

408867



PATENTE DE INVENCIÓN

ICI Case Dw 24 499.

408867

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA ESPUMA SOLIDA
TERMOPLASTICA.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-
dres, S.W.1., Inglaterra.

Int. Cl.²: C08F; C08J

La presente invención se relaciona con la
producción de espumas, estabilizadores de espuma, com-
puestos adecuados para la producción de espumas, y ar-
tículos cubiertos de espuma.

5. La preparación de espumas a partir de plas-

408867 - 2 -



5. El plastisol es muy conocida en la industria de los plásticos, particularmente a partir de plastisoles basados en polímeros de cloruro de vinilo. Dichas espumas son útiles en una variedad de aplicaciones; por ejemplo en muebles, camas, alfombras y ropa.
10. Los plastisoles a partir de los cuales se preparan estas espumas son, a su vez, materiales muy conocidos y se componen de mezclas de resinas termoplásticas, finamente pulverizadas, por ejemplo polímeros de cloruro de vinilo, y líquidos orgánicos con punto de ebullición muy alto, conocidos como plastificantes. Las resinas en polvo son casi insolubles en estos plastificantes a temperatura ambiente pero se disuelven rápidamente en éstos a temperaturas elevadas para formar una sola fase que forma un material sólido plastificado cuando se enfría.
15. En la preparación de una espuma líquida, el plastisol, antes de calentarse a una temperatura elevada, se somete a agitación mecánica para atrapar dentro del mismo un gas o vapor, normalmente aire. Esto se puede conseguir, por ejemplo, batiendo o agitando el plastisol mecánicamente a temperatura ambiente y presión atmosférica o inyectando aire comprimido al plastisol agitado mecánicamente. Este segundo procedimiento permite normalmente que se atrape una mayor cantidad de aire en la espuma líquida. La espuma así producida es tratada adicionalmente por gelación y fusión a temperatura elevada para conseguir una espuma con estructura de células abiertas, seguido por enfriamiento para desarrollar la resistencia de la espuma. En general, cuanto más aire se incorpore en la espuma,
- 20.
- 25.
30. mas baja será la densidad del sólido resultante.



- Se ha encontrado, no obstante, que las burbujas de aire en una espuma producida a partir de un plastisol tienden a desmoronarse rápidamente una vez formada la espuma; normalmente demasiado deprisa para permitir que la espuma se mueva hacia el punto donde debe calentarse y/o para retener su identidad durante la gelación y fusión. Para vencer esta dificultad, el plastisol se prepara normalmente con un estabilizador de espuma o mezcla de estabilizadores de espuma incorporados en aquél. Estos estabilizadores de espuma también se conocen como proespumadores, y los dos términos se utilizarán indistintamente en esta memoria. El efecto de un proespumante consiste en estabilizar las burbujas de gas en el plastisol espumado durante un periodo de tiempo bastante largo para que se puedan efectuar el procesado posterior. El proespumante también ayuda a conseguir una dispersión homogénea del gas por todo el plastisol para producir una espuma uniforme con un número mínimo de burbujas demasiado grandes.

- Proespumadores bien establecidos son aquellos basados en resinas de silicona del tipo descrito en la memoria de la patente británica No. 1.168.233, que comprenden una resina de copolímero de siloxano, soluble en tolueno, que consiste esencialmente en unidades $R_3SiO_{1/2}$ y $SiO_{4/2}$ en donde R es un radical alquilo o un radical hidrocarburo arílico monocíclico que puede estar halogenado opcionalmente. Otras resinas de silicona apropiadas son aquellas descritas en la memoria de la patente Británica No. 1.023.203, que consisten en unidades $SiO_{4/2}$ y unidades seleccionadas entre $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ y $Q(CH_3)_2SiO_{1/2}$, en donde Q es un radical que contiene un grupo solubilizan-



te tal como un grupo carboxilo, éster, amida, amino o mercapto.

5. Como ya se mencionó anteriormente, la densidad de la espuma disminuye cuanto más aire quede atrapado dentro de la misma. No obstante, el límite de densidad de la espuma que se consiga a partir de cualquier composición de plastisol, siempre será inferior, según sea la naturaleza de dicha composición, ya que cualquier proespumador o mezcla de proespumadores solamente podrán estabilizar
10. cierta cantidad de aire (en función del proespumador o mezcla de proespumadores utilizado). En muchas aplicaciones industriales, por ejemplo refuerzo de alfombras, se prefiere que la densidad de espuma del material espumado que se esté preparando sea muy baja, y realmente tales aplicaciones tienen necesidad con frecuencia de densidades bajas, las cuales tienen que ser suministradas por los fabricantes de espumas. Adicionalmente, en este tipo de aplicaciones es ventajoso con frecuencia poder elegir entre
15. una gama extensa de plastificantes y mezclas de plastificantes para poder optimizar otros parámetros importantes tal como viscosidad del plastisol, temperatura de gelación y, claro está, el costo.

20. Este punto óptimo se puede conseguir particularmente con el uso de mezclas de plastificantes y, en cualquier sistema de mezcla de plastificantes que se utilice, es particularmente conveniente tener la opción de
25. utilizar una gama extensa de proporciones relativas de cada componente para conseguir la combinación óptima de propiedades requeridas en la espuma particular que se debe producir. No obstante, la necesidad de satisfacer el
- 30.



5. requerimiento de una densidad de espuma baja, al utilizar un proespumador determinado podría limitar la elección del plastificante, mezcla plastificante o la gama de mezcla plastificante que puede utilizarse, puesto que la efectividad de un proespumador o mezcla de proespumadores determinado en cuanto a conseguir una densidad baja de espuma generalmente se determina, hasta cierto punto importante, por la naturaleza del sistema de plastificación que se utilice.
10. En realidad se ha encontrado que los proespumantes de polisiloxano actualmente disponibles sufren frecuentemente de la desventaja de que cuando se utilizan para estabilizar plastisoles espumados, producidos a partir de una mezcla de plastificantes, es necesario utilizar una
15. gama limitada óptima de proporciones relativas de cada plastificante, en la mezcla plastificante, para obtener la densidad baja requerida en la espuma que se produce. Por esta razón, es difícil a los fabricantes de espumas obtener el óptimo en cuanto a las otras características
20. importantes de la espuma, variando los componentes de la mezcla de plastificantes, según se ha detallado anteriormente.
25. Ahora, se ha encontrado que algunos proespumadores de copolímeros de polisiloxano, que se diferencian en su composición de los proespumadores actualmente disponibles, no sufren de las desventajas anteriormente mencionadas, y permiten la obtención de espumas de baja densidad a partir de plastisoles producidos utilizando mezclas de plastificantes con una gama extensa de proporciones relativas
30. de los componentes de la mezcla de plastificantes.

