

435.764

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30458.

Int. Cl.<sup>2</sup>. C08.F.255/00

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES PLASTICOS  
FINAMENTE PARTICULADOS Y EXPANDIBLES.

-----

*Solicitante:* BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-  
sidente en 6700 Ludwigshafen, República Fede-  
ral Alemana.

-----

La invención se refiere a un procedimiento para obtener plásticos, expandibles a base de polimerizados de injerto del estireno sobre poliolefinas.

5 Para la obtención de materiales plásticos expandibles y de partículas finas se han introducido diversos procedimientos en la industria. Así se obtienen, por ejemplo, polimerizados del estireno expandibles por polimerización del estireno monómero en suspensión acuosa en presencia de un agente de expansión. Sin embargo, este método no puede emplearse para  
10 la obtención de polimerizados olefínicos expandibles. Estos se preparan, usualmente, mezclando los polimerizados olefínicos en estado termoplástico con un agente de expansión sólido, es decir una sustancia que se descompone al calentarla a temperaturas más elevadas formando productos gaseosos.

15 Elaborando polimerizados de estireno expandibles en sustancias espumadas éstas presentan una serie de propiedades desfavorables. Por ejemplo, los polimerizados de estireno espumados son sensibles frente a los disolventes, de manera que es preciso elaborar o bien preparar las sustancias espumadas a partir  
20 de polimerizados de estireno expandibles con pinturas o adhesivos especiales que no contienen disolventes.

El cometido de la invención consiste, por lo tanto, en preparar materiales plásticos, expandibles a base de sustancias plásticas y agentes de expansión que no presentan estas desventajas.

- 5 Este cometido se resuelve conforme a la invención empleando como sustancia termoplástica un polimerizado de injerto de estireno sobre un polimerizado olefínico.

Otro cometido de la invención consiste en la preparación de tales materiales plásticos, expandibles. Este cometido se so-  
10 luciona disolviendo poliolefinas en suspensión acuosa por encima de los 60°C en estireno, en caso dado mezclando con otros monómeros, repartiéndolo finamente la solución en una zona de cizallamiento en la fase acuosa y polimerizando los monómeros por injerto en presencia de un agente de expansión.

- 15 Una ventaja especial de este procedimiento consiste en que se obtienen materiales plásticos, expandibles con una superficie lisa y en el tamaño de grano deseado. Estos materiales plásticos, expandibles pueden espumarse dando sustancias espumadas que son resistentes frente a la acción de disol-  
20 ventos.

Por polimerizados de injerto se entienden, a los efectos de

la invención, polimerizados de injerto de estireno sobre polimerizados olefínicos, tal y como se obtienen por polimerización de estireno, en caso dado mezclando con otros monómeros y copolimerizables con estireno, sobre polímeros olefínicos.

5 Convenientemente, el contenido en estireno de los polimerizados de injerto ascenderá a 30 a 95 por ciento en peso, preferentemente 50 a 90 por ciento en peso. Para obtener los polimerizados de injerto también pueden emplearse, además del estireno, otros monómeros copolimerizables con el estireno, en  
10 una cantidad tal que el contenido en estireno, referido a los monómeros, ascenderá a, como mínimo, un 50 por ciento en peso. Como componentes de copolimerización de esta clase entran en consideración, por ejemplo, el  $\alpha$ -metilestireno, los estirenos halogenados en el núcleo, el acrilonitrilo, el éster del  
15 ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, el vinilcarbazol, o también pequeñas cantidades de compuestos conteniendo dos enlaces dobles polimerizables, tales como el butadieno, divinilbenceno o el butanodioldiacrilato.

20 De los polimerizados olefínicos se prestan en especial los polimerizados de etileno, propileno o buteno-1. Entre estos se prefieren los homo y copolimerizados del etileno. Así se pueden utilizar, por ejemplo homopolimerizados de etileno que

se obtienen por polimerización de alta o bien baja presión y que poseen una densidad de entre 0,95 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Copolimerizados etilénicos apropiados contienen como comonómeros o bien otras olefinas o, por ejemplo, viniléster de ácidos con 2 a 4 átomos de carbono, tales como el vinilacetato, vinilpropionato o acrilato y metacrilato de alcoholes con 1 a 10 átomos de carbono. Además entran en consideración, el dióxido de carbono, estireno, dióxido de azufre, cloruro vinílico, éster de ácido fumárico y maléico. También se pueden emplear mezclas de los polimerizados olefínicos, por ejemplo mezclas de polietileno de alta o baja presión con copolimerizados etilénicos, tales como copolimerizados de etileno y vinilacetato. El contenido en comonómeros en los copolimerizados de etileno se encuentra, preferentemente, entre 1 a 49, especialmente entre 3 y 35 por ciento en peso. El índice de fusión de los copolimerizados tiene un amplio margen de variación y se encuentra, especialmente, entre 0,1 y 1000 g/10 min (190°C/2,16 kg).

