

Nº 51.940
U.S. Serial Nº 858.588 - Case 7045-F

263156



263156

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 10 de Diciembre de 1960, con el nº 263.156

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ESPUMAS DE SUSTANCIAS RESINOSAS TERMOPLASTICAS"

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros orgánicos espumados. Se refiere más en particular a un procedimiento y a composiciones para la producción de espumas por extrusión, de densidad media a elevada y de tamaño de poro fino, a partir de polímeros orgánicos termoplásticos resinosos normalmente sólidos.

5

De acuerdo con este invento, partículas o gránulos de una sustancia termoplástica resinosa, normalmente sólida, se mezclan con una pequeña proporción, por ejemplo, el 10% en peso o menos de un agente de expansión que es simplemente una

10

283156



5 sal inorgánica finamente dividida que contenga agua de cristalización capaz de desprenderse por calefacción en el punto de reblandecimiento del polímero, y, de preferencia, con 0,25 a 2% en peso de un material inorgánico esencialmente anhidro, inerte, finamente dividido, como agente formador de núcleos, a continuación, se plastifica por el calor bajo presión en un aparato de extrusión de plásticos y se expulsa a una zona de presión inferior, por ejemplo, la atmosférica, suficiente para dilatar el material embutido con la formación resultante de un artículo plástico espumado.

10

Mediante la mezcla de las partículas de polímero orgánico termoplástico normalmente sólido con la sal inorgánica finamente dividida que contenga agua de cristalización capaz de desprenderse por calefacción al punto de reblandecimiento del polímero y, de preferencia, con una pequeña cantidad de un material inorgánico sólido, inerte, finamente dividido, como agente formador de núcleos, de modo que los materiales se mezclen uniformemente unos con otros o de manera que los materiales inorgánicos se recubran uniformemente o adhieran a las superficies del polímero orgánico en forma de partículas, por ejemplo, mediante el mezclado de los materiales con una pequeña cantidad de un plastificante líquido, por ejemplo, aceite mineral transparente, estearato de butilo, aceite de soja y similares, se obtienen composiciones de materia que pueden guardarse durante períodos de tiempo prolongados en condiciones ordinarias de presión y temperatura sin perder su capacidad espumante y por calefacción de la composición a temperatura de plastificado por el calor, bajo presión, como, por ejemplo, en un aparato de extrusión, la mezcla reblandecida por el calor puede expulsarse a temperaturas entre 140° C

15

20

25

30

263156



y 160° C en una zona de presión inferior, por ejemplo, la atmosférica, en la que se espuma fácilmente produciendo un artículo de densidad celular media a elevada, que tiene finas celdillas.

5 Los polímeros orgánicos termoplásticos que pueden actuar en el proceso y que comprenden las composiciones espumables son los homopolímeros de estireno, copolímeros de estireno que contengan una cantidad predominante de estireno combinado químicamente en la molécula de copolímero, por ejemplo, copolímeros, por lo menos del 70% en peso de estireno y hasta 30% en peso de acrilonitrilo o metacrilato de metilo, y mezclas de polímeros de estireno con un 2 a 15% en peso de 1 ó más copolímeros tipo caucho de butadieno-estireno. Los polímeros son materiales resinosos, normalmente sólidos, y se emplean en forma de partículas o gránulos finos, de preferencia, gránulos de tamaños de unas 10 a 100 mallas por 2,54 cm determinado con tamices U.S. Standard.

15 La sales inorgánicas que contienen agua de cristalización que han de emplearse para preparar las composiciones y las espumas de extrusión son sales inorgánicas que contengan, por lo menos, 36% en peso de agua de cristalización, siendo apropiado entre 36 y 60% en peso de agua de cristalización, una parte considerable de la cual se desprende por calefacción a temperaturas de 80° C ó superiores. Entre las sales inorgánicas que contienen agua de cristalización que pueden actuar en el invento se encuentran el sulfato de aluminio, de fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, alumbre $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$, sulfato magnésico $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, tiosulfato magnésico $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$, tiosulfato cálcico $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$, tiosulfato sódico $NaS_2O_3 \cdot 5H_2O$, tetraborato sódico $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ y $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, carbonato

263156



sódico $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Las sales inorgánicas que contienen el agua de cristalización se emplean en forma pulverizada o finamente dividida y en una cantidad en el intervalo de 1 a 10% suficiente para proporcionar por calefacción en el punto de reblandecimiento del polímero o por encima de él, de 0,45 a 3,5% aproximadamente, de agua, referido al peso del polímero orgánico. Las sales inorgánicas que contienen agua de cristalización pueden emplearse solas como agentes espumantes, pero se utilizan, convenientemente, junto con 0,25 a 2%, referido al peso del polímero orgánico, de una sustancia inorgánica finamente dividida, inerte, anhidra o esencialmente anhidra, como agente formador de núcleos, como, por ejemplo, óxido de aluminio finamente dividido, silicato cálcico, tierra de diatomeas, bicarbonato sódico, carbonato magnésico, carbonato cálcico, óxido de cinc, dióxido de titanio y similares.

