

435.765

PATENTE DE INVENCION

O. Z. 30 459

Int. Cl.: C08 F 255/10
B29 D 27/10

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUSTAN-
CIAS ESPUMADAS.

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

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de sustancias espumadas sinterizando y moldeando partículas en forma de espuma a partir de polimerizados de injerto del estireno bajo presión.

- 5 Para la fabricación de cuerpos de moldeo con estructura celular se ha introducido en la industria especialmente un procedimiento en el que se préexpanden, primero, polimerizados de estireno conteniendo agente de expansión y se calientan, luego, después de un tiempo de almacenamiento breve, las partículas
- 10 preexpandidas en un molde de tal forma que continúan a expandirse y se sinterizan dando un cuerpo de moldeo cuyo tamaño corresponde a la cavidad interior del molde empleado. Este procedimiento permite obtener cuerpos de moldeo con formas complicadas, tal y como se utilizan, por ejemplo como rellenos para embalajes.
- 15

De la memoria de patente austriaca 249 989 se conoce un procedimiento para la obtención de cuerpos de moldeo a partir de partículas de polimerizados de estireno espumados, en que se calientan partículas completamente expandidas a la tempera-

tura de plastificación de los polimerizados de estireno y se sinterizan en moldes bajo acción de presión.

5 Según estos métodos se obtienen sustancias espumadas con pesos volumétricos de 10 a aproximadamente 100 g/l. Las sustancias espumadas se utilizan como material aislante y para amortiguar choques en embalajes. La desventaja de dichos cuerpos de moldeo a partir de polimerizados de estireno consiste en que son sumamente sensibles frente a disolventes orgánicos. Al reticularlos con disolventes, tal y como se utilizan en pinturas o adhesivos, puede hundirse la estructura celular. Por lo tanto, para pintarlos o pegarlos es preciso emplear pinturas y adhesivos especiales que son libres de disolventes perjudiciales.

15 El cometido de la invención consiste, por lo tanto, en obtener sustancias espumadas por sinterización de partículas espumadas a partir de compuestos termoplásticos en moldes bajo presión que no presentan estas desventajas.

20 Este cometido se soluciona conforme a la invención empleando en la fabricación de cuerpos de moldeo espumados a partir de compuestos termoplásticos, partículas de polimerizados de injerto del estireno, en caso dado del estireno con otros monó-

meros, y expandidos mediante agentes de expansión, sobre polimerizados olefínicos.

5 Resulta ventajoso que al sinterizar las partículas a partir de polimerizados de injerto del estireno sobre polimerizados olefínicos a emplear conforme a la invención se obtienen cuerpos de moldeo cuya forma corresponde a la cavidad del molde empleado. De esta forma es posible obtener cuerpos de moldeo con formas relativamente complicadas y de estructura celular según un método técnicamente simple.

10 Por polimerizados de injerto se entienden a los efectos de la invención polimerizados de injerto del estireno sobre polimerizados olefínicos, tal y como se obtienen por polimerización de estireno en presencia de polimerizados olefínicos. El contenido en estireno de los polimerizados de injerto se
15 encuentra, ventajosamente, entre 10 y 95 por ciento en peso, preferentemente entre 30 y 90 por ciento en peso. Para la obtención de los polimerizados de injerto pueden emplearse, además del estireno, también otros monómeros copolimerizables con el estireno, en una cantidad tal, que la proporción de
20 estireno, referido a los monómeros, ascienda a, como mínimo, un 50 por ciento en peso. Como tales componentes de copolimerización entran en consideración, por ejemplo: α -metilestireno,

estirenos halogenados en el núcleo, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, vinilcarbazol, o pequeñas cantidades en compuestos conteniendo dos enlaces dobles polimerizables, tales como butadieno, divinilbenceno o butanodioldiacrilato.

La polimerización por injerto se lleva a cabo de manera conocida. Así se puede fundir por ejemplo un granulado de polimerizados olefínicos junto con estireno y un iniciador de polimerización en la zona de mezclado de una extrusora a temperatura elevada y eliminando el aire, por lo que se injerta el estireno sobre el polimerizado olefínico.

De los polimerizados olefínicos se prestan en especial los polimerizados del etileno, propileno o del buteno-1. Entre aquellos se prefieren los homo y copolimerizados del etileno. Así, se pueden emplear, por ejemplo, homopolimerizados del etileno que se obtienen por polimerización de alta o bien baja presión y que poseen una densidad de entre 0,85 y 0,965 g/cm³. Los copolimerizados de etileno apropiados contienen como comonómeros o bien otras olefinas o, por ejemplo, vinilésteres de ácidos con 2 a 4 átomos de carbono, tales como vinilacetato, vinilpropionato, o ésteres de ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 10 átomos de carbono. Además, entran en

consideración, el óxido de carbono, el estireno, el cloruro
vinílico, el dióxido de azufre, el éster de ácido fumárico y
maleico. También se pueden emplear mezclas de los polimeri-
zados olefínicos, por ejemplo, mezclas de polietileno de alta
5 o baja presión con copolimerizados etilénicos, tales como co-
polimerizados a partir de etileno y vinilacetato.

