

386922

386927

30 E. 1970

PATENTE DE INVENCION	
Cl. ACIL	2
Cl. e 08	—
Sub. E	—
Ref: O.Z. 26 536.	

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtencion de materiales espumados.

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales espumados a partir de polímeros que, como grupo lateral, contienen ésteres de alcoholes terciarios.

5. La patente alemana 1 109 883 da a conocer un

386922



- 2 -

5. procedimiento para el espumado de polímeros de acrilatos de terc.butilo o metacrilatos de terc.butilo por calentamiento de los polímeros para disociar el isobutileno, a temperaturas superiores a su zona de reblandecimiento y expansión. Este procedimiento no satisface sin embargo plénamente, ya que la disociación del isobutileno se efectúa a temperaturas relativamente elevadas y sólo se obtienen materiales espumados de células gruesas.

10. La presente invención tiene por cometido desarrollar materiales espumados a partir de polímeros que contienen grupos éster de alcoholes terciarios, donde no se presentan los inconvenientes arriba citados.

15. Se ha descubierto que se puede solucionar este cometido si, en el sistema acuoso de polímeros que contienen copolimerizados ésteres de ácidos polimerizables etilénicamente insaturados, con 3 o 4 átomos de carbono, con alcoholes terciarios, con 4 a 8 átomos de carbono, se ajusta un pH de 2,0 a 0,1, el agua se evapora y se calienta a una temperatura por encima del punto de descomposición del éster del ácido carboxílico.

20. Mientras los polímeros empleados según el procedimiento de la patente alemana 1 109 883 disocian el isobutileno sólo a temperatura relativamente alta, por ejemplo, 150 a 160°C, la disociación de la olefina tiene lugar, en los polímeros a emplear según el procedimiento de la invención, ya a temperaturas considerablemente más bajas. Los cuerpos espumados obtenidos según la presente invención se caracterizan por una constitución de células especialmente finas.

30. Esteres de alcoholes terciarios adecuados son los



de ácidos polimerizables, etilénicamente insaturados, con alcoholes alifáticos o cicloalifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, preferentemente sin embargo, con 4 átomos de carbono, es decir, los ésteres del butanol terciario.

5. Esteres de alcoholes terciarios adecuados son los de ácidos carboxílicos copolimerizables, etilénicamente insaturados, que contienen de 3 a 4 átomos de carbono, tales como el ácido acrílico, metacrílico o maleico.

10. Como comonómeros que, en caso dado, pueden formar el polímero junto a los ésteres insaturados de alcoholes terciarios, son adecuados los compuestos copolimerizables, etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, el éster de acrílico o el éster de metacrilo de alcoholes con 1 a 9 átomos de carbono, ésteres de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, butadieno y otros.

15. Especialmente ventajosos para el procedimiento de la presente invención son aquellos polímeros que, además de los ésteres de alcoholes terciarios de ácido carboxílico, contienen ácidos copolimerizables copolimerizados. Aci-
20. dos adecuados son, por ejemplo, el ácido acrílico, metacrílico o maleico. Tienen especial preferencia los ácidos copolimerizables que tienen una constante de disociación superior a 10^{-4} .

25. Como ácido copolimerizable con una constante de disociación superior a 10^{-4} entra preferentemente en consideración el ácido vinilsulfónico. También se pueden emplear, por ejemplo, el ácido estirenosulfónico, el áci-
30. do 3-metacriloxi-propil-(ó -etil)sulfónico, el ácido 3-acriloxi-propil-(ó -etil)-sulfónico, el ácido vinilfos-



fónico y otros. El contenido en un ácido copolimerizable de este tipo en el copolímero asciende entre 0,1 y 10, preferéntemente entre un 0,5 y un 6 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros. Debe destacarse, además,

5. que la copolimerización de un 0,1 a un 40 % en peso, preferéntemente de un 0,5 a un 20 % en peso, referido a la cantidad total, de monómeros con un grupo fuértemente polar tal como acrílo nitrilo o metacrilo nitrilo, aporta ventajas. Los polímeros empleados según la presente invención tienen un valor K (según Fikentscher) que es superior a 25.

10. Los polímeros se pueden obtener por polimerización en suspensión o, en forma especialmente sencilla, por polimerización en emulsión. Las dispersiones así obtenidas pueden secarse y espumarse en un solo proceso de trabajo, o bien pueden secarse priméramente con cuidado o también coagularse y espumarse a continuación.

15. Los polímeros se elaboran en un sistema acuoso. Por sistemas acuosos se entienden soluciones y, preferéntemente, dispersiones. Las partículas dispersadas tienen por lo general un diámetro de 0,15 a 0,4 micras.

