

317918

PATENTE DE INTRODUCCION

Dossier 202.



Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS ESPON-
JOSOS TERMOENDURECIBLES".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad
francesa, residente en 16, Cour Albert ler, Paris
8ème, Francia.

El presente invento se refiere a un procedi-
miento para la obtención de polímeros esponjosos ter-
moendurecibles partiendo de polímeros termoplásticos.

Ya se conoce transformar polímeros de etileno,
5. lineares o ramificados, así como otros muchos polímeros



- de tipo vinílico, en polímeros esponjosos. Se efectúa esta operación mediante extrusión en presencia de agentes de expansión tales como líquidos a tensión de vapor elevada, o sustancias susceptibles de generar gases a determinadas temperaturas; entre estos últimos, se pueden citar los carbonatos, los nitrosatos así como los compuestos azoicos. El polímero queda termoplástico y fusible. Por consiguiente, las espumas ó productos esponjosos obtenidos pueden fundirse fácilmente, y cuando se les expone a temperaturas relativamente elevadas (de 110 a 130°C en el caso del polietileno), se aplastan ó comprimen rápidamente. Asimismo, si se los somete a temperaturas más bajas (de 60 a 70°C) a contracciones, tienden a perder lentamente sus propiedades de cuerpos expansionados. Esto presenta grandes inconvenientes y limita por tanto el campo de aplicación de estos polímeros esponjosos de modo considerable. No se les puede utilizar para soportar cargas, ni esperar que conserven durante largo tiempo cierta estabilidad en sus dimensiones.
- Después de numerosos experimentos en el campo de la expansión de los polímeros, hemos descubierto de modo sorprendente, y esto es lo que constituye la esencia de la invención, que se podían obtener espumas o productos esponjosos que posean propiedades muy perfeccionadas si se efectúa de modo simultáneo la reticulación y la expansión de la matriz polimérica. Así se transforma el polímero termoplástico en polímero termoendurecible, y por último, en polímero termoendurecido. En efecto, los productos espumosos obtenidos, no pueden ni fundirse ni reblandecerse: conservan su rigidez por exposición al calor
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



y por consiguiente cuando se hace aumentar la temperatura, se descomponen dando gases y, finalmente, se transforman en productos negros, que tienen el aspecto del carbón de madera; estos productos resisten muy bien todas las contracciones mecánicas.

5.

Los polímeros iniciales pueden ser homopolímeros, copolímeros o termopolímeros, así como mezclas de estos últimos. Los monómeros constitutivos de estos

10.

pueden elegirse en una amplia gama de productos : olefinas (etileno, propileno, buteno, etc.) diolefinas (butadienos, isopreno, etc.) halogenuros de vinilo (cloruro, etc.) monómeros vinílicos aromáticos (estireno, etc.) ésteres vinílicos (acetato, propionato, etc.) así como mu-

15.

chos otros, como el acrilonitrilo y sus homólogos, el cloruro de vinilideno, los ésteres vinílicos, los acrilatos, los metacrilatos, etc.

20.

Las espumas o productos esponjosos obtenidos por este procedimiento, presentan igualmente la ventaja de no disolverse, inflarse, ni reblandecerse bajo la influencia de líquidos orgánicos (hidrocarburos, cetonas, ésteres, etc.) mientras que las espumas de poliestireno utilizadas hasta ahora se disuelven fácilmente en el benceno o en la metilcetona a temperatura ordinaria y hasta las espumas de polietileno se reblandecen en estos líquidos a la temperatura ambiente y se disuelven en el xileno y otros hidrocarburos por encima de 100°C.

25.

La Sociedad solicitante había creído mucho tiempo de acuerdo con los resultados y sus primeros experimentos, que la reticulación hacía siempre el polímero rígido antes de que la expansión hubiera podido alcanzar propor-

30.



20 SEP. 1965

- ciones suficientes, pero ahora ha descubierto de modo insospechado, que la reticulación y la expansión podían combinarse de tal modo que los efectos de una no perturben los de la otra y que ambas puedan cooperar para dar un producto de propiedades superiores. Para efectuar esta mejora, es preciso que las velocidades de los dos procedimientos correspondan, de modo que las paredes de las células en expansión sean reforzadas por la reticulación mientras que se adelgazan bajo la acción del agente de expansión.
- 5.
- 10.

La Sociedad solicitante ha descubierto que la utilización de agentes de expansión y de reticulación bien definidos, así como la aplicación de temperaturas y eventualmente de velocidades de extrusión controladas cuidadosamente, podían determinar condiciones muy favorables para la cooperación de estos dos procedimientos con objeto de obtener espumas termoendurecibles partiendo de polímeros termoplásticos.

15.

- Entre los agentes de expansión que entran en el cuadro del presente invento, se pueden citar los siguientes : líquidos orgánicos de bajo punto de ebullición tales como los hidrocarburos fluorados o clorados que contienen uno ó dos átomos de carbonos, ó también hidrocarburos, cetonas, ésteres con punto de ebullición inferior a 80°C, en particular el cloruro de metileno, el freon 12, la acetona y el pentano. También se pueden utilizar los carbonatos, los nitrosatos y los compuestos azoicos, en particular el carbonato de amonio, el nitrosato de amonio y el azo-bis-iso-butiro-nitrilo. La temperatura de descomposición de estas sustancias puede
- 20.
- 25.
- 30.



controlarse y descenderse, empleando ácidos como catalizador en particular, los ácidos fosfóricos, acético y tolueno-sulfónico.