Las poliolefinas se disuelven primero en suspensión acuosa a una temperatura por encima de los 60°C en estireno, en caso dado conjuntamente con los otros monómeros. La proporción de la solución a la fase acuosa puede ser de aprox. 1 : 1 hasta 1 : 20. Durante la disolución la temperatura no deberá ser, convenientemente, mucho mayor que 100°C. Luego, se

reparte la solución finamente en la fase acuosa, empleando una zona de cizallamiento. Esto se logra, convenientemente, agitando la solución y la fase acuosa. Dependiendo del tamaño de la zona de cizallamiento, pueden formarse soluciones viscosas de los polímeros en el monómero de un diámetro de partícula de 0,1 a 5 mm, preferentemente de 0,5 a 2,5 mm.

Claro está, que también es posible preparar la solución de las poliolefinas en los monómeros en un recipiente de mezclado e introducir la solución, a continuación, bajo agitación gota a gota en la fase acuosa.

Para estabilizar las gotas, la fase acuosa contiene un estabilizador de suspensión, tal como polivinilalcohol, polivinilacetato parcialmente saponificado, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, sales alcalinas de ácidos poliacrílicos, o sales polímeras, inorgánicas, tales como metafosfato de potasio polímero. Puede ser ventajoso añadir pequeñas cantidades de emulsificantes, tales como alcoholes de ácido graso oxetilados.

Para la polimerización se emplean, convenientemente, iniciadores de radicales, que se agregan a la mezcla a polimerizar en cantidades de 0,1 a 2 por ciento en peso, referido a la

cantidad en monómeros. Solamente se emplean aquellos iniciadores que presentan a más de 100°C una velocidad de descomposición más elevada. La vida media a 100°C se encuentra, convenientemente, entre 0,5 a 20 horas. Son apropiados, por ejemplo el peróxido de di-terc.-butilo, el hidroperóxido de terc.-butilo, el peróxido de dicumilo. Los iniciadores también se pueden utilizar en mezcla. Es asimismo posible adicionar los iniciadores directamente a los monómeros o de agregarlos al sistema durante la polimerización y después de dispersar las partículas.

La polimerización de los monómeros se realiza en presencia de agentes de expansión. Los agentes de expansión pueden adicionarse a la solución antes de la polimerización. Pero también es posible agregarlos gradualmente al sistema durante la polimerización. Resulta especialmente ventajoso adicionar los agentes de expansión 1 a 2 horas después de comenzar la polimerización y dentro de una hora.

Como agente de expansión, las partículas contienen, convenientemente, sustancias orgánicas de bajo peso molecular, que presentan un punto de ebullición entre -50 y +100°C. Preferentemente, se utilizan hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, gaseosos o líquidos bajo condiciones normales, tales como propano, butano, pentano, hexano o ciclohexano,

isobutano, isopentano o isohexano. También son apropiados los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metílico, cloruro metilénico, cloruro etilénico, diclorodifluorometano, trifluoroclorometano. También entran en consideración los éteres, tales como el dimetil o dietiléter, o las cetonas, tales como acetona. Estos agentes de expansión pueden emplearse solas o en mezcla. Están contenidos en los polimerizados de injerto finamente particulados en cantidades de entre 2 a 15 por ciento en peso, preferentemente entre 4 a 10 por ciento en peso. Ha demostrado ser ventajoso en algunos casos incorporar en los polimerizados de injerto conteniendo agentes de expansión adicionalmente unos alcoholés en cantidades de entre 0,1 y 10 por ciento en peso, por ejemplo etanol.

Los polimerizados de injerto pueden elaborarse en mezcla con otras sustancias. Así, los polimerizados de injerto pueden contener agentes ignífugos, colorantes, sustancias de relleno, agentes deslizantes u otras sustancias polímeras, por ejemplo sustancias gomosas, tales como poliisobutileno. Puede resultar ventajoso adicionar a los polimerizados sustancias de relleno o de refuerzo fibrosas.

La polimerización de los monómeros en presencia de poliolefinas

y agentes de expansión se efectúa, convenientemente, a temperaturas de entre 110 y 180°C dependiendo de la vida media del iniciador empleado. Convenientemente, se polimeriza en una caldera de agitación, en la que se distribuye finamente la solución de la poliolefina en los monómeros por agitación. Resulta conveniente emplear la misma velocidad de agitación durante la polimerización que para la distribución de la solución en la fase acuosa. Según este procedimiento se obtienen partículas polímeras conteniendo agente de expansión con un diámetro de partícula de 0,1 a 5 mm, preferentemente 0,5 a 2,5 mm.

Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso, los por cientos son por cientos en peso.

#### EJEMPLO 1

100 partes de un polietileno de alta presión en forma de granulado y con una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup>, y con un índice de fusión de 2 g/10 min (190°C, 2,16 kg) se dispersan en una caldera de agitación en 600 partes de agua que contiene 2 partes de polivinilalcohol, y se mezclan con 100 partes de estireno. Con una baja velocidad de agitación se ajusta la temperatura a 85°C y se disuelve el polietileno. Al cabo de 1 hora se aumentan considerablemente las revoluciones

del agitador por lo que se forman gotitas de un diámetro de 0,8 a 2 mm. Se agrega 1 parte de peróxido de di-terc.-butilo, disuelto en 10 partes de estireno, y 15 partes de pentano, se cierra la caldera y se ajusta la temperatura bajo la misma velocidad de agitación a 140°C. Al cabo de 6 horas se enfría y se separa el producto finamente particulado, en forma de bola y expandible formado de la fase acuosa mediante un tamiz. El tamaño de partícula se encuentra entre 0,8 y 2 mm. Las partículas pueden espumarse con vapor de agua.

10

EJEMPLO 2

50 partes de un polietileno de alta presión de una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 20 g/10 min, 50 partes de un polietileno de baja presión de una densidad de 0,952 y un índice de fusión de 6 g/10 min se ajustan con 3 partes de polivinilpirrolidona y 200 partes de estireno en el que se encuentra disuelto 1 parte de peróxido de di-terc.-butilo en una caldera de agitación que contiene 1 200 partes de agua y que al comienzo marcha con una baja velocidad de agitación, a 95°C, y se agita por 1 hora a esta temperatura y con una velocidad de agitación de 180 rev./min, de manera que al cabo de una hora se forman gotitas con diámetros de 0,7 a 1,5 mm. Se adicionan 14 partes de pentano y 12 partes de cloruro metílico como agente de expansión. La caldera se cierra y se mantiene por 6 horas a 140°C. La elaboración se lleva a cabo según el ejemplo 1; las partículas en forma de bola tienen un diámetro de 0,7 a 1,5 mm.

EJEMPLO 3

20 partes de un polietileno de alta presión de una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y con un índice de fusión de 1,5 g/10 min se disuelven a 80°C en 80 partes de estireno. Esta solución se  
5 dispersa en una caldera de agitación con 1 parte de polivinilpirrolidona en 400 partes de agua a una velocidad de agitación de 150 rev./min. Se forman partículas de 1,5 a 2,5 mm. Se añaden 0,3 partes de peróxido de dicumilo disueltos en estireno y la suspensión se calienta, cerrando la caldera,  
10 a 140°C. Al cabo de 2 horas se adicionan lentamente y en el curso de una hora 7 partes de pentano a través de una compuerta acondicionada a presión. Al cabo de otras 3 horas está terminada la polimerización. Después de enfriar se separa del agua y se seca a temperatura ambiente. Las partículas en forma de bola que poseen diámetros de entre 1,5 y 2,5 mm son  
15 solubles en tolueno. Después de espumarlas con vapor de agua ya no pueden disolverse con tolueno.

EJEMPLOS 4 a 8

Se trabaja como en el ejemplo 3, pero se injerta estireno o  
20 bien mezclas del estireno con otros monómeros de injerto en diferentes polimerizados de olefina (véase tabla). Todas las partículas en forma de bola obtenidas pueden espumarse con vapor de agua. Las partículas espumadas son resistentes frente a etiléster de ácido acético.

Tabla

ejemplo	polimerizado de part:da	cantidad (partes en peso)	densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	índice de fusión ( $190^\circ\text{C}$ )	injer-to (clase)	monó-meros (partes en peso)	agente de ex-pansión polimeri-zación ( $^\circ\text{C}$ )	tempera-tura de pansi-ón (p.e.p.)	diá-me-tro de parti-cula (mm)
4	polietileno de alta presión	10	0,958	6	estireno	90	6 partes de pentano de cloruro metilénico	130	0,8-2,6
5	polietileno de baja presión	20	0,928	2	estireno + etil-metil-estireno	70 10	6 partes de tricloro-rofluoro-metano	120	0,6-2,3
6	polietileno de baja presión	35	0,921	20	estireno + acri-lonitrilo	60 5	5 partes de penta-no, 2 par-tes de iso-pentano	115	0,5-1,8
7	copolimari-zado de etilenvinil-acetato	25	0,928	2	estireno	75	8 partes de penta-no	120	0,6-2,3
8	mezcla de 10 partes de po-lietileno de baja presión y 5 partes de poli-propileno	10 5	0,919 0,891	2 < 0,1	estireno acriloni-trilo	80 5	7 partes de isopen-tano	130	0,6-2,3

