

21 JUN 1965

312364

P- 29.219
Cas nº CR. 62



1965

312364

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 28 de Abril de 1.965, con el nº 312.364

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PNEUMATIQUES, CAOUTCHOUC MANUFACTURE ET PLASTIQUES
KLEBER-COLOMBES, sociedad anónima francesa, establecida en Pla-
ce Valmy, Colombes, Sena, Francia, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE PRODUCTOS CELULARES
DE POLIOLEFINAS"

El presente invento concierne a productos celulares
de poliolefinas y a un procedimiento de preparación de estas
últimas.

Las poliolefinas celulares preparadas por extrusión
5 o moldeo de la poliolefina con agentes sólidos de expansión o
disolventes volátiles, tienen una densidad del orden de 0,3 a
0,5.

Para obtener una densidad mas pequeña, del orden de
0,02 a 0,1, hay que evitar el desplome de la espuma, muy flui-
10 da en el momento de su formación; para estabilizar la espuma

312364



de poliolefina y evitar que se asiente sobre si misma, se
procede en el momento de la creacion de las células a una
reticulación de la poliolefina.

Esta reticulación se puede efectuar, bien por irra-
5 diación (véase por ejemplo la patente francesa 1.184.861),
bien por un agente químico de reticulación tal como el per-
óxido de dicumilo (véase por ejemplo la patente belga 611.525);
siempre con el mismo fin, se ha propuesto igualmente incor-
porar a la poliolefina una pequeña cantidad de otro polímero
10 cuya elevada viscosidad asegure una cierta permanencia a la
estructura celular (véase por ejemplo la patente francesa
1.281.938).

Estos procedimientos de reticulación presentan, sin
embargo, graves inconvenientes: el empleo de radiaciones ioni-
15 zantes necesita una instalación costosa cuyo empleo necesita
determinadas precauciones; producen igualmente, en el caso de
polipropilenos, una degradación. Los agentes de reticulación
químicos son productos inestables cuya manipulación es deli-
cada y que no permiten reticular determinadas poliolefinas,
20 en particular el polipropileno; su empleo es impracticable
para las poliolefinas de punto de fusión elevado ya que se
descomponen a una temperatura inferior a este punto de fusión,
el cual es necesario alcanzar para obtener un producto celu-
lar. Finalmente, el procedimiento de incorporación de otro
25 polímero de viscosidad elevada, tal como el poliestireno,
conduce a una mezcla de polímeros incompatibles, que presen-
ta el fenómeno bien conocido de desmezclado de fase: los pro-
ductos celulares obtenidos tienen débiles propiedades físi-
cas y mecánicas, porque los granos de poliolefina y de poli-
30 estireno que constituyen las paredes de las células están

312364



196

sin unión química y por lo tanto se deshacen fácilmente.

El presente invento tiene como objeto un procedimiento de fabricación de poliolefinas celulares de pequeña densidad que permite evitar los inconvenientes antes mencionados.

5

Tiene igualmente como objeto las poliolefinas celulares obtenidas por este procedimiento.

Consiste esencialmente en polimerizar, en el momento de la creación de las células en una poliolefina por cualquier medio conocido, un compuesto que contiene dos dobles enlaces etilénicos no conjugados; se obtiene así una poliolefina celular reticulada por una trabazón de unidades de dicho compuesto polimerizable, que se injertan sobre la poliolefina.

10

15

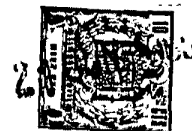
Esta polimerización "in situ" permite estabilizar la espuma en el momento en que ha alcanzado su estado óptimo de expansión gracias al injertado y a la reticulación del compuesto que se polimeriza en el seno de la poliolefina.

20

El compuesto polimerizable según el invento debe contener dos dobles enlaces etilénicos no conjugados; en efecto, si contiene un sólo doble enlace, hay desde luego injerto pero no existe una reticulación suficiente entre las diferentes moléculas de poliolefina y se obtienen cantidades no despreciables de homopolímero, cuya presencia trae consigo los inconvenientes de desmezclado de fase ya señalados; por otra parte, interesa que estos dos dobles enlaces sean no conjugados ya que deben reaccionar ambos en el curso de la polimerización para facilitar el injerto y la reticulación en un tiempo suficientemente corto para ser adoptado en la práctica. Ahora bien, un compuesto con dos dobles enlaces conju-

25

30



dos, por ejemplo sobre los átomos de carbono 1-2 y 3-4 por ejemplo, se polimeriza principalmente por apertura de los dobles enlaces en los átomos de carbono 1 y 4, uno de los dobles enlaces no participa en la polimerización sino que se sitúa en las unidades polimerizadas entre los átomos de carbono 2 y 3; un compuesto con dos dobles enlaces conjugados presenta pues los mismos inconvenientes que los descritos precedentemente en el caso de un compuesto que no tenga más que un solo doble enlace, ya que se comporta prácticamente en el curso de la polimerización de una manera análoga.

