

286 141



PATENTE DE INVENCION

=====

O. Z. 21 755.

=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de mezclas de materias termoplásticas expansibles, de partículas finas".

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwingshafen/Rhein,
Alemania.

=====

Es sabido que se pueden fabricar cuerpos formados a partir de plásticos espumosos de células cerradas, calentando partículas expansibles de materias termoplásticas en moldes que no cierren herméticamente a los gases, a una temperatura por-

5.

16 MAR 19



- 2 -

286141

- encima del punto de ebullición del agente de expansión y del punto de reblandecimiento de la materia plástica. La materia termoplástica más usada es el poliestireno. Sin embargo, ya se ha recomendado fabricar de este modo cuerpos formados a partir de -
5. ésteres polimetacrílicos, cloruro de polivinilo, -
cloruro de polivinilideno, éteres polivinílicos, polivinil-carbazol y termoplásticos similares. También polímeros mixtos de los monómeros citados son materiales de partida utilizables para la obtención de tales cuerpos formados. Finalmente ya se ha recomendado también emplear mezclas de polímeros para la -
10. obtención de cuerpos formados a partir de plásticos espumosos con células cerradas.
15. Para ciertas aplicaciones, es deseable que dichos cuerpos formados sean difícilmente inflamables. Esto se consigue mediante adición de sustancias incombustibles, preferentemente de compuestos halogenados orgánicos. También es posible emplear -
20. simultáneamente una sustancia que favorezca sinérgicamente la acción ignífuga de los agentes ignífugos propiamente dichos, por ejemplo peróxidos en -
unión con compuestos de bromo. De las partículas -
plásticas expansibles que resisten al fuego se requiere que sean espumosos, dando bajos pesos volumétricos, que sean capaces de unirse bien por soldadura y que los cuerpos formados no se encojan al enfriarse. Bajo estos aspectos, son adecuados los productos ignífugos conocidos o las combinaciones de -
25. tales productos.
- 30.

- 3 - 286141



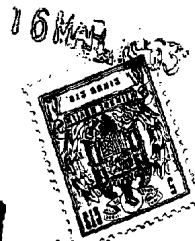
Cuerpos con estructura espumosa, es decir -
porosos, de cloruro de polivinilo duro son incombustibles. Cuerpos de esta clase no pueden sin embargo, fabricarse de una manera satisfactoria mediante calentamiento de partículas de cloruro de polivinilo expansibles en moldes, siendo la unión por soldadura muy imperfecta y resultando las propiedades mecánicas de tales cuerpos, muy malas.

- 5.
10. También es sabido que se pueden obtener -
cuerpos formados a partir de polímeros mixtos de estireno y cloruro de vinilo. La fabricación de estos polímeros mixtos es, sin embargo, difícil, que ya -
que el estireno y el cloruro de vinilo muestran muy diferentes velocidades de polimerización. Es apenas posible obtener de una manera económica, polímeros mixtos con más de 5% en peso de cloruro de vinilo, -
correspondiendo a un contenido en cloro de aproximadamente 3% en peso. Polímeros mixtos de esta clase con hasta 3% en peso de cloro todavía no son difícilmente inflamables.
- 15.
- 20.

Se han encontrado ahora que mezclas de materias termoplásticas expansibles de partículas finas, que en lo esencial constan de

- a) por lo menos un polímero esencialmente exento de halógeno o polímero mixto de compuestos vinílicos aromáticos o cicloalifáticos, en mezcla íntima con
- 25.
- b) por lo menos un polímero del cloruro de vinilo o del cloruro de vinilideno o un polímero mixto a partir de estos monómeros en una cantidad tal que
- 30.

286141



el contenido en cloro de la mezcla de polímeros sea de 8 hasta 25 % en peso, preferentemente de 12 hasta 23 % en peso, la proporción en peso de a:b, sin embargo, no sea inferior a 60:40, y

- 5. c) Un agente de expansión gaseoso o líquido repartido en la mezcla de materias plásticas en una cantidad de 2 hasta 20% en peso, calculado sobre la mezcla de polímeros, constituyen materiales de partida muy apropiados para la obtención de cuerpos formados difícilmente inflamables a partir de plástico espumoso de células cerradas.

Los cuerpos formados que se obtienen en la forma habitual a partir de las mezclas de materias termoplásticas expansibles de partículas finas según la invención se distinguen por su elevada estabilidad mecánica en caliente. Además son mas duros y mas resistentes a la presión que los cuerpos formados a partir de poliestireno espumado. La unión de las partículas mediante soldadura es comparable con la de partícula únicamente a base de poliestireno a pesar de que el cloruro de polivinilo, como ya se ha dicho, muestra propiedades insatisfactorias a este respecto. Los cuerpos formados a partir de las partículas de materia plástica según la invención pueden ser espumados dando pesos volumétricos por ejemplo de 15 hasta 20 grs/litro, sin que se pueda observar un perfectible encojimiento posterior de los cuerpos formados. Sorprendentemente los cuerpos formados, que se obtienen a partir de las materias plásticas de partículas finas según la invención, al ser sometidos a la acción del calor, por ejemplo a

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 5 286141



- las llamas abiertas, no tienden a gotear. Todos los otros cuerpos espumosos conocidos hasta ahora a partir de termoplastos con o sin agentes ignífugos dejan gotear partículas de materia plástica fundidas a la superficie, al ser expuestos a la acción intensa del calor. Esto se manifiesta de una manera particularmente desagradable en caso de incendios. Si bien las partículas de materia plástica que se van gotando contribuyen en cada caso a propagar el incendio, se ponen en peligro las personas ocupadas con los trabajos para la extinción del incendio.
- 5.
- 10.

