

430943

430943
Int. Cl. C08F

PATENTE DE INVENCION
Ref. Le A 15 277-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA ESPUMA
DE CELULAS FINAS.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de espumas de células finas a partir de poliolefinas peroxídicamente reticuladas, empleando como mínimo dos agentes de propulsión con diferentes temperaturas de descomposi-

5

ción ó márgenes de descomposición.

Es conocido que los peróxidos orgánicos y agentes de propulsión se pueden agregar a polietileno y extraírse -- la mezcla resultante para formar una placa bajo tales condi-
5 ciones que no se presente ninguna reticulación digna de men-
ción, ni tampoco se descomponga el agente de propulsión. Es-
ta placa se puede tratar entonces en una estufa de aire ca-
liente a una temperatura superior a 150° C., de manera que
se inicie la reacción de reticulación y mediante aumento de
10 la temperatura a más de 190° C. se inicie a continuación la
descomposición del agente propulsor con lo que el polietileno
no reticulado es espumado por el gas así formado (véase pu-
blicación alemana DOS 1.694.130, patente US 3.098.831).

El agente de propulsión empleado preferentemente
15 para este procedimiento es azodicarbonamida, debido a que --
no tiene ningún efecto negativo sobre la reticulación del --
polietileno por los peróxidos orgánicos.

La desventaja ligada al empleo de la azodicarbona-
mida es el desarrollo de una estructura celular con células
20 relativamente grandes. Por otros procesos de espumación es
conocido que mediante adición de los así llamados "Kickers",
se puede reducir más ó menos el punto de descomposición de
la azodicarbonamida y de esta manera influir sobre el tama-
ño de las células de los materiales espumados conocidos. Co-
25 mo "kickers" se han empleado magnesio, zinc, cadmio, bario
y compuestos de cobre.

En la obtención de materiales espumados peroxídi-
camente reticulados a partir de polietileno, el empleo de --
kickers conduce sin embargo a dificultades, ya que las sus-
30 tancias para ello empleadas perturban en parte la función --

del peróxido y evitan total ó parcialmente la reticulación ó por esta razón impiden el ulterior proceso de espumación, de manera que se forman materiales espumados de peso específico insatisfactoriamente alto. Las células así formadas no resultan mas pequeñas sino mas bien grandes, ya que en la disociación del agente de propulsión, que se inicia antes de la reticulación, no ha progresado lo suficientemente en tiempo y temperatura.

Como por la literatura es sabido que las espumas termoplásticas se forman con células especialmente finas - cuando en el momento de la descomposición del agente de propulsión la fusión del material termoplástico está saturada con el gas; por ejemplo, nitrógeno en el caso de azodicarbonamida que se elimina por descomposición, se han hecho intentos para obtener la saturación necesaria mediante saturación de la fusión con nitrógeno gaseoso en la extrusora. Sin embargo, se ha descubierto que esto es extremadamente difícil, e implica un gasto industrial injustificable, debido a que las cantidades de gas necesarias son extremadamente pequeñas en relación con el volumen de la fusión termoplástica y, por lo tanto, el gas difícilmente se puede distribuir y disolver uniformemente en la fusión. Adicionalmente, si el gas agregado abandona la fusión durante la extrusión, y se expande al salir de la tobera, forma burbujas grandes ó pequeñas mas ó menos numerosas, obteniéndose en la ulterior espumación de esta placa llena de burbuja una estructura celular desigual e intranquila con células de los mas distintos diámetros. Para lograr el efecto de una reducción de las células, se ha de cuidar por lo tanto el que se logre la saturación de la fusión termoplástica con

gas sin que se formen burbujas.

