

378725

378725

|                    |
|--------------------|
| SECCION TECNICA    |
| COM. CACION, P. C. |
| CLASE <u>608</u>   |
| SUBCLASE <u>f</u>  |

PATENTE DE INVENCION

PO 1022.



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS  
CELULARES.-

*Solicitante* PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-COBAIN, entidad fran-  
cesa, residente en 67, Boulevard du Château, (92)  
NEUILLY-sur-SEINE, Francia.

La presente invención tiene por objeto un pro-  
cedimiento de preparación de productos celulares bien  
flexibles, bien rígidos, a base de polímeros del cloru-  
ro de vinilo. Tiene igualmente por objeto los productos  
celulares obtenidos por el citado procedimiento.

5.

BAD ORIGINAL

378725

17



Es bien conocido preparar espumas de policloruro de vinilo incorporando al policloruro de vinilo ciertos productos orgánicos, tales como el biuret, sometiendo a continuación el conjunto a un tratamiento térmico. Seguido de una descomposición de los citados productos orgánicos, lo que provoca la expansión del policloruro de vinilo.

Es igualmente conocido expandir policloruro de vinilo añadiéndole ácido oxálico y úrea y calentándolo.

Sin embargo todas estas reacciones no dan más que un pequeñísimo desprendimiento gaseoso, lo que no permite obtener productos celulares de pequeña densidad.

También se ha propuesto, como agente de expansión, el carbonato sódico en presencia de un ácido como el ácido tartárico. Igualmente se conoce provocar la expansión del policloruro de vinilo, por medio de borohidruro sódico, que por la acción de un ácido libera hidrógeno, gas inflamable y sobre todo que se difunde.

Además, estos agentes de expansión son de utilización delicada y la interacción de estos productos entre sí se verifica a partir de la temperatura ambiente, lo que hace difícil el control de la expansión.

Por otra parte, el oxalato de úrea, que se descompone bajo la acción del calor, se ha propuesto igualmente como agente de expansión del policloruro de vinilo, pero es necesario prepararle previamente. En efecto, la adición de una mezcla de ácido oxálico y de úrea al policloruro de vinilo, tal como se ha mencionado más arriba, no permite obtener resultados comparables a los obtenidos con el oxalato de úrea previamente preparado.

La presente invención tiene por objeto evitar estos

378725

17



inconvenientes y permitir la obtención de productos celulares a base de polímeros del cloruro de vinilo que presentan una pequeña densidad, por la utilización de un sistema químico que produzca la expansión, fácil de utilizar, cuyos productos de descomposición son ininflamables; siendo aplicable el citado sistema químico a todos los medios de transformación del polímero.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, se mezcla al menos un polímero del cloruro de vinilo con un sistema químico que produzca la expansión, constituido por al menos un derivado nitrogenado del ácido carbónico y de al menos un ácido no saturado que posea de 3 a 12 átomos de carbono y elegido en el grupo formado por los ácidos alifáticos que posean en alfa o en beta un enlace etilénico o acetilénico y sustituidos ó no por al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilo inferior, fenilo o fenoxi, y por los ácidos arílicos sustituidos ó no por al menos un grupo alquilo o un átomo de halógeno; se gelifica, se conforma y se somete a la expansión.

Por polímero del cloruro de vinilo, se entienden todos sus homopolímeros, sus copolímeros, sus polímeros sobreclorados o las mezclas de sus homopolímeros, copolímeros y polímeros sobreclorados entre sí o con otros polímeros compatibles, tales como, entre otros: polipropileno, polietileno, poliestireno, poliuretano, copolímero acetato de vinilo-etileno, copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno.

Cuando se utilizan mezclas de polímeros del cloruro de vinilo con los citados polímeros compatibles, las proporciones de polímeros del cloruro de vinilo están

378725



17 A

comprendidas entre 50 y 99 % en peso de la mezcla.

5. En el caso en que se utilice un copolímero del cloruro de vinilo, este puede estar representado por un copolímero que contenga al menos 50 % en peso de cloruro de vinilo y al menos otro monómero elegido del grupo formado por los ésteres vinílicos, como el acetato de vinilo, los acrilatos y metacrilatos de alquilo, los ésteres fumarícos, maléicos, clorofumáricos, cloromaléicos, los alquilviniléteres, el cloruro de vinilideno, la vinilpiridina,
10. el etileno, el propileno, el acrilonitrilo, el alcohol vinílico.

