



328796

PATENTE DE INVENCION

ICI 65/10 - Case P. 18 503 .

328796

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de polímeros de cloruro de vinilo celulares"

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

Este invento se refiere a materiales de plástico esponjosos y en particular a la producción de polímeros de cloruro de vinilo esponjados rígidos. De manera más particular se refiere a los polímeros de cloruro de vinilo que pueden esponjarse para pro-

5.

328796



-2-

ducir materiales celulares que tienen altas temperaturas de reblandecimiento como lo indica su gran estabilidad dimensional a elevadas temperaturas.

- El cloruro de vinilo esponjado es un material termoplástico atractivo del cual se forman
5. artículos modelados ya que tiene buenas propiedades físicas; es inerte a un gran número de productos químicos, resistente al tiempo y se quema sólo con dificultad. Sin embargo, es difícil obtener espumas que
10. tengan una densidad baja en forma desplastificada. Ya se sabe que se pueden vencer estas dificultades mezclando el polímero con un plastificante o copolimerizando el cloruro de vinilo con una gran cantidad de un monómero copolimerizable. Las composiciones plas-
15. tificadas son menos rígidas y en general de menor temperatura de reblandecimiento. La temperatura de reblandecimiento de los copolímeros es también menor que la temperatura de reblandecimiento de un homopolímero de cloruro de vinilo.
20. Se ha sugerido también que los polímeros de cloruro de vinilo pueden esponjarse al absorber el
25. polímero de cloruro de vinilo un compuesto formador de ampollas bajo presión, si así se desea, calentando la mezcla y soltando la presión a la que el polímero pueda haberse sometido. También se ha sugerido que esta operación se puede efectuar extruyendo la mezcla esponjable en una extruidora de husillo de tipo tra-
30. dicional. Hemos comprobado que los polímeros de cloruro de vinilo pueden esponjarse fácilmente para dar

328796

-3-



- productos de menor densidad y estabilidad dimensional mejorada si también contienen una cantidad mejorada de un polímero acrílico. Las espumas producidas de estas composiciones de cloruro de vinilo y polímero acrílico tienen una temperatura de reblandecimiento más alta y son más rígidas que las espumas que se obtienen de los polímeros de cloruro de vinilo mezclados con plastificante. La temperatura de reblandecimiento es también más alta que las de las espumas que se obtienen de los copolímeros de cloruro de vinilo que contienen una cantidad importante de comonomero. Las composiciones que contienen un polímero acrílico se extruyen también más fácilmente que los polímeros desplastificados de cloruro de vinilo.
5. Por lo tanto, según el presente invento proporcionamos un procedimiento más perfeccionado para la producción de polímeros de cloruro de vinilo esponjados, por el cual se incorpora un compuesto formador de ampollas a un polímero de cloruro de vinilo que contiene un polímero acrílico y la composición se esponja por calentamiento. La adición de un polímero acrílico para mejorar el proceso sin rebajar la temperatura de reblandecimiento o la estabilidad dimensional de la espuma es aplicable a los homopolímeros de cloruro de vinilo, a los copolímeros de cloruro de vinilo con un 10% en peso de otros monómeros copolimerizables y a las mezclas de homopolímeros de cloruro de vinilo con copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros copolimerizables. Las mezclas deben contener menos del 10% del peso de la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

328796

-4-



- mezcla de otros monómeros copolimerizables. Si se halla presente más del 10% del peso de otro monómero copolimerizable bien en un copolímero o en una mezcla de un copolímero con un homopolímero entonces el copolímero o la mezcla tendrá generalmente una temperatura de reblandecimiento más baja que un homopolímero de cloruro de vinilo y cualquier clase de espumas que se obtengan con o sin un polímero acrílico tendrán temperaturas de reblandecimiento bajas y una estabilidad dimensional pobre.
- 5.
- 10.

- Entre los monómeros que pueden copolimerizarse con cloruro de vinilo se incluyen los ésteres de vinilo, tales como el acetato de vinilo y el cloruro de vinilideno; los alquilésteres de ácidos mono o dicarboxílico sin saturar tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico y el ácido fumárico, en particular los metil, etil, y propil ésteres de tales ácidos. Son preferibles, sin embargo los homopolímeros de cloruro de vinilo por todas sus buenas propiedades, particularmente su alta temperatura de reblandecimiento.
- 15.
- 20.