El contenido en comonómeros en los copolimerizados de etileno
asciende, preferentemente, a 1 a 49, especialmente, a 3 a 35
por ciento en peso. El índice de fusión de los copolimerizados
10 puede variar en un amplio margen y asciende, especialmente; a
0,1 a 1000 g/10 min (190°C/2,16 kg).

El procedimiento puede llevarse a cabo a base de diferentes
métodos de trabajo. Se ha acreditado, especialmente, un método
de trabajo en que se espuman partículas de polimerizados de
15 injerto conteniendo agente de expansión y se sinterizan bajo
la presión de las partículas expandientes. Se utilizan partí-
culas que tienen un diámetro de entre 0,1 y 5, preferentemente
0,5 y 2,5 mm. Las partículas contienen como agente de ex-
pansión, convenientemente, sustancias orgánicas de bajo peso
20 molecular y que tienen un punto de ebullición de entre -50
y +100°C. Preferentemente, se emplean hidrocarburos alifáticos
o cicloalifáticos, gaseosos o líquidos bajo condiciones nor-
males, tales como propano, butano, pentano, hexano o ciclohexa-
no, isobutano, isopentano o isohexano. También son adecuados

5 los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metílico, cloruro metilénico, cloruro etílico, diclorodifluorometano, trifluoroclorometano. Entran en consideración, asimismo, los éteres, tales como dimetil o dietiléter, las cetonas, tales como acetona; estos agentes de expansión pueden emplearse s6los 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 5 a 10 por ciento en peso. Ha demostrado ser ventajoso en algunos casos incorporar en los polimerizados de injerto conteniendo agente de expansión unos alcoholes en cantidades de 1 a 10 por ciento en peso, por ejemplo etanol.

15 Las partículas de los polimerizados de injerto conteniendo agente de expansión pueden obtenerse según diferentes métodos que no se reivindican en la presente. Así, se puede poner los polimerizados de injerto finamente particulados en contacto con los agentes de expansión; esto puede realizarse a temperatura ambiente y bajo presión normal o sobrepresión. Los agentes de expansión hinchan los polimerizados y se distribuyen en las partículas en forma homogénea. Para que el agente de expansión se distribuya uniformemente en las partículas se requieré un tiempo de residencia en la atm6sfera conteniendo agente de expansión, de 0,5 a alrededor de 50 horas, preferen-

temente, la 30 horas. Las partículas también pueden obtenerse en suspensión acuosa mediante polimerización por injerto de estireno en presencia de los polimerizados olefínicos y los agentes de expansión.

- 5 Los polimerizados de injerto se pueden elaborar en mezcla con otras sustancias. Así, pueden contener agentes ignífugos, colorantes, sustancias de relleno, deslizantes o también otras sustancias polímeras, por ejemplo sustancias gomosas, tales como poliisobutileno. Puede ser ventajoso en algunos casos adicionar
- 10 a los polimerizados sustancias de relleno o de refuerzo fibrosas y de granos gruesos. También es posible incorporar en las sustancias plásticas tejidos o tricotados de mallas gruesas, o bien rejillas a partir de termoplásticos como refuerzo.

- Las partículas espumadas se han de sinterizar y moldear bajo
- 15 presión. Para ello se emplean moldes cerrados, hechos de tal forma que, al calentar las partículas bajo presión, el aire o bien los otros componentes gaseosos o líquidos puedan salir del molde, mientras que los polimerizados de injerto espumados permanecen en el molde. Se emplean, convenientemente, moldes
- 20 con paredes perforadas o cuyas paredes contienen boquillas con pequeños orificios a través de los cuales puede entrar un medio de calefacción en el molde y salir el aire del molde. Para algunas formas de ejecución del procedimiento es necesario utili-

zar moldes que poseen, como mínimo, una pared móvil, de manera que el contenido en el molde pueda comprimirse durante o después del calentamiento.

