiere a películas unidas que se han obtenido de este modo.

10 Los copolímeros de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno y posiblemente uno o más polienos encuentran importantes usos debido al hecho de que dichos copolímeros, después de haber sido curados, poseen buenas propiedades físicas y mecánicas, y también son particularmente resis-  
15 tentes al ozono y a las condiciones climáticas, y a otras acciones químicas. Así, por ejemplo, son particularmente apropiados para fines de cierre hermético o de revestimiento, por ejemplo en calidad de material de cubrición para techos o tejados, terrazas y suelos y como membrana  
20 de revestimiento para estanques, lagos artificiales y cubetas de fuentes. Las películas reticuladas (curadas) son estancas al agua y además suficientemente permeables para el vapor de agua. Esta capacidad de dejar pasar vapor de agua y transmitirlo hace posible que escapen a través de  
25 la película pequeñas cantidades de agua que, en el momen-

410794



to de la aplicación o posteriormente a ello, queden encastradas entre la superficie que ha de ser hermetizada y la película.

5 Si se han de utilizar cauchos EP como membrana de revestimiento o de hermetización para grandes superficies, es necesario ser capaz de unir los polímeros con el fin de tener a disposición un buen método mediante el cual puedan unirse películas hechas de tales copolímeros entre sí para formar un conjunto mayor.

10 La mayor parte de dichos procesos de unión utilizan un adhesivo a base de polímero, usualmente una pasta, emulsión, o una solución, que es aplicado sobre las superficies que han de ser unidas. Generalmente se utiliza como material polímero un caucho natural o sintético,  
15 o una resina termoendurecible. Después de la aplicación del adhesivo se efectúa el curado por calentamiento o evaporación de un disolvente o agente de distribución, si éste está presente. Alternativamente, el curado puede efectuarse por adición de un activador. Generalmente el polímero termoplástico puede ser aplicado a películas cauchoi  
20 des parcialmente curadas, de manera que el curado adicional puede efectuarse durante la subsiguiente operación de calentamiento.

25 Dichos procedimientos utilizados hasta el momento tienen no obstante desventajas. Ya que los adhesivos

410794



1973

deben ser aplicados bajo condiciones específicas de natura  
leza y forma, puede tener lugar un curado prematuro por  
ejemplo debido a un cierre hermético inadecuado de los re  
cipientes de almacenamiento en los que éstos son conserva  
5 dos. Además, tales adhesivos son costosos, y no son sim  
ples de utilización. Otra desventaja consiste en que la  
formación de una unión firme necesita un largo tiempo. La  
mayoría de las uniones producidas con tales adhesivos no  
satisfacen además de ello las exigencias estrictamente es  
10 pecificadas para uniones en películas que han de ser uti  
lizadas para aplicaciones de cubrición o de hermetización.

El invento proporciona un procedimiento median  
te el cual puede lograrse una buena unión por soldadura en  
un corto tiempo, que posee buena flexibilidad y permeabi  
15 lidad al vapor de agua, y la cual soldadura puede efectuar  
se a una baja temperatura.

El invento proporciona un procedimiento para unir  
películas derivadas de copolímeros cauchoides reticulados  
de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno y opcionalmente uno  
20 o más polienos del tipo que comprende disponer una pelícu  
la de un polímero termoplástico entre las películas que han  
de ser unidas entre sí y calentar y enfriar las películas  
unidas bajo presión; en que dicho polímero termoplástico  
es un copolímero de etileno con un éster vinílico y/o un  
25 compuesto acrílico y/o metacrílico copolimerizable, que

410794



posee un contenido de etileno de al menos 84% en peso basado en el polímero termoplástico total.

Inesperadamente, la presencia de grupos polares en el polímero termoplástico utilizado en el procedimiento del invento no tiene ningún efecto perjudicial sobre la calidad de la unión (es decir soldadura). Por el contrario, dichos polímeros, aunque contienen grupos polares, proporcionan una soldadura que es más firme que la obtenida con un polímero termoplástico comparable pero que no contiene grupos polares.

Preferiblemente se utiliza un copolímero que tiene un índice de fusión de acuerdo con la norma ASTM-D 1238 superior a 0,1, especialmente entre 0,5 y 50. Es menos atractivo el empleo de copolímeros con un bajo índice de fusión, especialmente menor de 0,1, debido a las altas temperaturas y los largos tiempos de calentamiento que son necesarios para obtener una buena soldadura.