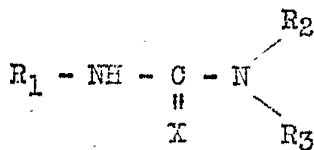
- El copolímero puede igualmente estar representado por un homopolímero o copolímero del cloruro de vinilo, injertado principalmente por butadieno y acrilonitrilo, por
15. butadieno y metacrilato de alquilo y/o acrilato de alquilo, por butadieno, un acrilato de alquilo, estirolo y un agente reticulante, tal como el divinilbenceno.

- Los polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo pueden obtenerse por cualquier procedimiento conocido: polimerización en masa, en suspensión, en suspensión fina
20. (o microsuspensión), o en emulsión.

- Los policloruros de vinilo sobreclorados pueden igualmente obtenerse por cualquier procedimiento conocido y principalmente por el procedimiento descrito en la patente francesa N° 1.439.877 y su adición N° 89.193, a nombre de la solicitante.
- 25.

- El derivado nitrogenado del ácido carbónico, que representa uno de los constituyentes del sistema químico de expansión, según la invención tiene por fórmula general:
- 30.

378725



en la que

- X representa un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo imino;
- 5. - R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de menos de 6 átomos de carbono, un grupo acilo de menos de 5 átomos de carbono, o un grupo carbamilo sustituido o no;
- R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de menos de 6 átomos de carbono; y
- 10. - R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de menos de 6 átomos de carbono, un grupo acilo de menos de 5 átomos de carbono, un grupo carbamilo sustituido o no, o un grupo éster alifático saturado de menos de 6 átomos de carbono.

15. En el caso en que los grupos carbamilo estén sustituidos, los sustituyentes están constituidos por radicales alquilos, cuyo número de átomos de carbono es inferior a 4.

20. Entre los compuestos que responden a la fórmula, se pueden citar más particularmente la úrea, el biuret, la tiourea, la acetilúrea, la diacetilúrea, el triuret, la guanidina, los alofanatos de alquilo inferior, los carbamilalofanatos de alquilo inferior, la N-metil N'-acetilúrea, la N-metil N',N'-dimetilúrea.

25.

Por ácido no saturado alifático sustituido o no y arílico sustituido o no, en el siste-

378725



ma químico de expansión, se entienden los monoácidos, los diácidos y los anhídridos que existan de los ácidos correspondientes, que posean de 3 a 12 átomos de carbono y de preferencia de 5 a 6 átomos de carbono.

5. Entre los monoácidos que corresponden a esta definición, se pueden citar los ácidos acrílico, crotonico, penténico, metacrílico, angélico, teracrílico, cinnámico, fenoxi-2 acrílico, fenoxi-2 buteno-3 oico-1, propargílico, tetróico, heptino-carboxílico, fenil-propargílico, butino-3 oico, benzoico, toluico y paraclorobenzóico.

10. Entre los diácidos, se pueden citar los ácidos maléico, fumárico, glutacónico, citracónico, itacónico, hexeno-3 dioico-1,6, butinodioico, ftálico y naftálico.

15. Finalmente, los anhídridos están representados más particularmente por los anhídridos maléico, glutacónico, citracónico y ftálico.

20. Según la invención, la relación molar entre el ácido no saturado alifático y/o arílico y el derivado nitrogenado del ácido carbónico es función de la naturaleza química de los componentes del sistema químico que produce la expansión. La citada relación molar está comprendida entre 0,2 y 2, y de preferencia entre 0,4 y 1,5.

25. Se asocia al menos uno de los ácidos no saturados precitados con al menos uno de los derivados nitrogenados del ácido carbónico apropiado, con el fin de realizar un sistema químico que produzca la expansión, cuya temperatura de reacción de descomposición
- 30.



sea superior o igual a la temperatura de gelificación del polímero del cloruro de vinilo.

5. Las proporciones del sistema químico de expansión, añadido al polímero del cloruro de vinilo, están comprendidas entre 2 y 100 %, y de preferencia entre 2 y 40 % en peso con relación al polímero.

10. Según que se desee un producto celular rígido o un producto celular más o menos flexible, se incorporan al polímero del cloruro de vinilo proporciones variables de uno o de varios plastificantes. Estos plastificantes son los habitualmente empleados en el trabajo de los polímeros del cloruro de vinilo. Estos son principalmente los ftalatos de butilbencilo, de dioctilo, de dibutilo, de dicaprilo, de dinonilo;
15. los adipatos de dioctilo, de didecilo; los sebacatos de dibutilo, de dioctilo; los fosfatos de tricresilo, de trioctilo, de trixililo, de octildifenilo; las parafinas cloradas; los aceites y los ésteres epoxidados; los plastificantes polímeros, tales como los poliésteres del ácido adípico o del ácido sebácico; así como
20. los plastificantes sólidos a temperatura ambiente, tales como los poliacrilatos y polimetacrilatos de metilo, de etilo, de butilo y los alcoholes grasos.

25. Las cantidades de plastificante están comprendidas entre 0 y 150 % en peso con relación al polímero del cloruro de vinilo, según el grado de flexibilidad del producto celular deseado.

30. Se pueden utilizar plastificantes reticulables, tales como: el ftalato de dialilo, los mono- o dimetacrilatos de etilen- o de propilen-glicol, los po-

378725



liésteres no saturados, los cuales tras reticulación, permiten obtener productos celulares que poseen una temperatura de deformación bajo carga netamente mejorada.

5. La proporción de plastificante reticula-  
ble a utilizar está comprendida entre 0 y 25 % en peso  
con relación al polímero del cloruro de vinilo.

Además del plastificante, se puede aña-  
dir a los polímeros del cloruro de vinilo estabilizan-  
tes y lubricantes clásicos.

10.

Como estabilizantes, se pueden citar las  
sales neutras o básicas de plomo: carbonato, sulfato,  
fosfito, silicato, estearato; las sales de calcio, cad-  
mio, bario, cinc, litio, estroncio, principalmente los  
estearatos, octoatos, lauratos; los compuestos de estaño:  
dilaurato y dimaleato de dibutilestaño, de dioctilesta-  
ño, trioctil- y tiobutilestaño; el óxido de cinc y/o la  
úrea y/o el biuret (BF 1.475.865 a nombre de la solici-  
tante). Estos estabilizantes se emplean en proporciones  
comprendidas entre 0,2 y 8 % en peso con relación al po-  
límico del cloruro de vinilo.

15.

20.

Con relación al lubricante, se utilizan  
productos, cuya naturaleza y cantidad son función del  
procedimiento de transformación. Se pueden citar: el áci-  
do esteárico, los estearatos neutro o básico de plomo,  
el palmitato de etilo, las ceras parafínicas, las ceras  
ésteres, utilizadas en proporciones comprendidas entre  
0,1 y 3 % en peso, con relación al polímero del cloruro  
de vinilo.

25.

30.

Puede ser útil, en ciertos casos, incorporar



a los polímeros del cloruro de vinilo adyuvantes habitualmente empleados en el trabajo de los policloruros de vinilo. Estos son, por ejemplo, cargas, agentes de nucleación, reguladores de estructura, reticulantes y colorantes.

5.

Cargas tales como creta, caolín, sílice, negro de carbono son a veces deseables, pero su cantidad no debe sobrepasar el 50 % y de preferencia ser inferior al 20 % en peso del polímero del cloruro de vinilo.

10.

Aunque esto no sea indispensable, se puede añadir un agente de nucleación, tal como un compuesto azóico, como por ejemplo la azodicarbonamida, el azoformiato de isopropilo, el azodicarboxilato de bario o el negro de carbono, en cantidad comprendida entre 0,05 y 1,5 % en peso con relación al polímero del cloruro de vinilo.

15.

Los reguladores de estructura están representados más particularmente por productos del tipo condensados de óxido de etileno sobre cadena de ácido graso y utilizados en proporciones comprendidas entre 0,05 y 1 % en peso del polímero del cloruro de vinilo.

20.

Los reticulantes están constituidos por cualquier producto susceptible de reticular, compatible con los polímeros del cloruro de vinilo, por ejemplo, un copolímero etileno-acetato de vinilo, un polímero injertado de butadieno y acrilonitrilo sobre policloruro de vinilo y por los plastificantes reticulables citados más arriba. Estos reticulantes

25.

30.



tes se emplean a razón de 0 a 25 % en peso del polímero del cloruro de vinilo. La reticulación se efectúa por vía química según cualquier método conocido. Igualmente es posible por medio de radiaciones.

5. Los diferentes ingredientes se mezclan, se gelifican, se conforman y se someten a la expansión en el transcurso de procedimientos de transformación clásicos: moldeo-prensado, inyección, extrusión, calandrado, enlucido, en los cuales se puede realizar cada una de
10. estas operaciones bien separadamente, bien en combinación, por ejemplo, gelificación y expansión, gelificación y conformado ó conformado y expansión.  

El sistema químico de expansión puede añadirse tras la gelificación del polímero del cloruro de vinilo.
15. En el caso del moldeo-prensado, se utiliza de preferencia un polímero del cloruro de vinilo preparado por polimerización en emulsión o en microsuspensión. Tras mezcla, se obtiene una pasta que se moldea entonces y se prensa en condiciones de temperatura y de
20. tiempo que permitan la gelificación. El objeto obtenido, tras refrigeración y desmoldeado se expande bien con aire caliente, bien con vapor de agua, bien en un baño de agua caliente, bien en aceite caliente, bien por infra-rojo,
25. bien en fin por alta frecuencia o hiperfrecuencia.  

Para la transformación por extrusión, por inyección y por calandrado, se utiliza un polímero del cloruro de vinilo preparado por polimerización en masa, en suspensión, en microsuspensión o en emulsión. El índice
30. de viscosidad de este polímero puede ser elevado si se



prepara un producto celular flexible, mientras que debe ser débil si se prepara un producto celular rígido.

5. En el caso de la extrusión, la mezcla alimenta una extrusionadora y el perfil extruido se expande a continuación, como se acaba de indicar.

10. En el caso de la inyección, la mezcla alimenta una prensa con tornillo o una prensa con pistón, el producto gelificado se inyecta en un molde y el objeto obtenido tras refrigeración y desmoldeo se expande, como se acaba de indicar. La expansión puede igualmente realizarse directamente en el molde.

15. En el caso del calandrado, los constituyentes se mezclan, se gelifican y se conforman, a continuación la hoja o placa se extrae e igualmente se expande, como se acaba de indicar.

20. La transformación por enlucido de plastisol utiliza un polímero del cloruro de vinilo preparado por polimerización en emulsión o en microsuspensión. Todos los constituyentes se mezclan con el fin de obtener una pasta. La gelificación y la expansión se obtienen por pasada(s) por el bastidor de enlucir. El enlucido por medio de mezclas en forma de polvo es igualmente posible, pero, en este caso, se utiliza un polímero de cloruro de vinilo preparado por polimerización en suspensión o en masa.

25. Los productos celulares, obtenidos según la invención, pueden ser de células cerradas y/o de células abiertas, según la formulación, el modo de transformación y las condiciones de expansión. Las dimensiones de las células y del espesor de sus paredes son función de los
- 30.

378725



misimos parámetros.

Una gran variedad de productos celulares puede obtenerse.

Estos son por ejemplo:

5. - artículos celulares flexibles de pequeño espesor ( $< 5$  mm) y de densidad elevada ( $> 0,2$  g/cm<sup>3</sup>),
- artículos celulares flexibles de gran espesor ( 5 a 100 mm) y de baja densidad ( $< 0,2$  g/cm<sup>3</sup>),
- artículos celulares rígidos de gran espesor ( 5 a 100 mm),
10. que pueden cubrir toda la gama de densidad (de 0,025 a 0,85 g/cm<sup>3</sup>).

La invención tiene igualmente por objeto las aplicaciones de los productos celulares a base de polímeros del cloruro de vinilo, como aislantes térmicos y fónicos, juntas, imitadores de cuero, bajo capa de revestimiento del suelo, relleno, en la construcción, en el mobiliario y el embalaje.

15.

Se dan, a continuación, a título indicativo y no limitativo, ejemplos de realización de la invención.

20.

EJEMPLO 1

Se introducen en un mezclador para plastisol, a la temperatura ambiente:

- 200 g de policloruro de vinilo, preparado por polimerización en emulsión, de índice de viscosidad 180, medido según la norma francesa T 51.013;
25. - 32,4 g de urea;
- 30,4 g de ácido maléico y
- 2 g de óxido de cinc.

Tras haber amasado durante 15 minutos, se añaden 70 g de ftalato de butilbencilo y se continúa ama-

30.



gando durante 10 minutos. Se obtiene una pasta viscosa que tiene la consistencia de un mástico.

La pasta se introduce entonces en un molde cilíndrico de 7 cm de diámetro interno y 1 cm de altura.

5. A continuación se prensa a 180°C bajo una presión de 100 bares durante 50 minutos. Se vuelve a llevar entonces a la temperatura ambiente y se mantiene 20 minutos bajo la misma presión.

10. El objeto formado se desmoldea a continuación y se deja 20 minutos antes de ser expandido en una estufa a 120°C durante 15 minutos.

Se obtiene un objeto celular flexible, cuya densidad es de 0,47 g/cm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 2

15. Se opera de la misma forma que en el ejemplo 1, pero reemplazando los 30,4 g de ácido maléico por 30,4 g de ácido fumárico.

Se obtiene un producto celular flexible, cuya densidad es de 0,2 g/cm<sup>3</sup>.

20. EJEMPLOS 3 a 5

Se repite el ejemplo 1 pero reemplazando el ácido maléico por diferentes monoácidos, en cantidad correspondiente.

25. Los datos y los resultados de los ensayos están resumidos en la tabla 1, siguiente:

378725

17



T A B L A I

| Ejemplos | Monoácidos      | Peso de mono-ácidos en g | Densidad g/cm <sup>3</sup> | Estado   |
|----------|-----------------|--------------------------|----------------------------|----------|
| 3        | Acido acrílico  | 37,8                     | 0,25                       | flexible |
| 4        | Acido crotonico | 46                       | 0,50                       | flexible |
| 5        | Acido benzóico  | 65,6                     | 0,25                       | flexible |

EJEMPLOS 6 y 7

Se opera como en el ejemplo 1, pero se emplean anhídridos en lugar del ácido, en cantidad correspondiente.

5. Las condiciones de reacción y los resultados están indicados en la tabla II, siguiente:

T A B L A II

| Ejemplos | Anhídridos        | Peso de anhídrido g | Densidad g/cm <sup>3</sup> | Estado   |
|----------|-------------------|---------------------|----------------------------|----------|
| 6        | Anhídrido maléico | 25,6                | 0,27                       | flexible |
| 7        | Anhídrido ftálico | 38,8                | 0,43                       | flexible |

EJEMPLO 8

10. Se mezclan en un mezclador rápido, a la temperatura ambiente y durante 10 minutos:

- 2.000 g de un copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo al 15 % de acetato de vinilo, obtenido por polimerización en suspensión, cuyo índice de viscosidad, medido según la norma francesa T 51-013, es de 60;

378725

17 ABB



- 520 g de ácido fumárico;
- 300 g de biuret y
- 60 g de estearato dibásico de plomo.

5. Se alimenta a continuación una extrusora, cuyo cuerpo se calienta en tres lugares: a la entrada 110°C, en el centro 120°C y a la salida 140°C. Una cabeza y una hilera colocada a la salida de la extrusora se calientan respectivamente a 140°C y 120°C.

10. El caudal de alimentación de la extrusora es de 3,5 kg/h.

La banda obtenida se expande en una estufa a 200°C durante 15 minutos. Se obtienen de este modo un producto celular rígido, cuya densidad es de 0,06 g/cm<sup>3</sup>.

15. EJEMPLO 9

Se repite el ejemplo 8, pero reemplazando los 300 g de biuret por 550 g de acetilúrea.

Se obtiene un producto celular rígido, cuya densidad es de 0,07 g/cm<sup>3</sup>.

20. EJEMPLO 10

Se mezclan:

- 1.000 g de un copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo al 15 % de acetato de vinilo, obtenido por polimerización en suspensión, de índice de viscosidad 60, medido según la norma francesa T 51-013;
- 30 g de sulfato tribásico de plomo y
- 3 g de estearato dibásico de plomo.

25. La mezcla se amasa a continuación a 115°C durante 10 minutos, en un amasador de cilindros, con el fin de obtener la gelificación. Se continúa a conti-

30.



nuación el amasado y se introduce una mezcla de 150 g de úrea y de 160 g de ácido fumárico. El amasado se prosigue durante 10 minutos.

- 5. Se estira entonces la hoja, que se deja refrigerar sobre una superficie plana. Se expande a continuación en la estufa a 200°C durante 15 minutos.

Se obtiene un producto celular rígido, cuya densidad es de 0,06 g/cm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 11

- 10. Se opera como en el ejemplo 10, pero utilizando 75 g de úrea en lugar de 150 g y 80 g de ácido fumárico en lugar de 160 g.

Se obtiene un producto celular rígido, cuya densidad es de 0,05 g/cm<sup>3</sup>.

- 15. EJEMPLO 12

Se mezclan durante 10 minutos:

- 20. - 600 g de un copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo al 3 % de acetato de vinilo, obtenido por polimerización en emulsión, de índice de viscosidad 150, medido según la norma francesa T 51-013;
- 30 g de úrea,
- 30 g de ácido fumárico y
- 9 g de una mezcla de octoato de cadmio y de octoato de cinc;

- 25. a continuación se añaden:

- 450 g de ftalato de butilbencilo y se mezcla aún 30 minutos.

- 30. La mezcla se tritura a continuación, después se desgasifica. Con el plastisol así obtenido, se enlaca una hoja de papel, se gelifica y se expande en un horno

378725



de túnel a 200°C durante 3 minutos.

Se obtiene un papel enlucido de un producto celular flexible, cuya densidad es de 0,35 g/cm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 13

5. Se mezclan:
- 500 g de policloruro de vinilo, obtenido por polimerización en masa, cuyo índice de viscosidad es de 60, medido según la norma francesa T 51-013;
  - 500 g de un copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo al 15 % de acetato de vinilo, preparado por polimerización en suspensión, cuyo índice de viscosidad medido según la norma francesa T 51-013, es de 60;
- 10.
- 162 g de urea;
  - 152 g de ácido fumárico;
- 15.
- 50 g de ftalato de dioctilo;
  - 30 g de estearato dibásico de plomo y
  - 10 g de fosfato dibásico de plomo.

20. La mezcla se trabaja entonces a 110°C sobre un amasador de cilindros, durante 10 minutos, con el fin de obtener la gelificación.

Se estira entonces la hoja, que se deja refrigerar sobre una superficie plana. Se expande a continuación en la estufa a 180°C durante 15 minutos.

25. Se obtiene un producto celular rígido, cuya densidad es de 0,2 g/cm<sup>3</sup>.

EJEMPLO 14

30. Se mezclan:
- 1.000 g de un copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo al 15 % de acetato de vinilo, obtenido por polimerización en suspensión, cuyo índice de viscosidad

378725



medido según la norma francesa T 51-015, es de 60;

- 160 g de úrea;
- 150 g de ácido fumárico;
- 30 g de sulfato tribásico de plomo;
- 5. - 3 g de estearato dibásico de plomo;
- 50 g de dimetacrilato de etilen-glicol y
- 1 g de hidroperóxido de cumeno.

10. La mezcla se trabaja a continuación a 110°C sobre un amasador de cilindros, durante 10 minutos, con el fin de obtener la gelificación.

Se estira entonces la hoja, que se deja refrigerar sobre una superficie plana. Se expande a continuación en la estufa a 200°C durante 15 minutos.

15. Se obtiene un producto celular rígido, cuya densidad es de 0,1 g/cm<sup>3</sup>.

20. Se mide la temperatura de reblandecimiento bajo carga, sometiendo una muestra de 40 mm x 40 mm x 20 mm a una carga de 250 g/cm<sup>2</sup> y determinando la temperatura a la cual el espesor de la muestra ha disminuido un 5 %. Esta temperatura es de 85°C.

A título comparativo, se efectúa el mismo ensayo, pero sin metacrilato de etilen-glicol y sin hidroperóxido de cumeno.

25. Se obtiene un producto celular rígido, cuya densidad es de 0,1 g/cm<sup>3</sup> y la temperatura de reblandecimiento bajo carga es de 75°C.

NOTA

30. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se

hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número si-

5. guientes: 18 de abril de 1969, nº PV 6912161; acogiéndose 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

10. sobre: Procedimiento para la preparación de productos celulares; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de productos celulares, a base de polímeros del cloruro de vinilo, caracterizado porque se mezcla al menos un po-

15. límero del cloruro de vinilo con un sistema químico que produzca la expansión, constituido por al menos un derivado nitrogenado del ácido carbónico y de al menos un ácido no saturado que posea de 3 a 12 átomos de carbono y elegido del grupo formado por los ácidos

20. alifáticos que posean en alfa o en beta un enlace etilénico o acetilénico y sustituidos o no por al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilo inferior, fenilo o fenoxi y por los ácidos arílicos sustituidos o no por al menos un grupo alquilo o un átomo de halógeno; se gelifica, se conforma y se somete a la expansión.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero del cloruro de vinilo está representado por todos sus homopolímeros, sus copolímeros, sus polímeros sobreclorados o las mezclas de sus homopolímeros, copolímeros y polímeros sobreclo-

25.  
30.

378725



rados entre sí o con otros polímeros compatibles.

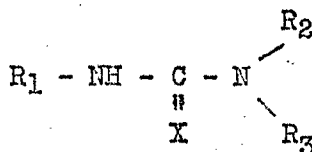
3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero del cloruro de vinilo contiene al menos 50 % en peso de cloruro de vinilo.

5.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las mezclas de los polímeros del cloruro de vinilo con los otros polímeros compatibles contienen 50 a 99 % en peso de polímeros del cloruro de vinilo con relación a la mezcla.

10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado del ácido carbónico tiene por fórmula general



en la que X representa un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo imino; R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de menos de 6 átomos de carbono, un grupo acilo de menos de 5 átomos de carbono, o un grupo carbamilo sustituido o no; R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de menos de 6 átomos de carbono ; y R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de menos de 6 átomos de carbono, un grupo acilo de menos de 5 átomos de carbono, un grupo carbamilo sustituido o no, o un grupo éster alifático saturado de menos de 6 átomos de carbono.

15.

20.

25.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los sustituyentes del grupo

378725

17



carbamilo están constituidos por radicales alquilos, cuyo número de átomos de carbono es inferior a 4.

7.- Procedimiento según la reivindicación

5. 1 ó 5, caracterizado porque el derivado nitrogenado del ácido carbónico está representado por la úrea, el biuret, la tiourea, la acetilúrea, la diacetilúrea, el triuret, la guanidina, los alofanatos de alquilo inferior, los carbamil-alofanatos de alquilo inferior, la N-metil N'-acetil-úrea, la N-metil N', N'-dimetilúrea.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido no saturado es un diácido.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido no saturado es un monoácido.

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido no saturado es un anhídrido de los ácidos según las reivindicaciones 8 ó 9.

11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el diácido está representado por los ácidos maléico y fumárico.

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el monoácido está representado por los ácidos acrílico, crotonico, benzóico.

25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el anhídrido está representado por los anhídridos maléico y ftálico.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar ácido no saturado/ derivado nitrogenado del ácido carbónico está comprendida entre 0,2 y 2, y de preferencia entre 0,4 y 1,5.

30. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1,

378725 17



caracterizado porque las proporciones del sistema químico que produce la expansión están comprendidas entre 2 y 100 % y de preferencia entre 2 y 40 % en peso con relación al polímero del cloruro de vinilo.

5. 16.- Procedimiento para la preparación de productos celulares; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 ABR 1970

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-COBAIN

L. GOMEZ ACEBO Y MODER

De E. Firmado: F. Hernández B.