

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11	NUMERO	477.931
22	FECHA DE PRESENTACION	21-Febrero-1.979

A1

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:		32	FECHA	23-2-78	33	PAIS	Gran Bretaña
31	NUMERO	7361/78						

47	FECHA DE PUBLICIDAD		51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	C08L 23/08	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
----	---------------------	--	----	-----------------------------	------------	----	-----------------------------------	--

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION QUE COMPRENDE UN COPOLIMERO DE ETILENO Y UN HIDROCARBURO LIQUIDO"

71 SOLICITANTE (ES)

POLYMER INVESTMENTS N.V.

(CASE No. 21867 (SPAIN))

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Curaçao, Antillas Holandesas

75 INVENTOR (ES)

PETER BROWN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.245)

MCS/.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones que comprenden copolímeros de etileno en mezcla con aceite de hidrocarburo líquidos compatibles, y a las composiciones que son el producto del procedimiento.

5

FUNDAMENTO DE LA INVENCION Y TECNICA ANTERIOR

Los copolímeros de etileno que se emplean en el procedimiento de la presente invención son las sustancias poliméricas termoplásticas que se han usado en la técnica anterior para preparar composiciones según los procedimientos llamados de "masa fundida caliente". Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo han sido punteros en la tecnología de masa fundida caliente, mientras que los copolímeros de etileno con ésteres de acrilato han sido de menor importancia.

10

15

Los usos y el mezclado de adhesivos a emplear en los procedimientos de masa fundida caliente se han revisado por J. D. Domine y R.H. Schaufelberg en el Capítulo 30 de la segunda edición del "Handbook of Adhesives" ("Manual de adhesivos"), editado por Irving Skeist y publicado por Van Nostrand Reinhold Company en 1977.

20

Según las definiciones contenidas en él, un adhesivo de masa fundida caliente es un compuesto termoplástico que es normalmente sólido a temperatura ambiente, y que se hace suficientemente flúido a temperatura elevada para "mojar" a un sustrato al que se aplica. Al enfriarlo desde el estado fundido, el compuesto solidifica rápidamente y forma uniones fuertes con el sustrato. La reticulación del polímero no es necesaria para obtener buenas propiedades físicas, y por lo tanto el ciclo de fusión y solidificación puede re-

25

30

petirse.

El uso de composiciones que contienen copolímeros de etileno según los procedimientos de masa fundida caliente da como resultado una adhesión superior a una variedad de sustratos, en comparación con los resultados obtenidos cuando el principal aglutinante es polietileno. Aunque las composiciones que contienen copolímero de etileno/acetato de vinilo son más susceptibles a la fluencia en frío y al ataque por disolventes que las que comprenden o bien polietileno o una poliamida como aglutinante principal, sin embargo, por causa de su superior adhesión, buenas propiedades mecánicas tales como un alto grado de flexibilidad, y su amplia compatibilidad con una variedad de resinas y ceras modificadoras, estos copolímeros ofrecen un campo más amplio para la formulación de adhesivos y otras composiciones útiles.

El agua está ausente de las composiciones que se aplican por medio de procedimientos de masa fundida caliente, como igualmente los disolventes orgánicos volátiles.

Cuando ha de usarse un copolímero de etileno en un procedimiento de masa fundida caliente, generalmente se mezcla con resinas y/o ceras modificadoras adecuadas. Mientras que el copolímero de etileno contribuye a las propiedades elastómeras, lo que normalmente influye favorablemente en propiedades físicas tales como resistencia de cohesión, flexibilidad, tenacidad y adhesión, tanto a temperaturas bajas como elevadas, y contribuye al logro de una aceptable viscosidad de la masa fundida, la resina modificadora da adhesión específica al sustrato y "humectación" o mojado del mismo por la composición. Los componentes no polímeros o no resinosos que se añaden frecuentemente a las composiciones

adhesivas aplicadas en forma de masas fundidas calientes son ceras como se han citado anteriormente; plastificantes líquidos; cargas inorgánicas; pigmentos; antioxidantes, etc.

Según el capítulo antedicho en el "Handbook of Adhesives" ("Manual de adhesivos") editado por Irving Skeist, se usan plastificantes o modificadores líquidos en grado limitado, para aportar propiedades tales como flexibilidad, características específicas de humectación y viscosidad a la composición. Los plastificantes líquidos que se han propuesto anteriormente para uso junto con copolímeros de etileno en composiciones a aplicar por procedimientos de masa fundida caliente pertenecen, en general, a la clase de los ésteres orgánicos, aunque también se han propuesto otras sustancias líquidas, tales como compuestos aromáticos polinucleares clorados. El plastificante particular y su proporción en una composición particular dependen de varios factores, siendo consideraciones importantes el coste y la compatibilidad del plastificante con los demás ingredientes de la composición, especialmente con el copolímero de etileno.

Para indicar el intervalo cuantitativo de ingredientes más frecuentemente usados en la práctica comercial de los procedimientos de masa fundida caliente, se hace referencia a la tabla siguiente, reproducida del Capítulo 1 del "Handbook of Adhesives" ("Manual de adhesivos"):

<u>Ingrediente</u>	<u>Proporción en peso, %</u>
Copolímero(s) de etileno	20-50
Resina(s) modificadora(s)	20-50
Cera(s)	0-20
Plastificante(s)-líquido(s)	0-20

<u>Ingrediente</u>	<u>Proporción en peso, %</u>
Carga(s)	0-20
Antioxidante(s)	0,1-1

5 En el mismo trabajo de referencia, en las páginas 502-504, se llama la atención sobre algunas de las dificultades asociadas a los procedimientos de masa fundida caliente a escala comercial que implican el uso de copolímero de etileno/acetato de vinilo en la industria de las alfombras, para los siguientes usos finales:

- 10
1. estratificación de soporte doble de alfombras de pelo
 2. Cintas de costura de alfombras, y
 3. cintas de alfombras de pelado y pegado.

