



PATENTE DE INVENCION  
=====

I.C.I. Case No. P. 18309/18975.

326204

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de láminas  
sintéticas."

-----

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en: Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos  
en artículos de copolímeros.

Constituye un objeto de este invento el pro-  
porcionar una película ó "cartón" rígido y fuerte, de  
5. densidad relativamente baja. Otro objeto es proporcionar

326204<sup>-2-</sup>

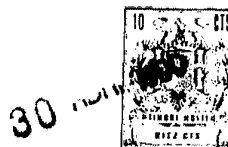


un procedimiento económico para la obtención de dicha película ó cartón.

- Consiguientemente, se proporciona un procedimiento que comprende las etapas de copolimerizar una mezcla que contiene estireno y anhídrido maleico para formar un copolímero, mientras se impulsa la mezcla hacia adelante, de añadir un agente de insuflación a la mezcla inicial ó de polimerización, ó al copolímero formado a base de la misma, y de hacer pasar el producto resultante a través de una matriz para darle la forma de película ó cartón, de copolímero esponjoso ó celular. Resulta especialmente conveniente realizar la copolimerización en una prensa de extrusión, pero la copolimerización puede completarse en cualquier recipiente, cerrado ó abierto a la presión atmosférica. El cartón obtenido, si se desea, puede partirse en películas. Los cartones y las películas, pueden comprimirse.
- 5.
- 10.
- 15.

- La mezcla a copolimerizar puede estar constituida por estireno y anhídrido maleico solamente, en cuyo caso, el copolímero resultante contiene normalmente proporciones prácticamente equimolares de dichos cuerpos; como variante, en la mezcla puede hallarse presente por lo menos otro monómero y, en éste caso, el otro monómero substituye a parte del estireno en el copolímero resultante que, con preferencia, contiene una proporción total de estireno más anhídrido maleico, de 65 % molar a 99,9 % molar, en peso. Más preferentemente, el contenido total más anhídrido maleico es de 85 % molar a 99,9 % molar en peso, dado que éstos copolímeros son de producción más económica. Los demás monómeros preferidos susceptibles de utilizarse.
- 20.
- 25.
- 30.

326204<sup>-3-</sup>



zarse en adición al anhídrido maleico y al estireno, son olefinas de cadena recta de 3 a 36 átomos de carbono.

Como ejemplos de dichas olefinas pueden citarse el propileno, el n-octeno y el n-octadeceno. Como variante puede incorporarse al copolímero una cadena lateral ampliamente parafínica, por copolimerización con el estireno y el anhídrido maleico de ésteres vinílicos alifáticos de cadena larga que contengan de 6 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el viniléter cetílico. Estos copolímeros

5. tienen puntos de reblandecimiento más reducidos que los copolímeros de estireno/anhídrido maleico sin modificar y pueden por tanto someterse a extrusión a una temperatura inferior de tal modo que existe menos posibilidad de la descomposición térmica y de un color resultante peor en copolímero. Son también de viscosidad inferior, y otra ventaja es que reducen la fragilidad del estireno/anhídrido maleico sin reducir su módulo.
- 10.
- 15.

- Como variante, la mezcla a copolimerizar puede consistir en estireno, anhídrido maleico y un aditivo de módulo reducido, que comprenda un polímero ó copolímero "elastómero", con preferencia de bajo peso molecular. Constituyen ejemplos de dichos polímeros elastómeros, el poliisobutileno y el polipropileno atáctico, y son ejemplos de copolímeros elastómeros los formados partiendo de butadieno y estireno, isopreno, metacrilato de metilo ó acrilonitrilo.
- 20.
- 25.

- Estos aditivos reducen en alto grado la fragilidad del copolímero estireno/anhídrido maleico. La cantidad de aditivo de módulo reducido, en el copolímero resultante, es con preferencia de 0,1 a 25 % en peso, de-
- 30.



- pendiendo la verdadera proporción, del grado a que se desea modificar las propiedades mecánicas del estireno/anhidrido maleico, y depende también de la solubilidad del aditivo de módulo reducido, en los demás componentes con los que ha de copolimerizarse. Aunque los demás monómeros son, con preferencia olefinas de cadena recta, ó como variante un aditivo de bajo módulo, ambos pueden añadirse en la misma composición, al estireno y al anhidrido maleico.
- 5.
10. La copolimerización puede realizarse con ayuda de catalizadores que pueden ser catalizadores que liberen radicales libres e incluyen peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido de benzoilo, hidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de cumeno, sistemas redox solubles y catalizadores azúcares, por ejemplo  $\alpha$ ' $\alpha$ '-azodi-isobutiró nitrilo. En el caso de utilizar catalizadores peróxido ó hidroperóxido, puede ser conveniente incluir un acelerador, por ejemplo una amina terciaria, tal como dimetilaminilina.
- 15.
20. Cuando el procedimiento de copolimerización de acuerdo con este invento se realiza en un recipiente de presión, tal como una prensa de extrusión, es conveniente que este recipiente se emplee de modo eficiente. Puede conseguirse ésto si se asegura que la copolimerización llega, lo más pronto posible, al ritmo máximo a que el calor puede retirarse de modo controlado, y permanece en dicho ritmo. La temperatura puede dejarse elevar a medida que los reactivos se consumen, y la reacción se diluye por sus productos. Dado que los iniciadores convencionales productores de radicales libres, por ejemplo
- 25.
- 30.

326204 - 5 -



- el azodi-isobutironitrilo, tienen muchas vidas prolongadas con respecto al tiempo preciso para completar el proceso de copolimerización de este invento, la mayoría del catalizador preciso para iniciar la reacción, se hallará todavía presente durante las últimas etapas de la reacción, y teniendo en cuenta que su capacidad para iniciar aumenta bruscamente con la temperatura, contribuirá a la inestabilidad de las últimas etapas de la reacción y dará por resultado además pesos moleculares reducidos. Es conveniente por tanto disponer de un ritmo inicial elevado de reacción, y terminar ésta con el mínimo de iniciador convencional y, a fin de conseguir estos objetos, son convenientes las etapas siguientes:
5. 1.- Eliminar los estabilizadores ó iniciadores, por ejemplo t-butil catecol, de los monómeros, por ejemplo por destilación, separación por cambio de iones, ó otras técnicas adecuadas.
  10. 2.- Excluir oxígeno, que tiene tendencias inhibitoras.
  15. 3.- Hacer que por lo menos uno de los monómeros, antes de mezclarlos, se formen "radicales activos" susceptibles de propagar la copolimerización de estireno y anhidrido maleico.
  20. A causa de la lenta homopolimerización del estireno y de que el anhidrido maleico es excesivamente lento en relación con el proceso de copolimerización de este invento, puede realizarse aquella muy convenientemente empezando la homopolimerización de por lo menos parte del estireno ó del anhidrido maleico a utilizar en la copolimerización, y el resultado de mezclar dichos monómeros con el resto de la mezcla a copolimerizar es la reducción del
  - 25.
  - 30.