408867

- 6 -



5. Por consiguiente, la presente invención proporciona un estabilizador de espuma adecuado para la producción de espumas a partir de plastisoles, estando formado dicho estabilizador por lo menos por un copolímero de unidades $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$, y $SiO_{4/2}$, en donde R es un radical según se definirá a continuación, y la relación de unidades monofuncionales al total de unidades tri- y tetra-funcionales está dentro de la gama de 0,6/1 a 1,5/1, y la relación de dichas unidades tri-funcionales a dichas unidades tetra-funcionales está dentro de la gama de 0,05/1 a 1/1.

10. Igualmente, se proporciona una composición adecuada para la producción de espumas compuestas de un plastisol de resina termoplástica y por lo menos un copolímero dispersado en la misma, estando compuesto dicho copolímero de unidades $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ y $SiO_{4/2}$, en donde R es un radical según se definirá a continuación y la relación de unidades monofuncionales al total de unidades tri- y tetra-funcionales está dentro de la gama de 0,6/1 a 1,5/1, y la relación de las unidades tri-funcionales a las unidades tetra-funcionales está dentro de la gama de 0,05/1 a 1/1.

15. Adicionalmente, se proporciona un procedimiento para la producción de una espuma sólida termoplástica, que comprende:

20. (a) formar un plastisol de una resina termoplástica que contiene por lo menos un copolímero dispersado en la misma, el cual consiste en unidades $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$, y $SiO_{4/2}$, en donde R es un resto según se definirá a continuación, y la relación de unidades monofuncionales a las

25.

30.



unidades totales tri- y tetra-funcionales está dentro de la gama de 0,6/1 a 1,5/1, y la relación de las unidades tri-funcionales a las unidades tetra-funcionales está dentro de la gama de 0,05/1 a 1/1,

5. (b) espumar dicho plastisol con un gas o vapor y, a continuación,

(c) calentar la espuma producida para causar su gelación y fusión, y enfriar la espuma fusionada.

10. En los proespumadores de copolímero de polisiloxano de nuestra invención, el radical R puede ser un radical alquilo, un radical hidrocarburo arílico monocíclico, un radical alcarilo, o un resto aralquilo. Ejemplos de dichos radicales incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, fenilo, bencilo, tolilo y xililo. Se ha encontrado que los radicales metilo son preferencialmente adecuados, Los proespumadores de esta invención pueden estar compuestos de un solo copolímero de polisiloxano, según se definirá a continuación, o por una mezcla de dichos copolímeros.

20. Cualquier resina termoplástica adecuada podrá utilizarse para producir plastisoles que se utilicen en las composiciones espumables de esta invención. Entre los termoplásticos particularmente preferidos están los polímeros de cloruro de vinilo. Por el término "polímeros de cloruro de vinilo" nos referimos a homopolímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo, el segundo estando compuestos los últimos por cloruro de vinilo copolimerizado con una cantidad inferior de uno o mas comonomeros copolimerizables etilénicamente insaturados. Dichos comonomeros incluyen, por ejemplo, ésteres insatura-

25.

30.

408867

- 8 -



5. dos tal como acetato de vinilo; acrilatos de alquilo tal como acrilato de metilo, de etilo, y de butilo; metacrilatos de alquilo tal como metacrilato de metilo, de etilo, y de butilo; ésteres de ácidos insaturados tales como dietilmaleato de dietilo y fumarato de dietilo; y cloruro y fluoruro de vinilideno. Los copolímeros particularmente preferidos son los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, que contienen hasta un 20 % en peso de acetato de vinilo polimerizado. Mezclas de dos o más polímeros de resinas termoplásticas también pueden utilizarse así como polímeros injertados formados por injerto de un monómero etilénicamente insaturado a una espina dorsal de polímero preformado.
- 10.

15. Cualquier aditivo necesario o deseado puede ser incorporado en la resina termoplástica en cualquier momento de su producción o etapa de tratamiento posterior, para impartir cualquier apariencia, propiedad, o combinación de propiedades, requeridas a la resina. Aditivos típicos incluyen estabilizadores térmicos y contra la luz, lubricantes, auxiliares de procesado, modificadores del impacto, cargas, extendedores, pigmentos, tintes y antioxidantes.
- 20.

25. Las composiciones espumables particularmente útiles, según esta invención, contienen 100 partes en peso de co- u homo-polímero de cloruro de vinilo, 50 a 150 partes en peso de un plastificante, 1 a 5 partes en peso de un estabilizador térmico, y 1 a 10 partes en peso de un copolímero de polisiloxano según esta invención.

30. Cualquier plastificante adecuado puede ser utilizado para preparar los plastisoles que se vayan a

- usar en las composiciones según esta invención. Plastificantes típicos son ésteres de alquilo, arilo y alquil-
arilo de ácidos, tales como ácido ftálico, ácido adípico,
ácido sebácico, ácido trimelítico, ácido azelaico, ácido
5. láurico, ácido benzoico, ácido oleico y ácido fosfórico.
Ejemplos de estos ésteres incluyen ftalato de dioctilo,
ftalato de dihexilo, ftalato de butilbencilo, acipato de
dioctilo, fosfato de tricresilo, sebacato de dibencilo,
sebacato de dibutilo, adipato de n-octil-n-decilo, trime-
10. litato de tri-isooctilo, trimelitato de tri-isodecilo,
dibenzoato de dipropilenglicol, monolaurato de glicerilo,
fosfato de trifenilo, y ftalato de dialquilo (C₇-C₉). Plas-
tificantes poliméricos también pueden utilizarse, tal co-
mo los comunmente disponibles bajo los nombres comerciales
15. "Hexoplas" PPA, PPL, LMV, "Ultramoll" I, II y III, "Ultra-
moll" 3805, "Plastolein" 9714, "Scadoplast" W1 y "Mono-
plex" S.75.

- También se pueden utilizar plastificantes ti-
po epoxi y aceites de parafina clorados, tal como "Para-
20. plex" G62, "Monoplex" S70, "Nuodex" 849, "Peroxidol" 780,
"Plastoflex" WSO, "Plastolein" 9213, "Flexol" GPE, "Clo-
phen" A50 y "Cereclor" S45. Mas de un plastificante se
puede utilizar si fuese necesario o deseado. Adicional-
mente, los plastisoles utilizados en esta invención, y
25. preparados a base de un plastificante o mezcla de plasti-
ficantes determinados, pueden ser reducidos, si se desea,
incorporando en el mismo una cantidad pequeña de diluyen-
te orgánico.