5 Sorprendentemente se ha podido lograr esto agregándole al agente de propulsión principal, con un punto de descomposición ó bien margen de descomposición superior a -
190° C., una reducida cantidad de un segundo agente propulsor (agente propulsor auxiliar) cuyo punto de descomposición ó bien margen de descomposición se encuentra por debajo de la temperatura de descomposición del agente de propulsión principal. La cantidad de este segundo agente de propulsión, que preferentemente no produce ninguna descomposición espontánea, sino que han de mostrar una característica de descomposición suave, se ha de dimensionar de manera que la placa extruida no presente formación de burbujas.

10 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de una espuma de células finas, a partir de una mezcla de poliolefina, un peróxido y un agente de propulsión principal con un punto de descomposición ó margen de descomposición superior a 190° C., caracterizado porque, adicionalmente a dicho peróxido y a -
15 dicho agente de propulsión, se agrega a la poliolefina un agente de propulsión auxiliar con un margen de descomposición de 130 - 190° C. en una cantidad de 0,01 a 1,5 % en peso, calculado sobre el agente de propulsión principal mencionado, la mezcla así obtenida se elabora, bajo condiciones de manera que no se presente ni una reticulación ni una espumación apreciable, a un cuerpo moldeado que a continuación se reticula y espuma mediante calentamiento a temperaturas superiores a 190° C.

20 Poliolefinas adecuadas son polietilenos y polipropileno, preferentemente polietilenos, incluyendo polietileno

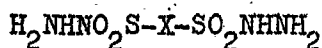
nos de baja presión ($d \sim 0,94 - 0,97$ g/cc.) y polietilenos de alta presión ($d \sim 0,91$ a aproximadamente $0,94$ g/cc.) que se obtienen por procedimientos conocidos, Se da preferencia a los polietilenos de alta presión.

5 Peróxidos adecuados para el objeto de la presente invención son los peróxidos orgánicos que tienen una temperatura de descomposición superior a 150° C. tales como peróxidos dicumílicos, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperóxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)-hexino, t-butilhidro
10 peróxido, cumil-t-butilperóxido, di-t-butilperóxido y bis-(t-butilperoxiisopropil)-benceno, preferentemente el peróxido dicumílico.

Los peróxidos se emplean en cantidades de $0,3$ a $1,5$ % en peso, calculado sobre la totalidad de la mezcla.

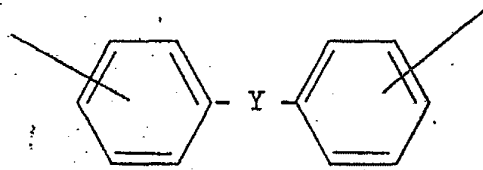
15 Como agente de propulsión principal con un punto de descomposición ó margen de descomposición superior a 190° C. se emplean azodicarbonamida y dinitrosopentametilentetraamina. Tiene preferencia la azodicarbonamida. Estas se emplean en cantidades de un 2 a 30 % en peso, calculado sobre
20 la totalidad de la mezcla.

Compuestos adecuados para ser utilizados como - agentes de propulsión auxiliares con un margen de descomposición de 130 a unos 190° C., preferentemente de 150 a 185° C., son preferentemente las disulfhidrazidas de fórmula general
25

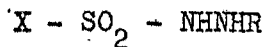


30 donde X significa un radical alquilo con hasta 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo con 4 a 7 átomos de carbono

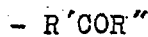
no, un radical arilo con 6 a 12 átomos de carbono ó un radical aromático de fórmula



10 donde Y, significa O, SO₂, S ó un enlace divalente ó una sulfhidrazida de fórmula general



15 donde X tiene el significado arriba indicado y R significa un radical acilo con 3 a 6 átomos de carbono, ó un radical de fórmula



20 donde R' y R'' son iguales ó diferentes y significan radicales alifáticos con 1 a 5 átomos de carbono.