326204<sup>6</sup> -



período de inducción que, normalmente, se presenta en la copolimerización mientras estas especies de propagación se formaron partiendo de los fragmentos iniciadores, y de este modo, aumentar el ritmo de la reacción inicial y facilitar el empleo de menos catalizador.

5. Dichos "radicales activos" si se desea, pueden formarse en los nervios moleculares de los aditivos de módulo reducido, sobre los cuales se desea injertar las cadenas de estireno anhídrido maleico, por ejemplo por ataque de las cadenas de poliisopreno con peróxido de benzoilo.

10. Otro método para conseguir un ritmo inicial elevado, es mediante el empleo de un sistema "redox" de catalizadores, disolviéndose separadamente las partes oxidante y reductora de este sistema en los dos monómeros e introduciendo las juntas al mezclar la alimentación. Por este medio,

15. pueden conseguirse sistemas poderosos de iniciación, que decaen rápidamente.

Se ha comprobado que utilizando las técnicas anteriores, puede realizarse la copolimerización de acuerdo con este invento de modo suave y regulable, logrando a la vez un elevado ritmo de reacción.

20. Las cargas y otros aditivos pueden añadirse convenientemente a la composición, en la etapa de mezcla de los monómeros, inmediatamente antes de la copolimerización. Las cargas susceptibles de utilizarse, incluyen fibras, partículas aciculadas (por ejemplo itanato potásico) que pueden comunicar resistencia unidireccional, y partículas en forma de placa, que aumentan el módulo y la resistencia del material cargado, pero las cargas especialmente útiles, son la mica y el talco que se mojan fácilmente por la composición, tienen una forma de placas muy adecuada y un tamaño muy conve-

25.

30.

326204 - 7 -



niente para la incorporación en las paredes de las células, y son económicos. Los límites normales del tamaño de las partículas de mica son de 2 a 40 micrones de diámetro y de 1 a 5 micrones de espesor.

5. Como antes se indicó los monómeros y el catalizador, ó la mezcla de monómeros que contengan "radicales activos" derivados por lo menos de uno de los monómeros, pueden mezclarse convenientemente con cualesquiera otros aditivos y polimerizarse en el cuerpo o depósito de la máquina de extrusión.
10. Puede utilizarse un dispositivo mezclador, para mezclar los ingredientes al principio de la polimerización y, si es preciso, durante ella, y si se desea, otro para mezclar el agente de espumado ó esponjado con el copolímero. Dado que la polimerización es una reacción exotérmica, la mezcla de polimerización ha de enfriarse corrientemente.
15. En una moda lidad, se prefiere mezclar, en un dispositivo de extrusión provisto de varias ventilaciones a lo largo de su cuerpo, un exceso de estireno con la mezcla a copolimerizar; el calor de polimerización se disipa destinándolo a la ebullición del ex
20. ceso de estireno que a continuación puede retirarse por los conductos de ventilación, condensarse y hacerse circular de nuevo. Otra ventaja del emplec de estireno en exceso es que en el producto final no quedan grupos residuales de anhídrido maleico monómero. Se prefiere controlar la temperatura del
25. cuerpo del aparato de extrusión, de tal modo que exista una elevación gradual de la temperatura a la que los materiales se introducen hacia el extremo de la zona de polimerización seguida por un ascenso brusco a la temperatura a que se extrusiona el copolímero.
30. El agente productor de espuma ó esponjado, a tem-



- peraturas y presiones normales, puede ser un gas, por ejemplo aire, dióxido de carbono ó nitrógeno, o puede estar constituido por un líquido de bajo punto de ebullición, tal como pentano, acetona, dicloruro de etileno, metil etil cetona, o un hidrocarburo fluoro-clorado que se volatilice en las condiciones
5. de polimerización, o puede ser un sólido ó una mezcla de sólidos que al calentar produzca un gas, por ejemplo ácido maléico ó una mezcla carbonato sódico/ácido cítrico. El agente de insuflación puede añadirse en la etapa de mezcla, ó en el caso
10. de utilizar un aparato de extrusión, en alguna etapa ulterior antes del troquel ó matriz para la obtención de películas ó láminas. Con objeto de obtener una buena dispersión de espacios de gas en el producto final, y a fin de mantener un tamaño uniforme para estos espacios de gas, es importante que el
15. agente de insuflación esté bien dispersado en la composición. Se ha comprobado que el tamaño y la distribución de poros mejores, se obtienen utilizando un aparato de extrusión. Los agentes gaseosos de insuflación, tales como aire ó dióxido de carbono, pueden introducirse a través de un taco ó almohadilla
20. sinterizado de poros de tamaño fino, en un punto de la hélice del aparato de extrusión en el que el polímero esté fundido, pero alejado de la matriz, para proporcionar la mejor oportunidad de mezclado. Pueden emplearse hélices especiales que contengan zonas de descompresión seguidas por una porción elevada de cizalladura. La uniformidad de tamaño de los espacios
25. de gas, puede mejorarse también mediante el empleo de un agente nucleador en combinación con un agente de insuflación gaseoso. Los agentes nucleadores adecuados susceptibles de añadirse en una proporción de hasta el 1 %, incluyen una mezcla equimolar de carbonato sódico/ácido cítrico, y metales finamente
- 30.

326204-



divididos, por ejemplo aluminio. El tamaño de las partículas del agente nucleador, con preferencia, no es superior a 10 micrones.

5. Cuando se emplea un agente insuflador líquido, es preferible que no sea un disolvente para el copolímero, ya que esto dá lugar a células de tamaño inferior. Puede usarse como agente de insuflación, una mezcla de líquidos, pero en éste caso es preferible que la mezcla no sea un disolvente para los copolímeros, aunque uno de los líquidos, solamente, puede ser un disolvente de esta índole.

