

433209

Int. Cl.<sup>2</sup>: C06J 3/24, 9/04

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE  
PLASTICOS ESPUMADOS CON CELULAS FINAS.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Repúbl  
ca Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un pro-  
cedimiento para la obtención de materiales espuma-  
dos con estructura celular fina, a partir de polí-  
meros de monómeros  $\alpha, \beta$ -monoolefínicamente insatu-  
5. rados, por reticulación y espumación del polímero

en presencia de un óxido anfóterico altamente disperso.

5. Ya se conoce el mezclar polietilenos con peróxidos orgánicos y agentes de propulsión químicos y extraer la mezcla para formar una placa, de manera que no se presente una reticulación digna de mención ni tampoco se descomponga aún el agente de propulsión. La placa se calienta entonces suficientemente en un horno de aire caliente para iniciar la reacción de reticulación y al seguir aumentando la temperatura se descompone el agente de propulsión, y el gas que se forma espuma el polietileno reticulado (véase publicación alemana DOS 1.694.130 y patente US 3.098.831).

10. El agente de propulsión preferentemente empleado para este procedimiento es azodicarbónamida, ya que no tiene ninguna influencia negativa sobre la reticulación del polietileno por los peróxidos orgánicos.

15. Sin embargo, la azodicarbónamida origina la formación de una espuma de células relativamente grandes. Por esta razón se ha intentado rebajar el punto de descomposición de las azodicarbónamidas mediante adición de los así llamados "kickers" y de esta manera influenciar el tamaño de las células del producto espumado terminado. Las sustancias que se han empleado como kickers comprenden, por ejemplo, compuestos de magnesio, zinc, cadmio, bario o plomo.

20. Estos kickers, sin embargo, no se pueden emplear en los procedimientos para la obtención de espuma, de polietileno donde la espuma es reticulada por peróxidos, ya que los kickers, destruyen la función de los peróxidos y, por lo tanto, evitan parcial o totalmente la reticulación, inhibiendo así el ulterior proceso de espumación. Se forman aquí materiales espumados de peso específico demasiado alto. Además,

25.  
30.

las células que se forman no resultan menores sino más bien mayores, ya que al comenzar antes la disociación del agente de propulsión la reticulación aún no ha progresado suficientemente.

5. Es por lo tanto, un objeto de esta invención reducir o evitar sustancialmente las desventajas de los agentes de propulsión conocidos y obtener productos espumados termoplásticos con células particularmente finas distribuidas uniformemente.

10. Sorprendentemente se ha descubierto que este objeto se puede lograr mediante adición de una pequeña cantidad de un óxido anfotérico a la mezcla espumable, en caso dado, junto con los agentes de propulsión.

15. La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de materiales espumados con células finas, a partir de polímeros basados en monómeros  $\alpha, \beta$ -monocolefinicamente insaturados, caracterizado porque adicionalmente a dicho peróxido y a dicho agente de propulsión se le agrega un 0,01 a 10 % en peso, calculado sobre el agente propulsor, de un óxido anfotérico altamente disperso, la mezcla así obtenida se somete a un proceso de conformación, en caso dado, sin producir una espumación sustancial y, después, la reticulación y el espumado de dicho artículo conformado se realiza por calentamiento a temperaturas de como mínimo 190°C.

20. Como polímeros a base de monómeros  $\alpha, \beta$ -monocolefinicamente insaturados se pueden emplear poliolefinas, preferentemente polietilenos, incluyendo tanto los polietilenos de baja presión ( $d \sim 0,94 - 0,97 \text{ g/cm}^3$ ) y polietilenos de alta presión ( $d \sim 0,01$  a unos  $0,94 \text{ g/cm}^3$ ) o polipropilenos, polímeros de monómeros de monovinilo, tales como por ejemplo clo-

ruro de polivinilo, poliestireno o copolímeros de etileno y éster de vinilo, preferentemente acetato de polietilenvinilo con hasta un 30 % en peso de acetato de vinilo.

5. Los peróxidos empleados para la reticulación son peróxidos orgánicos, tales como peróxido dicumílico, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc.-butilperóxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc.-butilperoxi)-hexano, hidroperóxido terc.-butílico, peróxido cumil-terc.-butílico, peróxido di-terc-butílico, o bis-(terc.-butil-peroxi-isopropil)-benceno, teniendo preferencia los peróxidos dicumílicos.
- 10.

Los peróxidos se emplean en cantidades de 0,5 a 1,5 % en peso, calculado sobre la mezcla total. Tienen un punto o margen de descomposición de unos 150 a 180°C.

15. Los agentes de propulsión químicos, con un punto o margen de descomposición de unos 190°C, empleados son las azodicarbonamidas y dinitroso-pentametilén-tetraminas, preferentemente las azodicarbonamidas, en cantidades de 2 a 30 %, calculado sobre la mezcla total.

