

332046

P.- 33.215

Case 60:119  
Group No. 140



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KOPPERS COMPANY, INC., entidad norteamericana, establecida en Somervell Park, Monroeville, Pa., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIMERICAS EXPANDIBLES"

=====

Esta invención se refiere en líneas generales a composiciones poliméricas termoplásticas expandibles derivadas de monómeros vinil acrílicos, y más particularmente a composiciones expandibles de copolímeros estireno-  
5 -acrílicos y estireno-metacrílicos que contienen agua como agente de expansión.

En la Patente norteamericana de Wigal Número 2.386.995 se sugiere que el agua puede actuar como agente



de expansión para polímeros tales como el poliestireno y copolímeros de estireno y ésteres y amidas acrílicos. Wigal prefiere emplear carbonato de sodio y un ácido orgánico, y las espumas poliméricas en las que se emplea agua como agente de expansión no han obtenido nunca aceptación comercial en los veinte años que han transcurrido desde la expedición de la patente. Esto es porque las espumas son frágiles y no flexibles, y además se contraen excesivamente al enfriarse. Por lo tanto, no es posible formar artículos de forma deseada, ya que, al enfriarse, la espuma se separa de las paredes del molde por contracción, en lugar de llenar por completo la cavidad del molde. Además, cuando se intenta extruir los polímeros para formar una estructura celular, la espuma se contrae hasta el punto de que la superficie llega a arrugarse e incluso a reducirse para formar un cilindro que no tiene estructura celular alguna, o que tiene poca. Las espumas son frágiles, lo que hace que los artículos formados a partir de la espuma estén expuestos a una fácil fractura. Las espumas frágiles tienen también propiedades deficientes de amortiguamiento elástico, lo que las hace comercialmente inútiles para aplicaciones de embalaje, que es un empleo fundamental de los polímeros expandidos.

De modo sorprendente se ha comprobado ahora que un copolímero de un monómero vinil acrílico polimerizado con ácido acrílico o metacrílico libre produce, bajo la influencia del calor, una espuma celular blanda, que no es frágil y que no se contrae, de baja densidad, cuando se emplea agua como agente de expansión. El copolímero se produce polimerizando desde 94-80 partes en peso del co



polímero total de un monómero vinil arílico, y desde  
6-25 partes en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico. Para hacer que la composición de copolímero sea expandible, se incorpora a la composición, como único agente  
5 de expansión, de 0,5 a 10 por ciento de agua por peso de copolímero. La cantidad mínima de tales ácidos que produce una espuma de copolímero que no se contrae después de la expansión y que tiene un tamaño pequeño uniforme de células, es el 6 por ciento en peso, basado en el peso de  
10 copolímero. Ventajosamente, la proporción de ácido acrílico o metacrílico ha de mantenerse en el intervalo entre 10 y 20 por ciento en peso de copolímero. Aunque pueden emplearse cantidades mayores de ácido, no se obtiene ventaja particular alguna empleando más de aproximadamente  
15 20 por ciento en peso de ácido. De hecho, si se emplean cantidades de ácido superiores al 20 por ciento en peso, el polímero tiende a ser sensible al agua, o incluso soluble en agua, debido al gran número de grupos de ácido carboxílico que hay presentes. A elevadas concentraciones  
20 de ácido, los polímeros también tienen altas temperaturas de deformación por el calor, lo que requiere temperaturas superiores de tratamiento para producir una espuma.

Los monómeros vinil arílicos que son útiles en la práctica de la presente invención incluyen el estireno, divinil benceno, isopropil estireno, alfametil estireno,  
25 dimetilestireno nuclear, cloroestirenos, vinil naptaleno, etc, así como las mezclas de los anteriores.

La cantidad de agua que se requiere depende de la densidad deseada de la espuma de copolímero. Ha de haber presente agua suficiente para expandir el copolímero  
30



hasta la densidad deseada, siendo la densidad inversamente proporcional a la cantidad de agua presente. Generalmente, son suficientes proporciones de agua entre 0,5 y 10 por ciento por peso de polímero.

5 El agua puede estar presente en el polímero bien como agua "libre", o como agua "ligada" en forma de una sal hidratada.

10 Hay un gran número de modos de incorporar el agua en el polímero. Una forma conveniente de incorporar agua "libre" en el polímero es polimerizar los comónómeros en una suspensión acuosa, habiendo presente una cantidad de agente de suspensión insuficiente para mantener la suspensión después de que las gotas de monómero que polimeriza se hacen viscosas. Por tanto, la suspensión se deshace en este momento, y la fase orgánica forma una fase de aceite que flota, que contiene agua ocluida, en la parte superior del agua. La suspensión se vuelve a formar después por adición de agente de suspensión, y las gotas que contienen agua ocluida y agente formador de núcleos distribuido uniformemente en ella se polimerizan hasta formar glóbulos o perlas duros.

