

PATENTE DE INVENCION.

O.Z.22.970.



**311 297**

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la obtención de materiales plásticos expansibles en forma de partículas finas".

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,  
República Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales plásticos expansibles en forma de partículas finas, que se emplean para la fabricación de cuerpos moldeados.

5. La fabricación de cuerpos moldeados a partir de



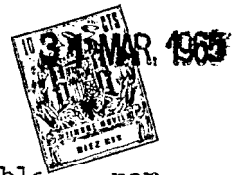
- polímeros de estireno de estructura celular - ... va a cabo mediante calentamiento de polímeros estirénicos de partículas finas que contienen un agente de expansión gaseoso o líquido, en moldes permeables al gas, a temperaturas superiores al punto de ebullición del agente de expansión y al punto de reblandecimiento del polímero. En este respecto, ha encontrado más amplia aplicación práctica el método de calentar primero las partículas expansibles que contienen el agente de expansión, hasta obtener una masa expandida del peso aparente deseado. Esta primera etapa del procedimiento se denomina de "pre-expansión". En un molde permeable al gas, se continúa entonces calentando las partículas preexpandidas hasta alcanzar el grado máximo de expansión y obtener un cuerpo moldeado compacto. Esta fase de la operación es la de "expansión ulterior".
- La preexpansión de polímeros de estireno susceptibles de expansión se efectúa, por regla general, con ayuda de vapor, en recipientes abiertos o cerrados. Un calentamiento demasiado prolongado o a temperaturas demasiado elevadas de las partículas preexpandidas puede, sin embargo, conducir a la formación de aglomerados de tamaño mayor, los cuales requieren un desmenuzamiento adecuado, antes de su transformación ulterior, debido a las considerables dificultades que se presentan durante la expansión ulterior de estos aglomerados y su transformación en cuerpos moldeados; resulta por ejemplo imposible llenar uniformemente los moldes para la expansión ulterior y obtener objetos moldeados de estructura homogénea.
- La aplicación de pequeñas cantidades de cera o jabones de metales pesados, como estearato de zinc, sobre
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

311297

- 3 -



- la superficie de las partículas, impide la concreción y aglomeración de las mismas durante la preexpansión. En este caso, la dificultad que presentan las partículas recubiertas, durante su transformación en cuerpos moldeados,
5. es decir durante la expansión posterior, reside en la insuficiente concreción de las partículas. Entre las desventajas de los cuerpos de plástico celular de este tipo figuran su poca resistencia a los esfuerzos mecánicos y sus propiedades reducidas aislantes.
10. Encontróse, sin embargo, que se pueden obtener materiales plásticos expansibles de partículas finas que contienen un polímero estirénico y un agente de expansión y que no implican las desventajas mencionadas, cuando las partículas de los polímeros estirénicos que contienen el agente de expansión se recubren de un 0,01 hasta un 04 % en peso, respecto a los polímeros estirénicos, de otro polímero
15. vinílico o de vinilideno, aplicando este polímero de vinilo o vinilideno en forma de una dispersión acuosa y evaporando a continuación el agua contenida en esta dispersión aplicada.
20. Por polímeros de estireno para los efectos de la presente invención se entienden: poliestireno y copolímeros de estireno con otros compuestos polimerizables no saturados en la posición  $\alpha$  y  $\beta$ , y que contienen por lo menos 50
25. partes en peso de estireno incorporado por polimerización. Como componentes del copolímero son adecuados por ejemplo:  $\alpha$ -metil-estireno, estirenos halogenados en el núcleo, nitrilo acrílico, ésteres de los ácidos acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, compuestos
30. N-vinílicos, como vinilcarbazol, o pequeñas cantidades de



compuestos con dos dobles enlaces polimerizable, por ejemplo butadieno, divinilbenzol o diacrilato de butanodiol.

- Por agentes de expansión contenidos en los polímeros estirénicos se entienden los hidrocarburos en condiciones normales gaseosos o líquidos, o los compuestos orgánicos halogenados, los cuales no disuelven el polímero estirénico y cuyo punto de ebullición es inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son apropiados como agentes de expansión por ejemplo los hidrocarburos alifáticos de 2 a 6 átomos de carbono, es decir el etileno, el propano, el butano, el pentano, el hexano, el ciclohexano, o compuestos orgánicos halogenados con 1 hasta 3 átomos de carbono como máximo, por ejemplo el diclorodifluor-metano y el trifluor cloro-metano. Los materiales expansibles pueden contener estos agentes de expansión en cantidades comprendidas entre 2 y 20 % en peso, preferentemente 3 y 10 % en peso, respecto al polímero.