15 En el caso de la estratificación de soporte doble, la atención se dirige a ... "el problema más difícil, aún no resuelto satisfactoriamente, (es) aplicar una masa fundida caliente de alta viscosidad a una alfombra de 5 m de anchura con buena uniformidad, tanto en la dirección de máquina (de fabricación) como en la transversa". Después de citar y

20 discutir una formulación, los autores comentan que "Los copolímeros EVA (etileno/acetato de vinilo) que contienen de 28 a 33% en peso de VA (acetato de vinilo) y con un índice de fluidez de 5 a 20 se han usado para estratificación de soporte de alfombras. Estos han dado el mejor equilibrio de

25 propiedades y viscosidad. Aunque los copolímeros de inferior I.F. (Índice de fluidez) tendrían mejores propiedades físicas, son de viscosidad mucho más alta. Los copolímeros de inferior contenido de VA son menos costosos, pero tienen peor adhesión y flexibilidad que los productos con 28 a 33%

30 de VA"... "Esta aplicación requiere una formulación muy ba-

Tata...Las cargas han de usarse en muy pequeña proporción para disminuir el coste porque aumentan de modo significativo la viscosidad y reducen la flexibilidad. Como sólo se usan copolímeros de I. F medio (5 a 20 dg/min), los grandes contenidos de carga reducen mucho la resistencia a la tracción y el alargamiento, lo que da un producto desmenuzable".

Además de la dificultad de aplicar volúmenes tan grandes de composición fundida a un sustrato, existe además la dificultad de calentar y mezclar un número de ingredientes juntos en grandes cantidades para formar una masa viscosa uniforme, y de suministrarla al lugar de aplicación, tanto si es desde un equipo situado en una zona adyacente de la misma factoría, como desde una factoría diferente.

Se ha descubierto ahora en la invención un procedimiento por el que estas dificultades pueden reducirse e incluso eliminarse, que es de amplia aplicabilidad para muchos usos finales para los que podrían emplearse procedimientos de masa fundida caliente según la técnica anterior, pero que muestra ventajas en casos en los que se consumen grandes volúmenes de la composición, tales como el soporte de alfombras de pelo. Este descubrimiento se basa en el otro descubrimiento de que unos miembros de una cierta clase de aceites de hidrocarburos líquidos relativamente poco costosos tienen una excelente compatibilidad con los copolímeros de etileno, una vez que unas mezclas que comprenden estos últimos en forma de polvo junto con el aceite de hidrocarburo se han calentado hasta la temperatura de fusión de la resina.

Es sabido que es posible efectuar la reducción de tamaño de ciertos copolímeros de etileno, tales como copolímeros de etileno/acetato de vinilo 72/28 (72% de etileno-28%

de acetato de vinilo) que tienen un valor de índice de fluidez bajo, tal como alrededor de 5, lo que indica un peso molecular relativamente alto comparado con copolímeros que tienen la misma composición y que muestran un índice de fluidez superior. Usando el equipo y los procedimientos conocidos en la técnica anterior, es posible obtener estos copolímeros en forma de polvos de fácil fluidez. Se ha hecho ahora en la invención la valiosa y sorprendente averiguación de que pueden añadirse grandes proporciones de los hidrocarburos líquidos compatibles antedichos a un copolímero de etileno en forma de un polvo sólido, empleando un equipo de mezclado sencillo y sin calor.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una composición que comprende un copolímero de etileno y un hidrocarburo líquido, en el que un copolímero de etileno, que está en forma de un polvo sólido, se mezcla con desde 40 a 220, preferiblemente 80 a 120, partes en peso por 100 partes en peso de copolímero de etileno de un hidrocarburo líquido, preferiblemente un hidrocarburo altamente aromático, que cumple con el ensayo de compatibilidad que más adelante se define, para formar una mezcla de partículas sólidas discretas que comprenden al menos estos dos ingredientes, siendo la composición resultante capaz de fluir libremente.

Una de las características valiosas del presente procedimiento reside en la posibilidad de incorporar fácilmente proporciones relativamente grandes de cargas inorgánicas en la composición resultante, conservando al mismo tiempo la totalidad o parte de las características físicas valio

5 sas de las composiciones de masa fundida caliente de la técnica anterior que contienen un copolímero de etileno como principal agente aglutinante, tales como flexibilidad, buenas propiedades de adhesión y cohesión, tenacidad y resistencia al desgarro. En los procedimientos de masa fundida caliente de la técnica anterior, una carga inorgánica en polvo se mezclaba con el copolímero fundido y los demás ingredientes, y la simple operación de mezclar estos materiales era una operación inconveniente cuando se efectuaba en gran escala, cuyas desventajas se solucionan empleando el presente procedimiento. La cantidad de aceite de hidrocarburo líquido plastificante usado en el presente procedimiento para formar las composiciones de fácil fluidez varía de 40 a 220, preferiblemente de 80 a 120, partes en peso por 100 partes en peso de copolímero de etileno. El criterio, tanto en cuanto a la cantidad de hidrocarburo líquido plastificante como en el tipo del mismo, es un simple ensayo de compatibilidad que se describirá más adelante.

20 Parece que el efecto de plastificar el copolímero de etileno con el aceite de hidrocarburo compatible es realmente hacer una contribución a la flexibilidad y extensibilidad del copolímero sin perjudicar seriamente la tenacidad, resistencia al desgarro, resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción y las propiedades elastoméricas que son características del copolímero. La combinación resultante de propiedades físicas tiene un excelente mérito tecnológico. Entre otras ventajas conseguidas, sobresale la de la capacidad de una fácil incorporación de proporciones muy altas de cargas inorgánicas baratas adecuadas, sin sacrificio indebido de las excelentes propiedades físicas.

Como se mostrará más adelante, el presente procedimiento ha hecho posible producir fácilmente nuevas composiciones tenaces y flexibles, aún con alta carga a un coste de materias primas total relativamente bajo y con bajos costes de mezcla do.

5

Aparte de las cargas, otros ingredientes que están convencionalmente presentes en las composiciones de copolímeros de etileno o de masa fundida caliente pueden estar presentes, si se desea, en las presentes composiciones de copolímeros de etileno. Sin embargo, en muchos casos, la presencia del hidrocarburo líquido, que es relativamente poco costoso comparado con el copolímero, evita la necesidad o deseabilidad de añadir otros materiales tales como resinas modificadoras, ceras y otros plastificantes líquidos.

10

15

Empleando el procedimiento de la presente invención se puede proporcionar la muy deseable facilidad de formular composiciones relativamente flexibles incluso con alta carga, que contienen uno o más agentes aglutinantes polímeros y cargas inorgánicas adecuadas, de tal modo que se logre una aglutinación adecuada de altas proporciones de las cargas inorgánicas. Tales composiciones se aplican frecuentemente a las superficies de sustratos, tanto rígidos como semi-rígidos y más o menos flexibles, tales como materiales textiles tejidos, materiales textiles no tejidos, cañamazos, papel, tableros celulósicos, películas y hojas metálicas y de polímeros orgánicos, fieltros y otras fibras orgánicas o inorgánicas en matas, cosidas y aglutinadas, y así sucesivamente, con objeto de producir artículos tales como alfombras y otros recubrimientos de suelos, materiales textiles de amplia variedad, papeles que tienen ciertas propiedades

20

25

30

16038

específicas, cintas recubiertas, etc. Se han usado para tales fines látex y emulsiones de polímeros elastómeros o flexibles naturales y sintéticos, así como poli-(cloruro de vinilo) plastificado con plastificantes de tipo éster, pero el procedimiento de la presente invención proporciona un nuevo sistema aglutinante, que a veces es al mismo tiempo más barato y más eficaz con respecto a costes de materias primas y a la economía de preparación y uso.

Otras ventajas de emplear grandes proporciones de aceite de hidrocarburo compatible para plastificar el copolímero de etileno es que la temperatura de fusión requerida para fundir la composición disminuye sustancialmente cuando la composición se prepara por el presente procedimiento. Sorprendentemente, en las aplicaciones y los usos finales que se han investigado en la invención, hay poca o ninguna tendencia a la migración del hidrocarburo líquido fuera de la composición en condiciones normales de servicio.

Por consiguiente, en otro aspecto la presente invención proporciona una composición que comprende una mezcla de un copolímero de etileno y un hidrocarburo líquido, y, opcionalmente, una carga, en forma de un polvo seco de fácil fluidez preparado por el presente procedimiento.

Una característica sorprendente e inesperada de la presente invención es que cuando el hidrocarburo líquido se añade al copolímero de etileno en una cantidad de desde 40 a 220 partes en peso por 100 partes en peso de copolímero de etileno, y dentro de este intervalo, el hidrocarburo líquido se dispersa y absorbe rápidamente de tal modo que la mezcla conserva sus propiedades de ser un polvo de fácil fluidez.

Este polvo de fácil fluidez que comprende el copolímero de etileno con hidrocarburo líquido plastificante puede usarse por los métodos convencionales en la tecnología de resinas en polvo. Es decir, el polvo puede aplicarse a la superficie o al sustrato a recubrir o al que ha de unirse, y después fundirse por aplicación de calor, o el polvo puede aplicarse a un sustrato previamente calentado para efectuar la fusión. En cualquier caso, el procedimiento de preparar una composición que comprende una mezcla de resina de copolímero de etileno plastificada con hidrocarburo líquido compatible en grandes proporciones, por medio de un mezclado en polvo, no se ha empleado anteriormente en la técnica y representa un progreso considerable en la misma.

Es deseable que las partículas de copolímero de etileno en polvo no sean mayores de 1200 micras (1,2 milímetros). Preferiblemente al menos el 80% del polvo debe tener un tamaño de partícula no superior a 700 micras, mientras que el 20% en peso restante puede tener un tamaño desde 700 a 1200 micras. Se obtienen resultados particularmente buenos usando un polvo que tiene partículas en el intervalo de tamaño de desde 50 a 700 micras, estando entre alrededor de 90 y 100% en peso del copolímero en polvo dentro de este intervalo. Sin embargo, no se excluye en la invención el uso de copolímeros de etileno molidos en forma de polvos más finos o más gruesos que los indicados antes, o molidos a unos intervalos más anchos o más estrechos de distribución de tamaños, siempre que dicho copolímero esté en forma de un polvo de fácil fluidez una vez que se ha mezclado con el hidrocarburo líquido compatible. El uso de polvos más gruesos en el presente procedimiento puede causar superficies

más rugosas cuando la composición se aplica a un sustrato, o a composiciones más granulosas, y puede exigir más altas temperaturas de fusión o períodos más largos a temperaturas elevadas para causar la fusión y fluir en forma de una composición coherente bien aglutinada. Los tamaños de partículas citados se miden por tamizado en tamices normalizados, pero también pueden estimarse usando un microscopio óptico.

En el uso de la presente composición, que implica la fusión de la mezcla que comprende copolímero en polvo, aceite de hidrocarburo plastificante y una o más cargas inorgánicas en forma de polvo, es deseable usar cargas de baja densidad para asegurar la formación de polvos de fácil fluidez. Por ejemplo, el carbonato de magnesio es muy adecuado, bien sólo o en combinación con carbonato de calcio.

Se advertirá que una ventaja importante que tienen las composiciones hechas por el presente procedimiento es la excelencia de las propiedades físicas que muestran, especialmente su flexibilidad y tenacidad, tanto que puede haber también presentes proporciones muy altas de cargas inorgánicas sin causar un sacrificio indebido de las propiedades físicas. Como el mejor modo de usar estas cargas inorgánicas es en forma de polvo, la aptitud para preparar la mezcla de resina de copolímero de etileno e hidrocarburo líquido plastificante compatible en forma de polvo de fácil fluidez hace relativamente sencilla la posterior adición y mezcla de proporciones importantes de carga inorgánica en polvo, usando si es necesario el mismo equipo de mezclado.