15 El agua se incorpora en el polímero en forma de agua "ligada" mezclando sales hidratadas con el copolímero. Esto se consigue de un modo conveniente colocando la sal hidratada en forma de polvo fino y las partículas de polímero en una mezcladora o amasadora convencional, tal como una mezcladora de cinta, y mezclando perfectamente en toda la masa la sal y el polímero.

25 Las sales hidratadas adecuadas para su empleo en la invención incluyen, por ejemplo, el yeso, el metasi



licato de sodio pentahidrato ( $\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) el sulfato de aluminio ( $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), el sulfato de magnesio ( $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), el tiosulfato de calcio  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el tetraborato de sodio ( $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), el carbonato de sodio ( $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), etc, y sus mezclas.

Independientemente de si el agua está presente como agua "libre" o como agua "ligada", se ha comprobado que los polímeros expandibles de la invención retienen el agua durante largos períodos de tiempo, sin que tenga lugar pérdida significativa alguna de su capacidad de expansión.

Se ha comprobado que es ventajoso dispersar en las composiciones poliméricas un agente formador de núcleos que ayuda a la formación de minúsculas burbujas del agente de expansión vaporizado, y produce una espuma que tiene un tamaño fino y uniforme de células, particularmente cuando las composiciones se expanden por extrusión. Los agentes adecuados formadores de núcleos son sólidos inertes finamente divididos tales como la tierra de batán, Celite, arcilla Dixie (ambos son nombres comerciales), carbonato de calcio, talco, etc. Convenientemente, se emplea de 0,5 a 5 por ciento en peso del polímero de agente formador de núcleos. Las composiciones expandibles se expanden hasta formar películas de células finas de baja densidad en equipos de extrusión convencionales, colocando las mezclas en una extrusora en la que el material se plastifica por calor y se calienta hasta una temperatura superior al punto de ebullición del agua, después de lo cual el material se extruye, a través de un orificio, hasta la atmósfera.



La invención se ilustra además por medio de los siguientes ejemplos en los que las partes son partes en peso, a no ser que se indique otra cosa, pero no está limitada por los mismos.

5                    En el Ejemplo I siguiente se da un ejemplo de un procedimiento para incorporar agua "libre" en el copolímero.

#### EJEMPLO I

10                    En un recipiente de resina de dos litros, equipada con un agitador de tres paletas, se introdujeron 600 partes de agua en las que se dispersaron 6 partes de arcilla Dixie por agitación, con ayuda de 0,3 partes en peso de sulfonato de dodecibenceno y sodio (Nacconol

15                    NRSF). El recipiente se agitó durante toda la polimerización a la velocidad de 400 r.p.m. Cuando se hubo dispersado la arcilla Dixie, se añadió a la vasija una disolución de una parte de peróxido de benzoilo y 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo en una mezcla de 425 partes de es

20                    tireno y 75 partes de ácido acrílico, y se dispersó en la fase acuosa en forma de pequeñas gotas. La vasija se calentó después hasta 90°C, en lo que se tardó media hora. Al alcanzar los 90°C se añadió una disolución de 50 partes de cloruro de amonio y 0,25 partes de polialcohol vinílico

25                    en 205 partes de agua. Después de aproximadamente una hora y media de calentamiento a 90°C, la fase de monómero se transformó en una masa coherente viscosa que flotaba en la parte superior de la fase acuosa. En este momento se añadió una carga de seis partes en peso de sulfonato de dodecibenceno y sodio (Nacconol NRSF). Después de me-

30



5 dia hora más a 90°C, la arcilla Dixie había sido absorbi-  
da completamente por la fase flotante de monómero. En es-  
te momento se añadieron al material introducido en el re-  
cipiente 100 partes en peso de agua que contenía 2,5 por  
10 ciento en peso de polialcohol vinílico. Esta adición tuvo  
el efecto de dispersar de nuevo la fase de monómero en la  
fase acuosa en forma de pequeñas gotas separadas. El ca-  
lentamiento a 90°C y la agitación se continuaron durante  
seis horas más para completar la polimerización. Las per-  
las se recogieron de la disolución por centrifugación se  
lavaron y se secaron al aire durante 3 días. Una vez seca  
da el agua superficial se determinó el contenido medio de  
agua de las perlas (análisis de agua por el método Karl  
15 Fisher del extracto en xileno de una parte alícuota de  
las perlas recogidas en un tubo Dean Stark, método ASTM  
D-95), y el contenido de agua era de 7,5 por ciento en pe-  
so de polímero. Las perlas se expandieron colocándolas  
bajo una lámpara de rayos infrarrojos. Las perlas expandi-  
das tenían una densidad aparente de 72 kilogramos por me-  
20 tro cúbico, y un tamaño de las células que variaba entre  
0,15 y 0,30 mm.

Un segundo método conveniente de incorporar  
agua "libre" en las perlas de copolímero es impregnar las  
perlas de copolímero con agua poniendo en suspensión las  
25 perlas de copolímero en agua a temperatura y presión ele-  
vadas, como se ilustra en el Ejemplo II siguiente.

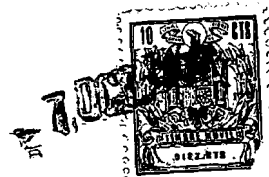
#### EJEMPLO II

30 Perlas de terpolímero de estireno-alfametil  
estireno-ácido metacrílico, que contenía 80 por ciento en



peso de estireno, 10 por ciento en peso de alfa-metil estireno y 10 por ciento en peso de ácido metacrílico, preparadas por el procedimiento de polimerización en suspensión descrito en la Patente norteamericana de Doak N<sup>o</sup>. 2.907.756, se secaron para eliminar cualquier cantidad de agua presente. Las perlas de copolímero, secadas en estufa (1 hora a 150°C), y esencialmente desprovistas de humedad, se impregnaron con agua de la manera siguiente.

Una parte alícuota de las perlas secadas en estufa y esencialmente desprovistas de humedad se tamizó, y la fracción de perlas de un intervalo de tamaños tal que atravesaban una malla de 2.000 micras de abertura y eran retenidos por un tamiz de malla de 420 micras de abertura, se añadió a agua en la proporción de 50 partes de perlas en 160 partes de agua contenida en botellas de bebidas de 0,34 litros. Las perlas se mantuvieron en suspensión por adición de 0,25 partes de sulfonato de alfa-naftaleno y sodio y 0,5 partes de sulfonato de dodecilbenzeno y sodio (Nacconol NRSF). Las botellas se taparon y se calentaron, y se hicieron girar de extremo a extremo en un baño de aceite a 115°C, a presión autógena, durante seis horas. Las botellas se enfriaron, y las perlas se separaron de la fase acuosa, se lavaron y se secaron en aire durante tres días aproximadamente en bandejas abiertas. Tenían entonces un contenido de agua de 10,77 por ciento en peso de polímero, determinado por el procedimiento Karl Fisher de análisis de agua del Ejemplo I. Partes de las perlas se expandieron bajo una lámpara de rayos infrarrojos. Las perlas se expandieron hasta tener una densidad aparente de 52,8 kilogramos por metro cúbico, y te-



nían unas células de tamaño pequeño y uniforme (0,10 a 0,20 mm.).

### EJEMPLO III

5 Una parte de las perlas preparadas en el Ejemplo II se almacenó a la intemperie durante tres meses, y se determinó de nuevo el contenido de agua. El contenido de agua era de 10,5 por ciento. Las perlas se expandie  
10 ron hasta una densidad aparente de 54,4 kilogramos por me  
tro cúbico, y tenían un tamaño de las células pequeñas y  
uniformes, de 0,10 a 0,20 mm.

La preparación de partículas de polímero ex-  
15 pandibles que contienen agua "ligada" se ilustra a conti-  
nuación, juntamente con el efecto, sobre la capacidad de  
expansión y el tamaño de las células, de la variación de  
la cantidad de ácido orgánico en el polímero.

### EJEMPLO IV

20 Para demostrar los efectos de la cantidad de ácido orgánico presente en el copolímero sobre la capaci-  
dad de expansión de las partículas y el tamaño de las cé-  
lulas de la espuma, empleando un sistema de agente de ex-  
pansión de agua "ligada", se preparó una serie de copolí-  
25 meros estireno-acrílicos y estireno-metacrílicos, utili-  
zando el siguiente método de preparación (Las proporci-  
nes de ácido orgánico, catalizador y agente de suspensión  
se variaron como se muestra en la Tabla I siguiente). En  
los frascos o botellas de 0,34 litros se introdujeron 120  
partes de agua y (100-X) partes de estireno, ácido, donde  
30 X significa las partes (X) de ácido orgánico que se dan en



la Tabla I, 0,075 partes de perbenzoato de terc-butilo, la cantidad (Y) de peróxido de benzoilo indicada en la Tabla I, y la cantidad (Z) de agente de suspensión, polialcohol vinílico, que se da en la Tabla I. Las botellas se taparon y se hicieron girar de extremo a extremo, en un baño de aceite calentado a 90°C, durante siete horas, tiempo durante el cual la temperatura se elevó hasta 115°C durante media hora, y se mantuvo a 115°C durante un total de cuatro horas. Después se enfriaron las botellas, y las partículas de polímero se lavaron con agua y se secaron por aire. Los polímeros se mezclaron después con el agente de expansión por volteo en tarros con las cantidades (a) de yeso ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que se dan en la Tabla I, y, como agente formador de núcleos de las células, dos por ciento de talco con relación al peso del polímero. Las mezclas se extruyeron después en una extrusora para plásticos de 2,5 centímetros de diámetro, de la National Rubber Machinery Company, que tenía un cilindro de 15,2 centímetros de longitud, empleando las temperaturas de extrusión (b) que se dan en la Tabla indicada. La densidad de la espuma y el tamaño de las células se indican en la Tabla I. Como se indica en la Tabla, el polímero con menos de 6,0 por ciento en peso de ácido acrílico o metacrílico produjo espumas que tenían tendencia a contraerse por enfriamiento, y por consiguiente un mayor tamaño de células, textura deficiente y alta densidad.

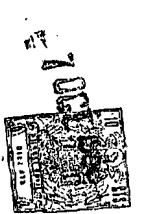
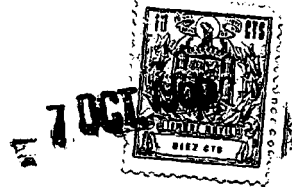


TABLA I

Monómero de ácido	(X) Partes en peso de monómero	(Y) Partes en peso de peróxido de benzoylo	(Z) Parte en peso de polialcohol vinílico	(a) Partes en peso de yeso	(b) Temp. de extrusión °C	Tamaño de las células m.m.	Contracción de la espuma	Textura	Densidad Kg/m <sup>3</sup>
Metacrílico	15	.15	.195	15	325-355	0,05-0,3	Íngera	Blanda	56,0
Metacrílico	10	.175	.2	10	325-330	0,05-0,15	Nada	Blanda	49,6
Metacrílico	6	.20	.20	6	295-325	0,05-0,2	Moderada	Suric. blanda	64,0
Metacrílico	5	.20	.20	5	295-325	0,05-0,2	Mucha	Fragil	110,4
Metacrílico	2	.25	.25	2	295-325	Sin células	Aplastamiento total	Fragil	320
Acrílico	10	.175	.4	10	325-330	0,05-0,35	Nada	Blanda	48,0
Acrílico	15	.15	.15	15	325-335	0,05-0,25	Nada	Blanda	40,0
Acrílico	25	.13	.4	25	340-370	0,05-0,35	Íngera	Blanda	64,0



### EJEMPLO V

Para ilustrar las propiedades únicas de los copolímeros particulares de la invención, que pueden producir espumas empleando agua como agente de expansión, se repitió el Ejemplo IV utilizando el mismo procedimiento que en el Ejemplo IV, con la excepción de que, o bien no se empleó comonomero alguno con el monómero de estireno, o el comonomero empleado era el éster, metacrilato de metilo, en lugar del ácido libre. En la Tabla II se muestran las variaciones en el material cargado y los resultados obtenidos al expansionar los polímeros.



TABLA II

Comonomero	(X) Partes en peso de co monómero	(Y) Partes en peso de peróxido de benzoino	(Z) Parte en peso de políalcohol vinílico	(a) Partes en peso de yeso	(b) Temp. de extrusión °C	Tamaño de las células mm.	Contracción de la espuma	Textura	Densidad Kg/m <sup>3</sup>
Metacrilato de metilo	17,5	.20	.11	15	280-330	0,5-0,62	Grande	Sufic. blanda	94,4
Metacrilato de metilo	11,6	.20	.11	10	260-295	No hay células	Grande	Frágil	> 320
Metacrilato de metilo	5,8	.20	.14	5	305-325	No hay células	Grande	Frágil	> 320
Ninguno	-	.20	.1	0	305-325	No hay células	Grande	Frágil	> 320



De los resultados que se dan en la Tabla II puede deducir se que el empleo de estireno sólo no produce una estructura celular cuando el agua se emplea como agente de expansión. Es evidente también que los copolímeros de estireno y metacrilato de metilo, en las mismas proporciones que los copolímeros de estireno y ácido acrílico y metacrílico, no producen una espuma satisfactoria. Los productos extruídos que contenían metacrilato de metilo tenían densidades de más de  $320 \text{ Kg/m}^3$ , y la espuma se aplastaba tan rápidamente al enfriarse que no tenían esencialmente estructura celular alguna. Aunque el copolímero que contenía 17,5 por ciento en peso de metacrilato de metilo produjo una espuma celular, la espuma se contrajo excesivamente al enfriarse, y constaba de células grandes e irregulares cuyo tamaño variaba entre 0,5 y 0,62 mm., haciendo inútil a la espuma desde el punto de vista comercial.

El solicitante ha descubierto nuevas composiciones poliméricas capaces de producir espumas de baja densidad, empleando agua como agente de expansión. Las composiciones poliméricas retienen el agua indefinidamente, y el agente de expansión es no inflamable e inerte. Las composiciones no están sometidas a las desventajas de emplear sistemas de agentes de expansión orgánicos volátiles o reactivos, que son peligrosos durante su almacenamiento y manejo, y que son químicamente inestables.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Noviembre de 1.965, bajo el número 510.032, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5                   1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones poliméricas expandibles que bajo la influencia del calor producen una espuma celular blanda y que no se contrae, de acuerdo con las cuales, una composición comprende: a) desde 80 a 94 partes en peso de monómero de  
10                   vinil arilo, polimerizado con desde 6 a 20 partes en peso de un ácido seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico y ácido metacrílico; y b) desde 0,5 hasta 10 por ciento de agua con relación al peso del polímero como único agente de expansión.

15                   2.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones poliméricas expandibles que producen, bajo la influencia del calor, una espuma celular blanda y que no se contrae, de acuerdo con las cuales, una composición comprende: a) partículas de polímero que constan esencialmente de desde 80 a 94 partes en peso de monómero de vi-  
20                   nil arilo polimerizado con desde 6 a 20 partes en peso de un ácido seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico y ácido metacrílico; en mezcla con, b) desde 0,5 hasta 10 por ciento de agua en relación al peso del polímero,  
25                   en forma de una sal inorgánica hidratada como único agen-



te de expansión.

5 3.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones poliméricas expandibles que, bajo la influencia del calor, producen una espuma celular blanda y que no se contrae, de acuerdo con las cuales, una composición comprende: a) partículas de polímero que constan esencialmente de desde 80 a 94 partes en peso de monómero de vinil arilo polimerizado con desde 6 a 20 partes en peso de un ácido seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico y ácido metacrílico; en mezcla con, b) desde 0,5 hasta 10 por ciento de agua con relación al peso del polímero, en forma de una sal inorgánica hidratada como único agente de expansión, y un agente sólido inerte formador de núcleos, finamente dividido.

15 4.- Mejoras introducidas en la preparación de partículas poliméricas expandibles, que bajo la influencia del calor producen una espuma celular blanda y que no se contrae, de acuerdo con las cuales, las partículas comprenden: a) desde 80 a 94 partes en peso de monómero de vinil arilo polimerizado con desde 6 a 20 partes en peso de un ácido seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico y ácido metacrílico; y contiene, b) desde 0,5 hasta 10 por ciento de agua con relación al peso del polímero dispersada homogéneamente en toda la masa de dicho polímero, como único agente de expansión.

25 5.- Mejoras introducidas en la preparación de partículas poliméricas expandibles, que bajo la influencia del calor producen una espuma celular blanda y que no se contrae, de acuerdo con las cuales, las partículas comprenden: a) desde 80 hasta 94 partes en peso de monómero



de vinil arilo polimerizado con desde 6 a 20 partes en peso de un ácido seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico y ácido metacrílico; contienen, b) desde 0,5 hasta 10 por ciento de agua con relación al peso del polímero, dispersada homogéneamente en toda la masa de dicho polímero, como único agente de expansión; y contienen, c) un agente sólido inerte formador de núcleos finamente dividido dispersado homogéneamente en toda la masa de dicho polímero.

5

6.- Mejoras introducidas en la preparación de copolímeros, según las cuales el copolímero incorpora de 80 a 94 partes en peso de monómero de vinil arilo y de 6 a 20 partes de ácido acrílico o ácido metacrílico libre, y contiene de 0,5 a 10 partes de agua como agente de expansión.

10

7.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones poliméricas expandibles.

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

15

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

Madrid,

7 OCT 1900

P. A.

Alberto de Eizaburg  
For Forer