20. Los óxidos anfotéricos altamente dispersos se agregan a los polímeros a espumar en cantidades de un 0,01 a 10 % en peso, calculado sobre el agente de propulsión, preferentemente un 0,01 a 2 % en peso. Óxidos preferentemente empleados son alúmina, óxido estánnico, óxido de zinc, sílice pirogénica y precipitada y los correspondientes productos comerciales tales como Aerosilén® o Vulcasilen® (SiO<sub>2</sub> de estructura amorfa, muy puro, altamente disperso). Con preferencia se emplea SiO<sub>2</sub>.
- 25.

30. La mezcla de los polímeros con el agente de reticulación y propulsión y los aditivos se puede realizar en cualquier dispositivo mezclador, preferentemente en una extrusio-

nadora, con ulterior conformación a temperaturas por debajo del punto de descomposición del peróxido. El tiempo de residencia medio en la extrusionadora es de unos 5 minutos con objeto de evitar cualquier reticulación sustancial o espumación de la mezcla espumable durante esta etapa.

5.

La reticulación propiamente dicha se efectúa a temperatura a partir de 160°C y los procesos de espumación a temperaturas de 190°C a 250°C. Según una forma de ejecución preferente, el óxido altamente disperso, en forma de sólido, solución o gel, se mezcla primeramente con el agente de propulsión, por ejemplo, por molturación en un molino de bolas, y después se agrega al polímero que contiene peróxido. Alternativamente, el óxido se puede agregar al agente de propulsión en una etapa preliminar durante la preparación del agente propulsor.

10.

15.

Los productos espumados producidos por el procedimiento según la invención se caracterizan por su uniformidad, estructura de poros finamente celulares y superficie suave, aterciopelada, y se pueden emplear en la industria de la construcción y embalajes como material aislante. Las densidades de las espumas obtenidas según la presente invención se encuentran entre 20 y 200 kg/m<sup>3</sup>. Las espumas tienen preferentemente 18 o más células por centímetro, lo que corresponde a un número de poros de 194.400 por g en una espuma que tenga un peso específico de 30 kg/m<sup>3</sup>.

20.

25.

#### Ejemplo comparativo 1

Una pasta compuesta de

50 partes de pasta de cloruro de polivinilo, valor K 70, 37,5 partes de dioctilftalato,

30.

12,5 partes de bencilbutilftalato,

1,0 partes de azodicarbonamida,

- 1,5 partes de ftalato de plomo dibásico, se aplica sobre un tejido de algodón siliconado y se espuma en un canal de gelificación a una temperatura de 190°C con un tiempo de residencia de 3,5 minutos. La espuma puramente blanca obtenida tiene, con un espesor de 1,1 mm y un peso específico de 0,35 g/cm<sup>3</sup>, una superficie suave y lisa con tacto aterciopelado y una estructura celular igualada, con un diámetro de poros promedio de 0,25 mm.

Ejemplo 1

10. 990 g de azodicarbonamida y 10 g de ácido silícico disperso se homogenizan en un molino de bolas durante 5 horas.
- Una pasta de cloruro de polivinilo de la misma composición como en el ejemplo comparativo 1, con excepción de que sílice ha sido añadido a la azodicarbonamida, se aplica sobre un tejido de algodón siliconado y se espuma en un canal gelificador a 190°C durante 3,5 minutos.

- La espuma resultante tiene un espesor de 1,19 mm y un peso específico de 0,31 g/cm<sup>3</sup> una superficie totalmente lisa mate, de tacto suave y una estructura celular absolutamente uniforme.

El diámetro de las células es de 0,18 mm.

Ejemplo comparativo 2

- Una mezcla de 70 partes de polietileno de alta presión con un peso específico de 0,921 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 3,5 g por 10' a 190°C y 2,16 Kp de carga y 30 partes de una azodicarbonamida comercial se homogeniza y granula en una extrusora de doble tornillo de tipo convencional empleada para la obtención de granulados termoplásticos. El granulado resultante, mezclado en proporciones del : 1 con un granulado, que

5. se ha obtenido en igual forma, de 98 partes del polietileno descrito y 2 partes de peróxido dicumílico, se emplea para la fabricación de una banda de 30 mm de ancho, 3,5 mm. de espesor y cualquier longitud deseada. Esta banda se reticula y espuma pasandola a través de un horno de calentamiento continuo en la que se caliente a 215°C.

10. Se obtiene una espuma de polietileno reticulada de 11 mm de espesor 850 mm de anchura que pesa 33 g/litro. El interior de la espuma es blanco puro pero la superficie es amarillenta y ligeramente desigual. Tiene una estructura de células uniforme y un diámetro de poros medio de 1 mm.