- En el sentido de la presente invención se entienden por polímeros en lo esencial exentos de halógeno o polímeros mixtos de compuestos vinilaromáticos ó vinilcicloalifático, en primer lugar aquellos que no contienen halógeno alguno. Mencionaremos, sin embargo, que también deben ser comprendidos los polímeros mixtos que presentan halógeno en cantidades insignificantes, a saber de hasta 5, preferentemente hasta 1 % en peso.
- 15.
- 20.

- Entre los polímeros exentos de halógeno de compuestos vinilaromáticos o vinilalifáticos se prefiere particularmente el poliestireno. Otros polímeros apropiados derivan por ejemplo del alfa-metiltireno, viniltolueno, estirenos substituídos en el núcleo o del vinilciclohexano. Compuestos vinilaromáticos y vinilcicloalifáticos preferidos tienen 8 hasta 11 átomos de carbono y presentan estructura hidrocarburada. Contienen un anillo bencénico y una vez la agrupación $\text{CH}_2=\text{C}$. Los polímeros a partir de com-
- 25.
- 30.

16 MAR



- puestos vinilcicloalifáticos no deben ser obtenidos mediante polimerización de vinilcicloalcanos, se los obtienen más bien, mas ventajosamente, mediante hidrogenación de compuestos vinilaromáticos polímeros (polivinilciclohexano pues mediante hidrogenación de poliestireno). Polímeros mixtos a partir de diversos compuestos vinilaromáticos, así como a partir de compuestos vinilaromáticos y vinilcicloalcanos son también utilizables como los polímeros mixtos totalmente hidrogenados de compuestos vinilaromáticos.
- 5.
- 10.
- Además, en lugar de los polímeros mencionados o polímeros mixtos de compuestos vinilaromáticos o vinilcicloalifáticos o, al lado de estos, también polímeros mixtos en lo esencial exentos de halógenos de compuestos vinilaromáticos y/o compuestos vinilcicloalifáticos y otros monómeros polimerizables, cuya proporción no supere 30 % en peso, pueden emplearse como componente a). Para la significación del término "en lo esencial exento de halógeno" valen las explicaciones dadas anteriormente. Se comprenderá que la naturaleza de los otros monómeros mencionados no es crítica. No influyen de manera duradera las propiedades del componente a) de la mezcla de materias plásticas, y aun son presentes solo en cantidad relativamente pequeña. Se emplearán pues, monómeros que se conocen como números para compuestos vinilaromáticos y vinilcicloalifáticos. Monómeros apropiados son por ejemplo acrilonitrilo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilamida,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 7 - 286141



ésteres maleicos, ésteres itacónicos, divinilbenceno y butadieno.

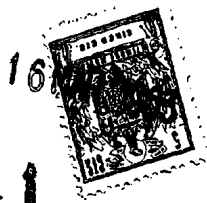
5. Por lo que se refiere al componente a) no es necesario que se trate de un solo polímero o polímero mixto. También una mezcla de varios polímeros, por ejemplo de dos ó 3 polímeros o polímeros mixtos del tipo mencionado puede emplearse como componente a) de la mezcla de materias plásticas.

10. En muchos casos las mezclas de materia plástica según la invención se componen exclusivamente de los componentes a), b) y c), pero es también posible emplear, además, en cantidades hasta 20 % en peso, calculado sobre el componente a), uno o más polímeros o polímeros mixtos de otros compuestos vinílicos polimerizables d). En tal caso se considera la mezcla de materias plásticas como estar constituida "en lo esencial" por los componentes a), b) y c). Los polímeros o polímeros mixtos mencionados pueden derivar por ejemplo de butadieno, acrilonitrilo, ésteres itacónicos, ésteres maleicos, nitrilo metacrílico, acrilamida y ésteres metacrílicos.

20. El componente b) preferido es el cloruro de polivinilo. También el cloruro de polivinilideno y polímeros mixtos de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno son bien apropiados. Además pueden emplearse, en lugar de los ó al lado de los polímeros o polímeros mixtos mencionados, también polímeros mixtos de los monómeros mencionados con otros compuestos capaces de ser polimerizados en forma mixta.

25. También en este caso, la naturaleza de los

30.



comonómeros no es crítica, ya que se emplean simultáneamente solo en cantidad insignificante, a saber hasta 40% en peso, calculado sobre todos los monómeros - que dan el polímero b). Se emplean pues, monómeros -

5. que son conocidos como comonómeros para cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno tales como ésteres acrílicos, acrilónitrilo, acetato de vinilo, éteres de vinilo, vinilacetonas, ésteres maleicos.