5 También se puede moldear en dispositivos que trabajan en forma continua, tal y como se emplean, por ejemplo para obtener cuerpos de moldeo en forma continua a partir de polimerizados de estireno finamente particulados, expandidos. Tales dispositivos constan, por ejemplo de cuatro cintas continuas situadas de tal manera que forman un canal. Por un extremo de este canal se
10 introducen las partículas en forma de espuma, luego, se expanden ulteriormente y el macarrón celular obtenido se descarga por el otro extremo del canal. Las cintas continuas también pueden estar colocadas de tal forma que las partículas se comprimen antes de sinterizarlos. Las cintas continuas también pueden
15 constar de placas unidas entre sí formando una cadena sinfín. Para obtener láminas muy anchas se necesitan en la mayoría de los casos solamente dos cintas paralelas en cuyo extremo final se colocan paredes fijas o móviles, de manera que el sistema forma un canal.

20 Las partículas en forma de espuma se calientan dentro del molde a temperaturas bajo las cuales se sinterizan. Estas temperaturas vienen determinadas por la composición química de los polimeri-

zados, así como de los demás aditivos. En la mayoría de los casos se encuentra esta temperatura por encima de la temperatura de plastificación de los polimerizados.

Según una forma de ejecución especialmente favorable se preexpanden las partículas fuera del molde, es decir se calientan hasta espumarse, evitándose que se sintericen. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo calentando con aire caliente o vapor de agua en recipientes en los cuales se mueven las partículas mecánicamente, por ejemplo mediante un agitador. Después de algún tiempo de almacenamiento se llenan las células formadas por difusión del aire, de manera que al calentar las partículas nuevamente, éstas se expanden ulteriormente. Estas partículas "preexpandidas" pueden introducirse, a continuación, en un molde o calentarse nuevamente, de manera que se expanden y se sinterizan bajo la presión del aire o de los otros componentes gaseosos encerrados en las células.

Pero también es posible repetir el proceso de preexpansión varias veces, de manera que se obtienen partículas con un peso específico especialmente bajo. En este caso es recomendable calentar las partículas dentro del molde y sinterizarlos empleando presión externa. Esto puede llevarse a cabo - en la forma arriba descrita - moviendo una pared del molde o un macho hacia

el espacio interior del molde. Las partículas se comprimen, convenientemente, a 0,95 hasta 0,5 veces su volumen específico aparente.

5 El calentamiento de las partículas de los polimerizados de injerto o bien de los polimerizados de injerto expandidos antes de la sinterización dentro del molde puede realizarse con diferentes medios de calefacción. Así se puede, por ejemplo introducir gases calientes, vapor de agua o líquidos en el molde. Ha demostrado ser especialmente ventajoso, soplar vapor
10 caliente en los moldes cuyo interior está llenado con partículas espumadas, de manera que las partículas se expanden ulteriormente y se sinterizan. El calentamiento de las partículas dentro del molde también puede efectuarse calentando las paredes del molde. Es asimismo posible introducir partículas
15 en el molde, que se han calentado fuera del molde a temperaturas por encima de la temperatura de sinterización, y sinterizarlos rápidamente dentro del molde bajo presión que se ejerce desde afuera sobre una pared del molde.

20 En comparación con sustancias espumadas de polimerizados de estireno, homo o copolimerizados, las sustancias espumadas, obtenidas según la invención presentan mejores propiedades mecánicas, en especial, una mejor elasticidad, una menor fragilidad a temperaturas bajas y son resistentes frente a disol-

ventes, tales como tolueno y éster acético.

Las partes y por cientos mencionados en los ejemplos se refieren al peso.

EJEMPLO 1

100 partes de un polimerizado de injerto de estireno obtenido
5 por polimerización por injerto de estireno con peróxido de
dibenzoilo sobre polietileno de alta presión, de una densi-
dad de 0,918 g/cm³ y un índice de fusión de 4 g/10 min (190°/
2,16 kg), y que posee un contenido en estireno de un 50 por
ciento en peso, se introduce en forma de un granulado fino con
10 un diámetro de partícula de 1 mm y una longitud de partícula
de 1 a 1,5 mm en un mezclador que cierra en forma impermeable
para gases y se mezcla por 15 minutos con 2 partes de pentano
y 5 partes de cloruro metílico. A continuación, se deja la
mezcla por 24 horas en el mezclador. Se obtiene un granulado
15 expandible que contiene el agente de expansión distribuido
en forma completamente homogénea.

El granulado conteniendo agente de expansión se trata con
vapor de agua con un aparato de preexpansión, tal y como se
utiliza para preexpandir polimerizados de estireno, por 10 se-
20 gundos y con una presión de 1,5 atmósferas de sobrepresión.

Las partículas se expanden y poseen un peso específico, apa-

rente de unos 46 g/l.