Tabla

ejemplo	polimerizado de partida	cantidad (partes en peso)	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	índice de fusión (190°C/2,16 kg)	injer. (clas)
4	polietileno de alta presión	10	0,958	6	estir
5	polietileno de baja presión	20	0,928	2	estir + α-m estir
6	polietileno de baja presión	35	0,921	20	estir + acr. lonit
7	copolimerizado de etilenvinil-acetato	25	0,928	2	estir
8	mezcla de 10 partes de polietileno de baja presión y 5 partes de polipropileno	10	0,919	2	estir
		5	0,891	<0,1	acril trilo

injerto (clase)	monó- meros (partes en peso)	agente de ex- pansión (p.e.p.)	tempera- tura de polimeri- zación (°C)	diáme- tro de partí- cula(mm)
estireno	90	6 partes de pentano 2 partes de cloruro metilénico	130	0,8-2,6
estireno + $\alpha$ -metil- estireno	70 10	6 partes de tricloro- rofluoro- metano	120	0,6-2,3
estireno + acril- lonitrilo	60 5	5 partes de penta- no, 2 par- tes de iso- pentano	115	0,5-1,8
estireno	75	8 partes de penta- no	120	0,6-2,3
estireno	80	7 partes de isopen- tano	130	0,5-2,3
acriloni- trilo	5			

N O T A .-

5            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  
10            no alteren su principio fundamental; también se hace constar  
que el invento corresponde a una solicitud de patente presen-  
tada en Alemania, bajo el número P 24 13 347.9, de fecha de  
20 de marzo de 1.974, acogándose por lo tanto a los benefi-  
15            cios 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  
PLASTICOS FINAMENTE PARTICULADOS Y EXPANDIBLES; caracterizán-  
dose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de materiales plásticos fi-  
namente particulados y expandibles a base de sustancias ter-  
moplásticas y agentes de expansión, caracterizado porque se  
disuelven polimerizados olefínicos en suspensión acuosa a  
20            temperaturas por encima de 60°C en estireno, en caso dado  
en mezcla con otros monómeros, se reparte finamente la solu-  
ción en una zona de cizallamiento en la fase acuosa y se po-  
limeriza por injerto en presencia de un peróxido orgánico y  
un agente de expansión.

25            2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-

que los polimerizados olefínicos se componen de polietilenos teniendo una densidad de entre 0,850 y 0,965 g/cm<sup>3</sup>, y el monómero de injerto es estireno.

- 5 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-  
que los polimerizados olefínicos se componen de polietilenos  
teniendo una densidad de entre 0,850 y 0,965 g/cm<sup>3</sup>, y se em-  
plea una mezcla de monómeros de injerto que consta de estire-  
no y  $\alpha$ -metilestireno.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-  
que los polimerizados olefínicos se componen de polietilenos  
teniendo una densidad de entre 0,850 y 0,965 g/cm<sup>3</sup>, y se em-  
plea una mezcla de monómeros de injerto que consta de esti-  
reno y acrilonitrilo.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-  
que los polimerizados olefínicos se componen de copolimeri-  
zados de etilenvinilacetato, y el monómero de injerto es es-  
tireno.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-  
que los polimerizados olefínicos consisten en una mezcla de  
polietileno y polipropileno y se injerta una mezcla de esti-  
reno y acrilonitrilo.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-

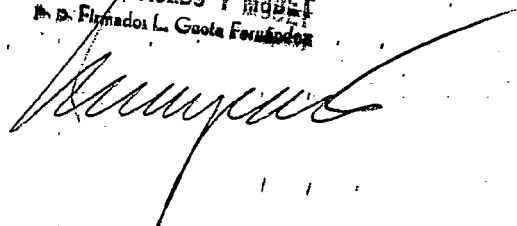
que los polimerizados de injerto del estireno, en caso dado del estireno y otros monómeros, sobre polimerizados olefínicos se obtienen por polimerización por injerto en presencia de peróxido de di-terc.-butilo.

- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados de injerto del estireno, en caso dado del estireno y otros monómeros, sobre polimerizados olefínicos se obtienen por polimerización por injerto en presencia de peróxido de dicumilo.
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes de expansión se utilizan sustancias orgánicas de bajo peso molecular y que presentan un punto de ebullición de entre  $-50$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ , en cantidades de 2 a 15 por ciento en peso.
- 15 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de expansión se emplea pentano.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de expansión se emplea una mezcla de pentano y cloruro metílico.
- 20 12. Procedimiento para la obtención de materiales plásticos finalmente particulados y expandibles, tal y como queda sustancial

mente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAR. 1975  
BASISCHES VERKEHRSGESAMTUNTERNEHMEN  
# 8. Filiales L. Goeta Fernández

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed text of the stamp.