10. Las partículas expansibles contienen como componente c) los habituales agentes de expansión. Los - agentes de expansión preferidos son líquidos que no - disuelven las materias plásticas, sino a lo sumo las hinchan, tales como hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que hierven entre 20 y 80°C. Agentes de expanción de esta clase son por ejemplo pentano, hexa -
15. nos, ciclopentano y éter de petróleo con intervalos - de ebullición correspondientes. También sustancias - que en condiciones normales son gaseosas tales como - propano, butano y cloruro de vinilo, y disolventes pa
20. ra las materias plásticas que hierven por debajo del - punto de reblandecimiento de la mezcla de materias - plásticas, tales como cloruro de metileno, benceno, - acetona y acetato de etilo, pueden emplearse como agen
25. tes de expansión. Los agentes de expansión están re - partidos con ventaja uniformemente en las partículas - expansibles y existen preferentemente en cantidades - de 4 hasta 12 % en peso, calculado sobre la mezcla de los polímeros a) y b).

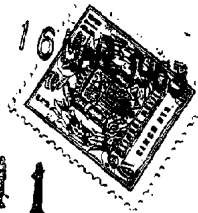
30. Además de los componentes a), b) y c) y eventualmente de los componentes d) mencionados, las par-

16M
- 9 286141



5. tículas expansibles pueden contener en cantidad in -
significante, es decir hasta 10 % en peso, productos
adicionales. También las mezclas de esta clase se -
consideran como constituidas en lo esencial, por los
componentes a) b) y c). Por ejemplo, productos igní-
fugos adicionales o agentes sinérgicos que aumen -
tan la acción ignífuga de los agentes ignífugos, pue -
den ser repartidos en las cantidades usuales en las
partículas de materia plástica o pueden ser aplica -
dos sobre ellas en la forma acostumbrada. Esto se re -
fiere naturalmente de una manera particular a las -
mezclas de materia plástica expansible, cuyo conteni -
do en cloro se halla por debajo de unos 20 % en peso
y que, por eso, mediante medidas adicionales, llegan
a ser todavía mas difícilmente inflamables. Sustancias
adicionales utilizables de esta clase son entre otras
1, 2, 5, 6, 9, 10-hexabromociclododecano, 1, 2, 3, -
4, 5, 6-hexabromociclohexano, tri-(2,3-dibromo-propil)-
fosfato, trióxido de antimonio y peróxidos orgáni -
cos, tales como peróxido de dicumilo. Las partículas
expansibles según la invención pueden también conte -
ner agentes extensores orgánicos o inorgánicos, así -
como plastificantes. Así, como es posible proveer -
las partículas de recubrimientos, por ejemplo a par -
tir de polivinilo o de otros polímeros. También colo -
rantes pueden ser repartidos en las partículas o -
aplicados sobre las mismas.

- Las partículas expansibles pueden obtenerse
mediante polimerización por suspensión en tamaño ade -
cuado, es decir como perlas con un diámetro de unos -
30.



0,5 hasta 1,5 mm. Otra posibilidad consiste en el hecho de que se mezclan los polímeros a) y b) en estado plastificado y se desmenuza la mezcla enfriada.

- Se puede por ejemplo, primeramente, suspender estireno en agua, eventualmente en mezcla con otros comonomeros, y polimerizarlo en forma de por sí conocida. Se trabaja pues con los usuales formadores de radicales (ejemplo con peróxidos o nitrilo azoisobutírico) y los usuales estabilizantes de la suspensión en las cantidades acostumbradas. El agente de expansión puede añadirse al estireno al iniciarse o durante el transcurso de la polimerización. También es posible y hasta conveniente llevar a cabo esta primera polimerización en ausencia de agentes de expansión.
5. Cuando el estireno (o los monómeros que forman el polímero según a)) están polimerizado (o están polimerizados), se añade cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno y eventualmente otros monómeros así como convenientemente nuevo catalizador de polimerización y el agente de expansión al polímero, en forma de perlas, suspendido y se sigue polimerizando. Es conveniente añadir los monómeros a la suspensión enfriada y primeramente repartilos bien mediante agitación. Luego se efectúa la polimerización ulterior mediante calentamiento. Sorprendentemente las mezclas de materias plásticas, que se obtienen en este modo operatorio en dos etapas, son prácticamente homogéneas por completo. Los monómeros penetran en las perlas y son allí polimerizados, de manera -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



que se garantiza un reparto extraordinariamente íntimo de ambos polímeros. Al mismo tiempo se reparte el agente de expansión en las partículas. Cuando las dos polimerizaciones se llevan a cabo en ausencia de agentes de expansión, los polímeros en forma de perlas tienen que ser impregnados ulteriormente en forma habitual.

5.

Otra posibilidad para obtener las partículas expansibles según la invención, consiste en el hecho de que los polímeros a) y b), en un dispositivo adecuado, ventajosamente en forma de por sí conocida en una máquina de extrusión, se mezclan íntimamente a una temperatura y a una presión tales que la mezcla no forme espuma, y se desmenuza la mezcla en

10.

friada, por ejemplo separando las cuerdas extrusadas. En este caso, el agente de expansión puede ya estar presente por lo menos en uno de los polímeros, convenientemente en el polímero a partir del compuesto vinilaromático, o puede añadirse durante el proceso de mezclado. Finalmente se puede naturalmente introducir el agente de expansión también mediante impregnación ulterior de la mezcla desmenuzada.