- Los proespumadores de esta invención pueden
30. ser incorporados al plastisol o plastificante añadiéndolos

408867

- 10 -



- sencillamente a los mismos, aunque su adición se debe efectuar preferiblemente en forma de una solución en un disolvente. La incorporación, por supuesto, puede efectuarse a la inversa, es decir, añadiendo el plastisol o plastificante al proespumador. Cualquier disolvente adecuado puede utilizarse, por ejemplo, disolventes orgánicos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno, o disolventes orgánicos alifáticos, tal como tricloroetileno. Alternativamente, el disolvente en sí puede ser un plastificante.
- 5.
10. A pesar de que el disolvente permite una dispersión uniforme del proespumador en el plastisol, su participación es casi nula en cuanto a la estabilización de la espuma producida a partir del plastisol, a excepción, claro está, de cuando el disolvente es en sí un plastificante.
15. Los proespumadores de esta invención pueden ser preparados por cualquier método adecuado. Por ejemplo, uno de éstos comprende cohidrolizar una mezcla de R_3SiX , $RSiX_3$ y SiX_4 , en donde R es un resto según se definió anteriormente, y X es un grupo hidrolizable, tal como un átomo de halógeno, por ejemplo cloro, bromo, yodo o fluor.
20. Otro método de preparación comprende la adición de una mezcla de R_3SiX y $RSiX_3$, según se ha definido anteriormente, en un disolvente adecuado, a un hidrosol de sílice estabilizado. Otro método adicional de preparación comprende la adición de una solución de R_3SiX , en un disolvente adecuado, a un hidrosol estabilizado de sílice y ácido metilsilicónico.
- 25.
30. En ciertos casos, puede desearse la reducción del contenido en silanol en los copolímeros, por uno de los métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo,



haciendo reaccionar los copolímeros con hexametildisilazano u otro disilazano o con un triorganohalogenosilano, tal como trimetilclorosilano.

5. Las composiciones espumables de esta invención pueden ser espumadas por cualquier método adecuado, por ejemplo, por los métodos convencionales mencionados anteriormente, tales como el batido o agitado mecánico de la composición a temperatura ambiente y presión atmosférica, por ejemplo, en un mezclador de alta velocidad, para atrapar aire en la misma. Alternativamente, puede mezclarse
10. aire comprimido en la composición mecánicamente agitada en un recipiente cerrado, y este método permite que una mayor cantidad de aire quede incorporada en la composición en comparación a cuando la agitación se efectúa a
15. presión atmosférica. Cualquier aditivo adicional, según se ha mencionado anteriormente, que se desee añadir a la composición espumable, puede ser convenientemente incorporado añadiéndolo a la carga de resina termoplástica antes de su conversión a un plastisol.
20. La composición espumada, pero todavía fluida, se conforma entonces, si fuese necesario, por ejemplo, con formándola en bloques, esparciéndola o vertiéndola en moldes cerrados o abiertos. Entonces, la espuma se gelifica y funde por la aplicación de calor. El medio de calentamiento puede ser seco, como por ejemplo en el calentamiento por infrarrojos o en hornos que trabajan con circulación de aire por convección, o puede ser húmedo, efectuando la transferencia de calor a través de un medio fluido tal como agua o aceite. La temperatura de fusión requerida de-
25. penderá lógicamente del plastificante y termoplástico
- 30.



utilizados y el tiempo necesario para obtener la fusión dependerá del medio de transferencia de calor y del espesor y densidad de la espuma que se esté calentando. Después de su fusión, la espuma se enfría para que desarrolle su resistencia.

5.

Aunque la presencia de los proespumadores de esta invención en las composiciones de plastisoles de la invención, estabiliza las burbujas de aire en el plastisol líquido espumado durante un tiempo considerable, la espuma se desplomará eventualmente, si se deja durante bastante tiempo. Por consiguiente, es preferible gelificar el termoplástico y fundir la composición dentro de los 10 minutos posteriores a la generación de la espuma.

10.

La estructura celular de la espuma resultante, después de su fusión y enfriamiento, es normalmente del tipo abierto.

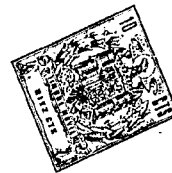
15.

Cuando se utiliza un polímero de cloruro de vinilo como resina termoplástica, el proceso preferencial consiste en calentar la espuma aún fluida, habiéndola esparcido o moldeado anteriormente, a una temperatura entre los 120 y 210° C, y mantener la espuma a esa temperatura durante un periodo entre los 30 segundos y 2 horas, para gelificar y fundir la espuma. La gelificación de la espuma moldeada también puede conseguirse como una operación separada, por ejemplo, calentando entre 60 y 90° C. durante un periodo entre 10 segundos y 2 horas. La espuma gelificada es un material débil que puede fundirse por calentamiento adicional a, por ejemplo, 150 y 210° C, como operación independiente, durante un periodo que dure entre 30 segundos y 2 horas. En un procedimiento particular-

20.

25.

30.



mente preferencial, la composición de plastisol espumado de cloruro de vinilo se calienta rápidamente a 175° C, lo cual permite el completamiento de la gelación y fusión en aproximadamente 10 a 15 minutos.

5. La densidad de la espuma fundida varía normalmente entre 0,16 g/ml y 0,96 g/ml, en función (inter alia) de la eficacia del método utilizado para incorporar aire en la espuma.

10. Los proespumadores de esta invención tienen la gran ventaja de permitir la obtención de espumas, de densidad relativamente bajas, a partir de plastisoles preparados a partir de mezclas de plastificantes en una gama extensa de proporciones relativas de los componentes plastificantes de dicha mezcla particular. Esto permite que
15. los fabricantes de espumas tengan una amplia gama de proporciones relativas donde escoger, para optimizar los parámetros tales como viscosidad del plastisol, gelación y costo, mientras que mantienen todavía la densidad baja requerida en la espuma.

20. La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

25. Este ejemplo describe la preparación de una resina que consiste esencialmente en unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$, en la siguiente relación: 0,65 : 0,2 : 0,8.