Los polímeros termoplásticos de etileno y un éster vinílico y/o compuestos acrílicos y/o metacrílicos copolimerizables pueden prepararse de manera convencional, por ejemplo mediante polimerización a alta presión a presiones superiores a 700 atmósferas. Dichos polímeros pueden obtenerse también mediante polimerización utilizando técnicas de disolución, emulsión o suspensión, a presiones considerablemente menores, por ejemplo por debajo de 400

410794



atmósferas.

Esteres vinílicos apropiados para los polímeros termoplásticos utilizados de acuerdo con el invento son acetato de vinilo y propionato de vinilo. Compuestos acrílicos y metacrílicos apropiados que pueden ser utilizados por lo tanto son ácido acrílico y ácido metacrílico, y ésteres de dichos compuestos con alcoholes  $C_1-C_{10}$ , los cuales alcoholes tienen configuración lineal o ramificada. Los polímeros termoplásticos pueden contener, si se desea, dos o más comonómeros, por ejemplo acetato de vinilo y ácido acrílico.

Los polímeros termoplásticos utilizados de acuerdo con el invento contienen preferiblemente de 0,5 a 16%, particularmente de 1,0 a 14% en peso, basado en el polímero total, de monómeros, dejando aparte el componente de etileno.

El polímero termoplástico preferido es un copolímero de etileno, acetato de vinilo y/o ácido acrílico.

Los polímeros termoplásticos utilizados de acuerdo con el invento se emplean generalmente en pequeñas cantidades, preferiblemente de 0,01 a 0,20 y particularmente de 0,02 a 0,15 kg por metro cuadrado de la superficie que ha de ser unida.

Las películas que han de ser unidas por el procedimiento de acuerdo con el invento se derivan de copolí

410794



5 meros cauchoides tal como arriba se describen, los cuales pueden ser preparados por ejemplo utilizando un sistema de catalizador que consta de compuestos de metales de transición, por ejemplo vanadio y titanio y compuestos de aluminio orgánicos, por ejemplo aluminio-alcoholes y aluminio--alcohol-cloruros, -bromuros o -yoduros.

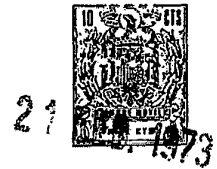
Dichos copolímeros pueden ser reticulados utilizando azufre y/o peróxidos, y también pueden estar presentes aceleradores y/o retardadores.

10 Ejemplos de dichos copolímeros cauchoides son copolímeros compuestos por etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno que tiene preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono por molécula, por ejemplo propileno y/o butileno-1, y opcionalmente uno o más polienos. Polienos apropiados son polienos cíclicos o acíclicos por ejemplo hexadieno-1,4, dicitropen-  
15 tadieno y alcoholiden-norbornenos, por ejemplo 5-etiliden--norborneno-2, isopropiliden-norborneno-2 y propenil-norborneno-2. Se prefieren copolímeros que contienen dicitropen-tadieno y/o 5-etiliden-norborneno-2 en calidad de componen  
20 te de polieno.

Sin embargo, pueden utilizarse si se desea copolimeros libres de polieno, por ejemplo copolímeros de etileno, propileno y/o butileno-1.

25 Un ejemplo particular de tal copolímero cauchoide puede adquirirse bajo la marca comercial registrada

410794



KELTAN.

La unión de películas derivadas de cauchos EP reticulados se puede llevar a cabo insertando entre las películas la película de polímero termoplástico, y calentando subsiguientemente el conjunto bajo presión a una temperatura a la que se reblandece la película intermedia de polímero termoplástico, y enfriando finalmente las películas bajo la misma presión hasta por debajo del punto de reblandecimiento del copolímero de etileno termoplástico. Para llevar a cabo dicho método se prefiere suministrar calor por cualquiera de los lados del conjunto de películas, por ejemplo haciendo pasar el conjunto entre dos rodillos calentados.

Un modo preferido de producir una unión entre películas basadas en copolímeros cauchoides reticulados comprende fijar la película de polímero termoplástico a una de las películas que ha de ser unida, y subsiguientemente aplicar otra película a unir colocándola contra el otro lado del polímero termoplástico, y calentar todo el conjunto bajo presión. En tal procedimiento es suficiente calentar sólo un lado, a saber el lado que previamente no ha sido provisto con la película de copolímero de etileno. Dicho procedimiento es particularmente apropiado para utilizarse en los lugares en que se utilizan las películas unidas, por ejemplo en lugares de edificación.

