

435768

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 462

COEF 255/00, CO8J
9/00

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS
CELULARES.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en 6700 Ludwigshafen, República
Federal Alemana.

La invención se refiere a materiales plásticos espumables a base de mezclas de polimerizados de estireno, polimerizados de etileno, disolventes auxiliares y agentes de expansión.

- 5 Materiales plásticos espumables a base de sustancias termoplásticas son conocidos. Se obtienen, por ejemplo, mezclando una sustancia termoplástica y un agente de expansión en una extrusora bajo una presión bajo la cual el material termoplástico no espuma, y extrusionando la mezcla.
- 10 En la mayoría de los casos se granulan los materiales y se elaboran ulteriormente en forma de partículas finas, por ejemplo, en plástico celular. La polimerización de los monómeros dando sustancias termoplásticas también puede llevarse a cabo en presencia de agentes de expansión. Se ha acreditado especialmente la polimerización de estireno en presencia de agentes de expansión en suspensión acuosa para la
- 15 obtención de poliestireno finamente particulado y expandible.

- 20 Según los métodos conocidos se obtienen, por ejemplo, polimerizados de estireno o polimerizados de etileno espumables

que se pueden elaborar en plásticos celulares cuyas propiedades vienen determinadas por las propiedades físico-químicas de los polimerizados empleados. Hasta ahora, las mezclas a partir de polimerizados de estireno y polimerizados de etileno y agentes de expansión solamente se han podido elaborar en plásticos celulares con propiedades insatisfactorias. Mezclando, por ejemplo, poliestireno y polietileno en la proporción de 1 : 1 en la extrusionadora empleando un agente de expansión, obteniéndose un granulado finamente particulado, éste, si bien, puede espumarse, pero el plástico celular obtenido presenta propiedades mecánicas insatisfactorias, de manera que no se puede utilizar en campos de aplicación técnicos.

El cometido de la invención era, por lo tanto, obtener materiales plásticos espumables a base de mezclas de sustancias termoplásticas y agentes de expansión que no presentan esta desventaja.

Este cometido se soluciona según la invención utilizando como sustancia termoplástica una mezcla conteniendo un polimerizado de estireno, un polimerizado de etileno y un disolvente auxiliar.

Otro cometido de la invención es la obtención de tales materiales plásticos espumables. Este cometido se soluciona

mezclando un polimerizado de estireno, un polimerizado de etileno y un disolvente auxiliar, transformando la mezcla en partículas finas y poniendo las partículas obtenidas en contacto con el agente de expansión.

- 5 Los materiales plásticos contienen, ventajosamente, entre 10 y 95 partes en peso, preferentemente, 30 y 90 partes en peso de uno o varios polimerizados de estireno, 90 a 5 partes en peso, preferentemente 70 a 10 partes en peso de uno o varios polimerizados de etileno y, referido a 100 partes
- 10 de la mezcla a partir de polimerizados de estireno y etileno, 0,5 a 30 partes de uno o varios disolventes auxiliares.

- 15 Por polimerizados de estireno se entienden los homo y copolimerizados del estireno. Los copolimerizados de estireno contienen, además del estireno, otros monómeros copolimerizables con estireno en una cantidad tal, que la proporción en estireno, referido a los monómeros, ascienda a, como
- 20 mínimo un 50 por ciento en peso. Como componentes de copolimerización de esta clase entran en consideración, por ejemplo, el α -metilestireno, los estirenos halogenados en el núcleo, el acrilonitrilo, el éster del 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 butanodidiacrilato.

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 0,85 a 0,965 g/cm³.

Copolimerizados etilénicos apropiados contienen como comónómeros 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 comónómeros 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 1 000 g/10 min (190°C/2.16 kg).

5 Por disolventes auxiliares se entienden a los efectos de la invención aquellas sustancias que al adicionarlas a una mezcla de polimerizados de estireno y polimerizados de etileno proporcionan una fina distribución de un polimerizado en el otro. Cuerpos de ensayo obtenidos a partir de materiales conteniendo un polimerizado de etileno y de estireno y un disolvente auxiliar tienen una mayor resistencia a la rotura que aquellos cuerpos de ensayo que solamente constan de un polimerizado de estireno y de etileno, siendo preciso que las condiciones de mezclado en la obtención de los materiales sean iguales.