30. Se preparó un hidrosol añadiendo una solución de 655,2 partes de una solución de silicato de sodio al 39,7 %, que tiene una relación $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1,0 : 3,2,



5. 275,4 partes de una solución de metilsiliconato de sodio que se compone de $20 \pm 1\%$ de $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ y 1170 partes de agua, a una solución de ácido clorhídrico, agitada rápidamente, compuesta de 2358 partes de ácido clorhídrico al $16,5 \pm 1\%$. Después de esta adición, se añadieron 783 partes de isopropanol inmediatamente para estabilizar el hidrosol. La adición de una mezcla de 341,4 partes de trimetilclorosilano y 211,2 partes de xileno se comenzó inmediatamente después de la estabilización del hidrosol. El
10. producto de reacción resultante parcialmente emulsionado se calentó a reflujo, a $81-82^\circ\text{C}$, durante 2 horas, se enfrió a 70°C , y se añadieron 180 partes de xileno. Se paró el agitador y se permitió que la mezcla se separase. La capa ácida amarilla inferior se separó, desechándose, y la solución superior clara de resina se destiló hasta
15. una temperatura de cabeza entre los 135 y 140°C . para separar agua, hexametildisiloxano, isopropanol y un poco de xileno. La solución móvil resultante de resina, en xileno, se ajustó a 50% de sólidos con xileno.
20. Ejemplo 2
- Una resina, que consistía esencialmente en unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ y SiO_2 en la proporción relativa de $0,65 : 0,3 : 0,7$, se preparó según se describe en el Ejemplo 1, excepto que se emplearon 573,1
25. partes de solución de silicato de sodio, 413,1 partes de solución de metilsiliconato de sodio y 1170 partes de agua en vez de las cantidades detalladas en el Ejemplo 1. La solución resultante de resina, móvil y clara, en xileno, se ajustó a 50% de sólidos con xileno.
30. Ejemplo 3



5. Una solución de 71 partes de una solución de silicato de sodio al 39,7 %, teniendo una relación $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1,0 : 3,2, fué diluida con 102 partes de agua y se añadió, con agitación, a 81 partes de ácido clorhídrico al 16,5 \pm 1 %. El hidrosol resultante se estabilizó inmediatamente con 85 partes de isopropanol, y posteriormente se añadió una mezcla de 37,6 partes trimetilclorosilano, 14,95 partes de metilclorosilano y 47,45 partes de xileno. La mezcla se calentó a reflujo, con agitación,
10. durante 2 horas, se enfrió a 70° C, y se añadieron 50 partes de xileno. Se permitió la separación de la capa clara superior de resina y se separó para la extracción de agua e isopropanol, y un poco de xileno; a una temperatura de cabeza de 135-140° C. La solución clara resultante de resina se ajustó a 50 % de sólidos con xileno.
- 15.

La relación de $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2} : \text{CH}_3\text{SiO}_{3/2} : \text{SiO}_{4/2}$ en el producto fué de 0,965 : 0,28 : 1,0.

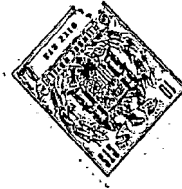
Ejemplo 4

20. Se mezclaron 100 partes de la solución de resina al 50 % en xileno, preparada según la descripción del Ejemplo 3, con 7 partes de hexametildisilazano, y la mezcla se agitó, se calentó a reflujo, durante 1,5 horas, y finalmente se destiló para separar cualquier hexametildisilazano sin reaccionar y cualquier hexametildisiloxano que se hubiese formado por la reacción de humedad con el disilazano. La solución clara de resina obtenida se ajustó a 50 % de sólidos con xileno.
- 25.

Ejemplo 5

30. Se preparó una mezcla compuesta de 3 partes de la resina, preparada según lo detallado en el Ejemplo

408867



4, y 7 partes de la resina preparada según el Ejemplo 3, sometiendo dichas dos resinas a agitación hasta conseguir una solución homogénea.

Ejemplo 6

5. Se mezclaron 100 partes de la solución de resina al 50 % en xileno, preparada según lo descrito en el Ejemplo 3, con 2 partes de hexametildisilazano, y la mezcla se agitó y calentó a reflujo durante 1,5 horas. Finalmente, la mezcla se destiló para extraer el hexametildisilazano en exceso y cualquier hexametildisiloxano que se hubiese producido por la reacción de humedad con el disilazano. La solución clara de resina se enfrió y ajustó al 50 % de sólidos con xileno.
- 10.

Ejemplo 7

15. Este ejemplo describe la preparación de una espuma líquida termoplástica utilizando una composición formadora de espuma según esta invención.
20. 100 partes de un polímero de cloruro de vinilo del grado pasta, comercialmente disponible, conocido bajo el nombre comercial "Corvic" P65/54, y 100 partes de un plastificante de ftalato de dialquilo, también comercialmente disponible (que tienen grupos alquilo con 7 a 9 átomos de carbono), se mezclaron en un mezclador Hobart para formar un plastisol. Esto se consiguió añadiendo 75 partes del plastificante a 100 partes del polímero y mezclándolos durante 2 minutos a la velocidad 2 (el mezclador Hobart utilizado tenía 3 velocidades, de menos a mas)
25. seguido por la adición de las 25 partes restantes del plastificante y mezclando durante 1 minuto a la velocidad 2.
30. Se detuvo el mezclador, y se rasparon las paredes del re-



5. recipiente para asegurarse de que no quedaba polvo sin mezclar con el plastificante, y se continuó la mezcla durante dos minutos a la velocidad 2.

10. Se añadieron 4 partes de un proespumador, preparado según lo detallado en el Ejemplo 1, al plastisol, mezclándolos durante 1 minuto a la velocidad 1. Se adaptó al mezclador un batidor de alambre, y se batió el plastisol durante 5 minutos a la velocidad 3, seguido por 10 minutos a la velocidad 2, y finalmente por 5 minutos a la velocidad 1, para refinar la espuma así formada. La densidad de la espuma conseguida se midió pesando un volumen conocido de la espuma, y fué de 0,35 g/ml.

Ejemplo 8

15. Se prepararon 5 espumas por el método descrito en el Ejemplo 7, siendo la única diferencia que el plastificante de ftalato de dialquilo fué reemplazado, en cuatro de éstas, por la misma cantidad de una mezcla de ftalato de dialquilo y ftalato de butilbencilo, y en la 5^a por ftalato de butilbencilo solamente. Las proporciones de plastificante y densidad de la espuma resultante, así como los del producto del Ejemplo 7, se detallan en la Tabla 1 dada a continuación.

Tabla 1

25.

Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilbencilo	Densidad de la espuma g/ml
100/0	0,35
75/25	0,33
50/50	0,35
30/70	0,40

30.



Tabla 1 (Cont.)

Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilcencilo	Densidad de la espuma g/ml
10/90	0,48
0/100	0,48

5.