410794



1971

Los siguientes Ejemplos del invento se dan seguidamente, juntamente con un Experimento comparativo.

Experimento comparativo.

5 Dos películas derivadas de terpolímeros de etileno/propileno amorfos vulcanizados fueron unidas entre sí utilizando un polímero de etileno de baja densidad.

Las películas de base a unir se adquirieron bajo la marca comercial registrada HERTELAN. Las propiedades de estas películas eran las siguientes:

10	Módulo de 100%	16 kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de 300%	48 kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la tracción	99 kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia al desgarramiento (Delft)	48 kg/cm <sup>2</sup>
15	Alargamiento en la rotura	620%
	Deformación remanente	6 %
	Espesor	1,63 ± 0,03 mm.

El polímero de etileno de baja densidad utilizado se adquirió bajo la marca comercial registrada  
20 STAMYLAN 2710.

Una película vulcanizada fue dispuesta sobre la parte superior de la otra, estando una película de 50  $\mu$  de espesor de dicho polímero de etileno insertada entre ellas, y el conjunto fue introducido dentro de una prensa  
25 plana y fue comprimido a diversas temperaturas a 4 kg/cm<sup>2</sup>

410794



5 durante 30 segundos. Los conjuntos así tratados fueron transferidos luego a una prensa fría en donde fueron enfriadas durante 1,5 minutos bajo la misma presión de 4 kg/cm<sup>2</sup>. La resistencia mecánica de las uniones así producidas fue determinada a diversas temperaturas midiendo la fuerza de arranque necesaria para separar las películas vulcanizadas una de otra a una velocidad de 10 cm/minuto.

10 Las fuerzas de arranque fueron medidas con tiras de 250 mm de longitud y 25 mm de anchura. Las mediciones se llevaron a cabo de conformidad con la norma ASTM-D 4 13-39; el ángulo de separación era de 180°. Los resultados obtenidos están indicados en la Tabla 1.

TABLA 1

15	Temperatura de la prensa en °C	Resistencia de la unión en kg/25 mm	
		20°C	50°C
	100	ninguna	ninguna
	105	0,9	0,3
20	110	3,3	0,5
	115	6,3	2,0
	120	4,3	1,0

Ejemplos.

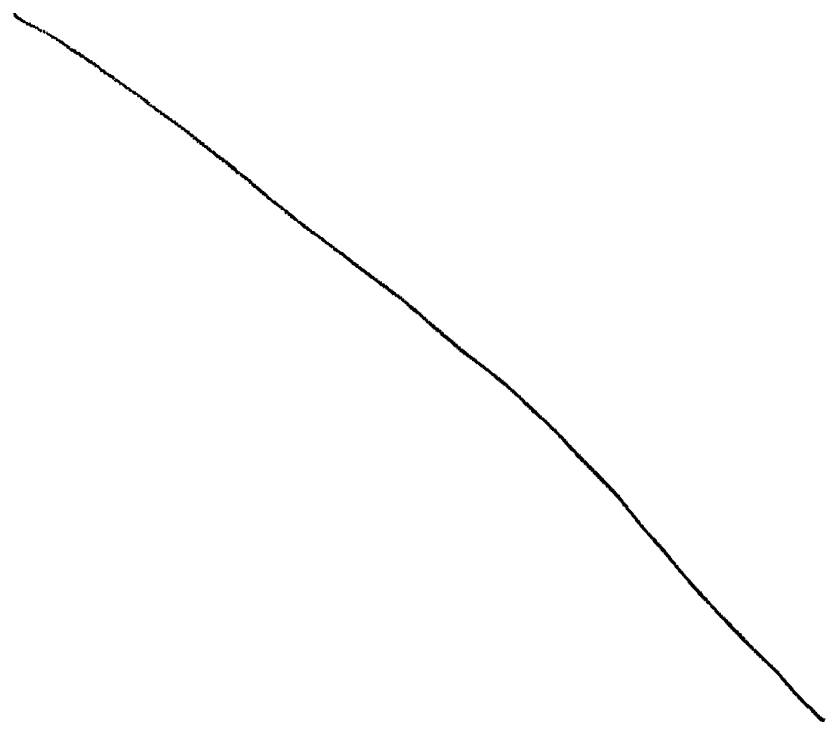
25 Se llevaron a cabo una serie de experimentos de unión con películas basadas en terpolímeros de etileno/pro

410794



5 pileno amorfos y vulcanizados de acuerdo con el procedimien  
to que se indica en el Experimento comparativo pero utili  
zando un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EAV) que  
contenía diferentes porcentajes de acetato de vinilo (AV)  
incorporado, en calidad del polímero termoplástico de acuer  
do con el invento.