15.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.

20.

EJEMPLO 1

Un recipiente a presión provisto de agitador, se carga con la suspensión de 12 partes de un polímero mixto en forma de perlas, de 80 % en peso de estireno y 20 % en peso de acrilonitrilo, con un

25.

30.

16
-12 - 286141



- diámetro de las perlas de 0,5 hasta 1,5 mm, en 80 - partes de agua, que como colide protector contiene 0,2 partes de polivinilpirrolidona. A este conjunto to se añade agitando una solución de 0,08 partes de
5. nitrilo azidisisobutírico en 2 partes de pentano. - Ahora se cierra el recipiente a presión y se introduce nitrógeno. Con agitación se añaden 8 partes de una mezcla de 80 % en peso de cloruro de vinilideno y 20 % en peso de acrilonitrilo. Se agita la -
10. mezcla a temperatura ambiente durante 2 horas, luego se calienta a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 horas, con lo cual la presión baja a 2 atms. rel. Después de enfriar y expansionar con cuidado se obtienen perlas lechosas de 0,5 hasta 2
15. mm de diámetro. Se secan a temperatura ambiente durante 24 horas.

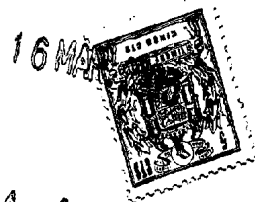
Las perlas contienen 22 % en peso de cloro. Se dejan transformar en la forma habitual a cuerpos formados espumosos con pesos-volumen hasta abajo de

20. 20 grs/litro.

La resistencia a las llamas de los cuerpos espumosos se determina de la manera siguiente:

Una prueba de materia plástica espumosa con las dimensiones de 3 x 3 x 12 cm se mete durante 5-

25. segundos en la llama no luminosa de un mechero Bunsen y luego se aparta de la llama con movimiento - tranquilo. El tiempo hasta la extinción se determina y se denomina a continuación como tiempo de extinción. En el caso presente es de 2 segundos.



286141

EJEMPLO 2

5. En un recipiente con agitador, se dispersa una mezcla de 27,5 partes de estireno, 2,5 partes de n-hexano y 0,15 partes de peróxido de benzoílo, en 70 partes de una solución acuosa al 0,5 % de de carboximetilcelulosa y se polimeriza a 80°C. - durante 35 horas.

10. En la suspensión de perlas poliestirénicas conteniendo hexano se introducen a presión, después de enfriar a 30°C, teniendo partes de cloruro de vi nilo y 0,15 partes de nitrilo azodiisobutírico. Se calienta a 60°C. y se obtienen, al cabo de 35 ho - ras, perlas turbias lechosas con un contenido en - cloro de 17,4 % en peso, correspondiendo a unos - 15. 30 % de cloruro de polivinilo. Se dejan transfor - mar en la forma acostumbrada en cuerpos espumosos con un peso volumétrico de 30 gr/l, que tienen un tiempo de extinción de 5 segundos.

EJEMPLO 3

20. 5 partes de trióxido de antimonio, se dis persan en forma fina en una solución de 10 partes de poliestireno, 0,5 partes de peróxido de benzoílo y 0,1 partes de ácido esteárico en 70 partes de es tireno, mezclándolas en el molino de cilindros. La 25. mezcla obtenida, se añade agitando a una solución de 1 parte de alcohol polivinílico y 0,1 parte de fosfato sódico primario en 300 partes de agua y se polimeriza a 80°C hasta que ya no se puede identi - ficar estireno monómero. Se enfría hasta los 60°C, 30. se añaden 18 partes de cloruro de vinilo, 2 partes



- de dimetiléster maleico y 0,2 partes de nitrilo -
azodiisobutírico y se sigue polimerizando a 60°C -
hasta que la presión ha bajado a 6 atmósferas rel.
Ahora se añade a presión una mezcla de 6 partes de
5. pentano y 15 partes de etanol y se mantiene la tem-
peratura durante otras 10 horas a los 60°C, con lo
cual la presión cae a 3 atms.rel. Después de enfriar
y expansionar con cuidado se obtienen perlas de un
blanco puro que pueden espumarse en la forma acos-
10. tumbrada. El tiempo de extinción es de 1 segundo.

EJEMPLO 4

- Una mezcla de 70 partes de un polímero en -
forma de perlas de estireno que contienen 10 % de -
hexano, de 30 partes de un cloruro de polivinilo ob-
15. tenido mediante polimerización por emulsión, y de -
5 partes de trióxido de antimonio se hacen pasar -
por una máquina de extrusión dotada de 4 zonas de -
calentamiento, así como de una boquilla de 1 mm de
diámetro. Las temperaturas desde la tolva de alimen-
20. tación hasta la boquilla son de 100, 150, 130 y -
110°C. La mezcla que sale se introduce inmediatamen-
te en agua de 20°C y se estira de manera que se ob-
tiene un hilo de 1 mm de espesor. Cortando el hilo
en trocitos de unos 5 mm de largo se obtienen partí-
25. culas hinchables que pueden elaborarse en la forma-
acostumbrada para dar cuerpos formados espumados.