La sal inorgánica finamente dividida que contiene agua de cristalización empleada como agente espumante y el material inerte finamente dividido empleado como agente nuclear se mezclan convenientemente con el polímero orgánico granular revolviendo los ingredientes en un mezclador. Los materiales inorgánicos finamente divididos, se mezclan, preferentemente, con el polímero orgánico granular mezclado con un plastificante líquido como aceite mineral transparente, aceite de soja, estearato de butilo y similares, en una cantidad correspondiente a un 0,25 a 2%, referido al peso de polímero orgánico, con lo que se obtiene una buena adherencia de los materiales pulverizados a la superficie de los gránulos del polímero orgánico.

263156



5 La mezcla de los ingredientes uno con otro puede efectuarse a temperatura ambiente o alrededor de ella y a presión atmosférica o prácticamente atmosférica. Una vez terminada la operación de mezclado, los materiales pueden almacenarse o someterse a la extrusión en el momento conveniente, ya que no se ha observado pérdida de las características espumantes por almacenamiento de las composiciones a la presión atmosférica ordinaria y a temperatura ambiente durante prolongados periodos de tiempo.

10 Para la extrusión de la composición dando un producto espumado, la operación puede realizarse en un aparato de extrusión de tornillo sin fin, a temperaturas que oscilan entre unos 140 y 160° C, dependiendo de las temperaturas de reblandecimiento del polímero, copolímero o mezcla de polímeros empleados como polímero orgánico termoplástico. El material reblandecido por el calor puede someterse a la extrusión a través de matrices de la configuración que se desee, por ejemplo, en forma de varilla, barra o lámina al aire libre o en moldes abiertos o cerrados. La
15 presión en la matriz debe hallarse entre 3,5 y 10,5 kg/cm² y debe ser suficiente para impedir o evitar considerablemente la formación de espuma del material plastificado por el calor en el aparato de extrusión. Las composiciones polímeras expulsadas son espumas de densidad media a elevada, que tienen una densidad de 0,2 a 0,8, aproximadamente,
20 y están compuestas de celdillas finas uniformes.

25 Los ejemplos que siguen ilustran métodos, según los cuales puede aplicarse el principio del invento, pero no debe interpretarse que limitan su alcance.

30

263156



Ejemplo 1

Una mezcla de 96,5% en peso de poliestireno granular, que tenía una viscosidad característica de 23 centipoises, determinada para una solución al 10% en peso de poliestireno en tolueno a 25°C, 1,67% de sulfato de aluminio finamente dividido, de fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 0,33% de óxido de aluminio finamente dividido (Al_2O_3), 1% de carbonato cálcico finamente dividido y 0,5% de aceite mineral transparente como aglutinante de los materiales pulverizados, se mezclaron en seco hasta obtener una mezcla completa. La mezcla resultante se introdujo por la tolva de un aparato de extrusión de plásticos que tenía un tornillo de 6,35 cm, en el cual se comprimió, se calentó a temperaturas de plastificación entre unos 150°C y 155°C y se sometió a la extrusión a través de una matriz ranurada de 63,5 mm por 1,6 mm de sección a la atmósfera. El tornillo del aparato de extrusión se hizo girar a una velocidad de 40 rpm, con una velocidad constante de salida del material embutido a través de la matriz. El material embutido era una lámina de dimensiones exactas, que tenía una densidad de 0,23 g/cm³ y estaba compuesta por celdillas finas uniformes.

Ejemplo 2

En cada experimento, de una serie, un poliestireno granular análogo al empleado en el ejemplo 1 se mezcló en seco con sulfato de aluminio finamente dividido de la fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ y un agente formador de núcleos finamente divididos del tipo y en la cantidad que se indica en la tabla siguiente, junto con 0,5% de aceite mineral trans-



parente. La mezcla resultante se introdujo en un aparato de extrusión de plásticos, ordinario, tipo tornillo, que tenía un tornillo sin fin de 15 cm de diámetro, en el cual se comprimió, se calentó a temperaturas entre 143 y 155°C y se sometió a la extrusión a 155°C a través de una matriz ranurada a la atmósfera. El material sometido a la extrusión era una lámina lisa uniforme de 61 cm de ancho y 10 mm de espesor, que tenía finas celdillas y una densidad como la indicada en la tabla. La tabla I presenta los experimentos y da las proporciones de poliestireno $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ y el agente formador de núcleos empleado en la composición. La tabla indica, asimismo, la densidad de la lámina espumada.