10.

15.

20.

25.

Es aparente, según la Tabla 1, que si se utiliza un proespumador de esta invención, se conseguirá una densidad de espuma adecuadamente baja (normalmente de 0,35 g/ml o inferior) sobre una gama extensa de mezclas de plastificantes y, en el sistema ejemplificado, sobre la gama de 100/0 a 50/50 de ftalato de dialquilo/ftalato de butilcencilo, la cual es una gama preferencial para formulaciones normales, la diferencia entre la densidad máxima (0,35 g/ml) y la mínima (0,33 g/ml) de la espuma es pequeña, es decir, el porcentaje de incremento en la densidad de esa gama es solamente del 6 %.

Ejemplo 9

Se prepararon cuatro espumas por el método descrito en el Ejemplo 7, a excepción de que el proespumador de polisiloxano era del tipo descrito en el Ejemplo 4, y el plastificante fué según lo detallado en la Tabla 2 dada a continuación. Dicha Tabla 2 muestra las densidades de las espumas producidas y de los plastificantes utilizados.



Tabla 2

Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilbencilo	Densidad de la espuma g/ml
100/0	0,355
85/15	0,360
70/30	0,375
50/50	0,425

5.

10.

Por la Tabla 2 se ve aparentemente, que el proespumador descrito en el Ejemplo 4 no es tan efectivo como el descrito en el Ejemplo 1. No obstante, este proespumador es efectivo sobre una gama entre 100/0 y 70/30 de ftalato de dialquilo/ftalato de butilbencilo.

15.

Ejemplo 10

Se prepararon 5 espumas por el método descrito en el Ejemplo 7, excepto que se emplearon 4 partes del proespumador de polisiloxano descrito en el Ejemplo 5 y las relaciones de plastificantes fueron las detalladas en la Tabla 3 dada a continuación, la cual también muestra las densidades de espuma obtenidas.

20.

Tabla 3

Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilbencilo	Densidad de la espuma g/ml
100/0	0,33
85/15	0,33
70/30	0,35
60/40	0,38
50/50	0,42

25.

30.



5.

Es aparente, según la Tabla 3, que el proespumador de polisiloxano descrito en el Ejemplo 5 es más efectivo en cuanto a la producción de espumas de baja densidad así como más efectivo que el proespumador descrito en el Ejemplo 1 (vean la Tabla 1) en la gama entre 100/0 y 70/30 de ftalato de dialquilo/ftalato de butilbencilo.

Ejemplo 11

10.

Se prepararon 5 espumas según el método descrito en el Ejemplo 7, excepto que se emplearon 4 partes de un proespumador de polisiloxano, preparado según la descripción del Ejemplo 6, en vez del proespumador de polisiloxano del Ejemplo 1. Las relaciones de ftalato de dialquilo a ftalato de butilbencilo y las densidades de la espuma obtenida se detallan en la Tabla 4 dada a continuación.

15.

Tabla 4

20.

Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilbencilo	Densidad de la espuma g/ml
100/0	0,33
85/15	0,322
70/30	0,328
60/40	0,355
50/50	0,40

25.

30.

Será aparente, según la Tabla 4, que el proespumador descrito en el Ejemplo 6 es más efectivo en la gama entre 100/0 y 60/40 de ftalato de dialquilo/ftalato de butilbencilo que los proespumadores del Ejemplo 1 (Tabla 1), Ejemplo 4 (Tabla 2) o Ejemplo 5 (Tabla 3).



Ejemplo 12

5. Se prepararon 6 espumas según el método descrito en el Ejemplo 7, excepto que se utilizaron 4 partes de proespumador de polisiloxano, preparado según se describe en el Ejemplo 3, en vez del descrito en el Ejemplo 1. Las densidades de la espuma y las relaciones de plastificantes se detallan en la Tabla 5 dada a continuación.

Tabla 5

10.	Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilbencilo	Densidad de la espuma g/ml
	85/15	0,43
	70/30	0,365
	60/40	0,352
15.	50/50	0,35
	40/60	0,358
	30/70	0,392

20. Es aparente, según la Tabla 5, que el proespumador descrito en el Ejemplo 3 proporciona una densidad útil de espuma (0,35 g/ml a 0,36 g/ml) entre las relaciones 70/30 y 40/60 de ftalato de dialquilo/ftalato de butilbencilo, por lo que se extiende la gama de trabajo útil de los proespumadores hasta 40/60.

25. Con fines comparativos, se prepararon tres resinas de polisiloxano sin seguir el procedimiento de la invención, y que solamente contenían unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$.

Producto A

30. Se diluyó una solución de 91 partes de solu-



5. ción de silicato sódico al 39,7 %, que tenía una relación $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1,0 : 3,2, con 130 partes de agua, y posteriormente se añadió, con agitación, a 81,0 partes de ácido clorhídrico al 16,5 $\frac{1}{2}$ 1 %. El hidrosol resultante se estabilizó inmediatamente con 87 partes de isopropanol y se añadió al mismo una mezcla de 37,8 partes de trimetilclorosilano y 23,6 partes de xileno. La mezcla se calentó bajo reflujo y con agitación durante 2 horas, se enfrió a 70° C. y se añadieron 50 partes de xileno. Se permitió la separación de la capa clara superior de resina, y se separó para extractar agua e isopropanol y una pequeña cantidad de xileno, a una temperatura de cabeza entre los 135 y 140° C. La solución clara resultante se ajustó a 50 % de sólidos con xileno. La relación de $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2} : \text{SiO}_{4/2}$ era de 0,66 : 1,0.
10. Producto B
15. Se mezclaron 100 partes del producto A con 7 partes de hexametildisilazano, y la mezcla se agitó y calentó bajo reflujo durante 1,5 horas, y finalmente se destiló para separar cualquier hexametildisilazano que no hubiese reaccionado y hexametildisiloxano producido por la reacción de humedad con silazano. La solución clara de resina se ajustó a 50 % de sólidos con xileno.
20. Producto C
25. Se mezclaron 100 partes del producto A con 2 partes de hexametildisilazano, agitando y calentando la mezcla bajo reflujo durante 1,5 horas y finalmente destilándola para eliminar cualquier hexametildisilazano sin reaccionar y cualquier hexametildisiloxano que se hubiese formado por la reacción de humedad con disilazano. La so-
- 30.



lución clara de resina se ajustó al 50 % de sólidos con xileno.

Las siguientes comparaciones se detallan para mostrar la capacidad proespumadora de copolímeros de grupos monovalentes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ y tetravalentes $\text{SiO}_{4/2}$ solamente.