10. Por matriz formadora de películas ó tableros, se indica una matriz en forma de ranura rectangular, ó en el caso de una matriz formadora de películas, una ranura en forma de matriz anular, ó una matriz radial, por ejemplo tal como se describe en la Memoria de la Patente Británica nº 755.983 de los mismos Solicitantes, cualquiera de las cuales produce una película tubular que luego puede abrirse longitudinalmente. La película esponjosa ó celular emergente tiene tendencia a ondularse (menos acusada en el caso de matriz radial) que puede reducirse, en el caso de película tubular, por inflación del tubo obtenido en forma de burbuja. Haciendo pasar la burbuja primitivamente por un molde, ésta tendencia a la ondulación puede reducirse más aún, ó eliminarse. El molde ha de ser de material de baja fricción, por ejemplo politetrafluoroetileno y/o puede estar atravesado por canales ó taladros a los que se suministra aire de tal modo que la película saliente está separada del molde por una almohadilla de aire. La temperatura del aire suministrado a los taladros ó canales, puede controlarse de tal modo que se transmita un efecto va



riable de refrigeración a la película esponjosa saliente.

- Antes de comprimir la espuma ó esponja copolímera que sale de la matriz de formación de la película ó tablero, la espuma puede reducirse, por ejemplo por exfoliación a un espesor menor. En el caso de material extrusionado en forma de lámina, puede lograrse ésto mediante cuchillas que separen la película extrusionada en varias capas más delgadas. Sin embargo, el adelgazamiento de la película tubular extrusionada puede realizarse conveniente por inflación del tubo extrusionado a fin de proporcionar una burbuja de diámetro superior y, consiguientemente, de paredes de espesor más delgado. El espesor puede desde luego variarse por ajuste del hueco de la matriz.
5. En el caso de material extrusionado en forma de lámina, puede lograrse ésto mediante cuchillas que separen la película extrusionada en varias capas más delgadas. Sin embargo, el adelgazamiento de la película tubular extrusionada puede realizarse conveniente por inflación del tubo extrusionado a fin de proporcionar una burbuja de diámetro superior y, consiguientemente, de paredes de espesor más delgado. El espesor puede desde luego variarse por ajuste del hueco de la matriz.
10. En el caso de material extrusionado en forma de lámina, puede lograrse ésto mediante cuchillas que separen la película extrusionada en varias capas más delgadas. Sin embargo, el adelgazamiento de la película tubular extrusionada puede realizarse conveniente por inflación del tubo extrusionado a fin de proporcionar una burbuja de diámetro superior y, consiguientemente, de paredes de espesor más delgado. El espesor puede desde luego variarse por ajuste del hueco de la matriz.

- La película esponjosa puede comprimirse luego ventajosamente sometiéndola a presiones de 0,7 a 7000 kg/cm<sup>2</sup>, pero con preferencia de 7 a 700 kg/cm<sup>2</sup>, dado que éstas últimas presiones se obtienen más fácilmente utilizando aparatos convencionales, por ejemplo una prensa hidráulica ó de rodillos. La película esponjosa puede comprimirse en una compresión única, ó puede ser conveniente realizar la compresión en varias etapas. Se comprueba que éste ocurre especialmente en el caso de que los copolímeros contengan productos de adición de módulo reducido, dado que éstos acusan una tendencia a recuperar su estado no comprimido después de una compresión única.
15. La película esponjosa puede comprimirse luego ventajosamente sometiéndola a presiones de 0,7 a 7000 kg/cm<sup>2</sup>, pero con preferencia de 7 a 700 kg/cm<sup>2</sup>, dado que éstas últimas presiones se obtienen más fácilmente utilizando aparatos convencionales, por ejemplo una prensa hidráulica ó de rodillos. La película esponjosa puede comprimirse en una compresión única, ó puede ser conveniente realizar la compresión en varias etapas. Se comprueba que éste ocurre especialmente en el caso de que los copolímeros contengan productos de adición de módulo reducido, dado que éstos acusan una tendencia a recuperar su estado no comprimido después de una compresión única.
20. La película esponjosa puede comprimirse luego ventajosamente sometiéndola a presiones de 0,7 a 7000 kg/cm<sup>2</sup>, pero con preferencia de 7 a 700 kg/cm<sup>2</sup>, dado que éstas últimas presiones se obtienen más fácilmente utilizando aparatos convencionales, por ejemplo una prensa hidráulica ó de rodillos. La película esponjosa puede comprimirse en una compresión única, ó puede ser conveniente realizar la compresión en varias etapas. Se comprueba que éste ocurre especialmente en el caso de que los copolímeros contengan productos de adición de módulo reducido, dado que éstos acusan una tendencia a recuperar su estado no comprimido después de una compresión única.
25. La película esponjosa puede comprimirse luego ventajosamente sometiéndola a presiones de 0,7 a 7000 kg/cm<sup>2</sup>, pero con preferencia de 7 a 700 kg/cm<sup>2</sup>, dado que éstas últimas presiones se obtienen más fácilmente utilizando aparatos convencionales, por ejemplo una prensa hidráulica ó de rodillos. La película esponjosa puede comprimirse en una compresión única, ó puede ser conveniente realizar la compresión en varias etapas. Se comprueba que éste ocurre especialmente en el caso de que los copolímeros contengan productos de adición de módulo reducido, dado que éstos acusan una tendencia a recuperar su estado no comprimido después de una compresión única.

- Las películas y tableros obtenidos por el procedimiento de éste invento, que no contienen cargas, acusan normalmente una densidad específica inferior a 0,5 incluso si se comprimen, y los que acoplan cargas, con preferencia en una cantidad no superior al 30 % del peso total de la
30. Las películas y tableros obtenidos por el procedimiento de éste invento, que no contienen cargas, acusan normalmente una densidad específica inferior a 0,5 incluso si se comprimen, y los que acoplan cargas, con preferencia en una cantidad no superior al 30 % del peso total de la

326204-



película, tienen en general una densidad específica inferior a 0,7. La densidad específica de cualquier película ó tablero especial, dependerá desde luego del grado de es puma ó esponjosidad, y del grado de compresión. Las peli-  
5. culas y tableros, son además resistentes, y ésta resisten cia se conserva en alto grado si las películas se mojan.

La resistencia de la película y del tablero, de penderá del peso molecular que puede aumentarse como antes se indica, por el empleo de, por lo menos, un "monómero ac  
10. tivado" como antes se ha definido.