- Los materiales plásticos pueden contener además otros componentes, por ejemplo agentes ignífugos, como tris-dibromopropilfosfato o hexabromociclododecano, o cargas orgánicas o inorgánicas, colorantes, antiestáticos o plastificantes.

- Los materiales plásticos expansibles pueden presentarse en forma de perlas, granulados o en forma de pequeños bloques, los cuales se obtienen por ejemplo al molar polímeros en bloques. El diámetro medio de las partículas finas del material plástico oscila preferentemente entre 0,2 y 3 mm.

- Los polímeros estirénicos de partículas finas que

311297 - 5 -



contienen un agente de expansión se obtienen por ejemplo por polimerización en suspensión de los monómeros, en presencia del agente de expansión, o haciendo reaccionar los agentes de expansión con los polímeros estirénicos, en suspensión acuosa.

5.

En cuanto a los demás polímeros vinílicos mencionados, apropiados para los efectos de la presente invención y que no se basan en estireno, entran por ejemplo en consideración los homo- y copolímeros de ésteres vinílicos,

10.

de ácidos con 2 hasta 6 átomos de carbono, como acetato vinílico y propionato vinílico, de ésteres acrílicos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, o cloruro de vinilo. Entre los polímeros de vinilideno adecuados figuran por ejemplo copolímeros de cloruro de vinilideno por

15.

ejemplo con cloruro vinílico, nitrilo acrílico, ésteres acrílicos o éster vinílico, siendo especialmente indicados los polímeros de acetato y propionato de vinilo, como son el acetato de polivinilo, el propionato de polivinilo o los copolímeros de acetato vinílico con anhídrido maléico o éster maléico.

20.

Los polímeros de vinilo o vinilideno se emplean en forma de dispersiones acuosas, que contienen preferentemente de 10 hasta 60 % en peso de los mencionados polímeros. Estas dispersiones pueden contener además plastificantes, a condición de que los compuestos respectivos empleados no empeoren las propiedades mecánicas de los polímeros estirénicos, siendo por ejemplo adecuados los ésteres de los ácidos ftálico y adípico con alcoholes con 1 hasta 18 átomos de carbono.

25.

30.

Son preferibles dispersiones susceptibles de for-



mar una película homogénea en la superficie de las perlas, a temperaturas inferiores a 70°C, preferentemente inferiores a 50°C.

5. Después de evaporar el agua contenida en la dispersión aplicada sobre los polímeros estirénicos de partículas finas, la superficie de estas partículas debe estar recubierta de un 0,01 hasta un 0,4, preferentemente de un 0,02 hasta un 0,2% en peso, respecto a los polímeros estirénicos, de los mencionados polímeros de cloruro vinílico o de vinilideno.
- 10.

- Las dispersiones se pueden aplicar sobre los polímeros estirénicos de partículas finas que contienen un agente de expansión, mezclándolas con los polímeros estirénicos o pulverizando las dispersiones sobre las partículas, en un recipiente adecuado con mecanismo agitador.
- 15.

- La evaporación del agua contenida en la dispersión se efectúa preferentemente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20 y 50°C, haciendo pasar aire u otros gases inertes por encima de las partículas recubiertas. En el caso de emplear secadores de partículas flotantes, en los cuales las partículas permanecen sólo por muy poco tiempo, se puede operar a temperaturas de hasta 95°C.
- 20.

- Los materiales plásticos de la presente invención ofrecen la gran ventaja de que las partículas no se aglomeran unas con otras, durante la preexpansión. Los objetos moldeados obtenidos a partir de las partículas preexpandidas están, por otra parte, integrados por partículas perfectamente soldadas.
- 25.