Se prepararon 15 espumas por el método descrito en el Ejemplo 7, excepto que en vez de utilizar un proespumador de polisiloxano según esta invención, se utilizaron los productos A, B ó C y el plastificante era el detallado en la Tabla 6 dada a continuación. Cada uno de estos productos A, B y C consiste esencialmente en grupos $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$, las relaciones de los cuales están dentro de la gama de 0,66 : 1 a 0,8 : 1. Las relaciones de plastificantes y densidades de espuma obtenidas se muestran en la Tabla 6 dada a continuación.

Tabla 6

Proespumador (producto)	Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilbencilo	Densidad de la espuma g/ml
A	70/30	0,468
	60/40	0,410
	50/50	0,387
	40/60	0,378
	30/70	0,378
	0/100	0,48
B	100/0	0,335
	85/15	0,360
	70/30	0,393
	60/40	0,425

408867

- 24 -



Tabla 6 (Cont.)

Proespumador (producto)	Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilbencilo	Densidad de la espuma g/ml	
5.	C		
		100/0	0,355
		85/15	0,340
		70/30	0,354
		60/40	0,385
10.		50/50	0,418

Es aparente a partir de la Tabla 6 que el Producto A no es tan efectivo, como agente proespumador, como el proespumador de polisiloxano del Ejemplo 3 (es decir, según esta invención).

Adicionalmente, los Productos B y C obviamente no son tan efectivos en la producción de espumas de baja densidad como los proespumadores de polisiloxano de los Ejemplos 4 y 5 respectivamente. Los proespumadores mencionados en segundo lugar se preparan según esta invención.

En todos los ejemplos descritos, no se observaron diferencias significantes en cuanto a estabilidad de la espuma y estructura celular, con la excepción de las dos espumas del Ejemplo 8 y las detalladas en la Tabla 6, en las cuales los plastificantes contenían más de un 80 % de ftalato de butilbencilo. Este tipo de mezcla de plastificantes, proporciona normalmente un plastisol con una viscosidad muy baja y una relación de drenaje de células muy alta, lo cual causa la rotura rápida de las células y el consiguiente colapso de la espuma. Por esta posibilidad de colapso de espuma en concentraciones altas de ftalato de



5. butilbencilo en el plastificante, es preferible que las formulaciones tengan menos del 50 % de ftalato de butilbencilo. Esta concentración de ftalato de butilbencilo normalmente es suficiente para proporcionar fusiones rápidas a temperaturas bajas de los polímeros de cloruro de vinilo. Las fórmulas comerciales se encuentran normalmente dentro de la gama de 80/20 a 50/50 de ftalato de dialquilo/ftalato de butilbencilo.

10. En la fabricación de espumas de P.V.C. para refuerzos de alfombras y otras aplicaciones, es importante que se utilicen plastificantes secundarios y cargas mas baratas para mantener los costos de producción a un mínimo sin efectos perjudiciales en el producto. Por ejemplo, las parafinas cloradas, tal como "Cereclor" S45, se utilizan normalmente para reducir costos y también para tener la ventaja sobre los plastificantes primarios, tal como ftalato de butilbencilo, de proporcionar propiedades de retardantes del fuego en las espumas terminadas. Una de las dificultades en cuanto al uso de parafinas cloradas, tal como "Cereclor" S45, es que la mayor parte de los proespumadores conocidos producen espumas cuya densidad incrementa con el incremento en la sustitución de ftalato de butilbencilo por "Cereclor" S45. Los proespumadores de esta invención están mas capacitados para aceptar altas concentraciones de parafinas cloradas baratas, tal como "Cereclor" S45, que los proespumadores que están esencialmente compuestos de unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$.

25. Las resinas de polímeros utilizadas en la producción comercial de espumas mecánicamente batidas, son
30. normalmente copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de



5. vinilo, que pueden ser fundidos a temperaturas inferiores a los 140° C. Esta baja temperatura de fusión es muy útil en cuanto a la aplicación de espumas a sustratos sensibles al calor, por ejemplo polipropileno, que se está utilizando extensivamente como refuerzo para alfombras, especialmente alfombras de pelos.

10. Estos copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo son mas caros, en cuanto a su producción, que los homopolímeros de cloruro de vinilo. Para poder reducir el costo final de la espuma, es esencial utilizar plastificantes secundarios más baratos, tal como "Cereclor" S45, en combinación con los plastificantes principales, tales como ftalato de dialquilo y ftalato de butilbencilo, sin ningún incremento en la densidad de la espuma.

15.

Ejemplo 13

20. Este ejemplo muestra una comparación de densidades de espumas producidas utilizando proespumadores de polisiloxano preparados según la descripción del Ejemplo 6, y el Producto C. Los plastificantes utilizados en cada caso incrementan gradualmente su contenido en "Cereclor" S45.

25. Se añade una pequeña cantidad de isobutirato de texanol (TXJB) a cada ejemplo, y todos los plastisoles y espumas fueron preparados utilizando el método descrito en el Ejemplo 7, excepto que la resina de polímero utilizada era un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo con un contenido de 5-6 % de acetato de vinilo en vez del homopolímero "Corvic" P65/54. Las densidades de la espuma y el número de partes de cada plastificante por cada

30.



100 partes de copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo se detallan en la Tabla 7 dada a continuación.

Tabla 7

5.	Proespumador	P A R T E S			Densidad de espuma (g/ml)	
		Ftalato de dialquilo	Ftalato de butilbencilo	"Cereclor" S45		TXIB
10.	Ejemplo 6	54	36	0	3	0,510
		54	24	12	3	0,517
		54	20	20	3	0,494
		54	18	27	3	0,514
15.	Producto C	36	54	0	3	0,577
		36	42	12	3	0,557
		36	38	20	3	0,560
		36	27	27	3	0,584
20.	<p>Será evidente a partir de la Tabla 7 que el incremento en las cantidades de "Cereclor" S45 no tienen casi ningún efecto sobre la densidad de la espuma cuando se utiliza el proespumador del Ejemplo 6. No obstante, sí existe una ligera subida en la densidad de la espuma cuando se incrementa la concentración de "Cereclor" S45, habiendo utilizado el Producto C. Igualmente, todas las espumas preparadas usando el proespumador del ejemplo 6, eran de una densidad considerablemente inferior a las de las espumas preparadas usando el producto C. Por consiguiente, el copolímero descrito en el Ejemplo 3, que consiste esencialmente en grupos $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ monofuncionales, $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ trifuncionales, y $\text{SiO}_{4/2}$ tetrafuncionales, es un proespumador más efectivo que el copolímero descrito en el Producto A que consiste esencialmente en grupos</p>					
25.						
30.						