#### Ejemplo 2

15. El concentrado de azodicarbonamida descrito en el ejemplo comparativo 2 se prepara, no de azodicarbonamida comercial, sino de la mezcla de azodicarbonamida y sílice homogenizado en un molino de bolas según descrito en el ejemplo 1. Este concentrado se elabora según el ejemplo 2 a espuma de polietileno reticulada. La espuma resultante tiene 910 mm. de anchura, 13 mm. de espesor y un peso específico de 28,5 g/litro. Es casi blanco puro, tiene superficies planas y una estructura celular uniforme con un diámetro de poros medio de 0,35 mm.

#### Ejemplo 3

25. 50 kg de azodicarbonamida, bien húmeda o seca, se suspenden en 50 litros de agua. Se agregan 4 kg de silicato de sodio ( $d_{40}^{20}$  : 1,35, aproximadamente un 25 % de sílice) se agrega a la dispersión agitada, que se ajusta a un pH de 1 - 2 con aproximadamente 2,5 litros de ácido clorhídrico (dilución 1 : 1). La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos, se filtra y se lava con agua hasta estar casi neutro y el agente de propulsión húmedo se seca bajo vacío. Al molturar mecáni-

30.

nicamente los aglomerados se obtiene un polvo de libre fluidez que se emplea para espumar polietileno de alta presión según descrito en el ejemplo comparativo 2.

5. Se obtiene una espuma de 12 mm de espesor y 900 mm de anchura con un peso de 32 g/litro. Es blanco puro, con estructuras celulares uniformes, con un diámetro de poros medio de 0,45 mm.

Ejemplo 4

10.  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  se disuelven en agua, se precipita con solución de hidróxido sódico y se vuelve a disolver en un exceso de agua y se agrega a una suspensión acuosa de azodicarbonamida en una cantidad de un 2 % calculado como hidróxido y basado en la cantidad de azodicarbonamida. La suspensión se agita durante 30 minutos y después se ajusta con ácido clorhídrico semi-concentrado a un pH de 1 - 2. Después de agitar durante 30 minutos, la mezcla de reacción se filtra y se lava con agua hasta estar neutra y el agente de propulsión húmedo así obtenido se seca bajo vacío. Después de haber molturado mecánicamente el aglomerado se obtiene un polvo de libre fluidez que se emplea para espumar polietileno de alta presión según descrito en el ejemplo comparativo.

20. Se obtiene una espuma que está solo ligeramente amarilla en la superficie. Tiene un espesor de 11 mm, una anchura de 890 mm. un peso específico de 35 g/l y un diámetro de poros de 0,45 mm.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse contar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
- 30.

- su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania número P 23 63 674.0 de 21 de diciembre de 1973, acogiendo 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 MEJORADO PARA LA OBTENCIÓN DE PLÁSTICOS ESPUMADOS CON CÉLULAS FINAS, caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
10. 1.- Procedimiento mejorado para la obtención de plásticos espumados con células finas, a partir de un polímero basado en un monómero  $\alpha, \beta$ -monoolefinicamente insaturado, por reticulación peróxídica y espumación con un agente de propulsión químico, caracterizado porque adicionalmente a dicho peróxido y dicho agente de propulsión se agrega un óxido anfóterico altamente disperso a dicho polímero, la mezcla así obtenida se somete al proceso de conformación y se reticula y espuma por calentamiento a temperaturas de como mínimo 190°C.
- 15.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al polímero se agrega de un 0,01 a 10 % en peso, calculado sobre el agente de propulsión, de óxido anfóterico.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla se somete al proceso de conformación sin producir espumación o reticulación sustancial.
25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero basado en monómero  $\alpha, \beta$ -monoolefinicamente insaturado, es una poliolefina, un polímero de un monómero de monovinilo opcionalmente halogenado o un copolímero de etileno/éster de vinilo.
30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracte-

rizado porque el polímero es un polietileno, polipropileno cloruro de polivinilo, poliestireno o acetato de polietilenvinilo conteniendo hasta un 30 % en peso de acetato de vinilo.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peróxido es peróxido dicumílico, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc.-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butilperoxi)-hexano, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de -cumil-terc.-butilo, peróxido de di-terc.-butilo o bis-(terc.-butil-peroxi-isopropil)-benceno.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peróxido se emplea en una cantidad de un 0,3 a 1,5 % en peso, calculado sobre la mezcla total.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de propulsión químico es azodicarbonamida o dinitrosopentanmetilentetramina.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de propulsión se emplea en una cantidad de un 2 a 30 % calculado sobre la mezcla total.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido anfóterico es alúmina, óxido estannico, óxido de zinc o sílice pirógenica o precipitada.

25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido se mezcla con el agente de propulsión y se agrega al polímero que contiene peróxido.

12.- Procedimiento mejorado para la obtención de plásticos espumados con células finas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

30. Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 ENE. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEGO Y RODET

por Firmador L. Gago Fernández