La variación de la composición del copolímero, afectará las propiedades de las películas ó tableros. Por ejemplo, mediante el uso de un copolímero butadieno/estireno de médulo reducido, en combinación con estireno y anhídrido maleico puede obtenerse una película ó tablero de fra-  
15. gilidad reducida. Los tri-copolímeros de estireno y anhídrido maleico con n-octano ó éster cetil-vinílico, tienen un punto de reblandecimiento reducido y de una baja viscosidad en comparación con el copolímero de estireno/anhydrido ma-  
20. leico, y por tanto pueden someterse a extrusión a temperatura inferior, de tal modo que la descomposición térmica del polímero se reduzca ó elimine, y se mejora el color del producto extruido.

Las películas ó tableros de acuerdo con éste in-  
25. vento, tienen -antes y después de la compresión- una proporción apreciable de sus células abiertas en la superficie. Con preferencia, por lo menos el 20 % de las células de las películas ó tableros comprimidos están abiertas en la superficie, ya que se comprueba que esto aumenta la ca-  
30. pacidad de absorción de líquidos y que la superficie, por

326204  
30 189 1975  
BREVETÉ

ésta razón admite mejor la impresión.

Este invento se representa, sin limitación alguna, en los dibujos adjuntos que son representaciones esquemáticas de procedimientos de aplicarlo en la práctica.

5. En la fig. 1, se representan respectivamente en 1, 2 y 3 un depósito revestido en el que se conserva a 60°C estireno que contiene aluminio finamente dividido, como agente nucleador, un depósito para estireno que contiene catalizador y se conserva a la temperatura ambiente, y un depósito en el que se conserva, con agitación, una pasta de carga de mica en estireno. Por medio de la tolva 5 se introducen proporciones adecuadas de éstas composiciones al aparato de extrusión 6 cuya primera parte actúa como mezclador. El anhídrido maleico fundido se hace pasar a continuación desde el recipiente revestido 4, en el que se mantiene en estado fundido, al interior del aparato de extrusión, a través de la tolva 7. La mezcla ulterior y la reacción de polimerización se realiza en la segunda parte del aparato de extrusión 6, rodeada por una envoltura 8 de refrigeración. Se inyecta aire comprimido en el producto fundido, a través de un tubo que termina en un filtro sinterizado 9, Así se airea el producto fundido y luego se hace pasar a través de una matriz de ranura 10 desde la cual sale en forma de lámina esponjosa 11 sobre la correa transportadora 12, que funciona a una velocidad tal que la película esponjosa 11 se retira de la matriz a un ritmo igual al de extrusión. Los chorros 13 dirigen aire de refrigeración sobre la lámina esponjosa, y la lámina enfriada se separa a continuación en tres láminas de espesores iguales mediante cuchillas 14, 15; cada una de éstas láminas se com

326204

- 13 -



5. prime entre pares de rodillos 16 a 18, respectivamente. Aunque el filtro sinterizado 9 se representa esquemáticamente adyacente a la matriz 10, en la práctica con objeto de permitir la aireación suficiente por mezcla del gas en el producto fundido, el filtro sinterizado se colocará en el cuerpo del aparato de extrusión a cierta distancia de la matriz.

10. La fig. 2 representa un aparato de extrusión y una disposición de la matriz distintos, en la que un tubo 19 del copolímero fundido se extrusiona radialmente desde la matriz 20 de un aparato de extrusión de doble hélice 21 y luego pasa sobre un mandril hemisférico 22 revestido con una capa 23 de politetrafluoroetileno. Un tubo de aire 24 suministra aire al interior de la película tubular, a través de una prolongación 25 del tubo 24, y los conductos 26 se prolongan radialmente desde el tubo 24 a la superficie del mandril ayudado así a enfriar la película esponjosa.

15. La película esponjosa, inflada, se aplasta por rodillos de presión 27 y luego se secciona a través de su espesor y la película seccionada se comprime del modo descrito en el caso de la fig. 1.

EJEMPLO 1 -

20. Se disolvieron 980 g de anhídrido maleico en 1040 g de estireno y se añadió el 12 % en volumen de metil etil cetona a 60°C, para obtener la mezcla A. Se disolvieron 2,106 g de azo-isobutironitrilo, en 100 cc de estireno y se calentaron a 70°C durante 5 minutos. Esta es la mezcla B. Las mezclas A y B se aforaron por medio de bombas a una unión en forma de T, a volúmenes tales que el ritmo de alimentación volumétrica en cualquier momento se reali

25.

30.

32620-44 -

30



- zaba en la misma relación del volúmen total de A y de B. Desde el punto en que se mezclaban, la mezcla circulaba, a una presión de aproximadamente 28 kg/cm<sup>2</sup> al interior del cuerpo de 31,75 mm de un aparato de extrusión de compresión
5. 0 que en los primeros 736 mm de hélice se conservaba a una temperatura que ascendía de 70 a 110°C. El ritmo de bombeo de las mezclas A y B, era de 78 cc/minuto. Los 381 mm finales del cuerpo se regulaban a 22°C y terminaban en una matriz con una ranura de 76,20 mm y una anchura de 0,18 mm.
10. De la matriz salía una lámina esponjosa de copolímero estireno/anhidrido maleico de una densidad de 0,08 aproximadamente y de color blanco. Se presentaba alguna ondulación en la lámina esponjosa, al salir de los bordes de la matriz. El copolímero obtenido en éste Ejemplo tenía una viscosidad fundido (medida en material no esponjoso) de  $7,1 \times 10^{-6}$
15. poises a una temperatura de 230°C y una relación de deslizamiento de 100 segundos<sup>-1</sup>. La viscosidad relativa de una solución al 1% en dimetilformahida, a 25°C, era de 0,64. Este copolímero era demasiado frágil para moldear en una
20. forma adecuada para medir sus propiedades tensiles.

#### EJEMPLO 2 -

- A 60°C, se disolvieron 770 g de anhidrido maleico en 500 g de estireno que contenía 10 partes por millón de butil catecol terciario y se añadieron 411 cc de octeno-
25. -1 y 170 cc de metil etil cetona (mezcla A). Se disolvieron 6,77 g de ADIB en 150 g de estireno y se calentaron a 70°C durante 5 minutos (mezcla B). Las mezclas A y B se introdujeron a ritmos correspondientes a sus relaciones volumétricas totales, en la bolsa de alimentación de un
30. aparato de extrusión, a una presión de 28 kg/cm<sup>2</sup>, y se rea

326204

- 15 -



- lizó la mezcla. El aparato de extrusión de hélice única funcionaba a 75°C que en sus 109 cm. ascendían a 180°C y se bombeaba a razón de 3 litros por hora a una matriz de ranura anular de 2,54 cm. de radio de una anchura de 0,04 mm. Se obtuvo una lámina un poco basta y blanca.
- 5.