Dicho compuesto polimerizable puede contener más de dos dobles enlaces, basta que dos de éstos no sean conjugados. Estos dos dobles enlaces no conjugados pueden ser idénticos o no.

Se citarán a título de ejemplos, hidrocarburos de cadena abierta como el hexadieno 1-5, hidrocarburos cíclicos en particular aromáticos como el dialil benceno, el vinilalil-benceno, hidrocarburos terpénicos como el metil-2-metilen-6-octadieno 2-7, alcoholes dietilénicos como el pentadieno-1-4 o 1-3, sulfonas como la divinilsulfona, aminas como la cinamilvinilamina, aldehidos como el citral, cetonas como la dibenzal acetona, ácidos como el ácido linoleico y el ácido linolénico, ésteres como los di-ésteres de ácidos monoetilénicos y de glicoles, etc.

Se prefiere, sin embargo, en el marco del presente invento, polimerizar compuestos que no tengan más que dos dobles enlaces etilénicos no conjugados idénticos, que están excitados por la presencia de un doble enlace entre un átomo de carbono en posición alfa y otro átomo; se citarán a título de ejemplos la N-N'-metileno-bis-acrilamida, la N-N' meti



leno bis-metilacrilamida, el diacrilato de etileno, el dime-
 tilacrilato de etileno, el diacrilato de trimetileno, el di-
 metil acrilato de trimetileno, el diacrilato de propileno,
 el dimetilacrilato de propileno, el tereftalato de dicinami-
 5 lo, el oxalato de dicinamilo, el tereftalato de diestirilo,
 el oxalato de diestirilo, etc.; los mejores resultados se
 han obtenido con tales compuestos cuyos dos dobles enlaces
 están en posición terminal, por ejemplo bajo forma de dos ra-
 dicales metileno.

10 Y más particularmente todavía, se prefieren los
 compuestos que responden a la definición precedente y que son
 hidrocarburos: se citarán a título de ejemplos los divinilben-
 cenos, los di 1-propenilbencenos, los diisopropenil bencenos,
 los divinil naftalenos, los di 1-propenil naftalenos, los di-
 15 isopropenil naftalenos, los divinil antracenos, los di 1-pro-
 penil-antracenos, los di-isopropenil antracenos, etc.; en es-
 te caso, se han obtenido igualmente los mejores resultados
 con tales compuestos cuyos dos dobles enlaces están en posi-
 ción terminal, por ejemplo bajo forma de dos radicales meti-
 20 leno.

Los compuestos polimerizables según el invento se
 utilizan en la proporción de 2 a 50 partes en peso por 100
 partes en peso de poliolefina: si se utilizan de ésta menos
 de dos partes en peso, los efectos de la reticulación, en
 25 particular la resistencia a los disolventes y la resistencia
 a la compresión de la espuma, no se hacen sentir ya que la
 reticulación es insuficiente: si se utilizan mas de 50 par-
 tes en peso del compuesto según el invento, éste, una vez po-
 limerizado, tiene una influencia directa, por su presencia
 30 en tales proporciones, sobre las propiedades de la poliole-

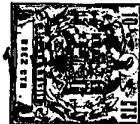


fina: todo ocurre como si ya no se tratase mas de una espuma de poliolefina, sino de una espuma que no contenga mas que 66% en peso como máximo de poliolefina. Se prefiere, sin embargo, dentro del marco del presente invento, utilizar el compuesto polimerizable precedentemente definido en la proporción de 2 a 10 partes en peso por 100 partes de poliolefina.

Hay que hacer notar que la presencia de otros compuestos polimerizables que no responden a la definición de los que entran dentro del marco del presente invento no es perjudicar: es así como se pueden añadir a los compuestos polimerizables según el invento otros compuestos polimerizables como el estireno, el ciclopentadieno, el acrilonitrilo, la acrilamida, el metacrilato de metilo, etc.

