

435766



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 460.

Inv. No. COS 9/10 // COS F
255/10

5766

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES PLASTICOS
EXPANDIBLES.

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



La invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales plásticos expandibles conteniendo un polimerizado de injerto del estireno sobre un polimerizado olefínico y un agente de expansión,

5

Es sabido que las sustancias termoplásticas expandibles pueden obtenerse distribuyendo homogéneamente un agente de expansión en ellos. Así, se conocen, por ejemplo, procedimientos para obtener polimerizados de estireno expandibles,

10

poniendo polimerizados de estireno de granos finos en contacto con un agente de expansión orgánico, gaseoso o líquido.

Esto puede realizarse en suspensión acuosa, empleando como agente de expansión hidrocarburos alifáticos, tales como butano, pentano, hexano, o hidrocarburos halogenados. Tales polimerizados de estireno conteniendo agente de expansión son

15

suficientemente almacenables, de manera que se pueden transportar, sin que se haya de tomar precauciones técnicas complicadas, el lugar de elaboración y, espumarlos allí dando plástico celular.

20

Este método no se ha acreditado hasta la fecha para la obtención de materiales expandibles a base de polimerizados olefi-



nicos. Por lo tanto, los materiales a partir de polimerizados
olefinicos expandibles contienen, en la mayoría de los casos,
sustancias sólidas como agentes de expansión que se descomponen
al calentarlas formando sustancias gaseosas, hinchándose
5 se los materiales. Sin embargo, tales materiales no se pueden
expandir en moldes y sinterizar dando cuerpos de moldeo,
ya que las partículas hinchables pierden el volumen inmediatamente
después de espumarlas. Polimerizados olefinicos pueden
prepararse, finalmente, con la ayuda de hidrocarburos o hidro-
10 carburos clorados por mezclado en una extrusora a temperaturas
por encima del punto de plastificación de los polimerizados y
expansión de la mezcla al abandonar la extrusora. Sin embargo,
las partículas espumadas así obtenidas no se pueden sinterizar
en moldes, ya que al calentarlas
15 nuevamente se contraen y no llenan el molde.

Mezclando polimerizados de estireno y polimerizados olefinicos
y adicionando a esta mezcla un agente de expansión, pueden
expandirse las mezclas, pero la espuma obtenida no posee
ninguna estabilidad mecánica suficiente, de manera que se
20 descompone una vez enfriada.

El cometido de la invención era, por lo tanto, preparar materiales
expandibles a partir de una sustancia termoplástica y un agente
de expansión que no presenta dichas desventajas.



Este cometido se soluciona según la invención, poniendo un polimerizado de injerto del estireno sobre un polimerizado olefínico en contacto con un agente de expansión.

5 Los materiales plásticos de la invención tienen la ventaja de que se pueden espumar dando plásticos celulares con propiedades, que no presentan, sobre todo, los polimerizados de injerto del estireno y polimerizados olefínicos sin espumar, cuando tienen un reducido contenido en polimerizado olefínico. Por ejemplo, las espumas obtenidas a partir de los
10 materiales expandibles conformes a la invención, son resistentes frente a determinados disolventes, es decir no se pueden disolver con los últimos. Por lo tanto, resultó sorprendente que los materiales plásticos conformes a la invención pueden elaborarse en plástico celular con propiedades favorables.
15

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 mediante polimerización de estireno en presencia de polimerizados olefínicos. El contenido en estireno de los polimerizados de
20 injerto se encuentra, ventajosamente entre 10 y 95 por ciento en peso, preferentemente entre 30 y 90 por ciento en peso. Para obtener los polimerizados de injerto pueden emplear-



5 se, además del estireno, también otros monómeros copolimerizables con estireno, en una cantidad tal que la proporción de estireno, referido a los monómeros, ascienda a, como mínimo, un 50 por ciento en peso. Como componentes de copolimerización de este tipo entran en consideración, por ejemplo α -metilestireno, estireno halogenado en el núcleo, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, vinilcarbazol, o también pequeñas cantidades de compuestos conteniendo dos enlaces dobles polimerizables, tales como butadieno, divinilbenceno o butanodioldiacrilato.