Ejemplo 1:

- Aplícanse las dispersiones plásticas acuosas 1 hasta 6 abajo indicadas sobre muestras de un poliestireno perlado expansible que contiene un 6 % de pentano como agente de expansión y cuyo diámetro de partículas está comprendido entre 0,4 y 2,3 mm, ascendiendo la cantidad de polímeros vinílicos aplicada sobre las partículas a un 0,05 %, respecto a los polímeros del estireno. La evaporación del agua se efectúa a continuación, haciendo pasar aire a 40°C por encima del producto. Con el objeto de obtener una base de comparación, se preexpande además una muestra del mismo poliestireno expansible en forma perlada, recubierto de un 0,02 % de estearato de zinc, y una muestra sin recubrir.
- 5.
- 10.
15. Estas muestras de poliestireno expansible se introducen entonces separadamente en un aparato de preexpansión dispuesto en forma de caja, amontonándolas en un tamiz de mallas finas y expandiéndolas durante 6 minutos por medio de una corriente de vapor calentado a 105°C .
20. Transcurridos estos 6 minutos, las partículas expandidas del poliestireno presentan un volumen en sesenta veces mayor que el volumen inicial, con aglomeración más o menos adelantada, según el método de tratamiento de las partículas.
25. El grado de conglomeración de las partículas se determina de acuerdo con la siguiente escala.
- Grados de conglomeración:
- 0: Las partículas netamente separadas se presentan
30. yuxtapuestas una al lado



- de otra, sin el menor indicio de una conglomeración.
- 1 = Conglomeración ligera:
5. Las partículas están muy ligeramente conglomeradas, separándose sin embargo con el menor esfuerzo de presión. Después de remover el material preexpandido en un recipiente adecuado, durante
10. corto tiempo, no quedan aglomerados residuales.
- 2 = Conglomeración media:
15. La conglomeración de las partículas es algo más adelantada. Los aglomerados pueden desmenuzarse por trituración, en cuya operación no se produce destrucción de las partículas.
20. 3 = Conglomeración íntima: Las partículas se presentan íntimamente conglomeradas. Para desmenuzar los aglomerados, hay que someterlos a una operación de trituración,
25. la cual destruye la mayor parte de las partículas.

30. A continuación, las muestras preexpandidas se introducen en un molde perforado resistente a la compresión con las dimensiones  $100 \times 100 \times 30 \text{ cm}^3$ , en el cual son expuestas durante 10 segundos a la acción de vapor de

311297

- 9 -



0,8 atms., para obtener un cuerpo moldeado de estructura celular, homogéneo y compacto.

5. La medida del grado de conglomeración de las partículas la constituye el porcentaje de partículas rotas al desmenuzar el material de estructura celular, respecto a la totalidad de partículas en la superficie de rotura. Las perlas que quedaron sin soldar se separan a lo largo de las superficies de contacto de las partículas.

10. En cuanto a los resultados obtenidos, véase la tabla respectiva.

Dispersiones de polímeros empleadas:

1. Dispersión acuosa de propionato de polivinilo (al 50 %).
2. Dispersión acuosa de propionato de polivinilo y un 3 % de ftalato dimetílico, al 50 %.
15. 3. Copolímero (50 %) de 90 partes de propionato vinílico y 10 partes de acrilato metílico en dispersión acuosa.
4. Dispersión acuosa de acetato de polivinilo, al 50 %.
5. Copolímero de 90 partes de acetato vinílico y 10 partes de anhídrido maléico, en dispersión acuosa, al 50 %.
20. 6. Dispersión acuosa de poliacrilato isobutílico, al 50 %.
7. Copolímero de 3 partes de cloruro de vinilideno y 1 parte de cloruro de vinilo y un 5 % de ftalato de dimetilo, en dispersión acuosa, al 40 %.

Recubrimiento	Cantidad aplicada, respecto al polímero de estireno	Conglomeración	Soldadura
Dispersión 1	0,05 %	0	100 %
Dispersión 2	0,05 %	0	100 %
Dispersión 3	0,05 %	0 - 1	95 %
Dispersión 4	0,05 %	0 - 1	95 %
Dispersión 5	0,05 %	0 - 1	95 %
Dispersión 6	0,05 %	1	95 %
Dispersión 7	0,05 %	1	90 %
Estearato de zinc	0,02 %	1 - 2	75 %
-	-	2 - 3	95 %

Ejemplo 2:

- Aplicanse las dispersiones indicadas en el ejemplo 1, o bien el estearato de zinc, sobre muestras de una masa perlada que contiene un polímero estirénico integrado por 95 partes de estireno y 2 partes de nitrilo acrílico, así como 3 partes de hexabromociclododecano y 5,5 partes de pentano (diámetro de partículas comprendido entre 0,8 y 1,6 mm). La siguiente tabla representa los resultados obtenidos.
25. Después de preexpandir las muestras, se transforman en cuerpos moldeados de estructura celular, mediante expansión ulterior, según lo descrito en el ejemplo 1. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos después de la expansión previa y ulterior de las muestras.

