

.18701/1c
EX-I-II



Nº 347.603

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Foro Bona- parte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUER- POS POROSOS"

- - - - -

Inventor: Rosario Lanzo

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº 30105 A/66 de fecha 18 noviembre 1966.

**POOR
QUALITY**

347603



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cuerpos porosos configurados fabricados a partir de poliestireno expandido, por medio de la extrusión en extrusoras clásicas de poliestireno expandible que contiene, además de agentes esponjantes normales, uno o más agentes de nucleación. - - - - -

10. Es conocida la producción de hojas delgadas de poliestireno expandido que se realiza utilizando como material de base poliestireno expandible, es decir un polímero de estireno que contiene, de forma homogéneamente dispersada, cantidades que varían de 1% a 15% en peso de un agente esponjante constituido normalmente por un hidrocarburo (líquido o gaseoso) insoluble en el poliestireno o por un hidrocarburo halogenado soluble o insoluble en poliestireno. Tales agentes esponjantes tienen en general un punto de ebullición por debajo del punto de reblandecimiento del poliestireno. - - - - -

15. Las hojas delgadas de poliestireno expandido así obtenidas no presentan características homogéneas debido a los esfuerzos producidos durante las operaciones de extrusión y esponjado de la hoja. - - - - -

20. Además, durante esta fase, tiene lugar la transformación del agente esponjante dispersado inicialmente dentro del polímero, en un gas que forma burbujas relativamente



grandes, alargadas en la dirección de la extrusión, que confieren al material una alta rigidez y una baja isotropía. -

5. A fin de evitar estas desventajas se ha sugerido utilizar, según la técnica conocida, "agentes nucleantes", esto es sustancias que coadyuvan con los agentes esponjantes, que fomentan el desarrollo de microburbujas de gas a partir de los agentes esponjantes, las cuales burbujas permanecen encerradas en el polímero de una manera homogénea por lo que imparten al polímero mejores características tales como por ejemplo la pérdida de tensión, un peso específico extremadamente bajo, alta flexibilidad y una elevada elasticidad. - - - - -

10. Los agentes nucleantes sugeridos mejor conocidos incluyen dióxido de silicio y silicatos, ácido bórico y ácidos orgánicos, tales como ácido cítrico, en combinación con sustancias capaces de liberar, a través de la misma reacción, dióxido de carbono. - - - - -

15. Estos agentes nucleantes tienen, sin embargo, la desventaja de no permitir el ajuste o regulación del peso específico del producto expandido, en el sentido de que la adición de cantidades crecientes de ácido cítrico (desde 0,5 a 1,5% en peso) junto con cantidades correspondientes de NaHCO_3 no conduce, como es previsible, a una reducción del peso específico del material expandido sino que, por el contrario, en iguales condiciones hay un incremento del mismo por lo que se hace difícil obtener un material expandido con el peso específico requerido, cuando se parte de un ma-



terial expandible al que se añade un agente nucleante del tipo conocido. - - - - -

5. Así, es un propósito de esta invención el proporcionar un procedimiento para la preparación de cuerpos porosos configurados basados en poliestireno expandido, por la extrusión de poliestireno expandible, libre de las deficiencias y desventajas mencionadas anteriormente. - - - - -

10. Este y otros propósitos pueden alcanzarse por medio del procedimiento según esta invención, que provee la preparación de cuerpos porosos configurados basados en poliestireno expandido, por extrusión de poliestireno expandible en presencia de una nueva clase de agentes nucleantes que comprende polímeros y/o copolímeros orgánicos de monómeros no saturados que contienen uno o más grupos ácido tales como, por ejemplo, un ácido libre (grupo -COOH) o el anhídrido de un ácido (grupo $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-\overset{O}{\underset{||}{C}}-$). - - - - -

20. En efecto, se ha hallado sorprendentemente que, gracias a la utilización de agentes nucleantes según la invención, es posible obtener un producto expandido que tiene el peso específico deseado y preestablecido y controlar así perfectamente las características del producto final. -

25. Un grupo preferido de agentes nucleantes comprende, según la presente invención, los polímeros de anhídrido maleico, del ácido acrílico, del ácido fumárico, del ácido itacónico, del ácido citracónico y otras sustancias similares así como los copolímeros de las sustancias que tie-



nen un carácter ácido como se ha mencionado anteriormente, o los copolímeros de las anteriores sustancias con ésteres vinilalifáticos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilatos y metacrilatos alquilo y similares. -

5. Se han hallado particularmente adecuados para los fines de esta invención los productos siguientes: los copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con acrilato y/o metacrilato 2-etilexilo, que contienen de 5 a 100 partes % en peso de ácido acrílico y/o metacrílico químicamente combinado; los copolímeros de anhídrido maleico con acetato de vinilo que contienen de 5 a 100 partes % en peso de anhídrido maleico y los productos de salificación parcial de los polímeros del ácido metacrílico y/o acrílico, con un grado de salificación que varía entre 0 y 95%. - - - - -
- 10.

15. En el caso de que la salificación se realice con una base débil tal como amoníaco o con bases orgánicas débiles y/o volátiles, el grado de salificación puede alcanzar incluso el 100%. - - - - -

20. Los compuestos nucleantes, según esta invención, pueden utilizarse solos o en mezclas adecuadas entre sí, en cantidades que varían dentro de amplios límites en función del tipo de sustancias utilizadas, y más particularmente con respecto a las características ácidas de la sustancia polimérica utilizada como agente nucleantes. - - - - -

25. Se alcanzan resultados particularmente favorables utilizando dichos agentes nucleantes en cantidades que varían de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en pe-



so de polímero. - - - - -

Aunque tales agentes nucleantes, según la invención, son capaces de desplegar su actividad solos, se prefiere utilizarlos en mezcla con sustancias capaces de generar por reacción con ellos dióxido de carbono, tales como carbonatos o bicarbonatos de alcalinos o carbonatos o bicarbonatos amónicos; estas sustancias se utilizan en cantidades ligeramente en exceso respecto a la cantidad estequiométrica calculada con respecto a los hidrógenos ácidos de la sustancia polimérica. - - - - -

5.

10.

Demuestra ser particularmente adecuado para los fines de esta invención, como agente capaz de liberar dióxido de carbono, el bicarbonato sódico. - - - - -

Los compuestos poliméricos nucleantes y las sustancias capaces de liberar CO₂ pueden añadirse simultáneamente o no al poliestireno expandible bien antes o durante la operación de extrusión. - - - - -

15.

En cualquier caso se prefiere realizar un premezclado del material polimérico con el agente nucleante y con la sustancia capaz de liberar CO₂ y alimentar la extrusora con dicha mezcla. - - - - -

20.

Los cuerpos porosos configurados basados en poliestireno expandido, preparados según esta invención, se caracterizan por un bajo peso específico y por una distribución homogénea de las células, todas de tamaño pequeño, con un diámetro prácticamente constante, que confiere al material expandido una alta flexibilidad y una alta elasticidad. - -

25.



Para los fines de esta invención, por medio de la expresión "poliestireno" deben entenderse los homopolímeros del estireno, los copolímeros del estireno con otros monómeros polimerizables con él y que contengan por lo menos

5. 50% en peso de estireno y/o sus derivados químicamente combinados, tales como por ejemplo los copolímeros de estireno y/o de sus derivados substituídos en el núcleo y/o en el grupo vinílico con varios monómeros tales como ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo,

10. divinilbenceno, vinilpiridenos y similares, así como los copolímeros de injerto del estireno, o de mezclas de monómeros que contengan un alto porcentaje de estireno, en cauchos sintéticos y/o naturales y finalmente las polimezclas de estos materiales poliméricos. - - - - -

15. Para los fines de esta invención, la expresión "poliestirenos expandibles" se debe entender que designa materiales poliméricos como los definidos anteriormente, que contienen, en estado homogéneamente dispersado, uno o más agentes de expansión en cantidades que varían de 2 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de material polimérico. - - - - -

25. El agente esponjante que puede incorporarse en el material polimérico de varias maneras (esto es, durante o después de la fase de polimerización, en el curso de la cual se prepara el mismo material polimérico), puede estar substituído por un líquido o por un gas. - - - - -

En el caso de líquidos se prefiere utilizar hidrocar-



buros o hidrocarburos substituídos con halógeno, solos o en mezclas entre sí, con un punto de ebullición a presión atmosférica desde 20º a 100ºC; estas sustancias son usualmente no disolventes o sólo hinchantes del material polimérico.

5. En el caso de un gas se prefiere utilizar hidrocarburos tales como propano, butano o clorofluohidrocarburos derivados de metano o etano; algunos de estos compuestos son capaces de disolución o, en cualquier caso, se disuelven en el material polimérico. - - - - -

10. El agente esponjante preferido está constituido generalmente por pentano o por éter de petróleo con una gama de puntos de ebullición desde 30º a 60ºC. - - - - -

15. Para los fines de esta invención la expresión "extrusora convencional" comprende las distintas extrusoras utilizadas comúnmente para extruir polímeros tales como por ejemplo estireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etileno, propileno, acrilonitrilo y similares. - - - - -

20. Otras características y ventajas relacionadas con esta invención se harán más evidentes considerando el ejemplo siguiente que se da con fines únicamente de clarificación y explicación de las ideas inventivas de esta invención. - - -

EJEMPLO

25. En la tabla que sigue se registran los valores del peso específico (a 25ºC en kg/m³) de poliestireno expandido obtenido por extrusión a 140ºC de 100 partes de poliestireno



expandible en gránulos que tienen un diámetro comprendido entre 0,5 y 1,5 mm y que contienen 5% de éter de petróleo (punto de ebullición 30-50°C) mezclados previamente con:

- ácido cítrico (ensayos 1, 2, 3) (Ensayos comparativos)
- ácido cítrico + NaHCO₃ (ensayos 4, 5, 6) (" ")
- metasilicato potásico (ensayos 7, 8, 9) (" ")
- copolímero de 2-etilhexilacrilato y ácido acrílico (ensayos 10, 11, 12)
- copolímero de 2-etilhexilacrilato y ácido acrílico + NaHCO₃ (ensayos 13, 14, 15)

5. Mientras los ensayos de 1 a 9 se refieren a agentes nucleantes del tipo conocido y se dan así con fines de comparación, los ensayos de 10 a 15 se refieren a un tipo de agente nucleante según la invención. - - - - -

10. En todos los ensayos se utilizó una extrusora de laboratorio del tipo NMR (National Rubber Machines-USA) que tiene un diámetro de 2,54 cm, una relación longitud/diámetro igual a 8 y una sección transversal del orificio del cabezal de 2 x 15 mm. - - - - -

15. En los ensayos 10 a 15 se utilizó un copolímero que contenía 89 partes de ácido acrílico y 11 partes de 2-etilhexilacrilato, químicamente combinados. - - - - -

Para cada uno de los tipos de poliestireno expandido así preparado se tomaron una serie de fotografías hechas con la ayuda de un microscopio RECHERT MF, en transparen-



cia bajo luz normal con 20 aumentos, en secciones transversales que tenían un espesor de 0,5 mm. - - - - -

T A B L A

| Componentes | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| 5. Poliestireno, (1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Acido cítrico, (1) | 0,5 | 1 | 1,5 | 0,5 | 1 |
| Metasilicato, (1) | - | - | - | - | - |
| 10. Copolímero de 2-etilexilacrilato, ácido acrílico, (1) | - | - | - | - | - |
| NaHCO ₃ , (1) | - | - | - | 0,6 | 1,2 |
| Peso específico, kg/m ³ | 78 | 125 | 172 | 69 | 71 |

T A B L A

(Continuación)

| Componentes | Ensayo 6 | Ensayo 7 | Ensayo 8 | Ensayo 9 | Ensayo 10 |
|---|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 15. Poliestireno, (1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Acido cítrico, (1) | 1,5 | - | - | - | - |
| Metasilicato, (1) | - | 0,5 | 1 | 1,5 | - |
| 20. Copolímero de 2-etilexilacrilato, ácido acrílico, (1) | - | - | - | - | 0,5 |
| NaHCO ₃ , (1) | 1,8 | - | - | - | - |
| Peso específico, kg/m ³ | 84 | 106 | 103 | 107 | 125 |



T A B L A

(Continuación)

| Componentes | Ensayo 11 | Ensayo 12 | Ensayo 13 | Ensayo 14 | Ensayo 15 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Poliestireno, (1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Acido cítrico, (1) | - | - | - | - | - |
| Metasilicato, (1) | - | - | - | - | - |
| Copolímero de 2-etilexilacrilato, ácido acrílico, (1) | 1 | 1,5 | 0,5 | 1 | 1,5 |
| NaHCO ₃ , (1) | - | - | 0,55 | 1,10 | 1,65 |
| Peso específico, kg/m ³ | 107 | 95 | 78 | 76 | 66 |

(1) partes en peso.

De los datos registrados en la tabla, por lo que se refiere a los agentes nucleantes conocidos (ensayos 4, 5, 6 y 7, 8, 9) se observará que el incremento de su cantidad en un caso (ensayos 4, 5, 6) causa un incremento del peso específico del producto expandido así obtenido, mientras que en el otro caso (ensayos 7, 8, 9) no tiene lugar este aumento.

Por el contrario, utilizando los agentes nucleantes según esta invención, para cantidades crecientes de agente nucleante hay un descenso de peso específico (ensayos 13, 14, 15). Esto prueba precisamente que, mientras los agentes nucleantes conocidos añadidos en cantidades mayores a 0,5 partes por 100 partes de poliestireno se comportan como una



carga mineral propiamente dicha y, como a tales, conducen a un incremento del peso específico (esto es, no son activos para fomentar y regular el agente esponjante), en el caso de los agentes nucleantes poliméricos según la invención tiene lugar el efecto opuesto en tanto que incluso para niveles por encima de 0,5 partes, se comportan como agentes nucleantes reales y, como a tales, favorecen y regulan la expansión del agente esponjante en el sentido de que, operando con cantidades crecientes, hay una disminución del peso específico. - - - - -

Se adjuntan a la presente memoria una serie de fotografías referentes a la estructura interna del material preparado según los ensayos 1 a 15. - - - - -

Más particularmente, de estas fotografías es posible hacerse una idea exacta del tamaño y uniformidad de las células que se forman en el interior del material durante la extrusión. Así, de las fotografías anexas a esta descripción puede deducirse lo siguiente: - - - - -

a) Ensayos con ácido cítrico solo:
 20. La presencia del ácido cítrico causa una regulación de la distribución de las burbujas dentro de la masa, pero no de modo suficiente para impartir una estructura tridimensional regular (véanse los ensayos 1, 2, 3). - - -

b) Ensayos con ácido cítrico y bicarbonato:
 25. La distribución de las burbujas dentro de la masa es más restringida y regular que en el caso precedente (ensayos 4, 5, 6). - - - - -



c) Ensayos con metasilicato solo:

5. En este caso la estructura de las burbujas es más regular que la del poliestireno expandido preparado de un producto expandible sin un agente nucleante; en cualquier caso resulta ser aún deshomogénea y muy similar a las de los productos obtenidos con ácidos cítrico solo (véanse los ensayos 7, 8, 9). - - - - -

d) Ensayos con un copolímero de ácido acrílico y etilxilacrilato:

10. En este caso la estructura demuestra ser regular pero constituida por células de tamaño relativamente grande. El peso específico en este caso, aunque alto, disminuye con el incremento de la cantidad de agente nucleante (véanse los ensayos 10, 11, 12). - - - - -

15. e) Ensayos con un copolímero de ácido acrílico en mezcla con NaHCO_3 :

20. La estructura de las células es regular como en el caso b), pero en este caso el tamaño de las células así como el peso específico decrece con el incremento de la cantidad de aditivos (véanse los ensayos 13, 14, 15). - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1.- Procedimiento para la preparación de cuerpos poro-



5. sos, particularmente cuerpos porosos configurados basados en poliestireno expandido, caracterizado porque se extruye poliestireno expandible que contiene agentes esponjantes, en presencia de pequeñas cantidades de por lo menos un agente nucleante del tipo polimérico elegido de los polímeros y copolímeros orgánicos de monómeros no saturados que contienen por lo menos un grupo ácido, del tipo representado por un grupo $-COOH$ y por un grupo $-C-O-C-$.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos agentes nucleantes se utilizan en mezcla con sustancias capaces de generar, por reacción con los mismos, dióxido de carbono.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos agentes nucleantes se eligen de un grupo que comprende los polímeros de anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, los copolímeros de dichos monómeros entre sí, los copolímeros de los monómeros anteriormente indicados con ésteres vinilalifáticos, tales como acetato de vinilo y
 20. propionato de vinilo, y con ésteres alquílicos de ácido acrílico y metacrílico y los productos de salificación de los polímeros de ácidos acrílico y metacrílico.

25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque dicho agente nucleante está constituido por un copolímero del ácido acrílico, del ácido metacrílico y mezcla de estos últimos con 2-etilexilacrilato, metacrilato y mezclas de éstos que contengan de 5 a 100 partes en peso de ácido acrílico, de ácido metacrílico química-



mente combinado y mezclas de éstos. -----

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUER-
POS POROSOS". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

Barcelona, 14 Nov. 1967

P.A. M. GURELL SUÑOL

Por Poder
Firma: F. Cortijo

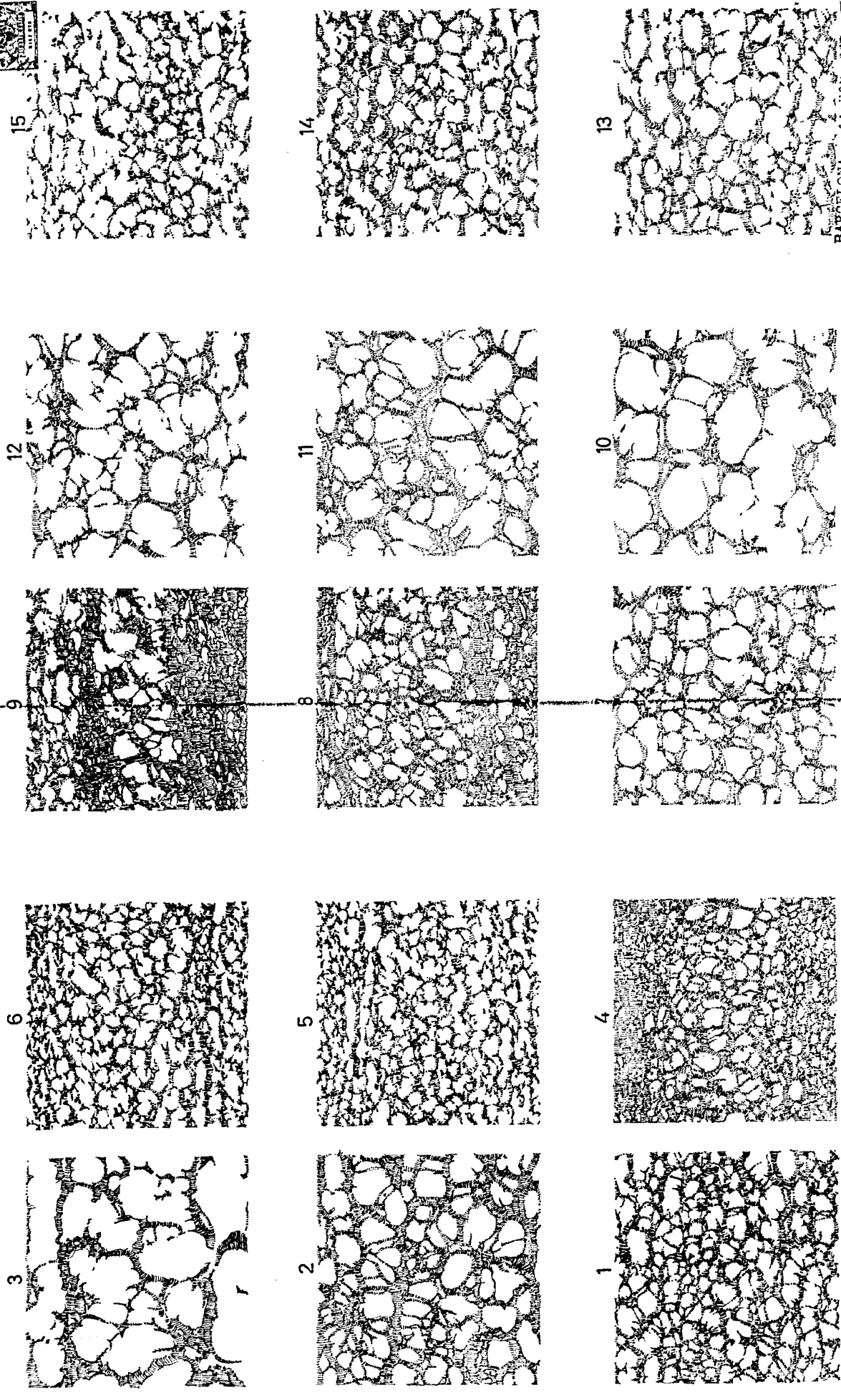
347.603

FIG. 1

FIG. 2

347.603

FIG. 3



BARCELONA, 14 JUN 1954
 F. S. M. CURELL SUÑER
C. Curell

347.603

FIG. 1

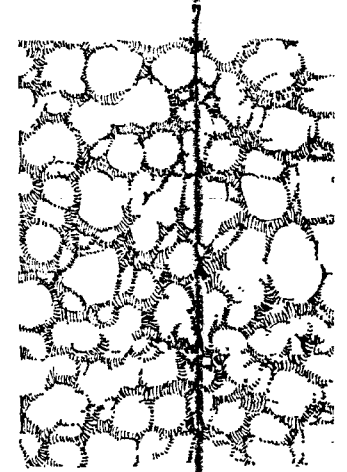
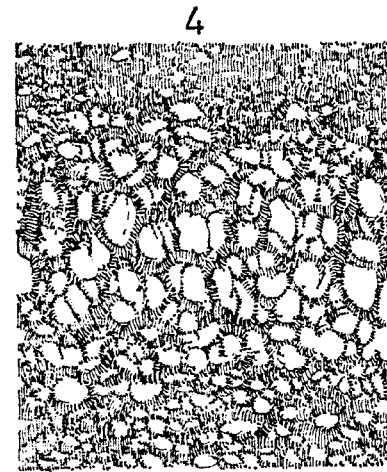
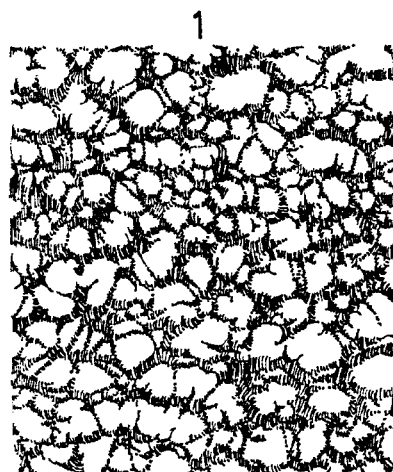
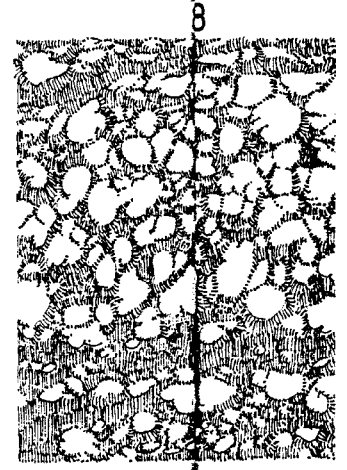
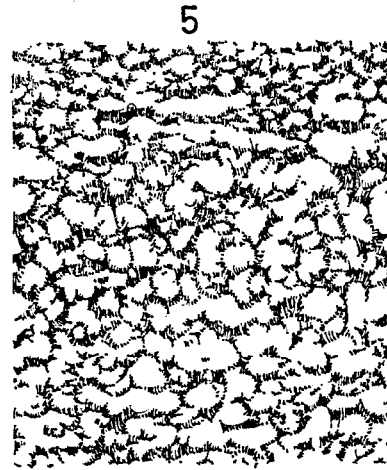
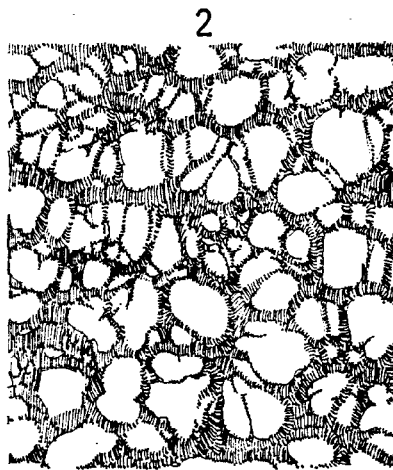
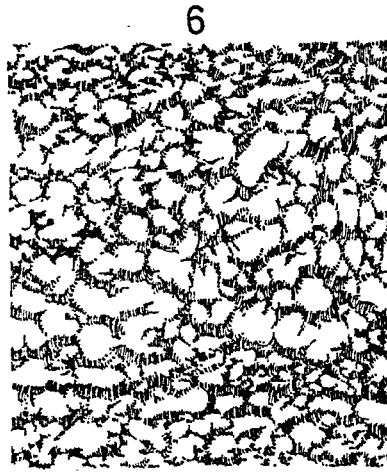
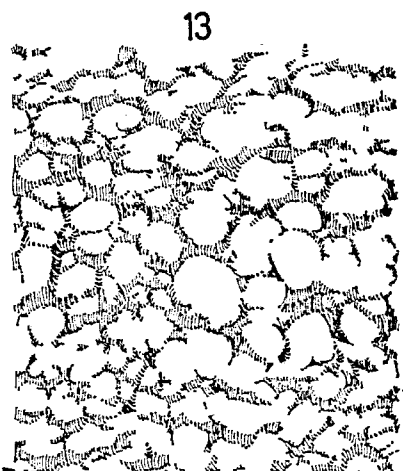
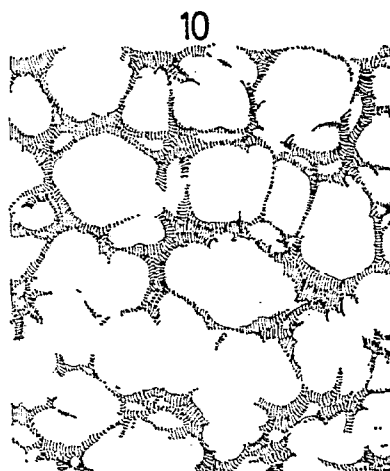
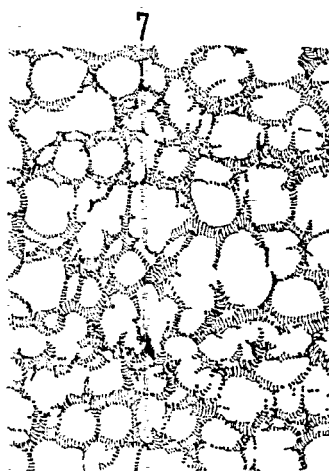
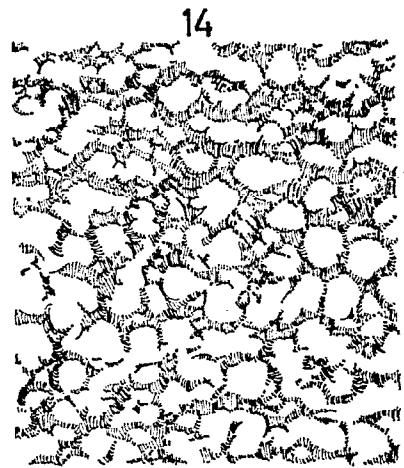
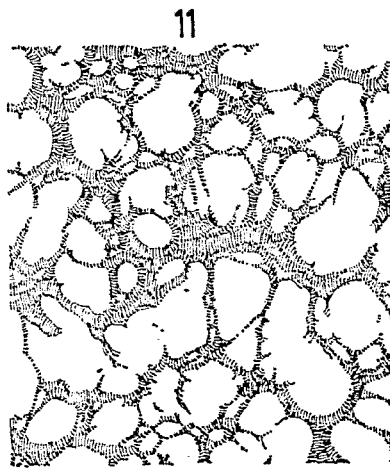
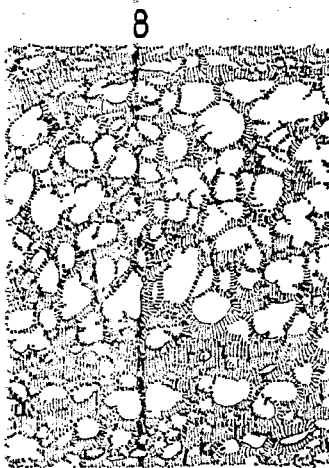
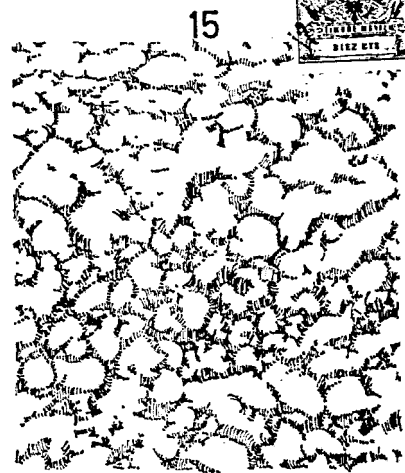
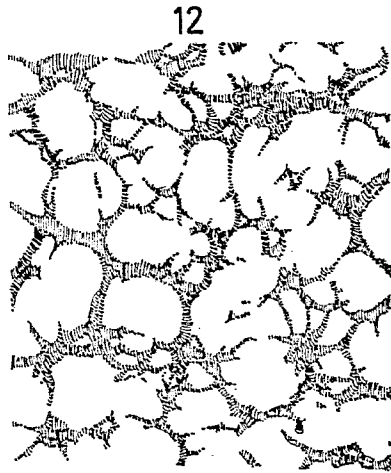


FIG. 2

347.603 FIG. 3



BARCELONA, 14 IV 1957

F. A. M. CURELL SUÑER