Después de un almacenamiento de 12 horas se introducen las partículas en un molde de expansión, tal y como se emplea usualmente para expandir polimerizados de estireno preexpandidos. Este molde se llena con las partículas de los polimerizados de injerto preexpandidos, y se cierra. A continuación, se introduce vapor de 1,5 atmósferas de sobrepresión en el molde hasta que ya no sale más agua de condensación a través de la válvula de descarga. A continuación, se cierra la válvula de presión. El cuerpo de moldeo obtenido, que se ha formado por fusión de las partículas preexpandidas, puede sacarse del molde después de un tiempo de enfriamiento de alrededor de 10 minutos. Se obtiene una sustancia espumada de una densidad de 45 g/l, una resistencia a la compresión de 4,5 kp/cm², y una resistencia al choque de 0,9 cm kg/cm² (según la norma DIN 53 452).

EJEMPLO 2

Sobre 100 partes de un copolimerizado de etileno-vinilacetato con un contenido en vinilacetato de un 12 por ciento en peso y una densidad de 0,935 y un índice de fusión de 4 g/10 min (190°/2,16 kg) se injertan 186 partes de estireno con 1,2 partes de peróxido de dibenzoilo como iniciador. Se obtiene un

polimerizado de injerto con un 65 por ciento en peso de estireno. El polimerizado se granula, obteniéndose un diámetro de partícula de 1 a 1,5 mm. Estas partículas se tratan, tal y como se describe en el ejemplo 1, con una mezcla de 3 partes
5 de pentano y 6 partes de metilformiato en un mezclador, formándose un granulado expandible que contiene los agentes de expansión distribuidos uniformemente.

Las partículas se preexpanden, primero, mediante vapor de 1,5 atmósferas de sobrepresión, de manera que se obtienen
10 partículas preexpandidas de una densidad de 30 g/l. Después de un tiempo de almacenamiento de 8 horas se sinterizan las partículas en un molde dando una sustancia espumada. Se calienta con vapor de agua de 1,5 atmósferas de sobrepresión. Después de un tiempo de enfriamiento de 60 minutos se obtiene
15 una sustancia espumada que presenta una densidad de 30 g/l, la resistencia a la compresión asciende a 1,6 kg/cm² según la norma DIN 53 421 después de un recalado de un 10 %. La sustancia espumada es resistente frente a tolueno y éster acético, es decir no se contrae.

20

EJEMPLO 3

100 partes de un polimerizado de injerto de estireno obtenido mediante polimerización por injerto de estireno sobre una

mezcla compuesta de 60 partes de un polietileno de alta presión de una densidad de $0,918 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fusión de 2 g/10 min ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$) y 10 partes de un polipropileno de una densidad de $0,89 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fusión de 6 g/10 min ($230^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$) con 30 partes de estireno, se introduce en forma de granulado de un diámetro de partícula de 1 a 1,5 mm, tal y como se describe en el ejemplo 1, en un mezclador impermeable para gases, y se mezcla con 8 partes de isopentano. El granulado conteniendo agente de expansión puede expandirse con una corriente de vapor de agua en 4 minutos dando partículas con un peso específico aparente de 21 g/l . Después de un almacenamiento de 24 horas, las partículas preexpandidas pueden expandirse ulteriormente en un molde en 1 minuto con una presión de vapor de $0,4$ atmósferas de sobrepresión dando un cuerpo de moldeo. El cuerpo expandido posee una densidad de 22 g/l , una resistencia a la compresión de $2,3 \text{ kp/cm}^2$. Puede pegarse con adhesivos que contienen tolueno y etilacetato.

EJEMPLO 4

En la forma descrita en el ejemplo 1 pueden obtenerse a partir de los polimerizados de injerto indicados en la tabla bajo A hasta F, partículas expandibles, que se preexpanden y se elaboran en sustancias espumadas.

Tabla
Polimerizados de injerto

	proporción de polietileno [%]	densidad [g/l]	índice de fusión [F/10 ³]	proporción de monómeros
A	20	0,924	0,2	estireno 80
B	20 5	0,924 0,950	0,2 8,0	estireno 75
C	30	0,918	2,0	estireno 60 α-metilestireno 10
D	15	0,918	20,0	estireno 70 acrilonitrilo 15
E	25	0,918	2,0	estireno 75 estireno 85
F	10	0,96	6,0	acrilonitrilo 5

	agente de expansión [%]	clase	cantidad	Sustancias espumadas a partir de A hasta F	tamaño de partícula [mm]	comportamiento frente a disoluciones sumergidas por 2 horas en tolueno
A	pentano	6,5	1,6 a 2,5	22	22	+
B	pentano	7,3	1,6 a 2,5	24	24	+
C	pentano cloruro metílico	5,0 3,0	1,0 a 1,6	18	18	+
D	pentano	6,8	1,6 a 2,5	14	14	+
E	isopentano	7,0	1,0 a 2,0	22	23	+
F	triclorofluorometano	6	0,8 a 1,8	19	20	+

