



427557

Int. Cl. CO9J, CO9D

- PATENTE DE INVENCION -

que por veinte años para España, se solicita a favor de la firma: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana residente en OBERHAUSEN (República Federal Alemana); por: "PROCEDIMIENTO PARA AGLUTINADO Y ESTRATIFICADO DE MATERIAS PRIMAS".

Memoria Descriptiva

El invento se refiere a un procedimiento para aglutinado y estratificado de materias primas, mediante la utilización, como agente aglutinante o estratificador, de un grupo de ésteres del ácido carbónico y de grupos carbamidas que contienen polimerizados mixtos de olefina. Para ello los substratos, a temperatura elevada y dado el caso, a presión elevada, se aglutinan por medio del polimerizado mixto fundido o se estratifican con él.

Es conocido el procedimiento de utilizar polimeriza-



dos de olefina para aglutinados y estratificados, que se obtuvieron por polimerización mixta de etileno y de un ácido carbónico etilénico no saturado, o por polimerización de etileno, un ácido carbónico etilénico no saturado y su éster. Como ácido carbónico no saturado encuentra especial aplicación el ácido acrílico. Se ha considerado necesaria la presencia de grupos carboxilos en el polimerizado, sobre todo si han de estratificarse o aglutinarse firmemente metales con materiales sintéticos. En realidad los copolimerizados etileno-vinilacetato-
10 descritos como agentes adherentes no son apropiados para el estratificado de metales, sino exclusivamente para estratificado de papel y para la fabricación de láminas de capas múltiples y de láminas de unión (véase Coating, tomo V, 1972, 11, 330 a - 331).

15 La fabricación de copolimerizados y terpolimerizados que contengan ácido acrílico está ligada a grandes dificultades que hay que atribuir principalmente a que tanto el ácido acrílico como sus homólogos son corrosivos y por causa de ello producen deterioros en los dispositivos de dosificación y reactores. En los ensayos no se debe tener en cuenta éste inconveniente. Por consiguiente, en la FR-PS 1596991 se describe un procedimiento para fabricación de polimerizados mixtos a base de etileno, ácido acrílico y ésteres del ácido acrílico, para lo cual se parte de etileno y ésteres del ácido acrílico de
20 alcoholes terciarios que, a elevadas temperaturas de polimerización separan en parte algunos y dejan libres por tanto grupos carboxilos en el polimerizado. De ésta forma se obtienen sin embargo polimerizados que no son suficientemente homogéneos y que por consiguiente no son apropiados para fabricación de lá-
25 minas finas.
30



En la DT-OS 2119047 se da a conocer un método de trabajo perfeccionado que exige ciertamente nuevos paros en el procedimiento.

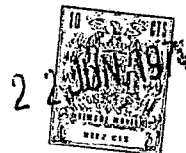
5 La fabricación de polimerizados mixtos de etileno que contengan ácido acrílico puede efectuarse también mediante el tratamiento de polimerizados mixtos de etileno y de acrilatos de isopropilo a 320°C en presencia de vapor de agua y amoniacó (véase US-PS 3681313). También éste procedimiento técnicamente es laborioso y económicamente no es satisfactorio.

10 Además de los problemas en la fabricación, los polimerizados mixtos binarios y ternarios que contienen ácido acrílico presentan también defectos esenciales, que se deben a la presencia de grupos carboxilo en la macromolécula. Los grupos-carboxilo, como consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno, favorecen la acumulación de agua entre estrato y materia prima, que da lugar a una separación del polimerizado de la materia prima. Esto se produce en gran escala especialmente si el mecanismo de unión se apoya en los grupos de ácido carbónico del agente adherente, como sucede en la adherencia a metales. (véase W.H. Smarrok y S. Bonotto Polym. Engin. and Science Enero 1968, pag. 45).

El objeto del invento es proporcionar un procedimiento para aglutinado o estratificado de unas materias primas que no presenten los inconvenientes descritos anteriormente.

25 Se observó un hecho sorprendente: para aglutinar o estratificar materias primas mediante la utilización de un polimerizado mixto de olefina como agente aglutinante o estratificados, aglutinando estas materias primas a temperatura elevada y, dado el caso, a presión elevada mediante el polimerizado mixto de olefina fundido o estratificándolas igualmente con di

30



cho polimerizado, se obtienen buenos resultados utilizando como polimerizado mixto de olefina un terpolimerizado que contiene 70 a 90 partes en peso de etileno, 0,5 a 10 partes en peso de la amida de un ácido carbónico etilénico no saturado, así como 0,5 a 20 partes en peso del éster de un ácido carbónico-etilénico no saturado, debiendo ser 100 la suma de las partes en peso en cada caso.