- Con objeto de determinar el módulo del copolímero obtenido, una muestra de la lámina esponjosa se disolvió, se precipitó de nuevo y se moldeó en forma de loseta. Un ensayo de carga en tres puntos sobre la loseta de 3,18 mm acusó un esfuerzo de rotura de 2,32 % un módulo de  $2,791 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup> y una resistencia a la fragilidad por flexión de 637 kg/cm<sup>2</sup>.
- 10.

EJEMPLO 3 -

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, utilizando en lugar del n-octano-1 éter etilvinílico suficiente para que el 22 % en peso del copolímero resultante se derivara de este material. Este copolímero tenía un punto de reblandecimiento de Vicat de 171°C, una viscosidad, fundido, de  $1,5 \times 10^5$  poises a 230°C y una relación de deslizamiento de 100 segundos<sup>-1</sup>, y una viscosidad relativa en forma de solución al 1 %, en dimetilformida, a 25°C, de 1,62. Su resistencia a la fragilidad por flexión era de 637 kg/cm<sup>2</sup>.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 4 -

- Una máquina de extrusión de dos hélices, se alimentó con mezclas A y B a continuación indicadas. La mezcla A estaba constituida por 50 g de isopreno disueltos en 1120 cc de estireno, a 35°C, al que se había añadido 7,5 g de peróxido de benzoylo. La mezcla A se agitó a 85°C durante 15 minutos al cabo de los cua-
- 25.
- 30.



30

- les se había empezado la polimerización del estireno al estado de jarabe. La mezcla B estaba formada por 960 g de anhídrido maleico y 10% en volumen de metil etil cetona, y se preparó y alimentó a 70°C al mismo empalme en forma de T de la máquina de extrusión de dos hélices a la que se introducía la mezcla A, y desde allí a una segunda máquina de extrusión de hélice única. La máquina de extrusión de dos hélices tenía hélices de revoluciones en sentido contrario, de 47 mm. de diámetro y de una relación L/D de 35:1 con una ligera profundidad de 5 cc. y de refrigeración de hélices, que tenían un peso de 0,25 espiras por cm. y se impulsaban a 8 rpm. y la curva de temperaturas del cuerpo de esta máquina de extrusión se controlaba para ascender de 75 a 120°C.
5. La segunda máquina de extrusión de hélice sencilla se mantenía en todo su cuerpo a 220°C y estaba dotada de una matriz anular radial de 38,01 mm. de diámetro y 0,18 mm. de ancho de ranura, radialmente prolongada hasta 50,8 mm. y una anchura de 0,12 mm. y producía una lámina esponjosa que podía inflarse mediante presión interna de aire. Esta ranura anular estaba ventajosamente seguida por un mandril cubierto de politetrafluoroetileno que formaba parte de una semi-esfera 22 como se representa en la fig. 2, y tenía un conducto circunferencial 26 que insuflaba aire sobre los resaltos de la semi-esfera truncada. Por este medio, al espumar ó esponjar, se presentó la ondulación mínima. La lámina extruída, de densidad 0,05 g/cc, después de exfoliarse y abrirse, se comprimió mediante rodillos de acero de 76,2 mm. de diámetro siendo el peso del rodillo superior suficiente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326204

- 17 -



para comprimir la espuma ó esponja a una densidad total de 0,3 g/cc.

EJEMPLO 5 -

- En otro experimento, se disolvió el 2% en peso de cis-poliisopreno sintético, en estireno y se hizo reaccionar con 0,5 % de peróxido de benzilo durante 30 minutos. Este material (mezcla A) se introdujo junto con un equivalente molar de anhídrido maleico fundido que contenía 10 % en volumen de metil etil cetona (mezcla B) a una máquina de extrusión de hélice gemela de un tipo similar al del Ejemplo 3, seguida por una máquina de extrusión de hélice única. El producto se sometió al esponjado mediante una matriz de ranura. Por compresión repetida, podía moldearse a 200°C en una balda maciza, que se sometía al ensayo del módulo flexural por tres puntos. En este ensayo se midió un módulo de  $3,3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ , comparado con el de una lámina de espuma de poliestireno comercial análogamente comprimida, de  $2,08 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ . En el mismo ensayo se obtuvo una resistencia a la fragilidad por flexión, de 674,9  $\text{kg/cm}^2$ , con un porcentaje de esfuerzo a la rotura de 2,04 comparado con 344,5  $\text{kg/cm}^2$  para el poliestireno a un porcentaje de esfuerzo a la rotura de 1,63 %.

EJEMPLOS 6 a 8 -

- Las láminas esponjosas obtenidas en éstos ejemplos se sometieron a varios ensayos algunos de los cuales son corrientes en la industria de fabricación de de papel. Los métodos de ensayo se indican al final de los Ejemplos.

EJEMPLO 6 -

- Se disolvieron 352 g de anhídrido maleico en 333 cc. de estireno, y 120 cc. de metil etil cetona a 60°C, para dar la solución A. Se disolvieron 1,26 g de azodisobutironitrilo en 140 cc. de estireno y se calentó a 80°C durante 20 minutos para proporcionar la solución B. Estas soluciones se bombearon al interior de una máquina de extrusión de hélice única a razón de 500 cc. por hora, y 432 cc. por hora respectivamente; la máquina de extrusión tenía una curva de temperatura durante los primeros 685 mm. de la hélice, y los 507 mm. finales se controlaban a 215-235°C. El polímero salía a través de una matriz anular radial y se disponía en forma de burbuja insuflando con aire. El diámetro de la matriz era de 20,98 mm. y el borde de la ranura tenía 0,30 mm. La burbuja inflada tenía un diámetro de 50,8 mm. aproximadamente.

En la película espumosa resultante se llevaron a cabo los ensayos siguientes:

20.           Espesor: 1,01 mm.  
               Densidad: 0,0067 gm/cc.  
               Volumen ocupado por células cerradas = 67 %  
               "           "           "           "           abiertas = 30 %  
               "           "           "           paredes células = 3 %
25.           Tamaño medio células 400  $\mu$   
               Límites tamaño células 140 - 800  $\mu$   
               Espesor medio paredes células = 3.2  $\mu$   
               Límites espesor paredes células = 1.5  $\mu$  - 7.6  $\mu$

- La película espumosa se comprimió haciéndola pasar a través de una calandra de 3 rodillos en la que se





La película esponjosa se comprimió haciéndola pasar a través de una calandra de 3 rodillos en la que se sometió a una presión de  $350 \text{ kg/cm}^2$ . Las propiedades de la película comprimida fueron las siguientes:

5.           Espesor: 0,14 mm  
               Densidad: 0,420 gm/cc.  
               Volúmen ocupado por celulas cerradas = 47 %  
               "       "       "       "       abiertas = 20 %  
               "       "       "       paredes celulas = 33 %
10.          Lustre : 74 % ( = 100-X )  
               Brillo : 81 %  
               Opacidad: 85 %  
               Absorción de aceite : unos 5 minutos.