- Puede incorporarse el compuesto formador de ampollas en virutas o en plomo a la composición de polímero de cloruro de vinilo y polímero acrílico o, alternativamente, puede mezclarse el compuesto formador de ampollas con la composición de polímero fundida bajo presión, por ejemplo en el cilindro de una extruidora. En los ejemplos de polímeros acrílicos que se pueden utilizar en este invento se incluyen los polímeros de metacrilato metílico con desde 0 al 25%
- 25.
- 30.

328796

-5-



- del peso molecular de un acrilato alquílico, en el cual el grupo alquílico contiene de 1 a 10 átomos de carbono, tales como el acrilato metílico, el acrilato etílico, el acrilato n-butílico y los homólogos más altos. En general, a medida que aumenta el peso molecular del comonomero será necesario un mayor peso de éste para llevar a cabo una concentración dada del comonomero en el copolímero. Además existe cierta evidencia de que a medida que aumenta el peso molecular del comonomero puede haber una disminución en la compatibilidad del copolímero con el cloruro de polivinilo, así que es preferible utilizar los acrilatos de menor peso molecular, esto es, aquéllos en los cuales los grupos alquílicos contienen de 1 a 4 átomos de carbono.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se puede añadir el polímero acrílico al cloruro de polivinilo, en cualquier manera conveniente, Por ejemplo, se puede añadir a la mezcla de la reacción de polimerización del cloruro de vinilo al principio del proceso de polimerización, hacia el final del proceso o en cualquier punto intermedio que sea conveniente. Se puede también añadir el polímero acrílico en la etapa de secado. Se puede añadir, por ejemplo, en forma de un látex al producto de polimerización del cloruro de vinilo y los dos polímeros pueden secarse juntos, por ejemplo, en un secador de pulverización. Por otro lado, se pueden mezclar los dos polímeros en forma seca en cualquier manera conveniente tal como en un molino de dos rodillos, en una mezcladora Banbury, en una mezcladora de inversión o

328796

-6-



en una extruidora con cabeza mezcladora.

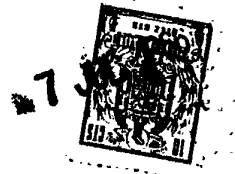
- La cantidad de polímero acrílico que se puede mezclar con el polímero de cloruro de vinilo para conseguir el efecto deseado se determina mejor por la simple experimentación. La cantidad necesaria dependerá de la reducida viscosidad del polímero acrílico y del alquil acrilato escogido como comonomero en el copolímero. Al aumentar el contenido de alquil acrilato en el polímero acrílico se requiere más polímero acrílico para conseguir el efecto deseado. Sin embargo, la presencia de un comonomero aumenta generalmente la facilidad de dispersión del polímero acrílico en la composición de polímero de cloruro de vinilo. Es preferible que el copolímero contenga del 5 al 15% del peso del acrilato, para conseguir unas condiciones óptimas de dispersabilidad y efectividad.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se notará que el modo de incorporar el polímero acrílico en el polímero de cloruro de vinilo surte efecto en la cantidad requerida, ya que controla la eficacia con la que el primero se dispersa en el segundo; cuanto más eficaz sea la mezcla, menos polímero acrílico se necesitará para conseguir el efecto deseado.
- 20.

- Preferentemente no se deben usar más de 25 partes de polímero acrílico por cada 100 partes de la composición de polímero de cloruro de vinilo y hemos descubierto que las cantidades de 10 partes o menos por cada 100 partes de composición son muy eficaces para la mayoría de las aplicaciones. Hemos descubierto que se debe usar por lo menos 0,1 partes del
- 25.
- 30.

328796

-7-



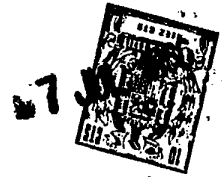
polímero acrílico por cada 100 partes de la composición de polímero de cloruro de vinilo con objeto de conseguir espumas mejoradas.

- Puede esponjarse la composición del polímero que contiene los compuestos formadores de ampollas por medio de cualquiera de los métodos bien conocidos, por ejemplo, puede introducirse la composición en una extruidora en forma de virutas o de polvos y producirse la espuma por medio de extrusión, o colocarse las virutas o los polvos en un molde y esponjarse la composición por calentamiento.