La buena acción adhesiva de los grupos oxamidas que contienen terpolimerizado no ha sido previsible para el profesional, porque los copolímeros de etileno y de los ésteres de ácidos carbónicos no saturados no presentan consistencia de la adherencia en los diferentes substratos, y en los copolimerizados de etileno y de la amida de ácidos carbónicos no saturados la consistencia a la adherencia es mínima.

La excelente acción adhesiva de los termopolimerizados que se obtienen con el procedimiento objeto del invento, no hay que atribuirle a la formación de la oxamina o del éster. Mediante análisis se determinó que los polimerizados contienen menos del 0,5% en la mayoría de los casos menos del 0,1% en peso, de ácidos combinados en forma de polímeros, proporción que no es suficiente, según la experiencia general, para ejercer una elevada acción adherente.

Una forma más del procedimiento objeto del invento con la que se obtienen mejores resultados consiste en la utilización, como polimerizado mixto de olefina, de un terpolimerizado que contiene 80 a 90 partes en peso de etileno, 2,5 a 8 partes en peso de la amida de un ácido carbónico C₃-C₅ etileno no saturado, así como 7 a 15 partes en peso de alquiléster C₁-C₈ de un ácido carbónico C₃-C₅ etilénico no saturado, debiendo ser 100 la suma de las partes en peso en cada caso.



Especialmente eficaz ha resultado, la incorporación al proceso, según el procedimiento del invento, de un polimerizado mixto de olefina que contiene 80 a 90 partes en peso de etileno, 2,5 a 8 partes en peso de acrilamida así como 7 a 15 partes en peso de un alquiléster C_2-C_5 del ácido acrílico, debiéndose ser 100 la suma de las partes en peso en cada caso.

Como alquiléster C_2-C_5 del ácido acrílico se obtienen buenos resultados con el butilacrilato terciario.

El procedimiento objeto del invento es apropiado para el estratificado y aglutinado de los más distintos substratos, especialmente para metales, poliolefinas, vidrio, madera, tejidos, papel, etc. El procedimiento permite no solamente unir entre sí materiales homogéneos, sino también materiales de distinta naturaleza.

Por tanto, pueden aglutinarse por ejemplo no solamente metales con sí mismos o con otros metales, sino por ejemplo también con vidrio o materiales sintéticos. También es posible el aglutinado de materiales sintéticos homogéneos o dispares entre sí. El aglutinado de vidrio por medio del terpolimerizado descrito tiene importancia para la fabricación de cristales de seguridad.

Las asociaciones entre las materias primas básicas, obtenidas aplicando el procedimiento objeto del invento, son extraordinariamente sólidas. Por tanto, el procedimiento puede encontrar aplicación, con excelentes resultados, entre otras cosas en la fabricación de construcciones sandwich siendo los elementos integrantes metal-material sintético-metal. Los materiales constituidos por asociaciones de éste tipo poseen una serie de propiedades ventajosas que hacen posible su incorporación a numerosos campos de aplicación, como construc



ción de vehículos, aviones y buques y al aislamiento acústico y térmico.

Una especial ventaja del nuevo sistema de trabajo es que la adherencia de los terpolímeros utilizados como agentes aglutinantes o estratificados apenas se ve afectada por la acción prolongada del agua. La aplicación de los terpolimerizados obtenidos por el procedimiento del objeto del invento sobre los substratos a aglutinar o a estratificar se puede efectuar por los métodos conocidos. Son apropiados por ejemplo el estratificado por extrusión, el recubrimiento o el flameado.

Las piezas metálicas estratificadas por el nuevo sistema de trabajo pueden ser protegidas además contra acciones mecánicas mediante el aglutinado con otras masas que contengan polimerizados de olefina. Entre otras hay que destacar el estratificado de tubos de aceco con polietileno, que hoy ha adquirido gran importancia. Lo mismo que en otros procedimientos que forman parte del estado de la técnica, según el sistema de trabajo objeto del invento tampoco es necesario aplicar las medidas de tratamiento previo usuales en el aglutinado o estratificado de materiales primas, como desengrasado, cardado u oxidación química.

Es conocida la fabricación de los polimerizados que se incorporan al proceso según el invento. Su fabricación según el procedimiento, de alta presión se describe por ejemplo en la DAS 1645018.