La polimerización de los compuestos polimerizables según el invento se efectúa por cualquier medio conveniente al alcance del técnico en la materia; por ejemplo, la simple acción del calor permite realizar la polimerización del divinilbenceno; sino, se añade un producto que proporciona los radicales libres necesarios para el arranque de la polimerización, tales como los peróxidos; determinados agentes de expansión, tales como el azo bis isobutironitrilo, pueden jugar este papel. Esta polimerización debe tener lugar al mismo tiempo que se produce creación de las células en la poliolefina; se llega a ésto efectuando en una sola operación la polimerización y la formación de células, por ejemplo, por simple caldeo de la mezcla adecuada.

Esta polimerización tiene además la ventaja de crear en el seno de la poliolefina una fuente interna de calor, ya que estas reacciones de polimerización son exotérmicas, lo

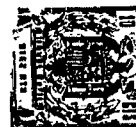


que permite reducir notablemente los tiempos de caldeo necesarios para efectuar simultáneamente la polimerización y la creación de las células.

Es en efecto importante subrayar que no se pueden obtener productos celulares convenientes partiendo de poliolefinas ya injertadas y reticuladas por los compuestos polimerizables según el invento e intentando crear células por cualquier medio conveniente; las poliolefinas así tratadas no pueden ser moldeadas convenientemente, no soldándose las diferentes partículas entre sí, y se es pues incapaz de crear células en el seno de tales polímeros. En otras palabras, solamente una polimerización "in situ" en el curso de la formación de las células permite obtener espumas convenientes, que son estabilizadas en su estado óptimo de expansión.

La creación de las células en la poliolefina se efectúa igualmente por cualquier medio conocido conveniente; se pueden utilizar como agentes de expansión tanto compuestos volátiles, tales como los halógeno-alcanos, por ejemplo el tetracloruro de carbono, como cuerpos sólidos que se descomponen irreversiblemente entre 100 y 200°C, con desprendimiento gaseoso tales como los azo compuestos, por ejemplo la azobis formamida, los compuestos N-nitroso, por ejemplo la N-N' dimetil-N-N' dinitroso-tereftalamida o los compuestos sulfonilhidrazidas, por ejemplo la benceno sulfonilhidrazida.

Las poliolefinas utilizadas dentro del marco del presente invento son los polímeros que contienen al menos 50 moles % de monoolefinas; se puede tratar tanto de homopolímeros como de copolímeros de dos monoolefinas o de una monoolefina y de otro compuesto como los copolímeros de etil



lino-acetato de vinilo, de etileno-éster acrílico o alcohol-
acrílico, o de mezclas de estos homo- o co-polímeros. Se uti-
lizan preferentemente los polímeros de alfa-olefinas del ti-
po $RCH = CH_2$ en que R representa un átomo de hidrógeno o un
5 radical alcoholo que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono; se
prefieren todavía mas particularmente los homopolímeros de
dichas alfa-olefinas, y muy especialmente el polietileno y
el polipropileno con los que se han obtenido los resultados
mas interesantes.

10 El procedimiento según el invento es particular -
mente interesante cuando se opera por ciclos de moldeo iso-
térmico; se llenan moldes con una mezcla conveniente y se
introducen bajo una prensa mantenida a temperatura constan-
te, comprendida entre 100 y 180°C, preferentemente entre 130
15 y 160°C; se aplica seguidamente una determinada presión, com-
prendida entre 10 y 200 kg/cm² durante períodos de tiempo
comprendidos entre 1 minuto y 6 horas y se desmoldea; los
productos celulares así obtenidos por moldeo isotérmico son
de células en su mayoría cerradas.

20 El presente invento se va a ilustrar por los ejem-
plos siguientes, de ninguna manera limitativos en los que to-
das las partes indicadas son partes en peso.

Todos los ensayos se han efectuado en un molde de
300 x 300 x 20 mm.

25 Ejemplo 1: Se mezclan 100 partes de polietileno de den-
sidad 0,95 y de índice de fusión 0,4 con 6 partes de divinil
benceno, 9 partes de azo-carbonamida y 4 partes de acetato
de cinc. Se llena un molde con esta mezcla y se deja 10 mi-
nutos bajo una prensa mantenida a 145°C y que asegura una
30 presión de 60 kg/cm².



Desmoldeando a 145°C y dejando reposar durante 24 horas el producto celular de células cerradas obtenido, se obtiene un polietileno celular de densidad 0,04 que presenta una buena estabilidad térmica, poca fluidéz y una buena resistencia a los disolventes aromáticos, alifáticos, halogenados y cetónicos.

No ha sido posible moldear una mezcla de 106 partes del mismo polietileno que contiene 5,5% en peso de divinil benceno ya injertado, con las mismas cantidades de azo dicarbonamida y de acetato de cinc.