- Los compuestos formadores de ampollas que se pueden usar entran dentro de dos clases: líquidos orgánicos que pueden absorberse por el cloruro de polivinilo y tienen temperaturas de ebullición por debajo de 30°C en presión atmosférica, y los compuestos formadores de ampollas sólidos que se descomponen al calentarlos para producir un gas que es inerte a la composición de polímero de vinilo y polímero acrílico.
- En los ejemplos de líquidos orgánicos convenientes se incluyen el cloruro metílico, el cloruro etílico, el cloruro de vinilo o el éter dimetílico. Las mezclas de estos compuestos formadores de ampollas con otros compuestos orgánicos fácilmente volátiles tales como los hidrocarburos alifáticos u olefínicos son también convenientes ya que sólo tienen un ligero efecto de hinchazón. Como ejemplos de compuestos formadores de ampollas sólidos convenientes se incluyen aquéllos compuestos que liberan nitrógeno al calentarse, por ejemplo, los grupos azoicos tales como el azodi-iso-

328796

-8-



butironitrilo y la azodicarbonamida, los compuestos hidrazo y los compuestos que contienen un grupo nitroso.

- Una demostración del método para llevar a cabo nuestro invento es la de un autoclave llenado con
5. la composición de polímero de vinilo y de polímero acrílico en forma de virutas y de un 10 a un 50% del peso de la composición de polímero de compuesto formador de ampollas que se añade dentro del autoclave, el cual se cierra después y, si es necesario, se puede calentar la
10. mezcla para que la composición de polímero absorba al compuesto formador de ampollas. Si hace falta calentarle, se puede aplicar la presión necesaria para que se mantenga el compuesto formador de ampollas líquido aunque la absorción de este compuesto en su fase gaseosa
15. es también satisfactoria pero generalmente más lenta. Luego se enfría el autoclave y se libera la presión a la que haya estado sujeta la mezcla. Se puede luego introducir la composición de polímero que contiene el compuesto formador de ampollas en el cilindro de una
20. extruidora de husillo y extruirlo a una temperatura que alcance desde el punto de reblandecimiento hasta 100°C por encima de la temperatura de reblandecimiento de la mezcla de polímero de vinilo y de polímero acrílico. El compuesto formador de ampollas se vaporiza a estas
25. temperaturas y permite que se esponje la composición de polímero.

- Si la operación de esponjamiento se lleva a cabo fuera de los anteriores límites de temperatura, los resultados no son muy satisfactorios. Si se emplean temperaturas más altas en la extrusión puede es-
- 30.



caparse el compuesto formador de ampollas sin esponjar la composición de polímero o también la espuma conseguida merma después de la expansión. Si se emplean temperaturas más bajas la mezcla sólo se esponja parcialmente.

5. Se pueden mezclar los compuestos formadores de ampollas del tipo de los líquidos orgánicos con la composición de polímero de cualquier manera conveniente. Se obtienen espumas más uniformes si se distribuye por igual el compuesto formador de ampollas por la composición de polímero. Esto se puede lograr permitiendo que
10. la composición de polímero permanezca algún tiempo rodeada por el compuesto formador de ampollas en forma líquida o gaseosa, que después la composición de polímero absorberá. Frecuentemente, sin embargo resulta ventajoso
15. el mezclar de manera continua la composición de polímero y el compuesto formador de ampollas. Se puede lograr ésto de modo conveniente haciendo la mezcla en el cilindro de la extruidora, preferible a temperatura elevada. Durante la mezcla y hasta el final de la extrusión, la
20. mezcla estará sometida a la presión necesaria para evitar la pérdida del compuesto formador de ampollas o la expansión de la composición.

- El coeficiente de pérdida del compuesto formador de ampollas depende de la relación entre la
25. superficie del área y el volumen de las virutas y, también, de la temperatura.

- Las composiciones de polímero de cloruro de vinilo en polvo, que tienen una gran superficie, pierden el compuesto formador de ampollas y tienen que someterse a presión con más frecuencia, mientras que cuan-
- 30.

328796

-10-



do se incorpora el compuesto formador de ampollas en partículas más grandes, a la temperatura del medio ambiente, la pérdida de este compuesto no es tan rápida como cuando se debe mantener la presión todo el tiempo.

5.

Los productos esponjados por nuestra composición tienen muchos empleos útiles. Se pueden obtener en forma de láminas que sirven como aislantes térmicos, en equipos de salvavidas y otros equipos de boyas.

10.

Las láminas de los productos expandidos son termoplásticos y se les puede dar forma bajo la influencia del calor para conseguir estructuras modeladas.

15.

Se pueden sumar a nuestra composición otros aditivos como productos de relleno, por ejemplo, carbonato de calcio; compuestos nucleicos como el ácido cítrico con bicarbonato sódico o minerales finos tales como el silicato de magnesio de medida particular menor, de modo preferente, de 5 micrones; pigmentos; estabilizadores de calor y luz; lubricantes y compuestos antiestáticos.

20.

Los siguientes ejemplos ilustran, pero de ninguna manera limitan, nuestro invento.

EJEMPLO 1 -

25.

Se llevaron a cabo cuatro experimentos en los que se usaron los siguientes ingredientes:

100 partes de polímero de cloruro de vinilo en polvo con un valor Fikentscher K de 50.

2 partes de dioctil estaño carboxilato (estabilizador).

328796



-11-

2 partes de aceite de soja epoxidado (estabilizador/lubricante).

1 parte de monoerucato de glicerina .

1 parte de talco,

5. más una cantidad variable de un copolímero con un 90% de metil metacrilato y un 10% de etil acrilato se mezclaron y convirtieron en virutas de cubicación aproximada a 3 mm. de lado. Se introdujo la viruta en un autoclave durante 18 horas a 20°C con un 20% en peso de la viruta de cloruro de metilo; se extrajo después la viruta del autoclave y se extruyó a 110°C; en la extrusión la viruta contenía un 12,5% de cloruro de metilo.
- 10.

- En el cuadro 1 se indican las cantidades de copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo utilizadas, la estabilidad dimensional y las densidades de las espumas obtenidas.
- 15.

CUADRO 1

Experi- mento Número	Cantidad de 90+10 de acrilato de metilo y acrilato de	Viscosidad re- ducida de solu- ción al 1% de polímero acrí- lico en cloro- formo a 20°C	Estabilidad dimensional % de merma al calentar a 60°C durante 24 horas.	Densidad en gr./l.
1	0		2,5	340,25
2	2,5 partes	2,7	2,2	208,13
3	5 partes	2,7	2,5	88,605
4	10 partes	16,0 (0,1 de soluc.)	2,0	56,035

328796



-12-

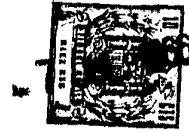
Así vemos en el cuadro que la introducción de un polímero acrílico produce espumas menos densas sin disminuir la estabilidad dimensional de la espuma y también el punto de reblandecimiento.

5. EJEMPLO 2 -

Las dos composiciones que se muestran en el cuadro 2 fueron compuestas y convertidas en virutas, impregnadas en cloruro de metilo y extruídas como en el ejemplo 1. Se calentaron a 60°C durante 24 horas las espumas obtenidas y se midió la merma debida al calentamiento.

CUADRO 2

Ingredientes	1	2
Copolímero con 90% de cloruro de vinilo y 10% de acetato de vinilo (valor K51)	100 partes	0 partes
Homopolímero de cloruro de vinilo (valor K50)	0 partes	100 partes
Dioctil estaño carbosilato	2 partes	2 partes
Aceite de soja epoxidado	2 partes	2 partes
Gliceril monolaurato	1 parte	1 parte
Talco	1 parte	1 parte
Copolímero con 90% de metacrilato de metilo y 10% de acrilato de metilo, la viscosidad reducida de una solución al 0,1% en cloroformo era de 2,7)	0 parte	10 partes



Se demostró que la composición 1 merma un 15% y la composición 2 un 2,5%. La merma sirve para medir la estabilidad dimensional y por lo tanto vemos que la sustitución del copolímero por una mezcla de homopolímero y polímero acrílico mejora la estabilidad dimensional de la espuma.

5.

EJEMPLO 3 -

Se efectuaron las composiciones que se indican en el cuadro 3 y se convirtieron en virutas, se impregnaron en cloruro de metilo y se extruyeron. Después se sometió la espuma a las pruebas de disminución como en el ejemplo 2.

10.

CUADRO 3

Ingredientes	1	2
Copolímero con 90% de cloruro de vinilo y 10% de acetato de vinilo	100 partes	30 partes
Homopolímero de cloruro de vinilo (Valor K50)	0 partes	70 partes
Sulfato de plomo tribásico	4 partes	0 partes
Monoestearato de glicerina	1 parte	1 parte
Estearato de plomo	0,75 partes	0,75 partes
"Paraloid" K120 (un copolímero con 90% de metil metacrilato de metilo 10% de acrilato de etilo) viscosidad reducida en una solución al 0,1% de cloroformo de 2,0	0 partes	3 partes

328796



-14-

La merma de la composición 1 fue del 11% mientras que la de la composición 2 sólo fue del 1% demostrando otra vez que la mezcla de homopolímero con polímero acrílico tiene mejor estabilidad dimensional que las espumas formadas de un copolímero

5.

EJEMPLO 4 -

Se mezclaron los ingredientes que se indican en el cuadro 4 y se transformaron en virutas de aproximadamente 3mm. de lado. Luego se mezclaron estas virutas con 30 partes de cloruro de etilo en un vaso de presión a 20°C durante 15 horas; las composiciones contenían el 22,8% en peso del cloruro de etilo y se extruyeron a 140°C bajo una presión de 38,66 kg/cm².

10.

CUADRO 4

Ingredientes	1	2
Homopolímero de cloruro de vinilo (Fikentscher K valor 50)	100 partes	100 partes
Sulfato de plomo tribásico	4 partes	4 partes
Monosteato de glicerilo	1 parte	1 parte
Estearato de plomo	0,75 parte	0,75 parte
Copolímero con 90% de metacrilato de metilo y 10% de acrilato de etilo (viscosidad reducida en una solución al 0,1% de cloroformo de 2,7)	1 parte	10 partes



- La composición 1 produjo una espuma blanca que mermó durante la producción y después de la disminución tenía una densidad de 48,03 gr./l. y sufrió otra merma de longitud del 3% al calentarlo a 60°C durante 24 horas. Por lo tanto se nota una importante mejora en la facilidad con que se pueden obtener espumas de polímero de vinilo de baja densidad por medio de la incorporación de un polímero acrílico cuando se emplea etil cloruro como compuesto formador de ampollas.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento, así como la forma 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 fecha 7 de julio de 1965 n° 28789/65, accogiéndose 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 "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO CELULARES" caracterizándose por lo siguiente:

- 1º - Procedimiento para la producción de polímeros de cloruro de vinilo celulares caracterizado porque se incorpora un compuesto formador de ampollas a un polímero de cloruro de vinilo que con-

328796



-16-

7

tiene un polímero acrílico y se esponja la composición por calentamiento.

5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo es un homopolímero de cloruro de vinilo.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo es un homopolímero de cloruro de vinilo con hasta un 10% en peso de otro monomero copolimerizable.

10. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo es una mezcla de homopolímero de cloruro de vinilo con un copolímero de cloruro de vinilo y otro monomero copolimerizable, conteniendo dicha mezcla menos del 10% en peso de dicho monomero copolimerizable.

15. 5ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones caracterizado porque el polímero acrílico es un polímero de metacrilato de metilo con un peso molecular del 0 al 25% de un acrilato de alquilo en el cual el grupo alquilo contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

20. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

25. 7ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones caracterizado porque se añade el polímero acrílico a la mezcla de reacción de la polimerización de cloruro de vinilo antes o después del proceso de polimerización.

30.



- 8ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de la 1ª a la 6ª caracterizado porque se añade el polímero acrílico al polímero de cloruro de vinilo durante la etapa de secado del proceso de polimerización del cloruro de vinilo.
5. 9ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se mezclan el polímero acrílico y el polímero de cloruro de vinilo en forma seca.
10. 10ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones caracterizado porque el polímero acrílico está presente en una cantidad entre 0,1 y 25 partes de polímero acrílico por cada 100 partes de polímero de cloruro de vinilo.
15. 11ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones caracterizado porque el compuesto formador de ampollas es un líquido orgánico que puede ser absorbido por el polímero de cloruro de vinilo y tiene una temperatura de cocción por debajo de los 30°C.
20. 12ª - Procedimiento según la reivindicación 11 caracterizado porque el compuesto formador de ampollas es el cloruro de metilo.
25. 13ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 10 caracterizado porque el compuesto formador de ampollas es un sólido que se descompone con el calor para producir un gas que es inerte al polímero de cloruro de vinilo que contiene el polímero acrílico.
30. 14ª - Procedimiento según la reivindicación

328796



-18-

ción 13 caracterizado porque el compuesto formador de ampollas es azodicarbonamida.

5. 15ª - Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo, que contiene un polímero, acrílico, se esponja por extrusión a una temperatura elevada.

10. 16ª - Procedimiento según la reivindicación 15ª, caracterizado porque el compuesto formador de ampollas se añade al polímero de cloruro de vinilo que contiene el polímero acrílico mientras se halla en la extruidora.

15. 17ª - Procedimiento para la producción de polímeros de cloruro de vinilo celulares, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria

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

Madrid,

17 JUL 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p.p. Firmado: F. Hernández Ruiz