El procedimiento objeto del invento se explica más adelante en virtud de algunos ensayos que se recopilan en la tabla. Para determinar la consistencia a la adherencia se procedió como sigue: Unas bandas de aluminio, que se habrán lim-



piado previamente, de 100 mm. de longitud, 100 mm. de anchura y 1,5 mm. de grueso se aglutinan en una longitud de 70 mm. por medio de láminas de 0,2 mm. de espesor de los respectivos polimerizados mixtos de etileno (presión 3 kp/cm², tiempo de prensado 30-40 seg., temperatura de presión 180°). En otro caso, bandas de aluminio de la misma dimensión y bajo las mismas condiciones se unieron con una plancha de LDPE de 4 mm. de grueso. Las zonas longitudinales de las bandas de aluminio que no se aglutinan se doblaron en ángulo recto en las direcciones opuestas.

La respuesta a la adherencia se determina en primer lugar por medio de la resistencia a la formación de escamas. La magnitud a la formación de escamas indica la fuerza que es necesaria en cada zona longitudinal para romper la unión. Lo mismo que en la fricción se distingue entre adherencia y deslizamiento, también en el procedimiento de aglutinado es conveniente diferencia entre la fuerza de desprendimiento inicial y la fuerza de desprendimiento posterior por longitud de desprendimiento. Para una buena consistencia de la adherencia en un producto, es de importancia la fuerza de desprendimiento posterior.

Estas magnitudes físicas se determinaron con una máquina de ensayos de rotura. En las mordazas de la máquina se tensaron las chapas de aluminio dobladas en ángulo (30 x 100 mm.²) de forma que las superficies adhesivas (70 x 100 mm.²) estén en posición ortogonal respecto de las mordazas. El sistema distendió con una velocidad de 50 mm/min. Al mismo tiempo, por medio de un registrador gráfico se registraron las fuerzas de rotura que son características para la respuesta de la consistencia.

En resumen, de la tabla se puede deducir lo siguiente



te:

La lámina adhesiva según el ensayo 1, un polimeriza-
do de etileno, ácido acrílico y un alquilacrilato C_2-C_5 , co -
rresponde al estado de la técnica. Los acopolimerizados que -
5 consisten en etileno y una acrilamida presentan sólo una -
mínima consistencia de la adherencia. (Ensayos 2 y 3).

Los terpolimerizados de etileno, alquiacrílico C_2-C_5
y mínimas cantidades de acrilamida poseen capacidad de adherenu
cia en mínimo grado a la chapa de aluminio (ensayos 4 y 5); la
10 capacidad de adherencia se mejora considerablemente alimentan-
do la proporción de acrilamida hasta 8% en peso aproximadamen-
te (ensayos 6 a 10), sin que ello influya desfavorablemente -
en las propiedades físicas del polimerizado.

El procedimiento objeto del invento se explica más -
15 detalladamente mediante una serie de ejemplos que figuran a -
continuación:

Ejemplo 1

Los polimerizados mixtos de etileno conteniendo ami-
das del ácido acrílico y ésteres del ácido acrílico se trataron
20 por prensado o extrusión hasta formar láminas de 0,2 mm. de es-
pesor.

Las láminas prensadas se fabricaron partiendo de un-
polimerizado mixto triturado, que se preno por ambos lados -
con chapas de hierro de 4 mm. colocado entre un recubrimiento-
25 de teflón reforzado con fibra de vidrio, en una prensa de labo-
ratorio, en las siguientes condiciones:

Presión de prensado	20 kp/cm ²
Tiempo de prensado	2 minutos
Temperatura de prensado	180°

30 Se obtuvieron láminas bien plastificadas.



Para la fabricación de la lámina adhesiva por el procedimiento de extrusión se introdujo un polimerizado mixto granulado a través de la tobera, de abertura amplia, de un extrusor Collin, a 170°, se trabajó hasta transformarla en una lámina de 0,2 mm. de espesor.

La lámina fabricada por uno de los procedimientos - descritos anteriormente composición: 80,3% en peso de etileno-12,6% en peso de butilacrilato terciario y 7,1% en peso de acrilamida de 0,2 mm. de espesor aproximadamente se coloca entre dos chapas de aluminio, que se habrán limpiado previamente de 100 x 100 x 0,15 mm.³ y se prensan a 180°C con una presión de 20 kg/cm² durante 2 minutos. Para juzgar la adherencia, se determina resistencia a la formación de escamas según el procedimiento indicado en la página 6. El resultado da un desprendimiento posterior de 2,8 kp/cm. Un terpolimerizado patrón preparado a base de etileno/ácido acrílico/butil acrilato terciario con 8,3 % en peso de ácido acrílico y 7 % en peso de butilato-terciario, por el mismo procedimiento de comprobación da como valores 7,2-8 kp/cm. para el desprendimiento inicial y 3 kp/cm para el desprendimiento posterior.