- También resultan convenientes otros agentes de expansión, tales como los del tipo metal-carbonil y en particular el níquel-tetracarbonil y el hierro pentacarbonil. También se puede descender su temperatura de descomposición utilizando ácidos como catalizador.
- 5.

- Se eligen los agentes de reticulación según la naturaleza de la matriz polimérica. Existe un método de reticulación independiente de la naturaleza del polímero : la reticulación por radiaciones ionizantes. La Sociedad solicitante ha utilizado este método con éxito en el curso de sus investigaciones y experiencias, pero ha descubierto que este excelente instrumento de investigaciones poseía problemas muy delicados en su aplicación comercial. Afortunadamente la referida Sociedad solicitante ha descubierto que siempre se le puede reemplazar por un procedimiento de reticulación química más sencillo y más práctico, pero que, sin embargo, se debía elegir el agente de reticulación teniendo en cuenta la naturaleza de la matriz polimérica. Si el polímero de partida contiene aún dobles uniones carbono-carbono, como el Buna S, el Buna N, el A.B.S. (acrilonitrilo, butadieno, estireno) y el neopreno un agente de vulcanización estándar a base de azufre, de compuestos azufrados orgánicos y de acelerador, será susceptible de dar buenos resultados; si por el contrario la matriz polimérica está saturada (polietileno, polipropileno, poliestireno, etc. y sus copolímeros) se podrán utilizar peróxidos solos o en
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

317918



combinación con azufre o compuestos azufrados. Entre los peróxidos se utiliza de preferencia el peróxido de benzoilo y el peróxido de acetilo, mientras que los compuestos azufrados que resultan los más convenientes, son los dimercaptanos y los disulfuros aromáticos.

5.

Si el polímero de partida contiene cloro, tal como el policloruro de vinilo o sus copolímeros con etileno, acetato de vinilo, el cloruro de vinilideno o el acrilonitrilo, se puede efectuar la reticulación con ayuda de metales de la segunda o de la tercera columna de la clasificación periódica de los elementos, en particular el magnesio, el cinc y el aluminio en polvo muy fino ó con ayuda de bases orgánicas como el etileno diamina ó la parafenileno-diamina. Estos productos esponjosos pueden

10.

también endurecerse y reforzarse incorporando cargas, en particular negro de carbono, sílice finamente dividida, alúmina o fibra de vidrio.

15.

Los ejemplos siguientes son realizaciones prácticas del invento, pero no pretenden en modo alguno limitar su alcance general.

20.

EJEMPLO 1

Se mezclan íntimamente mediante agitación en un recipiente de vidrio, 100 partes en peso de polietileno en polvo fino cuya densidad es de 0,92 y el índice de fusión 2,5, 0,5 parte en peso de peróxido de benzoilo y 2,5 partes en peso de cloruro de metileno. Un medio cómodo consiste en disolver el peróxido de benzoilo en el cloruro de metileno y añadir el polietileno y verter el producto obtenido en un matraz de vidrio. El polímero absorbe completamente la solución y se forma después de

25.

30.



- 10 a 15 minutos, un polvo seco. Se coloca este polvo en un molde deformable y se calienta lentamente hasta 90°C. A 70°C el producto comienza a espumar y al mismo tiempo se reticula. Después de 20 minutos, a 90°C, los dos procedimientos han terminado. El producto esponjoso obtenido es in soluble e infusible y se le puede dar forma fácilmente y pegarse a otros materiales. Su peso específico es de 0,13 g/cm³ y su tensión de reticulación 140,6 Kg/cm².

EJEMPLO II

10. Se mezclan íntimamente mediante agitación en un recipiente de vidrio, 100 partes en peso de poliestireno finamente dividido cuya viscosidad intrínseca es de 4,5 a 0,7 parte en peso de peróxido de acetilo y 40 partes en peso de azo-bis - isobutironitrilo. Se efectúa esta
15. operación como en el ejemplo I. El polímero absorbe completamente la solución y después de 15 a 20 minutos se obtiene un polvo seco. Se introduce este polvo en un molde deformable y se calienta lentamente hasta 80°C. Hacia unos 70°C, el producto comienza a espumar y a reticularse
20. de modo simultáneo. Estos dos procedimientos terminan después de 20 minutos a 80°C. El producto esponjoso obtenido es insoluble e infusible, se le puede dar forma fácilmente y pegarse a otros materiales. Su peso específico es de 0,099 g/cm³.

25. EJEMPLO III

- Se mezclan y se disuelven 100 partes en peso de cloruro de polivinilo (viscosidad intrínseca : 2,7), 0,5 parte en peso de etileno diamina y 3 partes en peso de carbonato de amonio, como en los ejemplos anteriores.
30. El polímero absorbe completamente la solución y se forma



después de 25 minutos un polvo seco. Se coloca en un molde de expansión y se calienta lentamente hasta 120°C. El producto comienza a espumar y a reticularse a unos 100°C y después de 30 minutos a 120°C quedan terminados los dos procedimientos. El producto esponjoso obtenido es insoluble, infusible y se le puede dar forma fácilmente y pegarse sobre otros materiales. Su peso específico es de 0,125 g/cm³.

5.

EJEMPLO IV

10.

Se mezclan y se disuelven polietileno, peróxido de benzoilo y cloruro de metileno en las mismas condiciones y en las mismas proporciones que en el ejemplo 1. Se añaden después a dicha mezcla, 15 partes en peso de negro de carbono. Se procede después del mismo modo que en el ejemplo 1. El producto esponjoso obtenido es insoluble, infusible y puede dársele forma fácilmente y pegarse a otros materiales. Su peso específico es de 0,152 g/cm³.

15.

EJEMPLO V

20.

Se procede como en el ejemplo II, añadiendo, sin embargo, más de 25 partes en peso de Cabosil. El producto esponjoso obtenido es insoluble, infusible y puede dársele forma fácilmente o pegarse a otros materiales. Su peso específico es de 0,175 g/cm³.

25.

N O T A

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. Y siendo

30.



- lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "Procedimiento para la obtención de polímeros esponjosos termoendurecibles"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de polímeros esponjosos termoendurecibles convirtiendo un polímero termoplástico en un polímero esponjoso termoendurecible, caracterizado porque se reticula y se hace espumar (de modo simultáneo) el polímero termoplástico.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reticulación se efectúa con ayuda de un agente formador de uniones cruzadas.
15. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la reticulación se efectúa con un agente de vulcanización.
20. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reticulación se efectúa con ayuda de radiaciones ionizantes.
25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el espumado se efectúa con ayuda de un agente de expansión líquido, de bajo punto de ebullición, de preferencia inferior a 80°C.
30. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los agentes de expansión se eligen entre los ésteres, cetonas, hidrocarburos, cuyo punto de ebullición es inferior a 80°C.
- 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los agentes de expansión son hidrocarburos fluorados o clorados que tienen de 1 a

317918



2 átomos de carbonos.

5. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los agentes de expansión fluorados o clorados pueden ser: el cloruro de metileno, el freón 12, la acetona o el pentano.
10. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utilizan agentes de expansión que dan gases por descomposición y de preferencia carbonatos, nitrosatos o compuestos azoicos.
15. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplean como agentes de expansión que dan gases por descomposición, el carbonato de amonio, el nitrosato de amonio y el azo-bis-isobutiro-nitrilo.
20. 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de descomposición de los agentes de expansión que se descomponen en gas, se puede hacer descender por un catalizador ácido tal como el ácido fosfórico, el ácido acético o el ácido tolueno sulfónico.
25. 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de expansión es un cuerpo del tipo metal-carbonil utilizado de preferencia en presencia de un catalizador ácido.
30. 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente de expansión es el hierro pentacarbonil o el níquel tetracarbonil.
- 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero se satura y el agente de expansión es un peróxido utilizado solo o



con azufre o compuestos azufrados.

5. 15º.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero es una poliolefina tal como polietileno, polipropileno, poliestireno ó sus análogos o un copolímero de olefina y donde se utiliza el peróxido de benzoilo o de acetilo con dimercaptanos o sulfuros aromáticos como agentes reticulares.

10. 16ª.-Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero contiene cloro y el agente de reticulación es un metal de la segunda o tercera columna de la clasificación periódica de los elementos bajo la forma de un polvo fino o de bases orgánicas divalentes.

15. 17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero es un homopolímero de cloruro de vinilo y el agente de reticulación es un metal tal como Mg, Zn y Al en polvo finamente dividido o sea etileno diamina, o sea la para-fenileno-diamina.

20. 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero conserva dobles uniones y el agente de reticulación es un agente de vulcanización.

25. 19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero es un homopolímero, un copolímero o un terpolímero de butadieno o de sus homólogos superiores y el agente de vulcanización es el azufre o un compuesto azufrado.

30. 20º.- Procedimiento según las reivindicaciones

317918



precedentes, caracterizado porque el producto esponjoso se refuerza con cargas tales como el negro de carbono, la sílice finamente dividida, la alúmina o fibras de vidrio o sus análogos.

5. 21.^a.- Procedimiento según las reivindicaciones

2^a a 20^a, caracterizado porque el polímero termoplástico se somete a la reticulación y a la expansión de modo simultáneo a temperatura cuidadosamente controlada en relación con la naturaleza de los agentes de expansión

10. sión y de reticulación y del polímero de partida y se somete, eventualmente a una velocidad de extrusión apropiada, después de lo cual, y si es necesario, el polímero termoendurecible se termoendurece por el calor.

15. 22.^a.- Procedimiento para la obtención de polímeros esponjosos termoendurecibles; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria,

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 SEP. 1965

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

P. P. Fernández Ruiz