$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ monofuncionales y $\text{SiO}_{4/2}$ tetrafuncionales solamente.

Ejemplo 14

5. Este ejemplo describe la preparación de un proespumador de polisiloxano que consiste esencialmente en unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$ según la siguiente relación relativa: 0,875 : 0,123 : 1,0.

10. Una solución de 113,4 partes de una solución de silicato de sodio al 39,7 %, teniendo una relación $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ equivalente a 1,0 : 3,2, fué diluida con 162,5 partes de agua, y añadida con agitación y durante 3 minutos a 101 partes de ácido clorhídrico al $16,5 \pm 1$ %. El hidrosol resultante fué estabilizado inmediatamente mediante la adición de 55 partes de isopropanol, tras lo cual se añadió una mezcla compuesta de 52,8 partes de trimetilclorosilano, 14,9 partes de feniltriclorosilano y 42,3 partes de xileno, durante 10 minutos. La mezcla fué calentada bajo reflujo con agitación a 81-83° C. durante 2 horas, enfriada hasta 70° C, y se añadieron 28 partes de xileno. Se permitió la separación de la capa superior clara de resina, destilándola a continuación para extractar agua, isopropanol y una pequeña cantidad de xileno, a una temperatura de cabeza de 135-140° C. La solución resultante de resina clara fué ajustada a 50 % de sólidos con xileno.

15. Se mezclaron 100 partes de la solución de resina al 50 % en xileno con 6 partes de hexametildisilazano, y la mezcla se calentó bajo reflujo durante 2 horas, y finalmente se destiló para extractar hexametildisilazano sin reaccionar así como cualquier hexametildisiloxano que se hubiese formado por la reacción de humedad con el silaza-

20.

25.

30.



no. La solución clara de resina fué ajustada a 50 % de sólidos con xileno.

Se prepararon plastisoles y espumas según el método descrito en el Ejemplo 7 utilizando el proespumador de polisiloxano descrito en el Ejemplo 14.

Las densidades de las espumas obtenidas así como las concentraciones de plastificante por cada 100 partes de poli(cloruro de vinilo) utilizadas, se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8

Partes de ftalato de dialquilo/ ftalato de butilbencilo	Densidad de la espuma g/ml
100/0	0,330
85/15	0,328
70/30	0,359
60/40	0,380

Será evidente, según la Tabla 8, que se pueden obtener densidades útiles de espuma con el proespumador descrito en el Ejemplo 14, dentro de la gama de 100 partes de ftalato de dialquilo y 70/30 partes de ftalato de dialquilo/ftalato de butilbencilo. Las densidades de la espuma son comparables a las obtenidas con el proespumador descrito en el Ejemplo 6, por lo que la sustitución de grupos $C_6H_5SiO_{3/2}$ por grupos de $CH_3SiO_{3/2}$ no proporciona efectos adversos en cuanto a las propiedades de los proespumadores. Los resultados de las densidades de espuma trazadas contra el cambio en la concentración de plastificante, se muestran en el gráfico (Figura 1), y cada curva es-



tá marcada para indicar que proespumador de polisiloxano fue utilizado.

N O T A

5. 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
10. Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 22 de noviembre de 1971, bajo el número 54120/71; 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
15. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA ESPUMA SOLIDA TERMOPLASTICA; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la producción de una
20. espuma sólida termoplástica, caracterizado porque comprende (a) formar una composición mediante mezcla de un plastisol de una resina termoplástica con un estabilizador de espuma que consiste en al menos un copolímero consistente en unidades $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ y $SiO_{4/2}$, en donde R es un radical alquilo o un radical hidrocarburo arílico
25. monocíclico que puede estar opcionalmente halogenado, siendo la relación de unidades monofuncionales a las unidades tri- y tetra-funcionales totales del orden de 0,6/1 a 1,5/1 y siendo la relación de unidades trifuncionales a unidades tetrafuncionales del orden de 0,05/1 a 1/1; (b) espumar
30. dicha composición con un gas o vapor y (c) calentar la

espuma así producida para provocar la gelación y fusión de la misma, enfriando finalmente la espuma fundida.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la gelación, la composición espumada pero todavía fluida se conforma en la configuración deseada.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se gelifica el termoplástico y la composición se funde en el espacio de 10 minutos después de haberse generado la espuma líquida.

15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un polímero de cloruro de vinilo; la espuma aún fluida, que ha sido esparcida o moldeada en la configuración deseada, se calienta a una temperatura de 120 a 210° C. y se mantiene a dicha temperatura durante un periodo que oscila entre 30 segundos y dos horas para gelificar y fundir la espuma.

20.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición espumada se calienta rápidamente a 175° C.

25.

6.- Procedimiento para la producción de una espuma sólida termoplástica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

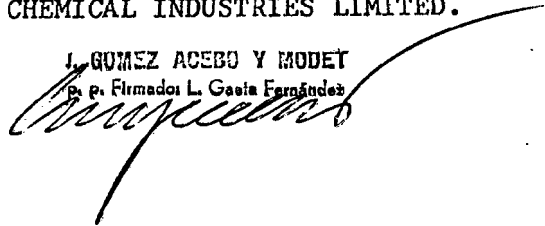
Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 MAY 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