EJEMPLO 5

- 65 partes de un polímero en bloque de esti-
reno con un valor K de 60, 35 partes de un polímero
por suspensión de cloruro de vinilo, igualmente con
30.

16 MAR. 1950



286141

- el valor K de 60, y 3 partes de trióxido de antimonio se homogeneizan a fondo sobre un cilindro mezclador y se transforman en un granulado mediante molienda. Este granulado se hace pasar por una máquina de extrusión a tornillo doble dotada de una zona de gasificación. En esta zona de gasificación se introducen a presión sobre 105 partes de la mezcla arriba mencionada 8 partes de una mezcla de 65% de pentano y 35 % de acetato de etilo. La temperatura de la fusión es de 160°C por término medio, a la boquilla es de 120°C. El producto se extrae de una boquilla de 1 mm de diámetro revestida de politetrafluoretileno que sumerge en agua de 15°C. Haciendo pedacitos después se obtienen partículas hinchables que se dejan elaborar, de la manera usual, a cuerpos formados espumosos.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6

- Una mezcla de 80 partes de un polímero mixto de 80% en peso de estireno y 20% en peso de acrilonitrilo, 5 partes de un polímero mixto de 70% en peso de butadieno y 30 % en peso de acrilonitrilo, 15 partes de cloruro de polivinilo y 5 partes de trióxido de antimonio se elaboran como se ha descrito en el Ejemplo 5. Los cuerpos formados porosos obtenidos a partir de este material se distinguen por su tenacidad particularmente buena.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 7

- 80 partes de polivinilciclohexano y 20 partes de un polímero mixto por suspensión de 85 % en peso de cloruro de vinilideno y 15 % en peso de clo-
- 30.

16 MAR
- 16 - 286141



ruro de vinilo se homogeneizan en el extrúder y se extrusionan como cuerda de unos 2 mm de espesor - que en una máquina cortadora se transforma en un - granulado.

5. 100 partes de este granulado se suspenden en 300 partes de agua, que contiene una parte de polivinilpirrolidina, sesenta partes de acetona y 8 partes de éter de petróleo con los intervalos de ebullición de 35 hasta 45°C, y se calientan agitando a 75 °C, durante 50 horas. Las partículas hinchables aisladas se dejan espumar con vapor de 3,5 atm. rel. en la forma acostumbrada en un molde cerrado dando cuerpos formados espumosos de una notable estabilidad mecánica en caliente.

15. EJEMPLO 8

- 75 partes de poliestireno, 20 partes de cloruro de polivinilo, 5 partes de una parafina clorada con una longitud de la cadena de 20 hasta 30 átomos de carbono y un contenido en cloro de 70% y 0,2 partes de ferroceno se mezclan homogéneamente en una máquina de tornillo y se transforma la mezcla en un granulado. En este granulado se incorpora 6 % de pentano en una máquina de extrusión a tornillo doble dotada de una zona de gasificación.
20. La mezola que contiene pentano se extrae en forma de un hilo de aproximadamente 1 mm de espesor y se enfría inmediatamente a continuación. Cortando el hilo se obtienen trocitos que pueden elaborarse a cuerpos formados porosos con una densidad de 15 grs/l.
25. El tiempo de extinción de estos cuerpos espumados -
- 30.



es de menos de 1 segundo. 286141

EJEMPLO 9

Un recipiente a presión con agitador se carga con la suspensión de 12 partes de un granulado -

5. cilíndrico, que consta de un polímero mixto de 80 - partes de estireno y 20 partes de 2-metilestireno - (diámetro de las partículas 1 mm) en 80 partes de - agua, que como coloide protector contiene 0,2 partes de polivinilpirrolidona. A esta carga se añade

10. con agitación una solución de 0,08 partes de nitrilo azidisisobutírico en 2 partes de pentano. Ciérrase ahora el recipiente a presión y se introduce nitrógeno. Añádense con agitación 8 partes de una mezcla de 80 % en peso de cloruro de vinilideno y 20 -

15. % en peso de acrilonitrilo. Agítase la mezcla durante dos horas a temperatura ambiente, luego se calienta a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 horas, cayendo con esto la presión a 2 -

20. atms.rel. Después de enfriar y expansionar con cuidado se obtienen perlas turbias lechosas de 0,5 - hasta 2 mm. de diámetro. Se ponen a secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

Las perlas, que contienen unos 22 % de cloro, se dejan elaborar, en la forma habitual a cuerpos formados espumados. El tiempo de extinción de -

25. la materia espumada es de 2 hasta 3 segundos.

EJEMPLO 10

Se procede como en el ejemplo 9, pero las -

30. 12 partes de granulado cilíndrico a partir de un polímero mixto de estireno/alfa-metilestireno se sus-

16 MAR 1968



tituyen por 12 partes de un granulado cilíndrico -
 (diámetro de las partículas de un milímetro) que -
 consta de un polímero mixto completamente hidrogena
 do de 80 partes de estireno y 20 partes de alza-me-
 tilestileno.

5.