10

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

15

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

20



de etileno que se obtienen por polimerización de alta o bien baja presión y que poseen una densidad de entre 0,85 a 0,955 g/cm³. Copolimerizados etilénicos apropiados contienen como comonómeros o bien otras olefinas o, por ejemplo, 5 viniléster de ácidos con 2 a 4 átomos de carbono, tales como 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 10 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 15 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/ 2,15 kg). Se emplean partículas de los polimerizados de injerto 20 que tienen un diámetro de entre 0,1 y 5, preferentemente 0,5 y 2,5 mm.

Como agentes de expansión se utilizan, convenientemente, sustancias orgánicas de bajo peso molecular y que tienen un



punto de ebullición de entre -50 y $+100^{\circ}\text{C}$. Preferentemente, se emplean hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, gaseosos o líquidos bajo condiciones normales, tales como propano, butano, pentano, hexano o ciclohexano, isobutano, 5 isopentano o isohexano. También son apropiados los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metílico, cloruro metilénico, cloruro etílico, diclorodifluorometano, trifluoroclorometano. También entran en consideración los éteres, tales como dimetil o dietiléter, o las cetonas, tales como 10 acetona. Estos agentes de expansión pueden utilizarse solos o en mezcla. Están contenidos en los polimerizados de injerto de partículas finas en cantidades comprendidas entre 2 a 15 por ciento en peso, preferentemente entre 4 y 10 por ciento en peso. Ha demostrado ser ventajoso en algunos casos 15 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.

Las partículas de los polimerizados de injerto conteniendo agente de expansión se obtienen poniendo los polimerizados 20 de injerto finamente particulados en contacto con los agentes de expansión. Esto puede realizarse a temperatura ambiente y bajo presión normal y sobrepresión. Los agentes de expansión hinchan los polimerizados y se distribuyen homogéneamente en las partículas. Para que el agente de expansión



5 esté uniformemente distribuido en las partículas, se necesita un tiempo de residencia en la atmósfera conteniendo agente de expansión de 0,5 a alrededor de 50 horas, preferentemente, de 1 a 30 horas. Las partículas también se pueden obtener tratando los polimerizados de injerto con el agente de expansión en suspensión acuosa.

10 Lo más conveniente es trabajar en un margen de temperatura de entre -10 y $+100^{\circ}\text{C}$. La presión se halla por encima de 0,1 y, como máximo, 50 atmósferas. Es posible emplear los agentes de expansión en exceso, y separar los polimerizados de injerto conteniendo agente de expansión del agente de expansión cuando los polimerizados tienen un contenido suficiente en agente de expansión.

15 Los polimerizados de injerto se pueden elaborar en mezcla con otras sustancias. Así, pueden contener agentes ignífugos, colorantes, sustancias de relleno, agentes deslizantes u otras sustancias polímeras, por ejemplo, sustancias gomosas, tales como poliisobutileno.

20 Las partículas espumables conformes a la invención se pueden expandir y emplear como tales, por ejemplo, como sustancias de relleno para hormigón ligero, como agente para aflojar el suelo ó en construcciones, por ejemplo en pozos de



cables. También es posible unir las partículas con la ayuda de aglutinantes que también pueden estar espumados. Las partículas se pueden desmenuzar ulteriormente y utilizar como diluyentes para colorantes de dispersión.

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

EJEMPLO 1

10 100 partes de un polimerizado de injerto de estireno obtenido mediante polimerización por injerto de estireno con per-
óxido de dibenzoilo sobre polietileno de alta presión de
una densidad de 0,918 g/cm³ y un índice de fusión de 4 g/
15 10 min (190°C/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 un diámetro de partícula de 1 mm y una
longitud de partícula de 1 a 1,5 mm en un mezclador que
15 cierra herméticamente para gases y se mezcla por 15 minutos
con 2 partes de pentano y 5 partes de cloruro metilénico.
A continuación, se deja la mezcla durante 24 horas en el
mezclador. Se obtiene un granulado expandible que contiene
20 el agente de expansión distribuido en forma homogénea.