La mezcla en polvo resultante, que comprende copolímero de etileno, hidrocarburo líquido plastificante compatible, carga inorgánica, y cualquier otro ingrediente ne-

cesario, puede aplicarse finalmente a la superficie o el sustrato a recubrir o unir en forma de un polvo, y después fundirse por medio de calor.

5 Es un descubrimiento sorprendente y valioso el hecho de que el copolímero de etileno en las composiciones preparadas por el presente procedimiento es capaz de aglutinar eficazmente proporciones muy altas de cargas inorgánicas, conservando al mismo tiempo la capacidad de adherirse a la superficie de sustratos a los que la composición puede aplicarse, y que pueden ser o no de naturaleza fibrosa. La conservación de esta propiedad adhesiva se atribuye a la presencia de proporciones relativamente altas de aceite de hidrocarburo compatible, que, al ser un plastificante eficaz para el copolímero de etileno, favorece el mojado de las partículas de carga por el copolímero plastificado por fusión de este último por el calor. Al mismo tiempo, el copolímero plastificado fundido conserva su capacidad de mojar la superficie de sustratos a los que se aplica la composición, y no se perjudica indebidamente la adhesión a sustratos que es característica de esta clase de copolímeros de etileno cuando se usan en composiciones de masa fundida caliente tipificadas en la técnica anterior.

10

15

20

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende una mezcla de un copolímero de etileno y un hidrocarburo líquido y, opcionalmente, una carga en forma de una dispersión acuosa de fácil fluidez. Esta dispersión puede prepararse dispersando posteriormente la mezcla de polvo seco en agua, o efectuando el mezclado en agua. La dispersión o suspensión en agua resultante puede utilizarse y aplicarse después por métodos

25

30

que son familiares en la técnica del uso y aplicación de látex o dispersiones acuosas de altos polímeros, tanto sintéticos como naturales.

En la tecnología del látex es práctica común añadir a un látex o una dispersión acuosa de polímero cargas inorgánicas u otros ingredientes en forma de polvo, junto con dispersiones de resinas modificadoras, tales como resinas espesantes, aceites plastificantes o diluyentes, espesantes, agentes dispersantes y estabilizantes, antioxidantes, etc, con o sin calor, empleando equipo relativamente sencillo de agitación y mezclado. Puede usarse también un equipo similar para dispersar en agua una mezcla en polvo de copolímero de etileno e hidrocarburo- líquido compatible que se ha formado previamente por mezclado en seco en aire, y de hecho el más adecuado es un equipo de mezclado sencillo. Por ejemplo, habiendo dispersado en agua el polvo que comprende el copolímero de etileno y el hidrocarburo líquido compatible, con ayuda de agentes emulsionantes y estabilizantes de emulsión si es necesario, pueden añadirse también cargas inorgánicas y otros ingredientes en polvo, bien secos o ya dispersados en agua. El orden de mezclado y dispersión en agua no es crítico y puede variarse según convenga, pero en cualquier caso la dispersión acuosa resultante puede aplicarse y usarse según los procedimientos de la tecnología de látex acuosos. Se prefiere efectuar la preparación de las composiciones acuosas y su primera aplicación al sustrato a temperatura ambiente ordinaria, o en cualquier caso a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del copolímero de etileno, y continuar después, en uso, con las operaciones de secado y fusión a una temperatura elevada, que

pueden efectuarse al mismo tiempo.

Ha de entenderse que cuando el copolímero en polvo se convierte en una dispersión acuosa, no hay virtualmente ningún cambio en el tamaño y la forma de los gránulos o partículas. El intervalo de tamaños de estas partículas que están presentes, y que se ha especificado previamente, es mucho mayor que el intervalo presente en emulsiones o látex polímeros acuosos verdaderos, tales como los hechos por polimerización en emulsión acuosa. La diferencia de tamaño llega a ser de dos o tres órdenes de magnitud. Que sepan los autores de la invención, los látex de copolímeros acuosos, en los que los copolímeros tienen la composición útil en el procedimiento de la invención, no son artículos comerciales.

Por lo tanto, cuando se emplea una realización preferida del procedimiento, que implica la preparación intermedia de dispersiones acuosas que comprenden el copolímero en polvo, la evaporación del agua durante el secado probablemente contribuye poco o nada a la formación de composiciones de alta coherencia. El mecanismo de formación de película es completamente diferente del de los látex acuosos de polímeros, e implica más bien la presencia del aceite plastificante en las partículas, o rodeándolas, a la temperatura de fusión de copolímero. El mecanismo es esencialmente el mismo haya o no agua presente. Por lo tanto, el presente procedimiento que implica el uso de dispersiones acuosas, es esencialmente una ampliación del procedimiento que implica el uso de polvos secos, y el agua sirve sencillamente como medio de transporte de la mezcla al punto de aplicación, y para un mezclado aún más fácil y más íntimo

30

16039

del copolímero en polvo, el aceite de hidrocarburo y la carga, si ha de emplearse una carga, especialmente cuando hay presentes altas proporciones de carga.

5 Al usar estas dispersiones acuosas, tanto si contienen altas proporciones de carga dispersada, proporciones intermedias, o nada de carga, puede admitirse una distinción en los posibles métodos de uso, en comparación con los métodos empleados comúnmente en la tecnología del látex convencional. Después de la evaporación del agua con ayuda
10 de calor, por ejemplo en estufas de circulación forzada usando aire a temperaturas elevadas, la composición fundida, debido al alto grado de termoplaticidad de la resina de copolímero de etileno plastificada con aceite de hidrocarburo compatible, está en un estado deformable y adherente cuando
15 está caliente. En este estado, la composición puede moldearse, extruirse, calandrarse o transformarse en láminas fácilmente, o, si se extiende sobre la superficie de un sustrato, puede gofrarse con un motivo si se desea. Alternativamente, pueden aplicarse y adherirse a la superficie de la composición caliente otras superficies tales como las de materiales textiles o papel. De este modo, puede efectuarse
20 la combinación de materiales textiles o de soportes de alfombras, por ejemplo, de modo muy rápido y eficaz comparado con el uso de látex o emulsiones de polímeros convencionales, en los que la fase polímera dispersada es mucho menos termoplástica, y cuyo uso exige la presencia de algo de humedad durante la combinación, con el fin de formar uniones
25 fuertes entre las superficies a combinar. Así el empleo del procedimiento que implica una mezcla que comprende copolímero de etileno en polvo e hidrocarburo líquido compatible en forma de dispersiones acuosas puede dar como resul

tado un tratamiento mucho más rápido y eficaz en gran escala que los procedimientos convencionales de formación de soportes o de combinación usando un látex acuoso, ya que el secado de la capa de adhesivo puede ser completo antes de la aplicación del soporte al material textil o la alfombra.

En otra realización de la formación de las dispersiones acuosas por el presente procedimiento, el copolímero de etileno en polvo y el hidrocarburo líquido compatible no se mezclan en un estado esencialmente anhidro, sino que se mezclan en presencia de agua y se dispersan en ella, opcionalmente en presencia de carga o cargas si las hay, que pueden estar ya dispersas en el agua.

Esto puede lograrse o bien preparando dispersiones acuosas separadas de los varios constituyentes y después mezclándolas, o más conveniente y preferiblemente por adición del copolímero de etileno en polvo, el hidrocarburo líquido compatible, y, opcionalmente, la carga o las cargas, si las hay, todos ellos en estado esencialmente anhidro, al agua en el mismo recipiente o vaso. Este procedimiento preferido para llevar a cabo esta realización del procedimiento es un proceso muy conveniente para preparar las composiciones usando las técnicas de la tecnología del látex, ya que todo el mezclado puede hacerse en un solo recipiente, si se desea, incluyendo el copolímero de etileno en polvo, el hidrocarburo líquido compatible, y la carga o las cargas inorgánicas en polvo, si las hay. Como en el caso de formar dispersiones acuosas usando una mezcla de polímero preformada del copolímero de etileno y el aceite de hidrocarburo, es muy adecuado un equipo de mezclado sencillo. Pueden usarse agentes emulsionantes o estabilizantes para ayudar a la

formación de una dispersión acuosa, y los varios constituyentes pueden añadirse en cualquier orden siempre que todos ellos estén mezclados a fondo y dispersados.

Es muy sorprendente que puedan obtenerse dispersiones acuosas por medio de estos procedimientos, y sin que muestren una sedimentación importante en largos períodos de tiempo. Sólo se requieren proporciones relativamente pequeñas de agua para formar dispersiones muy fluidas que tienen un contenido muy alto de constituyentes no volátiles y que muestran un buen comportamiento reológico, ya que el agua es un excelente medio dispersante volátil e inerte.

Cuando la dispersión acuosa contiene proporciones importantes de una carga o cargas inorgánicas en polvo, la superficie específica de las partículas de tal o tales cargas ha de estar preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 3,4 cm^2/g , ya que de lo contrario las dispersiones acuosas tienden a ser inestables en almacenamiento, o inadecuadas en otros aspectos.

Estas dispersiones acuosas que comprenden el copolímero de etileno en polvo y el hidrocarburo líquido compatible, y la carga inorgánica, si la hay, en forma de polvo, tiene las ventajas de la facilidad de transporte al lugar de aplicación, y la facilidad de aplicación por métodos tales como la pulverización o la extensión en comparación con las mezclas fundidas, o incluso en comparación con los polvos de fácil fluidez antedichos que comprenden el copolímero de etileno y el hidrocarburo líquido compatible.

Además, después de la aplicación de la dispersión acuosa puede secarse y fundirse rápidamente al mismo tiempo en estufas de circulación forzada de aire caliente, en las que la mez-

cla de polvo podría diseminarse.

5 Cuando la composición está en forma de una dispersión acuosa, puede ser deseable incorporar en la dispersión un copolímero en látex preformado. Cuando tal dispersión se aplica como composición de recubrimiento, la presencia del látex preformado sirve para dar a la composición alguna resistencia ("resistencia en crudo") y sirve para mantenerla en su posición antes de fundirla. El látex puede servir además para aglutinar o ayudar a aglutinar el copolímero de etileno y el hidrocarburo antes de la fusión. El látex preformado que se incorpora en la dispersión acuosa es preferiblemente un látex de polímero resistente a los aceites, tal como un copolímero de acetato de vinilo/etileno 80/20, que es un copolímero de látex particularmente adecuado cuando el copolímero de etileno de la dispersión es un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

10 Los copolímeros de etileno que pueden usarse para formar las presentes composiciones son típicamente copolímeros de etileno-acrilato y copolímeros de etileno-acetato de vinilo, prefiriéndose estos últimos. En estos últimos copolímeros preferidos, la proporción de unidades de acetato de vinilo copolimerizado es preferiblemente de 18 a 40% en peso, y más preferiblemente de 18 a 28% en peso, comprendiendo el resto del peso de copolímero unidades de etileno copolimerizado. Estos copolímeros se caracterizan también según su índice de fluidez, que se determina según procedimientos de ensayo estándar, y que es una medida de la viscosidad del copolímero en estado fundido. Se cree que la viscosidad en estado fundido está relacionada a su vez con el peso molecular medio de un copolímero de una com

30

16039

posición química dada, y también está influenciado por la distribución de pesos moleculares. Un índice de fluidez bajo corresponde a una viscosidad en estado fundido alta, y a un peso molecular elevado. Los copolímeros que son re-
5 lativamente muy susceptibles a la reducción de tamaño por medios mecánicos hasta un polvo por medio de procedimientos conocidos en la técnica anterior, son copolímeros que son más rígidos y menos deformables a temperatura ambiente normal, es decir, los que tienen un índice de fluidez más bien
10 bajo, en lugar de alto.

Por lo tanto, y para usar un copolímero en forma de polvo, es necesario determinar primero qué calidades de copolímero pueden obtenerse en forma de polvos por reducción de tamaño por medio de procedimientos conocidos en la técnica anterior. Después es necesario determinar qué aceites
15 de hidrocarburo líquidos tienen compatibilidad con el copolímero o los copolímeros seleccionados, y en qué proporciones, y si las propiedades de la composición resultante son adecuadas para el uso previsto.

Como se ha indicado antes, los hidrocarburos líquidos compatibles que se usan para formar las composiciones de la invención se emplean en proporciones de desde 40 partes a 220 partes en peso por 100 partes en peso de copolímero de etileno presente, y preferiblemente de 80 a 120 partes en
25 peso. Puede emplearse un sólo aceite de hidrocarburo, o dos o más, siempre que la mezcla tenga compatibilidad con el copolímero o los copolímeros seleccionados, en la proporción total que se desea usar, dentro de los intervalos definidos anteriormente.

30 Se ha encontrado que estos hidrocarburos líquidos

pertenecen principalmente a la clase llamada a veces aceites de alto contenido de compuestos aromáticos. Se cree que esta denominación quiere decir la presencia en el aceite de una fracción predominante de hidrocarburos cuyas moléculas constan de compuestos alcohol o cicloalcohol aromáticos. Sin embargo, no se excluyen otros hidrocarburos normalmente líquidos que no se adaptan a esta descripción, ni se pretende sugerir que todos los llamados aceites de hidrocarburos altamente aromáticos serán adecuados. Naturalmente, se da el caso de que algunos aceites de hidrocarburo altamente aromáticos disponibles en el comercio no muestran el grado de compatibilidad suficiente con los copolímeros de etileno-acetato de vinilo para hacerlos adecuados para uso en el presente procedimiento, aunque todos los hidrocarburos líquidos que se han encontrado adecuados hasta ahora sí están comprendidos en esta clase, con base en la información disponible de sus suministradores.

Como descripción, se dan en la siguiente tabla algunas de las propiedades de dos aceites de hidrocarburos compatibles disponibles en el comercio, que dan excelentes resultados en el procedimiento de esta invención:

	✕ Enerflex 771	✕ Gulfrex 55P	Método
Suministrador	BP Oil Ltd.	Gulf Oil Co.	
Peso específico			
25 15,5/15,5°C	1,01	0,992	
Viscosidad cinemática, cSt	24(60°C)	54(38°C)	
Volatilidad, pérdida de peso, 3 h. a			
30 163°C	5,0	1,4	IP45

16039

	<u>Enerflex 711</u>	<u>Gulfrex 55P</u>	<u>Método</u>	
5	Atomos de C aromáticos, %	42	44	ASTM 02140
	Nafténicos	32	26	
	Parafínicos	26	30	
	Compuestos saturados, % en peso	14	10	ASTM D2007
	Compuestos aromáticos, % en peso	85	86	
10	Compuestos polares, % en peso	1	4	

* Marcas de fábrica

Los aceites de hidrocarburo a emplear en el presente procedimiento para formar las composiciones han de cumplir el ensayo siguiente. Una cantidad de copolímero de etileno en polvo, un peso de 50 gramos, se mezcla bien a mano en una bandeja de metal con una cantidad de aceite comprendida en el intervalo antes especificado. La bandeja se coloca en una estufa a una temperatura de 120°C durante unos minutos para fundir el polímero. Se retira la bandeja, se enfría, y se coloca en una cabina enfriada a una temperatura de -20°C durante 18 horas. Se deja que la bandeja se caliente hasta la temperatura ambiente y se examina el polímero. Si el aceite es compatible no se observa ninguna exudación.

El ensayo puede repetirse varias veces empleando diversas proporciones de aceite comprendidas en el amplio intervalo especificado. La proporción máxima de aceite que puede emplearse para formar la composición es la máxima que muestra compatibilidad según el ensayo prescrito.

Los aceites de hidrocarburo que pueden usarse para formar las presentes composiciones son normalmente líquidos a temperatura ambiente, es decir muestran viscosidades no superiores a alrededor de 1000 poises a temperatura ambiente, aunque pueden ser de naturaleza polímera.

Las cargas inorgánicas en polvo, que son constituyentes opcionales, aunque preferidos, de las presentes composiciones, son las de uso corriente en la tecnología del látex, incluyendo, por ejemplo, el carbonato de calcio, arcillas incluyendo el caolín, las baritas, alúmina, pizarra, dióxido de titanio, sílice, mica y talco. Pueden usarse en proporciones de hasta 600 partes en peso y más, basadas en el peso de copolímero presente. Como se ha dicho previamente, se prefieren las cargas de densidad relativamente baja y tamaño grande de partícula.

En las presentes composiciones también puede haber presentes, en pequeñas proporciones, otros constituyentes empleados en la formulación de adhesivos de masa fundida caliente convencionales que comprende copolímeros de etileno. Hay que advertir que las resinas y ceras añadidas a las composiciones de masa fundida caliente antes propuestas no realizan en general la misma función que los hidrocarburos líquidos compatibles en las presentes composiciones. Por lo tanto, aunque opcionalmente también pueden estar presentes en las proporciones propuestas en la técnica anterior, estarán presentes como aditivos y no como sustitutos del hidrocarburo líquido compatible.

Entre otros constituyentes que puede haber presentes durante los procedimientos se encuentran los agentes espumantes o estabilizantes de espuma de la clase usada en

la tecnología del látex. Pueden incorporarse en las dispersiones acuosas, particularmente en conjunción con el látex preformado, si lo hay, para poder preparar una composición formada mecánicamente, de modo que puedan aprovecharse las ventajas de extensibilidad y penetración de las composiciones espumadas, o puedan prepararse composiciones espumadas sólidas por secado. Alternativamente, podrían incorporarse agentes químicos de expansión en la composición seca, con el fin de preparar composiciones sólidas en forma expandida.