EJEMPLO 8 -

15.                       Se disolvieron 352 g de anhídrido maleico en 340 cc. de estireno, 100 cc. de metil etil cetona y 100 cc. de dicloruro de etileno, para obtener la solución A que se introdujo en una máquina de extrusión de hélice única, a razón de 5000 cc. por hora, con una solución de
20.                       azodiisobutironitrilo 1,26 g en 140 cc. de estireno (que previamente se había calentado a  $80^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos) a 455 cc. La curva de temperaturas a lo largo de la hélice y las condiciones de insuflación de la burbuja, fueron como en los Ejemplos 6 y 7. La película esponjosa
25.                       obtenida se comprimió entre un par de rodillos a una presión de  $140 \text{ kg/cm}^2$ .

Una solución al 1% del copolímero en dimetil formamida, a  $25^{\circ}\text{C}$ , tenía una viscosidad relativa de 2,20.

326204 - 21 -



La película esponjosa tenía las propiedades siguientes:

Espesor: 0,071 mm

Densidad: 0,118 gm./cc.

Diámetro células: Medio 100  $\mu$  Límites 20-280  $\mu$

5. Espesor paredes células: Medio 10  $\mu$  Límites 6-15  $\mu$

Volumen ocupado por células cerradas = 69 %

" " " " abiertas = 22 %

" " " paredes células = 9

Métodos de ensayo empleados en los

10.

EJEMPLOS 6 a 8.

1.- Determinación del volumen ocupado por las células cerradas, células abiertas y sus paredes.

Se usó el procedimiento descrito por Temington y Tariser, en Rubber World, Mayo de 1928, páginas 261-264.

15.

2.- Tamaño de las células y espesor de sus paredes.

Estas dimensiones se midieron por microscopía, en el caso del espesor de las paredes de las células, utilizando un microscopio de interferencia Baker.

20.

3.- Resistencia I.G.T., a la captación.

Este ensayo se realiza por medio de un Ensayador de Captación I.G.T., una tira del material a ensayar se fija a un sector de un cilindro que se monta en contacto circunferencial con un rodillo de entintado, de tal modo que cuando el sector gira, el rodillo de entintado se ve obligado a girar también. En funcionamiento, el sector se acelera desde el reposo, de un modo controlado para que la velocidad de

30.



5. cualquier parte del sector ( y por tanto de la tira a él sujeta) mientras forma contacto con el rodillo de entintado, sea conocida. La tira se retira luego del sector; y se observa el punto en que la cubierta de tinta empieza a ser desigual, tomando nota de la velocidad correspondiente del sector de este punto. Esta es la resistencia I.G.T., a la captación. Se toma nota también del punto de la tira en que la superficie de la misma se rompe.
10. 4.- No. de tinta K y N.
15. Este ensayo es una medida de la absorbencia de la tinta. Se aplica tinta en exceso a la muestra a medir y se deja durante 2 minutos después de los cuales la tinta todavía excesiva, se separa de la muestra por frotación. La cantidad de luz reflejada de un foco normal, desde la muestra citada en un aparato de medición luminosa, se mide y compara con la reflexión de luz de una muestra sin tratar del mismo material. El foco de medición se ajusta para proporcionar una lectura de 100 unidades con la muestra sin tratar, y el número K y N es el número de unidades que le faltan a la lectura obtenida de la muestra tratada, para llegar a 100.
20. 5.- Lustre
25. Esta es una medida de las propiedades de reflexión de luz de una superficie. La luz reflejada se polariza en una dirección y la luz difusa, no. La cantidad total de luz que emana de un origen ófoco normal que se refleja y difunde desde la superficie de la muestra que se mide, se mide primero me
- 30.

326204 - 23 -



- diante un aparato de medición de luz y luego se hace de tal modo que se obtenga una lectura de 100 unidades de este aparato. A continuación se inserta un polarizador entre la superficie de la muestra y el aparato de medición, de tal modo que la luz reflejada se elimina. La diferencia entre la lectura en este caso obtenida y 100 unidades, es el lustre.
- 5.
- 6.- Brillo.
10. La luz total reflejada por la muestra, se compara con la reflejada desde una muestra normal de óxido de magnesio, y el resultado se expresa como porcentaje.
- 7.- Opacidad.
15. La luz se proyecta desde un foco normal sobre 10 espesores de la muestra a medir, que se farran mediante un material opaco. La luz total reflejada desde la muestra se mide por un aparato de medición de luz, y la lectura se ajusta a 100 unidades. El procedimiento se repite luego utilizando un espesor sólomente de la muestra, y la lectura obtenida es la medida de la opacidad.
- 20.
- 8.- Absorbencia de aceite.
25. Se coloca una gota de aceite en un rodillo que se deja rodar sobre un plano inclinado al que se sujeta una muestra de la película a medir, en una posición tal que la parte del rodillo a que se aplicó la gota de aceite, forma contacto con la muestra. El tiempo que se tarda en absorber aproximadamente el 75 % del aceite de la película, es lo que se mide.
- 30.

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 se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con la fecha y números siguientes: 30 de abril de 1.965, número 18329/65, 18 de enero de 1966, nº 2281/66, acogiendo se por lo 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, sobre:
5. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LAMINAS SINTETICAS";
10. caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la obtención de láminas sintéticas, caracterizado porque comprende las etapas de copolimerizar una mezcla que contiene estireno y anhídrido/maleico, para formar un copolímero mientras se impulsa la mezcla hacia adelante; de añadir un agente de insuflación a la mezcla inicial con polimerización, ó al copolímero formado de la misma, y de hacer pasar el producto resultante a través de una matriz preparada para dar forma de película ó de tablero al copolímero espumoso.
20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la copolimerización se realiza en una prensa de extrusión.
25. 3.- Procedimiento, según la reivindicación
- 30.