20. Según el procedimiento de la invención, se evapora el agua de los sistemas acuosos de los polímeros, ventajósamente primero por debajo de la temperatura de descomposición de los polímeros que contienen grupos éster terciarios, es decir, por debajo de la temperatura a la cual se disocian las olefinas. Los polímeros secos, así obtenidos, que tienen un contenido residual de agua de un 10 % como máximo, preferéntemente inferior a un 3 %, especialmente inferior a un 1 %, se calientan a continuación a
- 25.
- 30.

-386922³⁰



- temperaturas por encima de la temperatura de descomposición del polímero, con lo cual se inicia la descomposición. Este proceso se puede realizar tanto a presión normal, presión reducida o también a presión elevada, por ejemplo, en una prensa. En este último de los casos se obtiene ya desde un principio una superficie lisa o bien granulada, según la superficie de la placa de la prensa. Trabajando a presión normal la superficie se vuelve algo irregular. Trabajando a presión reducida se eliminan con especial rapidez los gases de expansión que se presentan durante el proceso de espumación.

- Por temperatura de descomposición de los ésteres de ácido carboxílico se entiende la temperatura a la cual los ésteres de ácido carboxílico copolimerizados se desdoblán en ácidos carboxílicos y olefinas. La temperatura de descomposición depende de distintos factores, por ejemplo, de la clase de los ésteres de ácido carboxílico empleados y su contenido en el polímero. La temperatura de descomposición se debe determinar para cada caso.

- La descomposición de polímeros con grupos éster terciarios depende además del pH en un sistema acuoso. Por esta razón los sistemas acuosos, que contienen los polímeros, se deberán ajustar antes de secar y del proceso de descomposición, a un pH de 2,0 a 0,1. Ventajosamente se trabaja en un margen de pH entre 1,5 y 0,1. De esta manera se forman espumas de células especialmente finas. Esta medida de ajustar un pH reducido permite un proceso de descomposición ya a partir de 70°C sin que el tiempo necesario para ello sobrepase considerablemente los 30 minutos. Frecuentemente es conveniente efectuar la disocia-



ción de olefinas a temperaturas por debajo de los 170°C. El ajuste de un pH reducido se logra mediante adición de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico o de compuestos que disocian ácidos.

5.

Las temperaturas y la duración del calentamiento convenientes a aplicar en cada caso dependen de la composición del polímero empleado y de los restantes aditivos en caso dado empleados. Las temperaturas más convenientes se encuentran en la mayoría de los casos en la zona entre 70 y 170°C, preferentemente entre 100 y 140°C y la duración del calentamiento en la zona entre 30 segundos y 30 minutos, preferentemente 2 y 15 minutos.

10.

15.

Se ha demostrado además que, según una forma de ejecución especialmente ventajosa del procedimiento, a los polímeros que contienen grupos éster terciarios se les adicionan ventajosamente compuestos polifuncionales que pueden reaccionar con los grupos ácidos del polímero liberados durante el proceso de descomposición, por ejemplo, alcoholes polifuncionales, tales como glicerina, glicol y otros. De esta manera se logra una reacción que le da al material espumado una mayor estabilidad contra los efectos del agua. Tales compuestos se pueden adicionar en cantidades de un 0,5 a 60 %, preferentemente un 3 a 25 % en peso, referido a la cantidad del polímero empleado.

20.

25.

Para aumentar la estabilidad de los materiales espumados contra la influencia del agua, es posible, asimismo, hacer reaccionar los grupos carboxilo de la espuma polimérica con compuestos polifuncionales, después de efectuar

30.



el proceso de descomposición, por ejemplo, con aminas polivalentes, isocianatos o también iones de metal polivalente, tales como iones de aluminio, cromo o calcio.

- Es posible llevar una serie de otras propiedades importantes, al nivel deseado, tales como resistencia al frío, a la abrasión, y otras, combinando los polímeros a emplear según la presente invención con otros polímeros. La manera más sencilla para efectuar esto, consiste en adicionar a los sistemas acuosos otras emulsiones, soluciones o dispersiones acuosas y efectuar el procedimiento con esta mezcla. Así se puede mezclar, por ejemplo, una dispersión de un copolímero del acrilato de butilo con dispersiones a base de cloruro de polivinilideno, cloruro polivinílico, éster de poliacrililo, éster de polimetacrililo, éster de polivinilo, poliolefinas y otros. Pero también es posible preparar estas mezclas de polímeros adicionando a las dispersiones acuosas otros polímeros en forma de polvos. Esto es especialmente conveniente cuando es difícil preparar los otros polímeros en forma de dispersiones. Este es el caso, por ejemplo, en las poliolefinas. En este caso se puede mezclar los polímeros dispersados, que contienen los grupos éster terciarios, con polvos de polietileno que se reparten homogéneamente y a continuación proceder como arriba se ha indicado.
- También es posible naturalmente incorporar en una dispersión acuosa los polímeros a adicionar en forma de soluciones. Esto es por ejemplo de interés cuando se quiere combinar con polímeros que, por una parte, son muy difíciles de preparar en dispersión, por otra son sin embargo tan blandos que también su preparación en forma de
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