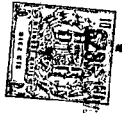
L. GOMEZ ACEBO Y MODET

En p. Firmados L. Gascia Fernández



408867

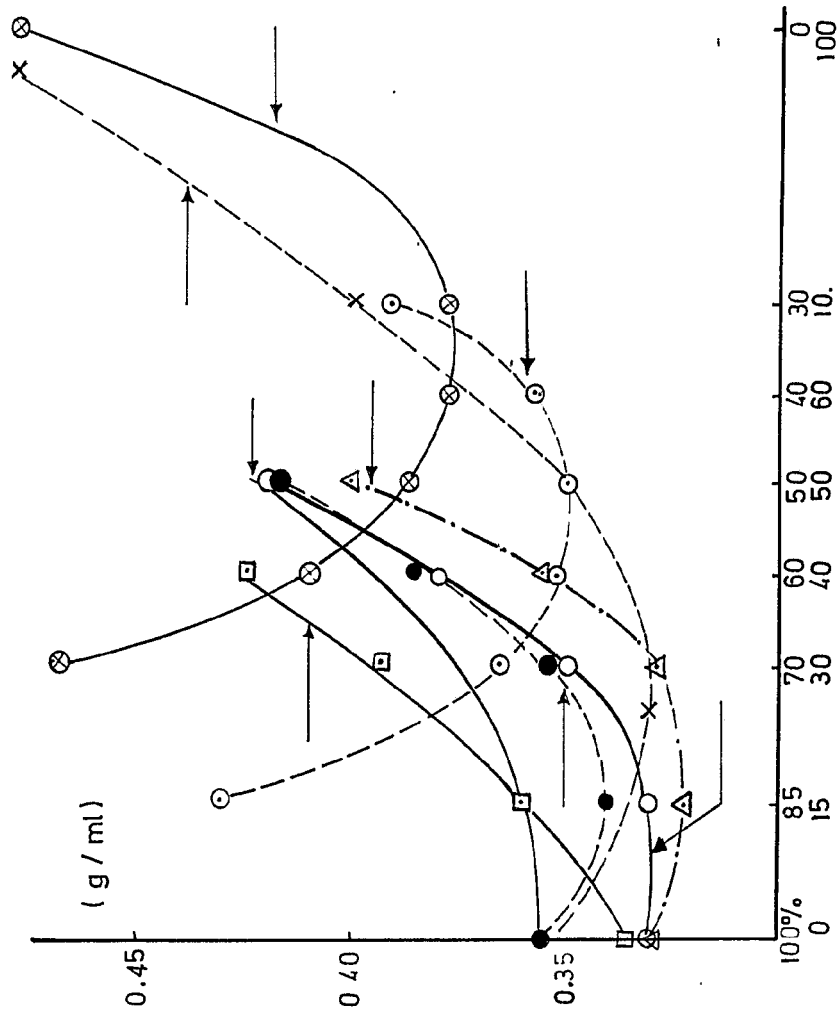
408867



26

ESCALA VARIABLE

FIG.1

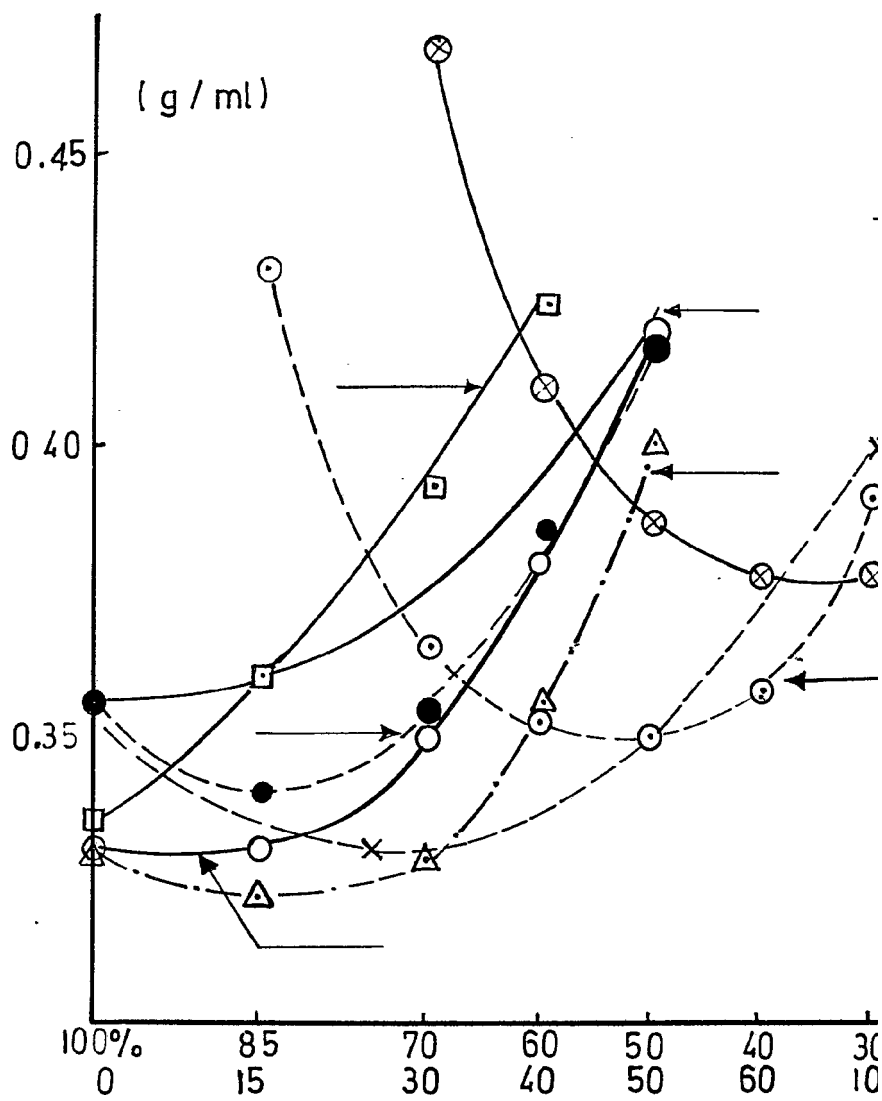


Madrid 26 MAY 1972

GOMEZ ACEBO Y RODRIGUEZ
P. FERNANDEZ L. Costa Fernández

408867

FIG.1

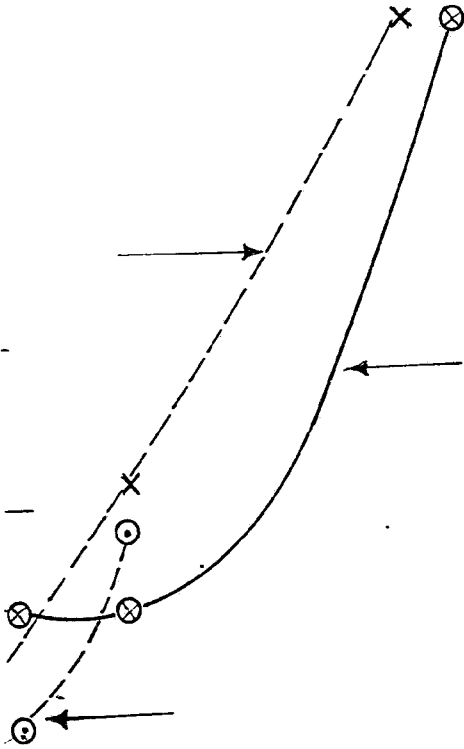


408867



26

ESCALA
VARIABLE



40 30 0
60 10. 100

Madrid 26 MAYO 1973

GOMEZ ACEBO Y MODEX
P. Firmado: L. Geste Forcadax