A partir de las perlas se dejan obtener -
 cuerpos espumosos con un tiempo de extinción de me-
 nos de 10 segundos.

EJEMPLO 11

10.

En un recipiente a presión con agitador se
 dispersa una mezcla de

a) 27,5 partes de una mezcla de 95 partes -
 de estireno y 5 partes de acrilato de metilo.

b) 2,5 partes de butano y

15.

c) 0,15 partes de peróxido de benzoilo
 en 70 partes de una solución acuosa al 0,5 % de car
 boximetilcelulosa y se polimeriza a 80°C durante 20
 horas. En la suspensión obtenida de perlas de estire
 no-polímero mixto que contienen hexano se introdu -

20.

cen a presión, después de enfriar a 30°C, 15 partes
 de cloruro de vinilo y 0,15 partes de nitrilo azodi
 isobutírico. Se calienta a 60°C y se obtienen, al -
 cabo de 35 horas, perlas turbias lechosas con un -
 contenido en cloro de 17,4 % en peso, correspondien

25.

do a unos 30% de cloruro de polivinilo. Pueden ela
 borarse en la forma habitual a cuerpos porosos que
 tienen un tiempo de extinción de 5 segundos.

EJEMPLO 12

30.

En el ejemplo 11, el componente a) se susti
 tuye por 27,5 partes de una mezcla de 70 partes de

- 19 286141



estireno y 30 partes de metacrilato de metilo. En este caso, la duración de la polimerización es de 25 horas. Los resultados corresponden a los del ejemplo 11.

EJEMPLO 13

5. En el ejemplo 11, el componente a) se sustituye por 27,5 partes de una mezcla de 95 partes de estireno y 5 partes de 2,5-dicloroestireno. La duración de la polimerización es de 30 horas.

10. Un cuerpo de plástico espumado obtenido a partir del producto acabado (contenido en el cloro 19 %) se apaga en unos 5 segundos.

EJEMPLO 14

15. 5 partes de trióxido de antimonio se dispersan finamente en una solución de 10 partes de poliestireno, 0,5 partes de peróxido de benzoilo, 0,07 partes de divinilbenceno y 0,1 partes de ácido esteárico en 70 partes de estireno haciéndoles pasar por el molino a cilindros. La mezcla obtenida se añade con agitación a una solución de una parte de alcohol polivinílico y 0,1 parte de fosfato sódico primario en 300 partes de agua y se polimeriza a 80°C hasta que ya no se puede identificar estireno monómero. Se enfría hasta los 60°C, se añaden 18 partes de cloruro de vinilo, dos partes de dimetilestermaleico y 0,2 partes de nitrilo azodiisobutírico y se sigue polimerizando a 60°C hasta que la presión ha caído a 6 atmósferas rel. Ahora se añade a presión una mezcla de 6 partes de pentano y 15 partes de etanol y se mantiene la temperatura durante otras 10 horas a 60°C cayendo la presión a 30. 3 atms. rel. Después de enfriar y expansionar con cui

16 MAR



dado se obtienen perlas de un blanco puro que puede espumarse como de costumbre. El tiempo de extinción es de 1 segundo.

EJEMPLO 15

5. 5 partes de trióxido de antimonio se dispersa finamente en una solución de 10 partes de poliestireno, 0,5 partes de peróxido de benzoilo y 0,1 parte de ácido esteárico en 70 partes de viniltolueno haciéndolas pasar por un molino de cilindros. La mezcla obtenida se añade agitando a una solución de una parte de alcohol polivinílico y 0,1 parte de fosfato sódico primario entre trescientas partes de agua y se polimeriza a 80°C hasta que ya no puede identificarse estireno monómero. Se enfría hasta los 60°C
10. se añaden 18 partes de cloruro de vinilo, 2 partes de dimetilester maleico y 0,2 partes de nitrilo azo diisobutírico y se sigue polimerizando a 60°C hasta la presión ha caído a 6 atms. rel. Ahora se añade a presión una mezcla de 6 partes de pentano y 15 partes de etanol y se mantiene la temperatura a 60°C durante otras 10 horas, bajando la presión a 3 atms. rel. Después de enfriar y expansionar con cuidado se obtienen perlas de un blanco puro que se dejan espumar en la forma acostumbrada. El tiempo de extinción es de un segundo.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 16

- Una mezcla de 70 partes del granulado, que contiene 8 % de hexano, de un poliestireno parcialmente hidrogenado obtenido mediante hidrogenación de poliestireno con la mitad de la cantidad de hidró
- 30.