Por otra parte, si se efectua la misma experiencia, pero en ausencia de divinil benceno, se está obligado a calentar durante al menos 30 minutos a 145°C (siendo exotérmica la reacción de polimerización del divinilbenceno es preciso calentar durante mas tiempo cuando se suprime este compuesto), ya no se puede desmoldear a 145°C ya que la espuma rebosa fuera del molde, se está obligado a enfriar la prensa a una temperatura al menos igual a 50°C y el producto celular obtenido 24 horas después del desmoldeo tiene una densidad superior a 0,200 con una estructura muy irregular.

Finalmente, la misma experiencia realizada reemplazando el divinil benceno por la misma cantidad de estireno, proporciona después de 10 minutos de moldeo a 145°C, y después de 24 horas de reposo, un producto celular de densidad 0,045 pero que es soluble en caliente en los disolventes de poliolefinas, y cuya estabilidad dimensional al calor deja grandemente que desear.

Ejemplo 2: Se mezclan 100 partes de polietileno de densidad 0,92 y de índice de fusión 7 con 5 partes de dimetacrilato de etileno y 8 partes de tetracloruro de carbono.

Se llena un molde con esta mezcla y se deja 10 minutos bajo una prensa mantenida a 145°C y que asegura una pre -



sión de 60 kg/cm².

312364

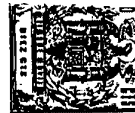
Desmoldeando a 145°C y después de un tratamiento de estabilización que consiste en calentar el producto durante 24 horas a 70°C, se obtiene un producto celular de células cerradas que, después de 24 horas de reposo, tiene una densidad de 0,045, una buena estabilidad dimensional a 5 80°C y a 20°C y una buena resistencia a los disolventes.

La misma experiencia realizada reemplazando el dimetilacrilato de etileno por la misma cantidad de metilacrilato de etilo no permite obtener un cuerpo celular que 10 tenga un conjunto de cualidades que correspondan a las del cuerpo celular precedente.

No ha sido posible moldear una mezcla de 105 partes de polietileno injertado por 4,5% en peso de dimetilacrilato de etileno, con 8 partes de 1-2 dicloro-tetrafluoro-etano. 15

Finalmente, si se suprime todo compuesto polimerizable, se está obligado a adoptar las mismas precauciones anteriormente indicadas, a saber tiempo de caldeo mas largo, desmoldeo a una temperatura inferior a 50°C, y se obtiene un 20 producto celular bastante heterogéneo de densidad superior a 0,1.

Ejemplo 3: Se ozoniza 1 kg. de polipropileno amorfo a la temperatura ambiente durante 10 minutos en una corriente de oxígeno de 400 l/hora que contiene 1,50% en volumen deozono. Se mezclan seguidamente 100 partes de polipropileno así ozonizado con 5 partes de N N'-dinitroso-NN' dimetil- 25 tereftalamida y 7 partes de NN' metileno bis acrilamida. Se llena un molde con esta mezcla y se deja 8 minutos bajo una prensa mantenida a 155°C y que asegura una presión de 60 kg/cm². Desmoldeando a esta temperatura de moldeo de 155°C y 30



después de un reposo de 24 horas, se obtiene un producto celular de células cerradas de 0,060 de densidad, que presenta una buena estabilidad dimensional a la temperatura ambiente y en caliente y una buena resistencia a los disolventes.

5 La misma experiencia realizada reemplazando la NN' metileno-bis acrilamida por la misma cantidad de N metil acrilamida no permite obtener un producto celular que tenga un conjunto de propiedades análogas a las del producto celular precedente.

10 No ha sido posible moldear una mezcla que comprende por una parte 107 partes de polipropileno injertado, por ozonización realizada en las condiciones anteriormente descritas, con 6,5 % de NN' metileno bis acrilamida y por otra parte 5 partes de NN' dinitroso-NN' dimetil-tereftalamida.

15 Finalmente, si se suprime todo compuesto polimerizable en la mezcla de este ejemplo, se debe igualmente calentar durante mas largo tiempo, desmoldear a una temperatura inferior a 50°C y se obtiene un producto celular de densidad superior a 0,100.

20 Ejemplo 4: Se mezclan 50 partes de polietileno de densidad 0,95 y de índice de fusión 0,4 con 50 partes de un copolímero 55:45 de etileno con acetato de vinilo 5 partes de estireno, 3 partes de divinilsulfona y 7 partes de bencenosulfonil hidrazida. Se llena un molde con esta mezcla y se
25 deja 10 minutos bajo una prensa mantenida a 145°C bajo 60 kg/cm². Después de desmoldeo a 145°C y 24 horas de reposo, se obtiene un producto celular de células cerradas de densidad 0,030 que presenta buenas características de estabilidad
30 térmica, de flúidez y de resistencia a los disolventes.