5

Como se ha indicado antes, los procedimientos pueden usarse cuando se han usado antes procedimientos de adhesivos o recubrimientos de masa fundida caliente, pero las composiciones pueden ser más baratas que las composiciones anteriores, gracias a la presencia de grandes cantidades de plastificante o extendedor de hidrocarburo líquido y de carga, que son más baratos que las resinas de copolímero de etileno, y que pueden mezclarse fácil y rápidamente con ellas por medio de los procedimientos descritos.

10

20 EJEMPLOS DE LA INVENCION

La invención se ilustra a continuación por medio de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Se preparó una lámina a partir de cantidades iguales en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo en forma de polvo, vendido con la marca de fábrica de "Evatane" 28-05/041 y un hidrocarburo líquido de alto contenido de aromáticos vendido con la marca de fábrica de "Eneflex" 711.

25

El "Evatane" 28-05/041 fue suministrado por Imperial Chemical Industries Ltd. con la siguiente especificación:

30

Contenido de acetato de vinilo

copolímero 28% en peso

Indice de fluidez en estado fundido

5 dg/min

5

Tamaño de partícula

90% en peso de 150-400

micras;

10% en peso de menos de

150 micras

10

El "Eneflex" 711 fue suministrado por British Petroleum Ltd según una especificación que comprendía los siguientes puntos particulares:

Peso específico 1,01 (a 15,5°C)

Indice de refracción 1,56 (a 6,7°C)

Peso molec. medio 280

15

Análisis del tipo de átomos de C:

átomos de carbono aromáticos 42%

átomos de carbono nafténicos 32%

átomos de carbono parafínicos 26%

20

Análisis del tipo molecular (gel de arcilla; ASTM D2007):

Compuestos saturados 14% en peso

Compuestos aromáticos 85% en peso

Compuestos polares 1% en peso

25

La mezcla de copolímero en polvo y aceite era un polvo de fácil fluidez. Se colocó una cantidad en una bandeja y se calentó en una estufa a 120°C, y después se enfrió a temperatura ambiente, formando así una lámina transparente de color ambar de 3-5 mm de espesor, que era flexible y no mostraba señal alguna de exudación o sangrado del aceite plastificante, incluso tras almacenamiento en una cabina de

30

16039

congelación fuerte durante 18 horas a -20°C .

Se cortaron muestras de ensayo de forma de huso y se ensayaron en una máquina de tracción "Instron". Se obtuvieron los datos siguientes en promedio de 5 muestras:

5	Resistencia a la tracción	5,7 MPa
	Alargamiento en la rotura	879%
	Módulo de 700% de alargamiento	4,3 MPa

Hubo fluencia plástica a alrededor de 100% de alargamiento, pero a alargamientos hasta este valor la recuperación elástica se parecía a la de un verdadero elastómero.

Ejemplo 2

Se preparó una dispersión acuosa mezclando los ingredientes siguientes en las proporciones que se indican en peso, añadiéndose los ingredientes en el orden indicado. Los ingredientes se mezclaron en un recipiente usando un agitador sencillo de tipo de hélice sobre un eje central como mezclador.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
20	1. Agua	115,32
	2. "Galgon" en forma de disolución acuosa al 25%	4,0
	3. "Perlakrol" EAD-60, en forma de disolución al 60% (sulfato de amonio y tri	
25	decanol trietoxilado, marca de fábrica de Lankro Chemical Co. &	4,0
	4. Negro de humo, en forma de dispersión al 35%	0,5
	5. "Enerflex" 711	125,00
30	6. "Calnote" H2RT (carbonato de calcio mo	

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
lido)	450,00
7. "Evatane" 28-05/041	100,00
	798,82
	=====

5

Se obtuvo una dispersión homogénea de fácil fluidez, que espesaba por almacenamiento 24 horas a temperatura ambiente.

10

Se aplicó un recubrimiento delgado de la mezcla al dorso de un cañamazo de polipropileno tejido, en el que se habían insertado pelo de hebra de alfombra. Después de un secado rápido bajo calentadores infrarrojos, el material textil se hizo pasar bajo una segunda hoja extendidora en la que se aplicó un recubrimiento más grueso de la mezcla.

15

El material textil hizo pasar después a una estufa calentada por medio de tuberías de vapor hasta una temperatura del aire de 120°C. Tuvo lugar una rápida evaporación del agua y fusión del copolímero. Al salir de la estufa, se usó un cilindro gofrador enfriado con agua para grabar una figura de nido de abeja sobre el dorso, que aún era blanda aun estando seca. Una vez enfriada, la alfombra con soporte dorsal se cortó a troquel en losetas y se empaquetó en cajas.

20

25

Los rizos de pelo estaban fuertemente anclados y la alfombra tenía buenas propiedades de flexibilidad y de permanencia en forma plana al extenderse. El peso de mezcla seca cargada aplicado era de 3,5 kg/m². El aspecto, y la resistencia a la abrasión y al envejecimiento eran muy adecuados para losetas de alfombra.

Ejemplo 3

30

Se preparó una dispersión acuosa similar a la

16039

descrita en el Ejemplo 2, mezclando los ingredientes siguientes en las proporciones en peso que se indican, siendo el orden de adición el señalado:

	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes en peso</u>
5	1. Agua	150
	2. "Perlakrol" EAD 60, al 60%	4
	3. "Galgon", 25%	4
	4. "Enerflex" 711	140
	5. "Calmote" H2RT	500
10	6. Arcilla DD	100
	7. "Evatane" 28-05/041	100

Una tela con pelo rizado que comprendía rizos de hebra insertados en un cañamazo tejido de polipropileno se recubrió con rasqueta con la dispersión anterior y se introdujo en una estufa de circulación forzada calentada por gas hasta una temperatura de 120°C. Tuvo lugar un secado rápido. Aunque el polímero del recubrimiento de soporte estaba aún en estado fundido, un material textil de yute tejido se estratificó con este soporte bajo presión suave aplicada con un cilindro. La alfombra se enfrió y se enrolló después.