Ejemplo 2

Siguiendo el ejemplo 1 se fabrica un material adhesivo de estructura Aluminio/lámina adherente/ aluminio, consistiendo el terpolimerizado en 83,4 % en peso de etileno, 10,5 % en peso de n-butilacrilato y 6,1 % en peso de acrilamida. El desprendimiento inicial es de 7,2-7,5 kp/cm. y el desprendimiento posterior, de 2,7 kp/cm.

Ejemplo 3

Con una lámina de LDPE de 4 mm. de espesor, las chapas de aluminio y lámina adhesiva se fabrica un sistema sand -



wich aluminio/terpolimerizado/polietileno/terpolimerizado/alumini
nio, con un polimerizado mixto de composición 84,2 % en peso -
de etileno, 8,9 % en peso de butilacrilato terciario y 6,9 % en
peso de acrilamida.

5 La mejor capacidad de adherencia se obtiene mediante
una presión de 2-3 kp/cm², tiempo de prensado 30-45 segundos y
temperaturas de 180°, pues en éstas condiciones la lámina de -
LDPE sólomente se convierte en plástico en las superficies a -
adherir y por tanto el sistema conserva su consistencia total.

10 Se obtienen sistemas sandwich de peso específico bajo
y buenas propiedades físicas. La resistencia al desprendimien-
to posterior es de 3,8 kp/cm. frente a 3,5 kp/cm. en un elemen
to sandwich obtenido de la misma forma, en el cual se utiliza -
un terpolimerizado de 89 % en peso de etileno, 7 % en peso de-
15 ácido acrílico - butilato terciario y 4 % en peso de ácido acrí
lico.

Ejemplo 4

 Siguiendo las condiciones dadas en el ejemplo 3, se-
fabrica un elemento sandwich hierro/terpolimerizado/polietileno/
20 terpolimerizado/, hierro, utilizando un polimerizado mixto con
índice de fusión 4,5 y composición 85 % en peso de etileno, 8,
2 % en peso de butilacrilato terciario y 6,2 % en peso de acrí
lamida. Como polietileno para la capa intermedia sirve un po-
lietileno a alta posición con índice de fusión 0,2 y 0,918 de-
25 espesor.

 El sistema sandwich presenta una resistencia al des -
prendimiento inicial de las superficies adhesivas hierro/polie
tileno de 2,3 y una resistencia al desprendimiento posterior -
de 1,6 kp/cm.

30 Ejemplo 5



1974

Entre dos láminas de madera multilaminar de 5mm. de espesor se coloca una lámina de 200 u de espesor aproximada - mente, de un terpolimerizado con un índice de fusión de 4,5 - y de composición 85,5 % en peso de etileno, 8,4 % en peso de n-butylacrilato y 6,1 % en peso de acrilamida. Las láminas de 5 madera multilaminar se tensan con una prensa de tornillo y el sistema se calienta en una estufa durante 15 minutos a 200°C. En la comprobación de la lámina de unión en una máquina de en sayos de rotura la madera multilaminar se abre a 40 kp/cm., - 10 mientras que la adherencia todavía sigue siendo normal.....