POOR QUALITY

Tabla

proporción de polietileno [%]		densidad [g/l]	índice de fusión [g/10']	propor monóme
A	20	0,924	0,2	80
B	20 5	0,924 0,950	0,2 8,0	75
C	30	0,918	2,0	60 10
D	15	0,918	20,0	70 15
E	25	0,918	2,0	75 85
F	10	0,95	6,0	5

Sustancias espumadas a partir de

agente de expansión [%]	clase	cantidad	tamaño de partícula [mm]	- par das apa
A	pentano	6,5	1,6 a 2,5	
B	pentano	7,3	1,6 a 2,5	
C	pentano cloruro metílico	5,0 3,0	1,0 a 1,6	
D	pentano	6,8	1,6 a 2,5	
E	isopentano	7,0	1,0 a 2,0	
F	triclorofluoro- metano	6	0,8 a 1,8	

**POOR
QUALITY**

Tabla

zados de fusión [°]	injerito proporción de monómero [g]	monómeros
	80	estireno
	75	estireno
	60	estireno
	10	α-metilestireno
	70	estireno
	15	acrilonitrilo
	75	estireno
	85	estireno
	5	acrilonitrilo

las a par tir de A hasta F

ño de par la [mm]	- partículas preexpandidas/meso específico aparente [g/l]	sustancia espumada [g/l]	comportamiento frente a disolventes sumergidos por 2 horas en tolueno
a 2,5	22	22	+
a 2,5	24	24	+
a 1,6	18	18	+
a 2,5	14	14	+
a 2,0	22	23	+
a 1,8	19	20	+

O.Z. 30 459

**POOR
QUALITY**

Anotación a la tabla:

Se examina el comportamiento frente a tolueno, metiendo un cuerpo de ensayo de 5 x 5 x 5 cm a partir de la sustancia espumada en tolueno. Después de dos horas la forma permanece inalterada. La espuma absorbe una parte del disolvente, pero después del secado permanece inalterada. Este comportamiento se indica con +. Un cuerpo de ensayo a partir de polimerizado de estireno puro se disuelve completamente al cabo de pocos minutos.

5

NOTA.-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalla en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el No. P 24 13 405.2 de fecha 20 de Marzo de 1974, acogién dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y, por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUSTANCIAS ESPUMADAS; caracterizándose por lo siguiente:

15

20

1. Procedimiento para la obtención de sustancias espumadas sinterizando y moldeando partículas espumadas a partir de sustancias termoplásticas bajo presión, caracterizado porque se emplean partículas espumadas con agentes de expansión, a partir de polimerizados de injerto del estireno o del estireno y otros monómeros sobre polimerizados olefínicos.
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados olefínicos constan de polietilenos, que poseen una densidad de entre 0,850 y 0,965 g/cm³, y el monómero de injerto es estireno.
10
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados olefínicos constan de polietilenos, que poseen una densidad de entre 0,850 y 0,965 g/cm³, y se utiliza como monómero de injerto una mezcla de estireno y *p*-metilestireno.
15
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados olefínicos constan de polietilenos, que poseen una densidad de entre 0,850 y 0,965 g/cm³, y se utiliza como monómero de injerto una mezcla de estire-
20

no y acrilonitrilo.

- 5 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados olefínicos consisten en copolimerizados de etileno-vinilacetato, y el monómero de injerto es estireno.
- 6 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados olefínicos se componen de una mezcla de polietileno y polipropileno, y el monómero de injerto es estireno.
- 10 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los polimerizados de injerto del estireno, en caso dado del estireno y otros monómeros, sobre los polimerizados olefínicos se obtienen mediante polimerización por injerto en presencia de un peróxido orgánico.
- 15 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de expansión se emplean sustancias orgánicas de bajo peso molecular, que presentan un punto de ebullición entre -50 y $+100^{\circ}\text{C}$.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 7, caracte-

rizado porque como agente de expansión se emplea una mezcla de pentano y cloruro metílico.

5 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5 y 7, caracterizado porque como agente de expansión se emplea una mezcla de pentano y metilformiato.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 6 y 7, caracterizado porque como agente de expansión se emplea isopentano.

10 12. Procedimiento para la obtención de sustancias espumadas, tal y como queda sustancialmente descrito.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 MAR. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBS Y RUBI

c. p. Firmado: L. ~~Gómez Acebs~~

Jesus Suarez