- 21 - 286141

- geno necesaria para la hidrogenación completa, 30 - partes de un cloruro de polivinilo obtenido mediante polimerización en emulsión y 5 partes de trióxido de antimonio se hacen pasar por una máquina de -
5. extrusión dotada de 4 zonas de calentamiento y de una boquilla de 1 mm. Las temperaturas desde la tolva de alimentación hasta la boquilla son de 100, - 150, 130 y 110°C. La mezcla que sale se introduce inmediatamente en agua de 20°C y se estira de manera que se obtiene un hilo de 1 mm de espesor. Cortando el hilo en trocitos de unos 5 mm de largo se obtienen partículas hinchables que pueden transformarse de la manera usual en cuerpos formados espumados.
- 10.
15. EJEMPLO 17
- Una mezcla de 70 partes de un polímero mixto granulado que contiene 5 % de pentano y 3% de propano a partir de 90 partes de estireno y 10 partes de butadieno, 30 partes de un cloruro de polivinilo obtenido mediante polimerización en emulsión y 5 partes de trióxido de antimonio se hace pasar por una máquina de extrusión dotada de cuatro zonas de calentamiento y de una boquilla de 1 mm. Las temperaturas desde la tolva de alimentación hasta la boquilla son de 100, 150, 130 y 110°C. La mezcla que sale se introduce inmediatamente en agua a 20°C. y se estira de manera que se obtiene un hilo de 1 mm de espesor. Cortando el hilo en trocitos de unos 5 mm de largo se obtienen partículas hinchables que pueden elaborarse como de costumbre a cuerpos forma
- 20.
- 25.
- 30.



dos espumosos.

286141

EJEMPLO 18

- 65 partes de un polímero en bloque de estireno (valor $K = 70$), partes de éter polivinilisobutílico (valor $K = 90$), 35 partes de un polímero en suspensión de cloruro de vinilo con el valor K de 60 y 3 partes de trióxido de antimonio se homogeneizan a fondo sobre un cilindro mezclador y se transforman en un granulado mediante molienda. Este granulado se hace pasar por una máquina de extrusión a tornillo doble dotada de una zona de gasificación. En la zona de gasificación se añaden a presión sobre 105 partes de la mezcla antedicha 8 partes de una mezcla de 65 % de pentano y 35 % de acetato de etilo. La temperatura de la fusión es por término medio de 160°C ., a la boquilla de 120°C . El producto se extrae de una boquilla revestida de politetrafluoetileno de 1 mm de diámetro que sumerge en agua de 15°C . Haciendo trocitos a continuación se obtienen partículas hinchables que se dejan transformar en cuerpos porosos según métodos corrientes.

EJEMPLO 19

- 65 partes de un polímero en bloque de estireno (valor $K = 70$), 3,25 partes de butiléster poliacrílico (valor $K = 30$), 35 partes de un polímero en suspensión de cloruro de vinilo con el valor K de 60 y 3 partes de trióxido de antimonio se homogeneizan a fondo sobre un cilindro mezclador y se transforman en un granulado mediante molienda. Este granulado se hace pasar por una máquina de extrusión

- 23 - 286141



- a tornillo doble dotada de una zona de gasificación. En la zona de gasificación se añaden a presión sobre 105 partes de la mezcla antedicha 8 partes de una mezcla de 65 % de pentano y 35 % de acetato de etilo. La temperatura de la fusión es por término medio de 160°C, a la boquilla de 120°C. El producto se extrae de una boquilla revestida de politetrafluoretileno de 1 mm de diámetro que sumerge en agua de 15°C. Haciendo trocitos a continuación se obtienen partículas hinchables que se dejan transformar en cuerpos espumosos en la forma habitual.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 20

- La siguientes mezclas se elaboran en la máquina de extrusión como se ha descrito en el ejemplo 5:
- 15.
- a) 60 partes de poliestireno (valor K = 65), 35 partes de un polímero mixto de 70 partes de cloruro de vinilo y 30 partes de éter vinilisobutílico, - 5 partes de trióxido de antimonio.
- 20.
- b) 65 partes de poliestireno (Valor K = 65), 30 partes de un polímero mixto de 80 partes de cloruro de vinilo y 20 partes de acetato de vinilo, 5 partes de trióxido de antimonio.
- 25.
- c) 72 partes de poliestireno (Valor K=70), - 25 partes de un polímero de 85 partes de cloruro de vinilideno y 15 partes de acrilato de etilo, 2 partes de hexaclorociclododecano, una parte de acetilacetato de manganeso (PI).

- Los cuerpos espumosos obtenidos a partir de estos materiales se apagan en 5 hasta 10 segundos.
- 30.

16 MAR



EJEMPLO 21 286141

5. En un recipiente a presión con agitador se suspenden 500 partes de estireno y 15 partes de peróxido de benzilo en una solución de 2 partes de acetato sódico y 1,75 partes de hidroxietilcelulosa en 1.500 partes de agua y, después de cerrar el recipiente, se introducen a presión 75 partes de cloruro de vinilo. Se calienta a 65°C durante 24 horas y después de enfriar, se introduce a presión una mezcla de 300 partes de cloruro de vinilo, 3 partes de nitrilo azodiisobutírico y 40 partes de pentano. Se calienta a 60°C durante 35 horas y se obtiene finalmente una mezcla de polímeros en forma de perlas que puede elaborarse a cuerpos espumosos que se apagan en menos de 5 segundos.
- 10.
- 15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 16 de marzo de 1962 bajo el nº B 66384, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España.
- 25.
30. "Procedimiento para la obtención de mezclas de ma-