32620-4<sup>25</sup> -



- 1 ó 2, caracterizado porque dicha matriz es una matriz de ranura.
- 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha matriz es una matriz anular.
5. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque la película tubular obtenida se dilata primero diametralmente y luego se aplasta entre medios de arrastre.
10. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque la dilatación diametral se realiza suministrando un medio gaseoso de inflación al interior de la película tubular.
- 7.- Procedimiento, según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque la superficie interna de la película tubular expandida se halla en contacto de deslizamiento con la superficie exterior del molde.
15. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque la superficie interna de la película tubular expandida está separada de la superficie exterior del molde, por una almchada de aire.
20. 9.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por formarse un tablero de copolímero esponjoso.
25. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque el tablero se exfolia en una serie de películas.
30. 11.- Procedimiento, caracterizado porque la película ó tablero que se forma de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, se comprime lue-



go sometién<sup>do</sup>lo a una presión de 7 a 7000 kg/cm<sup>2</sup>.

5. 12.- Procedimiento, caracterizado porque la película ó tablero obtenido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, se comprime luego sometién<sup>do</sup>lo a una presión de 7 a 700 kg/cm<sup>2</sup>.
10. 13.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos monómeros polimerizables de dicha mezcla están constituidos por estireno y anhídrido maleico, sólamente.
15. 14.- Procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque el copolímero esponjoso obtenido contiene proporciones prácticamente equimolares de estireno y de anhídrido maleico.
20. 15.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque en dicha mezcla se halla presente por lo menos otro monómero, y el copolímero esponjoso obtenido contiene de 0,1 a 35 % molar de dicho otro monómero ó monómeros.
25. 16.- Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque el copolímero esponjoso obtenido contiene de 0,1 a 15 % molar del otro monómero ó monómeros.
30. 17.- Procedimiento, según la reivindicación 15 ó 16, caracterizado porque el copolímero esponjoso obtenido contiene aproximadamente, 50 % molar de estireno.
- 18.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque el otro monómero ó monómeros citados se eligen del grupo de ole

326204 - 27 -



finas de cadena recta y de 3 a 36 átomos de carbono.

19.- Procedimiento, según la reivindicación 18, caracterizado porque la mencionada olefina de cadena recta, es el n-octeno.

5. 20.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque el otro monómero ó monómeros se eligen del grupo de éteres alifáticos de vinilo de cadena larga, de 6 a 18 átomos de carbono.
10. 21.- Procedimiento, según la reivindicación 20, caracterizado porque el éter alifático de vinilo de cadena larga, es éter etil vinílico.
15. 22.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y 15 a 21, caracterizado porque dicha mezcla contiene estireno, anhídrido maleico y un producto de adición de módulo reducido, como antes se define, y el copolímero esponjoso obtenido contiene de 0,1 a 25 % molar de dicho producto de adición de módulo reducido.
20. 23.- Procedimiento, según la reivindicación 22, caracterizado porque dicho producto de adición de módulo reducido contiene un polímero ó copolímero elastómero de peso molecular reducido.
25. 24.- Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho producto de adición de módulo reducido es poliisobutileno.
30. 25.- Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho aditivo de módulo reducido es polipropileno atáctico.
- 26.- Procedimiento, según la reivindicación

326204-28-30



23, caracterizado porque dicho producto de adición de módulo reducido es un copolímero de butadieno/estireno.

5. 27.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la copolimerización se realiza en presencia de un sistema catalizador, liberador de radicales libres.

28.- Procedimiento, según la reivindicación 27, caracterizado porque dicho catalizador es un peróxido ó hidroperóxido, y se añade también un acelerador.

10. 29.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, 1 a 28, caracterizado porque por lo menos una parte de uno de los componentes polimerizables de dicha mezcla, se calienta primero en presencia de un catalizador, hasta que se ha iniciado la hompolimerización y luego se añade el otro componente de dicha mezcla.

15. 30.- Procedimiento, según la reivindicación 29, caracterizado porque por lo menos parte del estireno se calienta en presencia de un catalizador, hasta que empieza la polimerización a poliestireno, y luego se añade a los demás componentes de dicha mezcla.

20. 31.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de esponjado es ó dá origen a un gas sometido a las condiciones de temperatura y presión de, por lo menos, una etapa del procedimiento.

25. 32.- Procedimiento, según la reivindicación 31, caracterizado porque el agente de esponjado es un líquido de bajo punto de ebullición a la presión atmcsféri  
30. ca.

326204

- 29 -

30 ABR.



- 33.- Procedimiento, según la reivindicación 32, caracterizado porque el líquido de bajo punto de ebullición no es un disolvente para el copolímero.
5. 34.- Procedimiento, según la reivindicación 31, caracterizado porque el agente de esponjado comprende por lo menos una sustancia sólida a las presiones y temperaturas normales.
10. 35.- Procedimiento, según la reivindicación 34, caracterizado porque el agente de espumado es una mezcla de carbonato sódico y ácido cítrico.
- 36.- Procedimiento, según las reivindicaciones 34 ó 35, caracterizado por usarse un agente de nucleación en combinación con el agente de insuflación mencionado.
15. 37.- Procedimiento, según la reivindicación 36, caracterizado porque el agente de nucleación es un metal finamente dividido de un tamaño de partículas no superior a 10 micrones.
20. 38.- Procedimiento, según la reivindicación 31, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo en una prensa de extrusión y se introduce un gas en la mezcla copolimerizada, por medio de una gran cantidad de poros finos.
25. 39.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha mezcla contiene una carga, ó varias.
- 40.- Procedimiento, según la reivindicación 39, caracterizado por añadirse hasta el 30 % de carga.
30. 41.- Procedimiento, según la reivindicación 39 ó 40, caracterizado porque dicha carga contiene partí

326204 - 30 ABR 1966



culas de mica de un diámetro de 2 a 40 micrones, y un espesor de 0,1 a 5 micrones.