Los resultados se indican en la Tabla 2.



15.2.73.

410794



TABLA 2

	Marca comercial registrada del EAV AV utilizado	% en peso de EAV AV	Indice de fusión	Temperatura de la prensa	Resistencia en kg/25 mm	de unión 20°C	de unión 50°C
5	DYLAN 3813-F 44D	1,2	1,5	100	ninguna		ninguna
				105	2,1		1,0
				110	5,6		1,8
10				115	7,3		2,1
				120	8,3		2,9
	BAYLON V21- -H864	4,6	2	100	ninguna		ninguna
				105	0,5		ninguna
				110	4,8		1,5
				115	8,0		2,3
				120	5,5		1,1
	ULTRATHENE UE 637-80-Y	5,8	4	100	5,8		1,2
				105	7,0		1,9
				110	8,0		2,0
				115	7,8		1,8
				120	5,2		1,7
	LUPOLENE V 3510 K	12	4	100	3,5		0,5
				105	7,2		1,8
				110	7,1		1,7
				115	9,3		2,5
				120	9,8		2,1

410794

21 FEB



Los experimentos especificados en la Tabla 2 de  
muestran que la introducción de grupos polares en los po-  
límeros termoplásticos de acuerdo con el invento hace po-  
sible producir a bajas tēperaturas una unión más firme  
5 que la obtenida utilizando un polímero termoplástico que  
no contiene grupos polares. Asimismo, si se utilizan mayo-  
res temperaturas de prensa, se han de preferir polímeros  
de etileno con grupos polares a polímeros de etileno que  
no contienen estos grupos polares; en efecto, los resul-  
10 tados de unión son apreciablemente mejores, al tiempo que  
también es afectada de manera positiva la flexibilidad.

Esta solicitud que corresponde a la presentada  
en Holanda, el 20 de Enero de 1972, bajo el nº 7200768,  
se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatu-  
15 to sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los  
20 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15.2.73.

-13-

410794



1ª.- Un procedimiento para unir películas de material cauchoide obtenidas a partir de copolímeros cauchoides reticulados de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno y opcionalmente uno o más polienos del tipo que comprende disponer una película de un polímero termoplástico entre las películas que han de ser unidas entre sí y calentar y enfriar las películas unidas bajo presión; en que dicho polímero termoplástico es un copolímero de etileno con un éster vinílico y/o con un compuesto acrílico y/o metacrílico copolimerizable, el cual tiene un contenido de etileno de al menos 84% en peso basado en el polímero termoplástico total.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que dicho polímero termoplástico contiene de 0,5 a 16% en peso de monómeros, dejando aparte el componente de etileno.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en que dicho polímero termoplástico contiene de 1,0 a 14% en peso de dichos monómeros dejando aparte el componente de etileno.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que dicho polímero termoplástico es un copolímero de etileno, acetato de vinilo y/o ácido acrílico.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-

25  
*mte*

13 JUN



410794

quiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en que el polí-  
mero termoplástico tiene un índice de fusión por encima de  
0,1.

5 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 5ª, en que el índice de fusión se encuentra en-  
tre 0,5 y 50.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-  
quiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en que dicho polí-  
mero termoplástico se utiliza en una cantidad de 0,01 a  
10 0,20 Kg/m<sup>2</sup> de la superficie que ha de ser unida.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-  
quiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en que dichas pe-  
lículas son unidas fijando primero una película del polí-  
mero termoplástico a una de las películas que han de ser  
15 unidas y uniendo subsiguientemente la otra película que  
ha de ser unida al conjunto así obtenido mediante calenta-  
miento bajo presión de la película que ha de ser unida y  
ha sido aplicada en último lugar.

9ª.- Un procedimiento para unir películas de ma-  
20 terial cauchoide.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y para los fines que se han especificado.

*ME*

11.6.75

-15-

410794

13



Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,  
p.a.

13 JUN. 1975

Alberto de Elzaburu

Por Poder

*ME*

LAC/.