polvo causa dificultades. Este es, por ejemplo, el caso del poliisobutileno que convenientemente se incorpora en las dispersiones a través de una solución en hidrocarburos alifáticos. En general es conveniente emplear tales cantidades de otros polímeros que, por una parte del polímero a emplear según la presente invención, correspondan 0,1 a 10, preferentemente 0,5 a 2 partes de otros polímeros.

5.

Toda la mezcla deberá contener siempre copolimerizado como mínimo un 5, preferentemente más de un 10 % en peso de ésteres de alcoholes terciarios en los polímeros. La cantidad depende de las propiedades deseadas del material espumado.

10.

El calor necesario se puede aportar a los materiales plásticos a expandir en distintas formas, por ejemplo, mediante gases calientes, líquidos calientes, rayos infrarrojos, calefacción de alta frecuencia y otros métodos conocidos en la técnica.

15.

Para obtener cuerpos celulares moldeados a partir de los copolímeros, se puede preparar a partir, del polímero sin expandir, una pieza en bruto y expandir esta, en caso dado empleando un molde.

20.

Para la obtención de cuerpos moldeados porosos es asimismo interesante un procedimiento en el cual los productos granulados, de partículas finas, se expanden en un molde que no cierra herméticamente al gas. Se han de entender por tal aquellos moldes de los cuales puede salir el aire cuando el hueco interior se llena con el material en expansión. En este caso se ajustan la cantidad y el volumen del molde de tal manera que el material a expandir

25.

30.

386922



5. ejerza una ligera sobrepresión sobre el interior de las paredes del molde. Las partículas tienen convenientemente un diámetro de 0,1 a 2 mm. De esta manera se sueldan los distintos gránulos de material plástico entre si durante la expansión y forman un cuerpo moldeado de medidas correctas.

10. Los cuerpos celulares obtenidos según el procedimiento de la invención se pueden emplear con buenos resultados en distintos ramos de la técnica. Son, por ejemplo, adecuados como material aislante contra el calor, el frío y el ruido.

Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1

15. Se polimerizan 94 partes de acrilato de terc.butilo, 4 partes de acrilato de metilo, y 2 partes de ácido vinilsulfónico a 55 a 60°C en presencia de 3 partes de paraafinsulfonato sódico, 0,5 partes de producto de adición de óxido etilénico a alcohol de aceite de esperma, 0,6 partes de persulfato potásico, disuelto en 150 partes de agua. La dispersión tiene un pH de 1,05.

20. Se calienta el polímero en emulsión así obtenido, que se secó durante 5 horas a 30° en el armario con aire en circulación hasta tener un contenido de agua residual de un 1 %, durante 15 minutos a una temperatura de 100°C y se obtiene un cuerpo espumado con un peso específico de 0,04.

Ejemplo 2

30. Se polimerizan 89 partes de acrilato de terc.butilo, 6 partes de ácido vinilsulfónico y 5 partes de acrilato



to de metilo a 59°C, con 4 partes de producto de adición de óxido etilénico a octilfenol, 0,5 partes de vinilsulfonato sódico, 0,6 partes de persulfato potásico por 150 partes de agua. La dispersión tiene un pH de 1,95.

5. Calentando el polímero, secado como en el ejemplo 1 (contenido residual de agua un 0,5 %), a 80°C éste comienza a espumar después de unos 7 minutos, obteniéndose un cuerpo espumado con un peso específico de 0,020.

Ejemplo 3

10. Se mezclan 10 partes del polímero, preparado en emulsión según el ejemplo 2 (calculado como sustancia sólida), con 40 partes de un polímero en emulsión de 91 partes de cloruro de vinilideno y 9 partes de acrilato de metilo, se ajusta a un pH de 1,3 y la mezcla se seca cuidadosamente hasta un contenido de agua residual de un 1,5%. La mezcla obtenida se calienta a 100°C y se obtiene, después de 12 minutos, una espuma con un peso específico de 0,027

Ejemplo 4

20. Se mezclan 100 partes del polímero, preparado en emulsión según el ejemplo 2, con 1,5 partes de un polímero preparado en emulsión de 2 partes de vinilpirrolidona y 1 parte de propionato de vinilo, se ajusta a un pH de 0,2 y se seca hasta un contenido de agua residual de 0,7% y en este estado se calienta a 100°C.