terias termoplásticas expansibles, de partículas finas"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª. "Procedimiento para la obtención de mezclas de materias termoplásticas expansibles, de partículas finas", caracterizado por el hecho de que -
5. por lo menos un polímero en lo esencial exento de -
halógeno o un polímero mixto de compuestos vinílicos aromáticos ó cicloalifáticos, se mezcla íntimamente con por lo menos un polímero del cloruro de vinilo -
10. o del cloruro de vinilideno o un polímero mixto de -
estos monómeros en una cantidad tal que el contenido en cloro de la mezcla de polímeros es de 8 hasta 25 % en peso, preferentemente de 12 hasta 23 % en peso, pero que la proporción en peso de a:b no sea inferior
15. a 60:40, y una gente de expansión gaseoso o líquido -
en una cantidad de 2 hasta 20 % en peso, calculado -
sobre la mezcla de los polímeros.
- 2ª. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en lugar de o al -
20. lado de polímeros o polímeros mixtos, en lo esencial exentos de halógeno, de compuestos vinílicos aromáticos o cicloalifáticos en lo esencial exentos de halógeno de estos monómeros, se emplean con otros compuestos vinílicos polimerizables, con lo cual estos polímeros mixtos están constituidos por lo menos con 70%
25. en peso por compuestos vinílicos aromáticos o cicloalifáticos.
- 3ª. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que en
30. lugar de o al lado de un polímero del cloruro de vinilo



- o del cloruro de vinilideno o de un polímero mixto de estos monómeros, se emplean polímeros mixtos de estos monómeros con otros compuestos vinílicos polimerizables que con más de 60 % en peso están constituidos por cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno.
- 5.
- 4ª. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por el hecho de que, adicionalmente a los polímeros o polímeros mixtos de compuestos vinílicos aromáticos o cicloalifáticos y/o los polímeros mixtos de estos monómeros con otros compuestos vinílicos polimerizables, se emplean polímeros o polímeros mixtos de estos otros compuestos vinílicos polimerizables en una cantidad hasta 20 % en peso, calculado sobre los polímeros y/o polímeros mixtos constituidos por compuestos vinílicos aromáticos o cicloalifáticos.
- 10.
- 15.
- 5ª. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como primer componente se emplea poliestireno o como segundo componente, cloruro de polivinilo.
- 20.
- 6ª. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por el hecho de que adicionalmente se emplea simultáneamente un agente ignífugo o un producto sienergético para agentes ignífugos tales como 1, 2, 5, 6, 9, 10-hexabromociclododecano, trióxido de antimonio o peróxidos orgánicos.
- 25.
- 7ª. Procedimiento para la obtención de mezclas de materias termoplásticas expansibles, de
- 30.



- partículas finas, según las reivindicaciones 1 hasta 3, así como 5 y 6, caracterizado por el hecho de que, en una primera etapa, se polimerizan los compuestos vinílicos monómeros aromáticos o cicloalifáticos o -
5. las mezclas correspondientes de monómeros, en la forma usual, en reparto fino, en suspensión acuosa, luego se añade el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno y/o las mezclas correspondientes de los monómeros a la suspensión del polímero, y, en una segunda
10. etapa se polimerizan estos monómeros, con lo cual se añade un agente de expansión y eventualmente un agente ignífugo y/o un producto sinérgico para un agente ignífugo desde un principio o en el transcurso de la polimerización, el agente de expansión -
15. convenientemente al comienzo de la polimerización de la segunda etapa.
- 8ª. Procedimiento, según la reivindicación -
- 7ª, caracterizado por el hecho de que el agente de -
20. expansión se introduce en las partículas de materia plástica en la forma acostumbrada, después de terminar la polimerización.
- 9ª. Procedimiento para la obtención de mez -
- clas de materias termoplásticas expansibles, de partículas finas, según las reivindicaciones 1 hasta 6,
25. caracterizado por el hecho de que los polímeros de - compuestos vinílicos aromáticos y/o los polímeros mixtos correspondientes, por una parte, y los polímeros de cloruro de vinilo o de cloruro de vinilideno y/o los polímeros mixtos correspondientes, por otra
30. parte, así como eventualmente un agente ignífugo y/o

- 28 - 286141



un producto sinérgico para un agente ignífugo se mezclan íntimamente los unos con los otros y con el agente de expansión, en estado plastificado, a una temperatura y presión tal, que la mezcla no forme -

5.

10ª. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se mezclan solo los diferentes componentes y se introduce el agente de expansión, de la manera acostumbrada, en las mezclas de polímeros solidificadas, de partículas finas.

10.

11ª. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se mezclan los diferentes componentes, de los cuales por lo menos uno ya contiene un agente de expansión.

15.

12ª. Procedimiento según reivindicación anterior, caracterizado por aplicarse a la obtención de cuerpos formados a partir de materias plásticas espumadas de células cerradas mediante calentamiento de materias termoplásticas expansibles, de partículas finas, en moldes que no cierren herméticamente a los gases, a una temperatura por encima del punto de ebullición del agente de expansión y por encima del punto de reblandecimiento de la materia plástica.

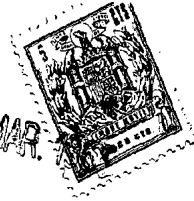
20.

25.

13ª. "Procedimiento para la obtención de mezclas de materias termoplásticas expansibles", de partículas finas"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

- 29 - 286141

16 MAR



Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAR 1963

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO