

323736



2 MAR 1966
PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: 302-B-69
=====

323736

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
ESPUMAS TERMOPLASTICAS".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residente en : 16, Cours
Albert 1^{er}, PARIS (8e), Francia.

5. El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas de materias plásticas. Se relaciona igualmente la invención con un modo de efectuar la extrusión de estas espumas, así como con los productos obtenidos. Este



invento se aplica a un gran número de materias termoplásticas diversas, particularmente polímeros, vinílicos y vinílicos aromáticos, acrílicos, derivados del acrilonitrilo, etc.; es especialmente útil en la fabricación de espuma de poliestireno.

5.

En el campo de la preparación de materias termoplásticas expansionadas se han efectuado muchos trabajos tropezándose con muchos problemas que todavía subsisten. Se conoce entre otros un procedimiento que consiste en impregnar con un líquido volátil, no disolvente de la materia plástica, un polvo mineral absorbente, tal como por ejemplo, alúmina, sílice, tierra de infusorios, carbón activo u otros; la substancia mineral que ha absorbido

10.

así líquido volátil, se mezcla a la materia plástica y la mezcla se calienta a la temperatura de moldeo o de extrusión; el líquido volátil transportado por la materia absorbente, se volatiliza entonces y crea las células de la espuma. Así, por ejemplo,

15.

se conoce el procedimiento que consiste en mezclar granos de poliestireno con alrededor de 10 % en peso de polvo de sílice que haya absorbido alrededor de su propio peso de hexano y alimentar después una máquina para la extrusión con dicha mezcla; según una variante conocida, el hexano se añade a la

25.

mezcla de poliestireno y de sílice antes de la extrusión. En estos procedimientos conocidos, la cantidad de materia absorbente debe ser bastante importante, puesto que es ella la que sirve de

30.

transporte al líquido volátil mientras que, bajo



- la presión atmosférica, puede absorber solamente una cantidad limitada, próxima a su propio peso sobre todo cuando se trata de un líquido muy volátil. Resulta de ello que este procedimiento conocido no puede dar lugar a espumas muy ligeras, por ejemplo, de peso específico inferior a $0,1 \text{ g/cm}^3$ tanto más cuanto que la densidad absoluta de sustancia mineral, tal como sílice, alúmina, etc., es superior a 2.
- 5.
10. El nuevo procedimiento, según el invento, permite por el contrario llegar, si se desea, a espumas de densidad extraordinariamente reducida, por ejemplo, de 0,02 o hasta inferiores; este resultado se puede obtener con el empleo de polvos porosos, como los de la técnica anterior, pero en proporciones mucho más reducidas. El nuevo procedimiento da lugar a espumas en las que las células son de una regularidad característica y están distribuidas de un modo muy uniforme; las células en
- 15.
20. las espumas según el invento, se caracterizan por otra parte, por formas poligonales, particularmente interesantes para la resistencia mecánica del producto. Por otra parte, el procedimiento según el invento, permite utilizar como agente de expansión, cualquier fluido, ya sea gaseoso o líquido a la temperatura ordinaria, disolvente, de hinchazón o no, de la materia termoplástica tratada.
- 25.
30. El nuevo procedimiento, según el invento, consiste en introducir un fluido de expansión, a presión, en la materia termoplástica fundida, en la



que se dispersan pequeñas partículas porosas de un polvo de substancia mineral, inerte con relación al polímero o polímeros tratados.

- En este procedimiento, las partículas porosas que pueden estar presentes en reducidas proporciones, sirven para hacer uniforme la distribución y tamaño de las células en la espuma. En efecto, puede ser suficiente una proporción muy reducida de una substancia, tal como sílice, alúmina, carbón activo, caolín, magnesia, tierra de infusorios u otros -por ejemplo, 0,1 a 1 % en peso- para regularizar la formación de las células en una espuma de materia plástica con una proporción de 5 a 15% de fluido de expansión. Esto no podía conseguirse, según la técnica anterior, puesto que las 5 a 15 partes de fluido, citadas en este caso a título de ejemplo, exigen mucho más que 0,1 a 1 parte de la materia absorbente. Esta posibilidad que ofrece el presente invento, de emplear una cantidad de agente de expansión mucho mayor de lo que dispone la ley de absorción sobre la materia absorbente, utilizada, dispensa del empleo conjunto de poroforos (agentes de nucleación) a los que es preciso recurrir, en la técnica conocida, si se desea una expansión más intensa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Aun cuando el nuevo procedimiento pueda ejecutarse, como se ha indicado anteriormente, con proporciones muy reducidas de polvo de granos poros, no se limita, sin embargo, a tales proporciones. En efecto, según la densidad requerida y según
- 30.

323736

- 5 -



- la naturaleza de los polímeros tratados, como también según la naturaleza de la materia en granos porosos utilizada, la proporción de estos granos puede variar ampliamente, a partir de una proporción del orden de 0,01% con relación al peso del polímero. Por ejemplo, se pueden fabricar espumas de poliestireno con 0,1 a 100 partes en peso de granos porosos de substancia inorgánica para 100 partes de polímero. Las proporciones más corrientes son de 0,5 a 10 partes en peso, obteniéndose espumas muy ligeras con proporciones de 0,5 a 5 partes en peso para 100 partes de polímeros.
- 5.
- 10.

- Como substancia de granos porosos pueden utilizarse un gran número de substancias; además de las diversas alúminas, sílices, carbones, carbón activo, arcillas absorbentes de todas clases, anteriormente mencionadas, se pueden emplear otros óxidos metálicos, silicatos, carbonatos, etc., naturales o sintéticos, por ejemplo, tierra de batán, tierras de diatomeas, magnesianas, carbonatos de magnesio, óxidos de hierro, piedra pómez, torino, bauxita, bentonita, tamices moleculares y de un modo general, cualquier materia inerte en relación con el polímero a expansionar, pero susceptible de activar la formación de burbujas gaseosas en el seno de la masa, por su acción de superficie.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se sobrentiende que el polvo en granos porosos puede contener o estar constituido por un pigmento coloreado e ignífugo, una carga, una substancia tensoactiva, un lubricante, un colorante
- 30.



- 2 MAR. 1966

o cualquier otro coadyuvante conveniente.

- El nuevo procedimiento, según la invención, puede efectuarse con un fluido de expansión gaseosa o líquida. Particularmente puede emplearse, como agente de expansión, un gas, tal como gas carbónico, nitrógeno, metano, cloruro de metilo, bromuro de metilo, difluorodiclorometano, fluoruro de etilo y otros.
- 5.

- Como líquido volátil, utilizable como agente de expansión son convenientes, según la naturaleza de los polímeros a tratar, los disolventes o no disolventes conocidos, como por ejemplo, diversos hidrocarburos parafínicos y olefínicos que contengan hasta 7 átomos de carbono, en particular, tales como pentano, hexano, heptano; cetonas, como la acetona, la metiletilcetona, etc.; alcoholes, en primer lugar metanol, etanol, propanol; éteres, ésteres con punto de ebullición inferior a 160°C; agua u otros líquidos químicamente inertes con relación al polímero y suficientemente volátiles para formar burbujas a la temperatura de fusión de este último.
- 10.
- 15.
- 20.

- La proporción de agente de expansión que ha de emplearse, depende naturalmente del grado de expansión deseado; a un volumen de células dado, corresponden pesos de fluido de expansión variables, según el peso molecular del compuesto elegido; no se pueden, pues, indicar de un modo general y preciso, las proporciones en peso de agente de expansión; sin embargo, en la mayor parte de los casos,
- 25.
- 30.

323736 - 7 -



- la proporción en fluido de expansión es del orden de 1 a 30 partes en peso por 100 partes de polímero. En el caso de agentes, tales como cloruro de metilo, hexano o éter de petróleo, aplicados a la
5. expansión del poliestireno, las proporciones de estos agentes se sitúan por regla general entre 1 y 20 partes en peso por 100 partes de polímero.
- El procedimiento, según el invento, puede efectuarse por medio de diferentes aparatos conocidos. Particularmente se pueden introducir las
10. materias ^{un} en/autoclave y calentarle de modo que se funda el polímero; el agente de expansión presente, crea entonces de por sí la presión deseada. En la aplicación de este procedimiento no es imperativo
15. mezclar primeramente el polímero en polvo con el polvo en granos porosos y el fluido de expansión; es suficiente hacer fundir el polímero en presencia del polvo poroso añadido antes, durante o después de la fusión e inyectar agente de expansión.
20. Se sobrentiende que cuando el fluido de expansión es un líquido, su introducción en el autoclave, antes del cierre y el calentamiento de este último, equivale a la inyección del agente, a presión, en el polímero fundido que contiene los granos porosos.
25. Un modo de ejecución especialmente práctico del presente invento, consiste en alimentar directamente una máquina de extrudar mezcladora con el polímero, con la cantidad adecuada de polvo en granos porosos y con el agente de expansión líquido
30. o gaseoso.



- Según una forma en extremo ventajosa del nuevo procedimiento, la fabricación de una espuma termoplástica -en particular de poliestireno- se efectúa en una máquina de extrudar del tipo descrito en la patente francesa Nº 1.081.583 de 24 de Julio de 1953, que tienen en la entrada una tolva para la introducción del polímero, dos tornillos de mezclado o batido superpuestos que parten de la tolva hacia la salida de la máquina de extrudar y una tubería para la introducción del agente de expansión por debajo de la tolva, entre esta última y la citada salida. El polímero se introduce en la tolva con la cantidad deseada de polvo poroso, mientras que el agente de expansión se inyecta por la citada tubería en la masa ya mezclada en parte por los dos tornillos superpuestos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Con esta aplicación particular se obtienen espumas de una uniformidad característica; el peso específico de estas espumas puede descender hasta $0,02 \text{ g/cm}^3$ o hasta por debajo de esta cifra, sin debilitamiento, ni irregularidad en el tamaño y en la distribución de las células en el interior de la masa, aun para bloques de grandes dimensiones. Ahora bien, ya es conocido en la técnica, que aparecen irregularidades cuando se pretende fabricar objetos de dimensiones bastante grandes en espumas de materia plástica, particularmente de poliestireno. En efecto, se observan, por regla general, hacia el centro de la masa, células muy grandes, o sea de varios milímetros de diámetro, mientras que las cé-
- 20.
- 25.
- 30.

323736 - 9 -



- lulas situadas en la periferia, son cada vez más finas y terminan por formar una costra no expansionada o mal expansionada, lo cual hace el producto frágil y muchas veces inutilizable industrialmente. Por el contrario, cuando se opera según el procedimiento nuevo, objeto del presente invento, se comprueba el hecho sorprendente de que han desaparecido los defectos antes indicados, aun cuando se trate de bloques de sección de varios decímetros cuadrados, las células son prácticamente en todos los sitios de iguales pequeñas dimensiones -por regla general de 0,01 a 0,1 mm-.
- 5.
- 10.

- Se ve claramente que la acción de las partículas o granos porosos, añadidos, según el invento, es diferente de la de los procedimientos conocidos; en el trabajo con la máquina de extrusión que queda descrita, cuando el fluido de expansión llega a la masa fundida de polímero los granos porosos ya se han dispersado en esta última; es, pues, difícil admitir que los mismos puedan desempeñar el papel de absorbente que tienen en los procedimientos conocidos; como por otra parte, es suficiente una cantidad mucho más reducida de estos granos, cabe pensar que su acción reside más bien en la iniciación de la formación de las células gaseosas por contacto con el agente de expansión en donde quiera que se encuentren dichos granos; así, pues, las partículas porosas sirven de iniciación a la formación de las células de un modo uniforme en toda la masa del polímero, tanto en el centro como en la proximidad de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



la periferia.

El invento va ilustrado en los ejemplos no limitativos siguientes:

EJEMPLO 1 -

5. En la tolva de la máquina de extrusión descrita en la patente francesa Nº 1.081.583, se introducen 100 partes en peso de poliestireno con 1 parte en peso de alúmina activada, en partículas muy finas, del orden de 0,5 a 5 micrones.
10. La masa se pone en la máquina de extrusión a 180°C. Por la tubería que termina en el interior de la máquina de extrusión, por debajo de la tolva, sensiblemente a medio camino entre ésta y la salida de la máquina de extrusión, se inyecta a presión cloruro de metilo, a razón de 12 partes en peso por 100 partes de poliestireno. La temperatura de la masa desciende a unos 90°C después de haber inyectado el cloruro de metilo, la masa sale a través de la hilera de la máquina de extrusión en forma de una barra continua de 2 dm² de sección.
- 15.
- 20.

La espuma así obtenida presenta una densidad de 0,025 y su estructura interior es de una regularidad extrema.

25. Las células presentan una forma poliédrica y sus dimensiones son prácticamente las mismas en el núcleo de la barra que en la proximidad de la periferia. Las dimensiones de estas células son de alrededor de 0,4 a 0,8 mm.

30. Se ve que este resultado se ha obtenido con una reducida cantidad de alúmina : 1 por 100 de

323736 - 11 -



polímero, o sea 1 por 12 del agente de expansión.

EJEMPLO 2 -

5. Se introducen en un autoclave 750 g de poliestireno y 75 g de cloruro de metilo. Se eleva la temperatura a 185°C y se mantiene así durante 4 horas.

10. La masa resultante de este calentamiento se extruda en varias fracciones, descendiendo la temperatura de 170°C a 80°C. La salida del autoclave tiene un diámetro de 1,5 mm y el producto expandido a través de esta salida presenta diámetros que oscilan de 5 a 20 mm según la temperatura.