25.

Ejemplo 5

30. Se mezclan 100 partes de un polímero de emulsión preparado según el ejemplo 2, con 20 partes de una solución acuosa al 15 % de polivinilmetiléter, se ajusta a un pH de 0,5 y se seca a unos 50°C hasta un contenido de agua



residual de un 2,0 %.

El material así obtenido se espuma al irradiar con rayos infrarrojos a una estructura espumada con un peso específico de 0,01.

5. Ejemplo 6

Se ajustan 100 partes de un copolímero de 93 partes de acrilato de terc.butilo, 4 partes de acrilato de n-butilo y 3 partes de acrilato de metilo, en dispersión acuosa, con una solución acuosa de ácido fosfórico y alcohol graso oxietilado a un pH de 0,6.

10.

La mezcla se seca hasta un contenido en agua de un 3 % y a continuación se calienta durante 5 minutos a 120°. Se forma una espuma de células finas.

Ejemplo 7

15.

En forma semejante a la del ejemplo 6 se ajusta una dispersión de un copolímero de 90 partes de metacrilato de terc.butilo, 4 partes de acrilato de etilo y 6 partes de ácido acrílico a un pH de 1,5. Se seca hasta un contenido de agua de un 2 % y se calienta a 130°C. Se obtiene una espuma de células finas.

20.

Ejemplo 8

En forma análoga a la del ejemplo 6 se mezclan 100 partes de una dispersión (al 40 %) de un copolímero de 95 partes de acrilato de terc.butilo y 5 partes de acrilonitrilo priméramente con 10 partes de etilenglicol, y se seca. Para espumar se calienta a 140°C.

25.

Ejemplo 9

Un polímero secado conforme al modo de trabajo del ejemplo 1, se desmenuza obteniéndose partículas con un diámetro medio de 2 mm. Se llena un molde metálico perforado

30.



rado hasta los 3/4 de su volumen con estas partículas.

El molde llenado se calienta con aire caliente a unos 150°C de manera que las partículas se espuman y se sintetizan entre si.

5. Ejemplo 10

Mediante polimerización en emulsión se preparan copolímeros con la composición de monómeros indicada en la tabla siguiente. Las dispersiones obtenidas se ajustan a un pH de 1,5 y se secan de manera que quede un contenido de agua residual de un 2,8 %. Los polímeros se calientan durante 7 minutos a 120°C, se obtienen materiales espumados de células especialmente finas cuyo peso por litro se indica en la tabla.

10.

T A B L A

Composición de monómeros del copolímero	Partes en peso	Material espumado g/litro
Acrilato de terc. butilo	93	30
Propionato de vinilo	7	
Acrilato de terc.butilo	90	50
Estireno	7	
Acido acrílico	3	
Acrilato de terc.butilo	78	80
Cloruro de vinilo	20	
Acido vinilsulfónico	2	
Acrilato de terc.butilo	50	60
Acrilato de etilo	50	



TABLA (continuación)

Composición de monómeros del copolímero	Partes en peso	Material espumado g/litro
Acrilato de terc. butilo	20	100
Acrilato de etilo	80	
Metacrilato de terc. butilo	50	80
Metacrilato de etilo	50	
Acrilato de terc. butilo	80	90
Semimaleinato de terc. butilo	20	

- N O T A -

- Descrita 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 Alemania, con fecha 30 de diciembre de 1969, bajo el número P 19. 65 588.0, 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
 - 10.
 - 15.

1ª.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados, por calentamiento de polímeros que contienen

1/2



1970

copolimerizados ésteres de ácidos polimerizables, etilénicamente insaturados, con 3 ó 4 átomos de carbono, con alcoholes terciarios con 4 a 8 átomos de carbono, a temperaturas elevadas, caracterizado porque el pH de los sistemas acuosos de los polímeros se ajusta a un valor comprendido entre 2,0 y 0,1, se evapora el agua y se calienta a temperaturas por encima del punto de descomposición del éster de ácido carboxílico.

5.

10.

15.

20.

25.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos polímeros contienen copolimerizado de un 0,1 a un 20, preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, referido a los monómeros, de un ácido copolimerizable.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dichos polímeros contienen copolimerizados ácidos copolimerizables con una constante de disociación superior a 10^{-4} .

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque las partículas de los polímeros se calientan en moldes después de evaporar el agua y se sinterizan.

5ª.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

30 DIC. 1970

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

a. o. Firmado: F. Hernández Prts

Handwritten mark

POOR QUALITY