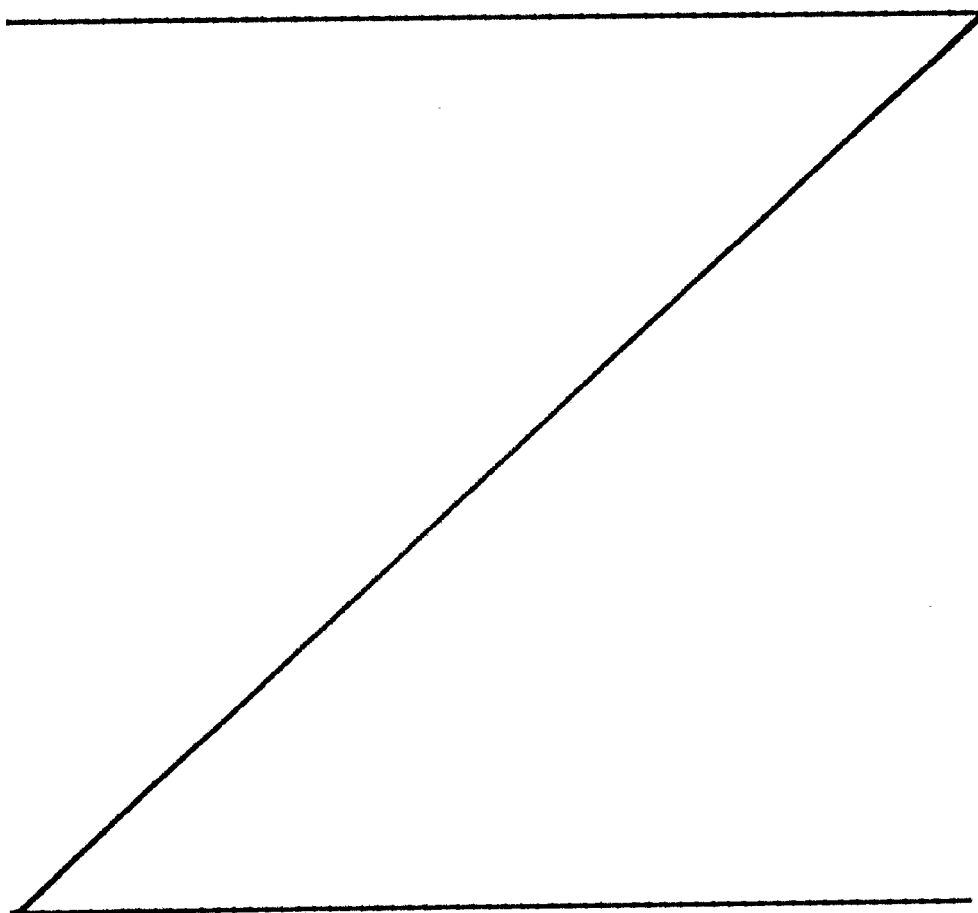


Tabla 1.- Composición del polímero del polimerizado mixto de etileno y consistencia de la adherencia.

Ensayo nº	Acido acrílico % en peso	Ester del ácido acrílico % en peso	Residuo de alcohol	Acrilamina % en peso	Etileno % en peso	Consistencia de la adherencia con:		
1	8,3	7,0	-	84,7	7,5	3,0	7,1	3,5
2	< 0,1	16,8	-	83,2	sin adherencia	-	-	-
3	< 0,1	-	8,1	91,9	2,3	0,3	0,3	0,3
4	< 0,1	7,8	1,0	91,2	1,5	0,2	0,2	0,2
5	0,1	7,9	1,4	90,7	2,5	0,2	0,2	0,2
6	0,1	7,6	2,7	89,7	3,8	1,1	1,1	1,1
7	< 0,1	10,5	6,1	83,4	7,3	2,7	2,7	2,7
8	0,45	7,7	6,9	85,95	9,7	2,7	10,0	3,8
9	0,45	12,6	7,1	79,85	11,2	2,8	2,8	2,8
10	< 0,1	10,1	6,5	83,4	7,5	2,8	2,8	2,8

1 12 1





REIVINDICACIONES

- 1ª.- Procedimiento para aglutinado y estratificado de mate -
rias primas, mediante la utilización de un polimerizado mix-
to de olefina como agente aglutinante o estratificante, en -
5 el que las materias primas, a temperatura de elevación y, da
do el caso, a presión elevada, se aglutinan por medio del po
limerizado mixto fundido o se estratifican con él, caracteri
zado porque como polimerizado mixto de olefina se utiliza un
polimerizado terpolimerizado, que contiene 70 a 90 partes en
10 peso de etileno; 0,5 a 10 partes en peso de la amida de un -
ácido carbónico etilénico no saturado, así como 0,5 a 20 par
tes en peso del éster de un ácido carbónico no saturado, de-
biendo ser 100 la suma de las partes en peso en cada caso.
- 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado --
15 porque como polimerizado mixto de olefina se utiliza un ter-
polimerizado que contiene 80 a 90 partes en peso de etileno;
2,5 a 8 partes en peso de la amida de un ácido carbónico C₃-
C₅ etilénico no saturado, así como 7 a 15 partes en peso del
alquiléster C₁-C₈ de un ácido carbónico C₃-C₅ etilénico no -
20 saturado, debiendo ser 100 la suma de las partes en peso en
cada caso.
- 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, carac
terizado porque como polimerizado mixto de olefina se utili-
za un terpolimerizado que contiene 80 a 90 partes en peso de
25 etileno; 2,5 a 8 partes en peso de acrilamida, así como 7 a -
15 partes en peso de un alquiléster C₂-C₅ del ácido acrílico
debiendo ser 100 en cada caso la suma de las partes en peso.
- 4ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª a 3ª, caracteri
zado porque el alquiléster C₂-C₅ del ácido acrílico es buti-
30 lacrilato terciario.

22 JUN. 1974

5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA AGLUTINADO Y ESTRATIFICADO DE MATERIAS PRIMAS".

Consta la presente memoria descriptiva de catorce hojas, numeradas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 22 JUN. 1974¹

RODOLFO DE LA TORRE
P. R.

Enilio García Arteaga