La unión del rizo de las hebras de pelo y la resistencia a la desestratificación (despegado de las capas) del material textil secundario de yute eran excelentes, y el tacto y la caída de la alfombra eran muy adecuadas para este tipo de alfombra de pelo rizado.

Ejemplo 4

Se preparó una dispersión acuosa similar a la descrita en el Ejemplo 2, usando 140 partes en peso de aceite "Enerflex" 711 en lugar de 125 partes en peso, y 450 partes

en peso de "Calmote" MG (también un carbonato de calcio molido). Esta dispersión se aplicó a cañamazos de yute tejido; el material textil recubierto se hizo pasar a través de una estufa de secado y después se aplicó, estando aún a temperatura de alrededor de 120°C, a un recubrimiento de suelo de tipo esterilla de estructura muy abierta, de tal modo que la superficie del yute no recubierta estaba en contacto con la superficie posterior de la esterilla a recubrir. Estando aún lo bastante caliente para mantener el recubrimiento en estado fundido, el material textil compuesto se hizo pasar después entre cilindros enfriadores adosados. La aplicación de presión hizo que la composición fundida fluyera a través de los intersticios del material textil de yute y formase una unión entre el yute y la esterilla. El peso de la aplicación final de la composición de copolímero EVA-aceite se varió entre 2,5 y 3 kg/m².

Este es un método muy adecuado para aplicar un recubrimiento a un material textil de estructura abierta, en el caso anterior la esterilla. Si se aplicara un recubrimiento directamente ocurriría una penetración considerable, dando un peso de recubrimiento muy alto. El material textil de soporte puede proceder del yute o de polipropileno, y puede ser de textura abierta o cerrada. La composición de copolímero/aceite que queda sobre la superficie del soporte sirve como capa base no deslizante, y puede gofrarse.

Ejemplo 5

Se hizo una mezcla usando los siguientes constituyentes:

	<u>Partes en peso</u>
1. "Evatane" 28-05/041	100
2. "Gulfrex 55P (aceite)	125
3. "Calmote" MG	400

5 El aceite se añadió al copolímero en polvo en porciones, agitando al mismo tiempo en un mezclador de paletas sencillo. Finalmente se añadió la carga, dando como resultado un polvo de fácil fluidez.

10 El polvo se aplicó a la superficie dorsal de una alfombra de pelo rizado que previamente se había recubierto con una mezcla de látex carboxilado/carga y después se secó rápidamente. El recubrimiento de polvo se alisó haciendo pasar la alfombra bajo una hoja y después se fundió por paso bajo lámparas infrarrojas. Estando aún en estado fundido,
15 la alfombra se hizo pasar entre cilindros adosados fríos para formar una unión. El peso de soporte o recubrimiento dorsal aplicado era de $3,25 \text{ kg/m}^2$.

20 Puede aplicarse un diseño a tal soporte por medio de un cilindro de gofrado. Cuanto más profundo y más denso es el diseño, más suave es el tacto de la alfombra acabada comparada con el soporte liso.

- REIVINDICACIONES -

5

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

10

1a.- Un procedimiento para preparar una composición que comprende un copolímero de etileno y un hidrocarburo líquido, en el que un copolímero de etileno que esté en forma de un polvo sólido se mezcla con de 40 a 220 partes en peso, por 100 partes en peso de copolímero de etileno, de un hidrocarburo líquido que cumple con el ensayo de compatibilidad antes definido en esta memoria, para formar una mezcla de partículas sólida discretas que comprende al menos estos dos ingredientes, siendo la composición resultante capaz de fluir fácilmente.

15

20

2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que el copolímero de etileno se mezcla con de 80 a 120 partes en peso de dicho hidrocarburo por 100 partes en peso de copolímero de etileno.

25

3a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a ó 2a, en el que la mezcla comprende además una carga.

30

4a.- Un procedimiento según la reivindicación 3a, en el que la carga es una carga inorgánica de baja densidad.

16039

5a.- Un procedimiento según la reivindicación

4a, en el que la carga es carbonato de magnesio y/o carbonato de calcio.

5 6a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3a a 5a, en el que la carga tiene una superficie específica de 2,5 a 3,4 cm²/g.

7a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 6a, en el que el copolímero de etileno tiene un tamaño de partícula que no excede de 1200 micras.

10 8a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 7a, en el que el copolímero de etileno tiene un tamaño de partícula con un 80% de las partículas que no exceden de 700 micras.

15 9a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 8a, en el que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno-acrilato o etileno-acetato de vinilo.

20 10a.- Un procedimiento según la reivindicación 9a, en el que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende de 10 a 40% en peso de unidades de acetato de vinilo copolimerizadas.

11a.- Un procedimiento según la reivindicación 10a, en el que el copolímero comprende 18 a 28% en peso de unidades de acetato de vinilo copolimerizadas.

25 12a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 11a, en el que la mezcla comprende además uno o más aditivos seleccionados de resinas modificadoras, ceras, plastificantes, antioxidantes, espesantes, estabilizantes, agentes espumantes, agentes de expansión, y, en el caso de una dispersión acuosa, látex de copolímero

1 preformados.

13^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, en el que el mezclado se efectúa en aire y la mezcla en polvo resultante se dispersa después en agua.

14^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, en el que el mezclado se efectúa en presencia de agua para dar una dispersión acuosa de dicha mezcla.

15^a.- Un procedimiento según la reivindicación 14^a, en el que una dispersión acuosa que comprende dicho copolímero de etileno se mezcla con una dispersión acuosa que comprende dicho hidrocarburo.

16^a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION QUE COMPRENDE UN COPOLIMERO DE ETILENO Y UN HIDROCARBURO LIQUIDO".

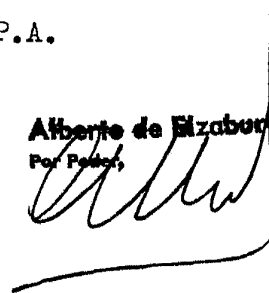
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23.ABR.1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



25

30

04049
JL/.