La misma experiencia realizada suprimiendo las 3 partes de divinilsulfona no permite obtener un producto celular que tenga tal conjunto de características.

No se puede moldear el copolímero injertado obtenido polimerizando 5 partes de estireno y 3 partes de divinilsulfona sobre una mezcla de 50 partes de polietileno y 50 partes de copolímero de etileno-propileno.

Finalmente, la supresión de todo compuesto polimerizable en la mezcla utilizada en este ejemplo, no permite operar en condiciones tan económicas como las de un moldeo isotérmico: se está obligado a enfriar la prensa antes del desmoldeo y no se obtienen productos celulares de densidad inferior a 0,100.

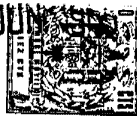
La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 29 de Abril de 1.964, bajo el Nº PV. 972.900, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

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:

1.- Mejoras introducidas en la preparación de productos celulares de poliolefinas, caracterizadas por el hecho de que los mismos están injertados y reticulados por unidades polimerizadas de un compuesto que contiene dos dobles enlaces etilénicos no conjugados.



2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la poliolefina es un polímero de alfa-olefina del tipo $R\text{CH}=\text{CH}_2$ en el cual R representa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono.

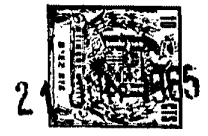
3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el polímero de alfa-olefina del tipo $R\text{CH}=\text{CH}_2$ en el cual R representa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono, es un homopolímero.

4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque el homopolímero es el polietileno o el polipropileno.

5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto polimerizable que contiene dos dobles enlaces etilénicos no conjugados no tiene más que dos dobles enlaces etilénicos no conjugados, éstos son idénticos, y están excitados por la presencia de un doble enlace entre un átomo de carbono en posición alfa y otro átomo.

6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto polimerizable que no tiene más que dos dobles enlaces etilénicos no conjugados, idénticos, y excitados por la presencia de un doble enlace entre un átomo de carbono en posición alfa y otro átomo, tiene además estos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados en posición terminal bajo la forma de dos radicales metileno.

7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto polimerizable que no tiene más que dos dobles enlaces etilénicos no conjugados idénticos y excitados por la presencia de un doble enlace entre un átomo



de carbono en posición alfa y otro átomo, es un hidrocarburo.

5 8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto polimerizable, que no tiene más que dos dobles enlaces etilénicos no conjugados idénticos, excitados por la presencia de un doble enlace entre un átomo de carbono en posición alfa y otro átomo y situado en posición terminal bajo la forma de dos radicales metileno, es un hidrocarburo.

10 9.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el producto celular contiene 2 a 50 partes en peso de unidades polimerizadas de un compuesto que contiene dos dobles enlaces etilénicos no conjugados por 100 partes en peso de poliolefina.

15 10.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el producto celular contiene 2 a 10 partes en peso de unidades polimerizadas de un compuesto que contiene dos dobles enlaces etilénicos no conjugados por 100 partes en peso de poliolefina.

20 11.- Mejoras introducidas en la preparación de poliolefinas celulares caracterizadas por la combinación de dos medios conocidos, realizados simultáneamente, a saber la creación de las células y la polimerización de un compuesto que contiene dos dobles enlaces etilénicos no conjugados.

25 12.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque la mezcla de partida contiene una poliolefina, un agente de expansión conocido en las proporciones clásicas y un compuesto polimerizable que contiene dos dobles enlaces etilénicos no conjugados en la proporción de 2 a 50

21 JUN 1965

partes en peso de dicho compuesto por 100 partes en peso de poliolefina.

5 13.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque la creación de las células y la polimerización de un compuesto que contiene dos dobles enlaces etilénicos no conjugados se realiza simultáneamente por caldeo.

10 14.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque se llenan con la mezcla de partida unos moldes que son introducidos bajo una prensa mantenida a temperatura constante.

15 15.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque se calienta la prensa a una temperatura constante comprendida entre 100 y 180°C y se ejerce sobre los moldes una presión comprendida entre 10 y 200 kg/cm² durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 6 horas.

16.- Mejoras introducidas en la preparación de productos celulares de poliolefinas.

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

20 La presente Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 JUN 1965
Alberto de Escobedo
Procedente

312364

PPR. 077. 004