TABLA I

15

Ensayo No.	Materiales de partida				Densidad del producto g/cm^3
	Poliestireno %	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ %	Agente formador de núcleos		
			Tipo	%	
1	97.5	1	Al_2O_3	1	0.72
2	96.5	2	$CaCO_3$	1	0.61
3	95.0	4	Silicato cálcico	0.5	0.43
4	97.5	1	Tierra de diatomeas	1	0.54
5	96.5	2.5	$CaCO_3$	0.5	0.73

30

Ejemplo 3

Una mezcla de 98% en peso de poliestireno granular,

280753



1% de sulfato aluminico potásico, de fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$, en forma finamente dividida, 0,5% de silicato cálcico finamente dividido y 0,5% de aceite mineral transparente se mezcló en seco hasta conseguir una mezcla íntima, a continuación, se introdujo en un aparato de extrusión de plásticos y se espumó empleando un procedimiento análogo al utilizado en el ejemplo 2. El producto era una lámina espumada uniforme que tenía una densidad de 0,8.

10 Ejemplo 4

Una mezcla de 96% en peso de poliestireno granular, que tenía una viscosidad de 18 centipoises, determinada para una solución al 10% en peso de poliestireno en tolueno a 25° C, 3% de tiosulfato sódico de la fórmula $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en forma finamente dividida y 1% de Silene (principalmente, silicato cálcico) se introdujo en un aparato de extrusión de plásticos y se espumó empleando un procedimiento análogo al empleado en el ejemplo 2. El producto era un material celular que tenía un peso específico de 0,705 g/cm³.

20 Resultados análogos se obtuvieron empleando tetraborato sódico, de fórmula $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, carbonato sódico, de fórmula $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, carbonato sódico de fórmula $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, sulfato magnésico, de fórmula $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, tiosulfato magnésico, de fórmula $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$ y tiosulfato cálcico de fórmula $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$, en lugar del sulfato aluminico potásico, de fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$, sulfato de aluminio, de fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ó el tiosulfato sódico, de fórmula $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, empleados en los ejemplos anteriores.

30 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 10 de Diciembre de 1959,



263156

bajo el Número 858.588, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

10

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 siguientes:

15

1º.- Un procedimiento para producir espumas de sustancias resinosas termoplásticas, por medio de un agente de expansión, caracterizado porque se emplea, como único agente de expansión, una sal inorgánica hidratada, o una mezcla de las mismas, que sea capaz de desarrollar su agua de cristalización a la temperatura de plastificación del polímero.

20

2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la sal inorgánica está presente en 1 a 10% en peso, con preferencia en una cantidad tal que se produzca desde 0,45 a 3,5% de agua, referida al peso del polímero, al plastificar el polímero por calor.

25

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º y/o 2º, caracterizado porque se añade al polímero y a la sal inorgánica antes de la espumación, desde 0,25 a 2% en peso, referido al peso del polímero, de un agente de nucleación finamente dividido, inerte y sustancialmente anhidro.

30

4º.- Un procedimiento según cualquiera o cualquier combinación de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque la sustancia resinosa es un polímero de estireno que consiste en

263156



70% en peso por lo menos de estireno químicamente combinado en la molécula del polímero.

5^a.- Un procedimiento según el punto 4^a, caracterizado porque el polímero de estireno es poliestireno.

5 6^a.- Un procedimiento según los puntos 4^a y/o 5^a, caracterizado porque la mezcla de polímero y sal se plastifica al calor a presión y luego se expulsa a 140-150° C dentro de una zona de menor presión en la que el material expulsado se expande y forma un artículo celular.

10 7^a.- Un procedimiento según cualquiera o cualquier combinación de los puntos 1^a a 6^a, caracterizado porque la sal inorgánica es sulfato de aluminio con la fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, alumbre con la fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$, tiosulfato sódico con la fórmula $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, tetraborato sódico de la fórmula $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, carbonato sódico de la fórmula $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, carbonato sódico de la fórmula $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, sulfato magnésico de la fórmula $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, tiosulfato magnésico de la fórmula $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$, tiosulfato cálcico de la fórmula $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$ o mezclas de cualesquiera dos o más de estas sales.

15 20

8^a.- Un procedimiento según el punto 7^a, en el cual la sal inorgánica que contiene agua de cristalización es sulfato de aluminio de la fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ y el agente de nucleación es carbonato cálcico.

25 9^a.- Un procedimiento según el punto 7^a, en el cual la sal inorgánica que contiene agua de cristalización es alumbre de la fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ y el agente de nucleación es silicato cálcico

30 10^a.- Un procedimiento para producir espumas de sustancias resinosas termoplásticas.

263156



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

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

Madrid,

D.A.

Arta

AVS. he