5. 42.- "Procedimiento para la obtención de láminas sintéticas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 30 ABR 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GÓMEZ FERRÁS Y MOJER  
# 11, Avenida E. Hernández Ruiz

323204

326204

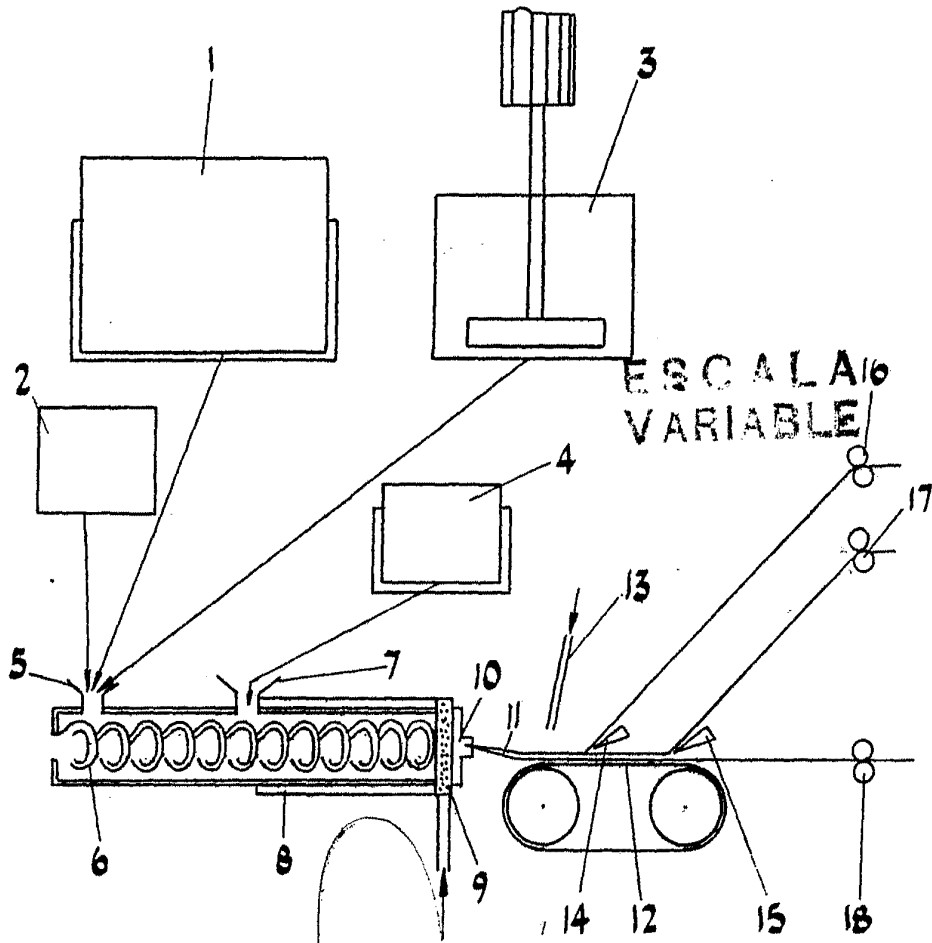


FIG. 1

Model 80 ABR. 1966

L. GOMEZ AGUIRRE Y MOJER  
E. P. Formas y Diseños Industriales

326204

326204

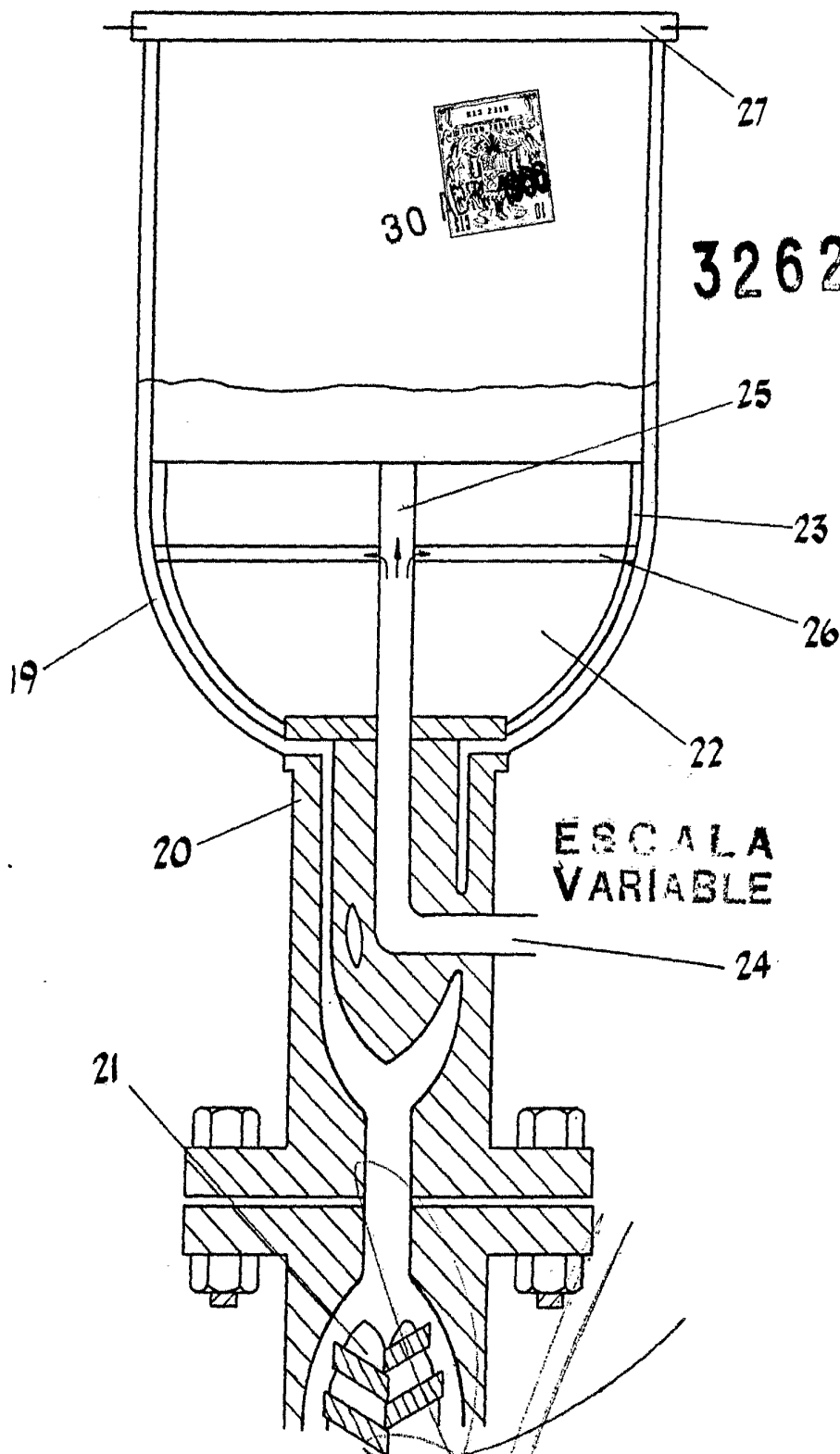


FIG. 2

Madrid 30 ABR. 1905

J. GOMEZ CABO Y MODER  
Ar. p. Plomado: F. Hernández Melá