El granulado conteniendo agente de expansión se trata por
10 segundos con vapor de agua y una presión de 1,5 atmós-



feras de sobrepresión en un aparato de preexpansión, tal y como se utiliza comunmente para preexpandir polimerizados de estireno. Las partículas espuman y poseen un peso específico aparente de unos 30 g/l. No son solubles en tolueno.

5

EJEMPLO 2

10

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°C/2,16 kg) se injertan 186 partes de estireno con 1,2 partes de peróxido de dibenzoilo como iniciador.

15

Se obtiene un polimerizado de injerto con un 65 por ciento en peso de estireno. El polimerizado se granula dando partículas con un diámetro 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 de pentano y 6 partes de metilformiato en un mezclador, de manera que se forma un granulado expandible que contiene los agentes de expansión en distribución homogénea.

20

Las partículas se preexpanden con la ayuda de vapor de 1,5 atmósferas de sobrepresión, de manera que se obtienen partículas preexpandidas de una densidad de 2,5 g/l. Las partículas no son solubles en n-butilacetato.



EJEMPLO 3

20 partes de un polietileno de alta presión se polimerizan con 80 partes de estireno y 0,3 partes de peróxido de dicumilo en suspensión acuosa. Se obtiene un polimerizado de injerto con un 80 % de estireno. Las partículas en forma de bola con diámetros de 1,0 a 2,5 mm se tratan en un mezclador con 8 partes de pentano. Después de un tiempo de residencia de 12 horas se pueden espumar las partículas con vapor de agua. Las partículas espumadas poseen un peso específico aparente de 18 g/l. Contrario al producto sin espumar no son solubles en tolueno.

EJEMPLO 4

El polimerizado de injerto del ejemplo 3 se puede tratar, una vez terminada la polimerización, en suspensión acuosa a temperatura elevada o ambiente con 6,8 partes de pentano. Trabajando a temperatura ambiente se adiciona el agente de expansión sin presión, a 90°C se introduce a presión de 5 atmósferas. En el curso de 12 horas disminuye la presión a 1,2 atmósferas y el tratamiento está terminado. A presión normal se necesitan 20 horas para la absorción.

Espumando con vapor de agua se obtienen partículas con un peso específico aparente de entre 12 y 20 g/l.



N O T A .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte
10 ren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 13 321.9, de fecha de 20 de marzo de 1.974, 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES PLASTI
COS EXPANDIBLES; caracterizándose por lo siguiente:

- 15 1. Procedimiento para la obtención de materiales plásticos expandibles a partir de una sustancia termoplástica y un agente de expansión a partir de una sustancia orgánica de bajo peso molecular, caracterizado porque un polimerizado de injerto del estireno sobre un polimerizado olefínico se pone
20 en contacto con un agente de expansión.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados olefínicos constan de polietilenos que tienen una densidad de entre 0,850 y 0,965 g/cm³.

18 MAR 1975

- 12 -

O.Z. 30 460

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-
que los polimerizados olefínicos constan de copolimerizados
de etilenvinilacetato.
- 5 4. Procedimiento según la reivindicación 1; caracterizado por-
que como agente de expansión se utilizan sustancias orgáni-
cas de bajo peso molecular y que tienen un punto de ebulli-
ción de entre -50 y $+100^{\circ}\text{C}$, en cantidades de 2 a 15 por cien-
to en peso.
- 10 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracteriza-
do porque como agente de expansión se emplea una mezcla de
2 partes de pentano y 5 partes de cloruro metilénico.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracteriza-
do porque como agente de expansión se emplea una mezcla de
3 partes de pentano y 6 partes de metilformiato.
- 15 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque
como agente de expansión se emplea pentano.
8. Procedimiento para la obtención de materiales plásticos expan-
dibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-
sente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

18 MAR. 1975

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MOUET

p. p. Firmados: ~~L. GOMEZ ACEBO~~

(Firma manuscrita)