311297

- 11 -



Recubrimiento	Cantidad aplicada, respecto al polímero de estireno	Conglomeración	Soldadura
Dispersión 1	0,05 %	0	90 %
Dispersión 2	0,05 %	0	90 %
Dispersión 3	0,05 %	0	85 %
Dispersión 4	0,05 %	0 - 1	85 %
Dispersión 5	0,05 %	0 - 1	85 %
Dispersión 6	0,05 %	0 - 1	80 %
Dispersión 7	0,05 %	0 - 1	75 %
Estearato de zinc	0,02 %	1	50 %
	0,005 %	2	70 %
	0,03 %	1	40 %
-	-	2	80 %

### Ejemplo 3:

20. Un poliestireno expansible en forma de perlas , cuyo diámetro de partículas está comprendido entre 0,4 y 2,8 mm y que contiene un 6 % en peso de pentano como agente de expansión, se recubre, según lo descrito en el ejemplo 1, de cantidades en cada caso diferentes de una dispersión acuosa de propionato de polivinilo al 50 %. Después de
25. preexpandir las muestras según lo descrito en el ejemplo 1, se transforman en objetos moldeados de estructura celular. La siguiente tabla indica los resultados obtenidos.

311297

- 12 -



Recubrimiento	Cantidad aplicada, respecto al polímero de estireno	Conglomeración	Soldadura
-----	-	2 - 3	95 %
Dispersión acuosa de propionato de polivinilo al 50 %	0,01 %	0 - 1	95 %
	0,04 %	0	100 %
	0,08 %	0	100 %
	0,1 %	0	100 %
	0,2 %	0	95 %
	0,3 %	0	85 %
	0,4 %	0	85 %
	0,5 %	0	70 %

15. Ejemplo 4:

Las masas expansibles perladas de polímeros cuya composición se indica en la siguiente tabla, se recubren, según lo descrito en el ejemplo 1, de dispersiones acuosas de polímeros, aplicándose en cada caso un 0,07 % en peso

20. del polímero sobre las partículas de los polímeros que contienen un agente de expansión. Después de preexpandir las partículas recubiertas, según lo descrito en el ejemplo 1, se transforman en objetos moldeados de estructura celular. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos.



T a b l a

Polímero		Agente de expansión		
95	partes de estireno	5,8	partes de hexano	Pr
5	partes de metacrilato de metilo	1,5	partes de dicloro-difluor-metano	de vi
70	partes de estireno			Cc
30	partes de p-metilestireno	6,8	partes de hexano	50
				50
80	partes de estireno	4	partes de butano	Ac
20	partes de 2,5-dicloro-estireno	0,2	partes de cloruro de metilo	vi
99	partes de estireno	4	partes de butano	Cc
1	parte de acrilato 2-etil-hexílico	0,5	partes de propano	80
				20
	Poliestireno	3	partes de pentano	
		3	partes de tricloro-trifluor-etano	
	Poliestireno	6	partes de pentano	Pc

13 B47



Recubrimiento	Conglomeración	Soldadura
Propionato de poli- vinilo	0	100 %
Copolímero de 50 partes de pro- pionato de vinilo 50 partes de cloruro de vinilo	0	95 %
Acetato de poli- vinilo	0,1	95 %
Copolímero de 80 partes de cloruro de vinilideno y 20 partes de acrilato de butilo	0	95 %
"	0	95 %
Poliacrilato de etilo	0	95 %



311297

311297

- 14 -



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania n° B 76.141, con fecha de 1 de abril de 1964, 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, para "Procedimiento para la obtención de materiales plásticos expansibles en forma de partículas finas"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la obtención de materiales plásticos expansibles en forma de partículas finas, que contienen un polímero estirénico y un agente de expansión, caracterizado porque las partículas de los polímeros estirénicos con agente de expansión se recubren con un 0,01 hasta 10. un 0,4 % en peso, respecto a los polímeros estirénicos, de otro polímero vinílico o de vinilideno, aplicando este polímero vinílico o de vinilideno en forma de una dispersión acuosa y evaporando a continuación el agua contenida en la 15. dispersión aplicada.
  20. 2.- Procedimiento para la obtención de materiales plásticos expansibles según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímero vinílico se emplea un polímero de acetato vinílico o de propionato vinílico.
  25. 3.- "Procedimiento para la obtención de materiales 30.

311297



31 MAR 1965

plásticos expansibles en forma de partículas "as"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5.

Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 MAR 1965

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET