

383369

3



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 08
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN 92-NEUILLY-SUR-
SEINE (FRANCIA), BOULEVARD DU CHATEAU No. 67.

sobre:

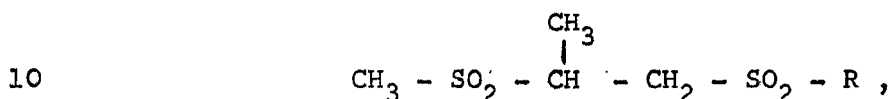
"PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE PRODUCTOS TER-
MOPLASTICOS".



383369

La presente invención examina la utilización de nuevos agentes de expansión y/o de nucleación, particularmente aplicables a los polímeros termoplásticos, así como los resultados obtenidos con ayuda de estos agentes.

5 La Solicitante ha descrito en la solicitud de patente española nº. 379.852 depositada a su nombre el 20 de Mayo de 1970, unos derivados del metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio de fórmula:



fórmula en la cual R representa un radical orgánico tal como el fenilo, alcohol, cicloalcohol o heterocíclico, eventualmente sustituido, epoxi, alcohol, éster, cetona, amida, nitrilo, ácido o sal de ácido, eventualmente sustituido, bencilo sustituido o arilo de orden superior eventualmente sustituido, así como su procedimiento de preparación.

15 La Solicitante ha encontrado ahora, y éste es el objeto de la invención, que el metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio, así como aquellos, de entre los citados derivados, que presentan una estabilidad térmica bastante pequeña, son susceptibles de ser utilizados favorablemente, solos o en mezcla, como agentes de expansión y/o de nucleación, particularmente aplicables a los polímeros termoplásticos.

20 Por derivados que presentan una estabilidad térmica bastante pequeña, es preciso entender los que, por calentamiento a la temperatura de 190º C, durante 3 minutos, liberan una cantidad mínima de gas, de 50 ml por gramo de materia, expresada en condiciones normales.

25 Entre los citados derivados susceptibles de ser utilizados como agentes de expansión y/o de nucleación, se pue-

30

383369



den citar el dimetilsulfonil-1,2 propano, el metilsulfonil-2 alilsulfonil-1 propano, el metilsulfonil-2 acetonsulfonil-1 propano, la sal doble de sodio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfonil acético.

5 Según la invención, el o los agentes de expansión y/o de nucleación son utilizados en dosis comprendidas entre el 0,2 y el 10%, y de preferencia entre el 0,5 y el 4% en peso, con relación a los polímeros termoplásticos.

10 Entre los polímeros termoplásticos susceptibles de ser utilizados según la invención, se pueden citar los polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo, del etileno, del estireno, del cloruro de vinilideno.

15 Los agentes de expansión y/o de nucleación del procedimiento según la invención presentan, con relación a los generalmente utilizados tales como la azodicarbonamida, la ventaja de no colorear los polímeros en el momento de la expansión y no sufrir modificaciones de su temperatura de descomposición en presencia de compuestos tales como las sales de plomo, de cadmio y de zinc, utilizadas como estabilizantes
20 de los polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo.

La Solicitante ha encontrado igualmente que la utilización en el caso de las poliolefinas, de los agentes de expansión y/o de nucleación según la invención, provoca la reticulación de las citadas poliolefinas.

25 Se dan a continuación, a título ilustrativo y no limitativo, algunos ejemplos de realización de la presente invención.

EJEMPLO 1.-

30 Se utiliza un cloruro de polivinilo de índice de viscosidad 80, preparado por polimerización en masa, estabiliza-

3833691



do por 2,5 partes por 100 partes de polímero, de tioglicolato de estaño. La mezcla polímero+estabilizante se realiza a 120° C, en un mezclador rápido, y se enfría a continuación en una cuba fría. Se agregan a la cuba fría 0,5 partes de un
5 lubricante conocido industrialmente bajo la denominación "Cire E". Esta mezcla polímero-estabilizante-lubrificante, será denominada mezcla base.

Se agregan a esta mezcla base, 0,2 partes de metano-sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro, incorporado en un mezclador frío.
10

La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla por medio de una máquina de extrusión de un husillo, provista de un husillo de 20 mm de diámetro, y de una longitud igual a 15 veces su diámetro, y de una hilera para varilla de 5 mm de diámetro de abertura.
15

El cuerpo de la máquina de extrusión se calienta a 190° C, y la hilera a 195° C.

Se introduce la mezcla en la tolva de alimentación de la máquina de extrusión y se aumenta progresivamente la velocidad de rotación del husillo hasta 125 vueltas/mn.
20

La varilla sale de la máquina de extrusión bien gelificada y transparente. La expansión tiene lugar a algunos milímetros de la salida de la hilera. La expansión es pequeña. La densidad de la espuma obtenida es de aproximadamente 1,30. Las celdas son poco numerosas y de un diámetro inferior al medio milímetro.
25

EJEMPLO 2.-

A 100 partes de la mezcla base, preparada según el ejemplo 1, se agregan 0,5 partes de metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro, incorporado en un mezclador frío.
30



La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla, con ayuda de la misma instalación y en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

5 La densidad de la espuma obtenida es de 1,05 aproximadamente. Las celdas son finas y casi invisibles a simple vista. Antes de la expansión, a la salida de la hilera, la varilla es transparente, lo que indica una buena compatibilidad entre el agente de expansión y el cloruro de polivinilo.

EJEMPLO 3.-

10 Este ejemplo se da a título comparativo.

A 100 partes de la mezcla base, preparada según el ejemplo 1, se agregan 10 partes de polimetacrilato de metilo, conocido industrialmente bajo la denominación de "Paraloïd K 120 N", y 10 partes de cloruro de metileno.

15 La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla, por medio de la instalación descrita en el ejemplo 1. El cuerpo de extrusión está calentado a 175° C, y la hilera a 170° C.

20 A la misma velocidad de rotación del husillo que en los ejemplos precedentes, se obtiene una espuma de densidad aproximada de 0,15. Las celdas son grandes. Su diámetro puede alcanzar varios milímetros.

EJEMPLO 4.-

25 A 100 partes de la mezcla utilizada en el ejemplo 3, se agregan 0,5 partes de metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro. La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla, con la ayuda de la misma instalación y en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.

30 La espuma obtenida tiene una densidad aproximada de 0,15, como en el ejemplo 3, pero las celdas son más finas. Su



diámetro es del orden del milímetro.

EJEMPLO 5.-

A 100 partes de la mezcla utilizada en el ejemplo 3, se agregan 2 partes de metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro.

La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla con ayuda de la misma instalación y en las mismas condiciones que en el ejemplo 4.

La espuma obtenida tiene una densidad de aproximadamente 0,15, como en el ejemplo 4, pero las celdas son más finas. Su diámetro es del orden de 0,5 a 0,7 milímetros.

EJEMPLO 6.-

A 100 partes de un polipropileno de grado 6, y de densidad 0,9, se agregan 2 partes de metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro, y se realiza la mezcla en frío.

La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla por medio de la instalación descrita en el ejemplo 1.

El cuerpo de la extrusora se calienta a 215º C, y la hilera a 220º C.

La espuma obtenida, de densidad 0,65; tiene una estructura celular regular. Las celdas son finas, en el límite de visibilidad a simple vista.

EJEMPLO 7.-

A 100 partes de un polipropileno de grado 6, y de densidad 0,9, se agregan 5 partes de metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro, y se efectúa la mezcla en frío.

La mezcla sirve para la preparación de una varilla por medio de la instalación descrita en el ejemplo 1.

383369 3 S



El cuerpo de la extrusora se calienta a 215º C, y la hilera a 220º C.

5 La espuma obtenida, de densidad 0,59 tiene una estructura celular fina, en el límite de visibilidad a simple vista.

10 El cuadro 1, expuesto a continuación, indica los valores de viscosidad intrínseca, determinados en la decalina a 135º C, sobre el polipropileno obtenido después de la extrusión, por una parte en los ejemplos 6 y 7, es decir, en presencia del metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro al porcentaje respectivamente del 2 y 5 % en peso con relación al polipropileno, y por otra parte en ausencia del agente de expansión y/o de nucleación, según la invención.

15

CUADRO 1

		Ejemplo 6	Ejemplo 7
Porcentaje en peso del metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro, con relación al polipropileno.	0	2	5
Viscosidad intrínseca en la decalina a 135º C.	179	205	213

20

25

El aumento de la viscosidad intrínseca con el porcentaje de agente de expansión y/o de nucleación muestra que este último provoca la reticulación del polipropileno.

EJEMPLO 8.-

30

A 100 partes de un polietileno de grado 0,7, preparado por el procedimiento conocido industrialmente bajo la denominación de procedimiento Phillips, de densidad 0,96; se

383369

3



agregan 5 partes de metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro.

La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla mediante la instalación descrita en el ejemplo 1.

5 El cuerpo de la extrusora se calienta a 240^o C, y la hilera a 245^o C.

La densidad de la espuma obtenida es de 0,51. Las celdas son gruesas. Su diámetro rebasa el milímetro.

EJEMPLO 9.-

10 A 100 partes de un polietileno de grado 1,7 y de densidad 0,92 se agregan 5 partes de metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro.

La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla por medio de la instalación descrita en el ejemplo 1.

15 El cuerpo de la extrusora se calienta a 210^o C, y la hilera a 215^o C.

La espuma obtenida es blanca. Las celdas son muy finas, en el límite de visibilidad a simple vista. La densidad es de 0,30.

20 El cuadro 2 expuesto a continuación indica los valores de viscosidad intrínseca, determinados en la decalina a 135^o C, sobre el polietileno obtenido después de la extrusión, por una parte en el ejemplo 9, es decir, en presencia del 5 % en peso con relación al polietileno de metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro, y por otra parte
25 en ausencia del agente de expansión y/o de nucleación según la invención.

30

CUADRO 2

Ejemplo

9

383369

3



5

Porcentaje en peso del metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio anhidro, con relación al polietileno.	0	5
Viscosidad intrínseca en la decalina a 135°C.	200	210

10

El aumento de la viscosidad intrínseca con el porcentaje de expansión y/o de nucleación muestra que este último provoca la reticulación del polietileno.

EJEMPLO 10.-

15

A 100 partes de la mezcla base, preparada según el ejemplo 1, se agregan 0,2 partes de sal doble de sodio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfonil acético, incorporado en un mezclador frío.

La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla, por medio de la instalación descrita en el ejemplo 1.

El cuerpo de la extrusora se calienta a 190°C, y la hilera a 195°C.

20

Se introduce la mezcla en la tolva de alimentación de la máquina de extrusión, y se aumenta la velocidad de rotación del husillo hasta 125 vueltas/mn.

25

La espuma obtenida, de densidad 1,20 tiene una estructura celular regular. Las celdas son poco numerosas y están en el límite de visibilidad a simple vista. Antes de la expansión, a la salida de la hilera, la varilla es transparente, lo que indica una buena compatibilidad entre el agente de expansión y el cloruro de polivinilo.

EJEMPLO 11.-

30

A 100 partes de la mezcla base, preparada según el

383369

3



ejemplo 1, se agregan 0,5 partes de sal doble de sodio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfonil acético, incorporado en un mezclador frío.

5 La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla con ayuda de la misma instalación y en las mismas condiciones que en el ejemplo 10.

La densidad de la espuma obtenida es de 0,98. Las celdas son más gruesas que las observadas en el ejemplo 10, y de un diámetro inferior al medio milímetro.

10 EJEMPLO 12.-

A 100 partes de la mezcla base preparada según el ejemplo 1, se agregan 10 partes de "Paraloïd K 120 N", 10 partes de cloruro de metileno, y 0,5 partes de sal doble de so dio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfonil acético.

15 La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla por medio de la instalación descrita en el ejemplo 1.

El cuerpo de la máquina de extrusión se calienta a 180º C, y la hilera a 170º C.

20 A la misma velocidad de rotación del husillo que en los ejemplos precedentes, se obtiene una espuma de 0,09 de densidad. Las celdas son ligeramente más pequeñas que las observadas en el ejemplo 3, y de un diámetro de 2 a 3 milímetros.

EJEMPLO 13.-

25 A 100 partes de la mezcla base, preparada según el ejemplo 1, se agregan 10 partes de "Paraloïd K 120 N", 10 partes de cloruro de metileno, y 2 partes de sal doble de so dio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfonil acético.

30 La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla con ayuda de la misma instalación y en las mis-

383369



mas condiciones que en el ejemplo 12.

La espuma obtenida tiene una densidad de 0,08. Las celdas tienen un diámetro del orden del milímetro.

EJEMPLO 14.-

5 A 100 partes de polipropileno de grado 6 y de 0,9 de densidad, se agregan 2 partes de sal doble de sodio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfonil acético, y se realiza la mezcla en frío.

10 La mezcla obtenida sirve para la preparación de una varilla por medio de la instalación descrita en el ejemplo 1.

El cuerpo de la máquina de extrusión se calienta a 215º C, y la hilera a 220º C.

15 La espuma obtenida es blanca, de estructura regular y de 0,5 de densidad. Las celdas tienen un diámetro del orden del medio milímetro.

20 El cuadro 3 indicado a continuación expresa los valores de viscosidad intrínseca determinados en la decalina a 135º C, sobre el polipropileno obtenido después de la extrusión, por una parte en el ejemplo 14, es decir, en presencia del 2 % en peso con relación al polipropileno de sal doble de sodio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfonil acético, y por otra parte en ausencia del agente de expansión y/o de nucleación según la invención.

25

CUADRO 3

		Ejemplo 14
30 Porcentaje en peso de sal doble de sodio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfo-	0	2

383369 3



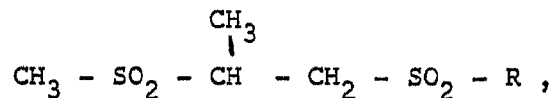
nil acético, con relación al polipropileno		
Viscosidad intrínseca en la decalina a 135°C.	179	207

5 El aumento de la viscosidad intrínseca con el porcentaje de agente de expansión y/o de nucleación, muestra que este último provoca la reticulación del polipropileno.

N O T A

10 En resumen la presente patente de invención se con-
trae a las siguientes reivindicaciones:

15 1a.- "Perfeccionamientos en la fabricación de productos termoplásticos", caracterizados porque los agentes de expansión y/o de nucleación particularmente aplicables a los polímeros termoplásticos están constituidos por el metano sulfonil-2 propano sulfinato de sodio y sus derivados de fórmula:



20 fórmula en la cual R representa un radical orgánico tal como el feñilo, alcohol, cicloalcoholo o heterocíclico, eventualmente sustituido, epoxi, alcohol, éster, cetona, amida, nitrilo, ácido o sal de ácido, eventualmente sustituido, bencilo sustituido o arilo de orden superior eventualmente sustituido, y de estabilidad térmica bastante pequeña.

25 2a.- "Perfeccionamientos en la fabricación de productos termoplásticos", según reivindicación 1a, caracterizados porque los agentes de expansión y/o de nucleación utilizados liberan, por calentamiento a la temperatura de 190 grados centígrados durante 3 minutos, una cantidad mínima de gas, de 50 mililitros por gramo de materia, expresada en condi-

383369

3



ciones normales.

3a.- "Perfeccionamientos en la fabricación de productos termoplásticos", según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª caracterizados porque los agentes de expansión y/o de nucleación, derivados del metano sulfonil-2 propano sulfonato de sodio están escogidos en el grupo formado por el dimetilsulfonil-1,2 propano, el metilsulfonil-2 alilsulfonil-1 propano, el metilsulfonil-2 acetonsulfonil-1 propano, la sal doble de sodio del ácido metilsulfonil-2 propano sulfonil acético.

4a.- "Perfeccionamientos en la fabricación de productos termoplásticos", según reivindicación 1ª caracterizados porque los agentes de expansión y/o de nucleación son utilizados en dosis comprendidas entre 0,2 y 10 por ciento en peso, con relación a los polímeros termoplásticos.

5a.- "Perfeccionamientos en la fabricación de productos termoplásticos", según reivindicación 4ª caracterizados porque los agentes de expansión y/o de nucleación son utilizados en dosis comprendidas entre 0,5 y 4 por ciento en peso, con relación a los polímeros termoplásticos.

6a.- "Perfeccionamientos en la fabricación de productos termoplásticos", según reivindicación 1ª caracterizados porque los agentes de expansión y/o de nucleación son aplicables a los polímeros termoplásticos elegidos en el grupo formado por los polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo, del etileno, del estireno, del cloruro de vinilideno.

7a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE PRODUCTOS TERMOPLASTICOS", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que consta de 13 páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 SEP. 1970
PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT-GOBAIN