25 Las sulfhidrazidas comprenden la 1,4-butano-disulfhidrazida, ciclohexano-disulfhidrazida, 1,3-benceno-disulfhidrazida, naftalen-1,5-disulfhidrazida, N'-acetilbenzenosulfhidrazida, N'-acetilbencenosulfhidrazida, difenilsulfón-3,3'-disulfhidrazida, difenilénóxido-di-sulfhidrazidas, 3,3'-difenildisulfhidrazida y difeniléterdisulfhidrazida, dándose preferencia a la 3,3'-difeniléterdisulfhidrazida.

30

Asímismo es posible emplear mezclas de las sulfohidrazidas arriba mencionadas ó productos industrialmente puros (80 a 95 %) con lo que los puntos ó márgenes de descomposición indicados para las sustancias puras se reducen ó se ensanchan.

Las sulfohidrazidas se emplean en cantidades de 0,1 a 1,5 % en peso y preferentemente en cantidades de 0,1 a 0,8 % en peso, referido al agente de propulsión principal. Estas se agregan a la mezcla a espumar bien directamente ó mezcladas con parte de la poliolefina.

Las poliolefinas se mezclan preferentemente con los agentes de reticulación y propulsión, ó sus concentrados, en la extrusionadora seguido de un moldeo a temperaturas inferiores al punto de descomposición de los peróxidos. El tiempo de residencia medio en la extrusionadora es de unos 5 minutos de manera que las mezclas, al ser espumadas, no sufren en esta etapa ninguna reticulación.

El proceso de reticulación propiamente dicho se desarrolla a temperatura en la zona de 190 a 250° C.

Al espumar una pieza conformada, por ejemplo, una lámina, se obtiene un material espumado con células cuyo diámetro asciende entre 1/4 y 1/5 del diámetro de las células de un material espumado que se obtuvo sin la adición del segundo agente de propulsión.

Los cuerpos de material espumado obtenidos según la presente invención se pueden emplear como material aislante en la construcción y en las industrias del embalaje. Los pesos específicos de los materiales espumados obtenidos según la presente invención se pueden encontrar entre 25 y 200 Kg/m³. Se caracterizan por su estructura celular extre-

madamente fina. Preferentemente se forman como mínimo 30 células por cc., lo que corresponde a un total de 300.000 poros para un peso específico de como mínimo 30 Kg/m³.

5 El proceso de la presente invención se describe mediante los ejemplos siguientes sin que esté limitado a los mismos. Las partes y porcentajes indicadas en los ejemplos son partes y % en peso, siempre que no se indique lo contrario. Los polietilenos de alta presión empleados en los ejemplos tienen pesos específicos de 0,92 g/cc.

10 EJEMPLO 1 (ensayo comparativo)

Una lámina basta se produjo bajo condiciones convencionales mezclando 64 partes de polietileno de alta presión, 15 partes de azodicarbonamida y 1 parte de peróxido dicumílico durante 10 minutos en un cilindro mezclador (temperatura del cilindro 110° C.). De esta lámina basta se prensó una lámina de 3,2 mm. de espesor a una temperatura de 110° C. La lámina, así obtenida, se calentó a continuación en una estufa de aire en circulación durante 3 minutos a 150° C. y después durante 3 minutos a 210° C. con lo que se espumó. La espuma de 10 mililitros de espesor tenía un peso específico de 30 g/l. y una estructura celular uniforme, conteniendo en promedio 75 a 80.000 células por gramo.

25 EJEMPLO 2 (ensayo comparativo)

El siguiente ejemplo comparativo demuestra que no es posible obtener una estructura de células uniformes empleando el segundo agente propulsor en cantidades mayores a lo indicado en la presente invención, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente un 6 %, referido al primer agente

30

madamente fina. Preferentemente se forman como mínimo 30 células por cc., lo que corresponde a un total de 300.000 poros para un peso específico de como mínimo 30 Kg/m³.

5 El proceso de la presente invención se describe mediante los ejemplos siguientes sin que esté limitado a los mismos. Las partes y porcentajes indicadas en los ejemplos son partes y % en peso, siempre que no se indique lo contrario. Los polietilenos de alta presión empleados en los ejemplos tienen pesos específicos de 0,92 g/cc.