15. Todas las muestras obtenidas presentan una estructura celular irregular en la que las células tienen grandes dimensiones que alcanzan y exceden 1 mm.

Las partes extrudadas a 140°C presentan una densidad de 0,05.

20. En una operación similar a la precedente, se distribuyen previamente en el poliestireno, 5 g de tierra de infusorios en polvo fino.

25. Habiéndose llevado a cabo los ensayos de extrusión como anteriormente, el producto obtenido presenta una estructura regular, con células muy pequeñas, por regla general, de diámetro inferior a 0,1 mm.

EJEMPLO 3 -

30. En un autoclave se introduce una mezcla homogénea de 100 partes en peso de poliestireno con 5 partes en peso de tierra de infusorios en pol-



- 2 MAR 1966

vo fino. Se inyectan en el autoclave 20 partes de cloruro de metilo. Se calienta el autoclave a 185°C durante 4 horas, después de lo cual, la extrusión de la masa en él contenida se efectúa a 130°C.

5. El producto así extrudado presenta una densidad de 0,035 y una estructura celular fina y regular.

10. En este caso se ve que han sido suficientes 5 partes de sílice (tierra de infusorios) para regularizar la acción de 20 partes de cloruro de metilo, mientras que según la técnica anterior, no hubiera sido posible emplear el cloruro de metilo porque este cuerpo gaseoso a la temperatura ordinaria, hubiera exigido por lo menos de 100 a 200 partes de tierra de infusorios para la absorción de los 20 g utilizados.

EJEMPLO 4 -

20. Se ha efectuado una operación análoga a la del ejemplo 3 con carbón activo (indicado por Ac 35 por la Societé CECA) en lugar de la tierra de infusorios.

También en este caso se ha obtenido una espuma extrudada de estructura muy regular y fina.

EJEMPLO 5 -

25. Se opera como en el ejemplo 1. Se introducen en la tolva de la máquina de extrusión, 100 partes en peso de poliestireno con 2 partes en peso de alúmina activada.

30. Se inyectan a presión 12 partes en peso de cloruro de metilo. Cuando ha descendido la tem-



peratura a unos 90°C, la masa sale a través de la hilera en forma de una barra continua.

La espuma así obtenida tiene una densidad de 0,040 y una estructura interna extremadamente regular.

5.

EJEMPLO 6 -

En un mezclador industrial, se introducen 100 partes en peso de poliestireno de calidad denominada cristal y 15 partes de tierra de diatomeas en polvo.

10.

Se extruda esta mezcla en la instalación industrial descrita en el ejemplo 1. Se inyecta en la máquina de extrusión 1,5 partes de cloruro de metilo. Estabilizándose las condiciones operatorias, se obtiene una espuma de densidad 0,2. Las células son muy finas y muy regulares.

15.

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 3 de Marzo de 1965, bajo el Nº 7800, acogiéndose, por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:

20.

25.

30.



"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESPUMAS TERMOPLASTICAS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de espumas termoplásticas, caracterizado porque se introduce, a presión, un fluido de expansión en el polímero fundido que contiene partículas porosas de una materia inorgánica, inerte con relación al polímero, dispersadas en la masa de éste.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la materia inorgánica porosa es tal como la alúmina, sílice, silicatos naturales o sintéticos, óxidos metálicos, arcilla absorbente, carbones activos y sus análogos.
15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción de polvo en materia porosa es de 0,1 a 100 y por regla general de 0,5 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de polímero termoplástico.
20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el fluido de expansión es un gas o un líquido disolvente o no disolvente del polímero, tal como por ejemplo, gas carbónico, metano, halogenuro de alcoholo, pentano, hexano, heptano, una cetona, un alcohol, un éter,
25. agua u otras sustancias convenientes.
- 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 4ª, caracterizado porque la proporción de fluido de expansión es de 1 a 30 partes en peso por 100 partes de polímero.
30. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación

323736-15-2



ción 1ª, caracterizado porque el polímero termoplástico a expansionar es un polímero o un copolímero de estireno.

5. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero termoplástico a expansionar es un halogenuro o éster vinílico, acrílico, metacrílico, poliamida u otro.

10. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la fabricación de espumas de materias plásticas se efectúa en una máquina de extrusión-mezcladora alimentada con el polímero y el polvo de materia inorgánica porosa, inyectándose el fluido de expansión en la máquina de extrusión en la trayectoria de la masa de polímero fundido.

15.

9ª.- "Procedimiento para la fabricación de espumas termoplásticas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 2 MAR. 1966

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES
D'AQUITAINE,

J. GONZALEZ ACERO Y MODEY

F. Fernández Ruta