10 EJEMPLO 1 (ensayo comparativo)

Una lámina basta se produjo bajo condiciones convencionales mezclando 64 partes de polietileno de alta presión, 15 partes de azodicarbonamida y 1 parte de peróxido dicumílico durante 10 minutos en un cilindro mezclador (temperatura del cilindro 110° C.). De esta lámina basta se prensó una lámina de 3,2 mm. de espesor a una temperatura de 110° C. La lámina, así obtenida, se calentó a continuación en una estufa de aire en circulación durante 3 minutos a 150° C. y después durante 3 minutos a 210° C. con lo que se espumó. La espuma de 10 mililitros de espesor tenía un peso específico de 30 g/l. y una estructura celular uniforme, conteniendo en promedio 75 a 80.000 células por gramo.

25 EJEMPLO 2 (ensayo comparativo)

30 El siguiente ejemplo comparativo demuestra que no es posible obtener una estructura de células uniformes empleando el segundo agente propulsor en cantidades mayores a lo indicado en la presente invención, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente un 6 %, referido al primer agente

ta presión, se extruyó a planchas de 40 cm. de ancho y 3,2 mm. de espesor a una temperatura de 130° C. mediante una extrusora dotada de una boquilla para láminas y una calandra. Durante este proceso no se presentó ninguna reticulación importante ni tampoco propulsión. La lámina se calentó a 210° C. en una estufa de aire caliente con lo que se expandió. El material espumado formado con un peso específico de 32 g/l., si bien tenía una estructura de espuma igualada, poseía sin embargo sólo unas 65.000 células por gramo.

EJEMPLO 5 (ensayo comparativo 4)

El siguiente ensayo comparativo demuestra que se obtiene una estructura de espuma inadecuada cuando el segundo agente de propulsión se emplea en una cantidad de sólo un 0,06 % referido al primer agente de propulsión.

0,1 partes de un concentrado compuesto de 10 partes de difenil-3,3'-disulfhidrazida con un margen de fusión, respectivamente de descomposición de 151 a 157° C. y 90 partes de polietileno de alta presión se agregan a una mezcla compuesta de 50 partes de un concentrado compuesto de 30 partes de azodicarbonamida y 70 partes de un polietileno de alta presión, 20 partes de un concentrado compuesto de 5 partes de peróxido dicumílico y 95 partes de polietileno de alta presión y la mezcla resultante se extruyó a una lámina y a continuación se espumó en una estufa de aire en circulación en igual forma como descrito en el ensayo comparativo 3. La espuma obtenida tenía una estructura de células relativamente uniforme, predominantemente con células finas y poros claramente más bastos individualmente reparti-

dos. Sin embargo, la espuma sólo contenía aproximadamente -
95,000 poros por gramo, referido a las células finas.

EJEMPLO 6

5 Se preparó y expandió una lámina según se ha des-
crito en el ensayo comparativo 4, excepto que la cantidad -
del segundo agente de propulsión se cambió a 1 parte de un
concentrado compuesto de difenil-3,3'-disulfhidrazida y 90
10 partes de polietileno de alta presión. Por extrusión y ex-
pansión se obtuvo una espuma que tenía una estructura celu-
lar completamente uniforme con células extremadamente finas.
La espuma contenía un promedio de 350.000 células por gra-
mo.

N O T A

15 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe -
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
20 no alteren su principio fundamental. También se hace cons-
tar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente -
presentada en Alemania, con fecha 13 de Octubre de 1973, -
bajo el número P 23 51 515.3, acogiéndose por lo tanto a -
los beneficios que conceden los Convenios Internacionales -
25 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 OBTENCIÓN -
DE UNA ESPUMA DE CELULAS FINAS; caracterizándose por lo si-
guiente:

30 1ª.- Procedimiento para la obtención de una espu-

ma de células finas, a partir de una mezcla de una poliole-
fina, un peróxido capaz de reticular peroxídicamente la po-
liolefina y un agente de propulsión principal como un punto
de descomposición ó margen de descomposición superior a 110°
5 C., caracterizado porque se agrega un ulterior agente de
propulsión, un agente de propulsión auxiliar con un margen
de descomposición de 130 a unos 190° C. en una cantidad de
0,1 a 1,5 % en peso, calculado sobre el agente de propul-
sión principal, la mezcla, así obtenida, se elabora a una
10 pieza moldeada bajo condiciones tales que no se presenten
ni reticulación ni espumación apreciable, y a continuación
se reticula y espuma mediante calentamiento a temperaturas
superiores a 190° C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
15 racterizado porque la poliolefina es polipropileno ó polietil-
leno.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque la poliolefina es polietileno de alta
20 presión.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el peróxido tiene una temperatura de des-
composición superior a 150° C.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1. ca-
racterizado porque el peróxido es peróxido dicumílico, 2,5-
25 -dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-
-(t-butilperoxi)-hexano, t-butilhidroperóxido, cumil-t-butil
peróxido, di-t-butilperóxido ó bis-(t-butilperoxi-isopropil)
-benceno.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
30 racterizado porque el peróxido se emplea en una cantidad de

un 0,3 a 1,5 % en peso referido a la mezcla.

5 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de propulsión principal se emplea en una cantidad de un 2 a 30 % en peso calculado sobre la mezcla.

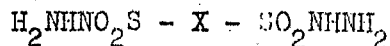
8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de propulsión principal tiene una temperatura de descomposición superior a 190° C.

10 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de propulsión principal es azo dicarbonamida ó dinitrosopentametilentetramina.

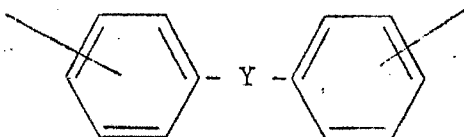
15 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de propulsión auxiliar tiene una temperatura de descomposición ó margen de descomposición de 150 a 185° C.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de propulsión auxiliar se emplea en una cantidad de 0,1 a 0,8 % en peso; calculado sobre el agente de propulsión principal.

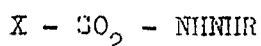
20 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de propulsión auxiliar se emplea una disulfhidrazida de fórmula general



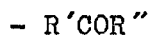
en la que X significa un radical alquilo con hasta 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo con 4 a 7 átomos de carbono, un radical arilo con 6 a 12 átomos de carbono ó un radical aromático de fórmula:



5
donde Y significa O, SO₂, S, ó un enlace divalente, ó una -
sulfohidrazida de fórmula general



en la que X tiene el significado arriba indicado y R signi-
fica un radical acilo con 3 a 6 átomos de carbono ó un radi-
cal de fórmula



donde R' y R'' son iguales ó diferentes y significan un ra-
dical alifático con 1 a 5 átomos de carbono.

20
13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el agente de propulsión auxiliar es 1,4-
butanodisulfohidrazida, ciclohexandisulfohidrazida, 1,4-ben-
ceno-disulfohidrazida, naftalen-1,5-disulfohidrazida, N'-
-acetilbenceno-sulfohidrazida, N'-acetilbencenosulfohidra-
25 zida, difenilsulfón-3,3'-disulfohidrazida, difenilenóxido-
-3,3'-disulfohidrazida, 3,3'-difenildisulfohidrazida ó dife-
niléter-3,3'-disulfohidrazida.

30
14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la mezcla se elabora en una extrusora
ra.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la pieza conformada se reticula y expan-
de en una estufa de aire caliente.

5

16ª.- Procedimiento para la obtención de una espu-
ma de células finas, tal y como queda sustancialmente des-
crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

10

Madrid

- 2 DIC. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y ERODET
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