10

15 Como disolventes auxiliares son apropiados, por ejemplo, los polimerizados de injerto de estireno sobre polietileno, los copolimerizados de etileno y estireno. Son especialmente apropiados los polimerizados de bloque de estireno-butadieno hidratados, tal y como se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl 14/1, página 833. El peso molecular está comprendido entre 3 000 y 800 000, la proporción de estireno entre 10 y 80 por ciento en peso. La proporción de estireno puede ascender a 10 a 95 por ciento en peso.

20

Las mezclas a partir de los polimerizados de estireno y de etileno y los disolventes auxiliares se preparan de manera usual en amasadores o extrusionadoras. El tamaño de partícula de 0,5 a 3 mm - han demostrado ser especialmente favorables las partículas de 1 a 2 mm - se obtiene extrusionando macarrones delgados con diámetros de 1 a 2 mm por granulación en caliente o en frío. Pero también se pueden emplear partículas obtenidas, por ejemplo, demenuzando granulados más grandes por molienda.

10 Las partículas contienen como agente de expansión, 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, 15 isobutano, isopentano o isohexano. También son adecuados los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metílico, cloruro metilénico, cloruro etílico, diclorodifluorometano, trifluoroclorometano. Entran en consideración, asimismo, los 20 éteres, tales como dimetil o dietiléter, las cetonas; tales como acetona; estos agentes de expansión pueden emplearse sólo o en mezcla. Están contenidos en los materiales 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 materiales conteniendo agente de expansión unos alcoholes en cantidades de 1 a 10 por ciento en peso, por ejemplo etanol.

- 5 Las partículas de las mezclas conteniendo agente de expansión pueden obtenerse según un procedimiento ventajoso. Así, se preparan primero las mezclas finamente particuladas en la forma arriba descrita y se ponen, luego en contacto con el agente de expansión. Esto puede realizarse a temperatura ambiente o de -10 a +100°C bajo presión normal o sobrepresión de hasta 50 atm. Los agentes de expansión pueden ser líquidos o gaseosos. Los agentes de expansión hinchan los materiales y se reparten en forma homogénea en las partículas. Para lograr que los agentes de expansión se reparten uniformemente en las partículas se necesita un tiempo de residencia en la atmósfera conteniendo agente de expansión de 0,5 a aproximadamente 48 horas, preferentemente de 1 a 24 horas. Se puede emplear tanto agente de expansión que deberá estar contenido en los materiales, o también un exceso y eliminar las cantidades no absorbidas por los materiales, por ejemplo, vertiendo o destilando.
- 10
- 15
- 20

Las partículas conteniendo agente de expansión también pueden obtenerse mezclando polimerizados de estireno y etileno

5 en presencia de los disolventes auxiliares y los agentes de expansión y granulando la mezcla en una extrusionadora. Los tamaños de partícula convenientes son los mismos arriba indicados para las partículas que no contienen agente de expansión.

10 Los materiales pueden contener, además de las sustancias mencionadas, 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 a los materiales 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 rejas a partir de termoplásticos como refuerzo.

15

Los materiales plásticos espumables pueden utilizarse como materias primas para el moldeo por inyección. De los materiales de moldeo espumables conformes a la invención se pueden fabricar mediante moldeo por inyección, por ejemplo, 20 cuerpos de moldeo de superficie liza y estructura celular y que poseen un peso volumétrico de 50 a 600 g/l.

Ventajosamente, se espuman los materiales plásticos expan-

dibles, evitándose que se sintericen las partículas. Este proceso se puede repetir varias veces, obteniéndose partículas de un peso específico aparente de 10 a 200 g/l, que se utilizan como rellenos, por ejemplo para hormigón ligero, o para la fabricación de planchas de construcción liviana a base de otras sustancias.

Los plásticos celulares tienen la ventaja que combinan determinadas ventajas de los polimerizados de etileno y de estireno. Poseen una mayor elasticidad que polimerizados de estireno, y son, sobre todo, resistentes frente a disolventes, tales como éster acético y tolueno.

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

EJEMPLO 1

40 partes de un polietileno de alta presión de una densidad de 0,918 g/cm³ y con un índice de fusión de 4 g/10 min (190°C/2,16 kg) y 60 partes de un poliestireno con un índice de fusión de 2 g/10 min (200°C/5 kg) y 5 partes de un polimerizado de estireno-butadieno hidratado con un peso molecular de 70 000 se mezclan por 5 minutos y a 210°C en un amasador y se elaboran en una extrusionadora en un granulado fino de un diámetro de 1 mm y una longitud de 1 mm.

Este granulado finamente particulado se mezcla por 10 minutos en un mezclador con 6 partes de butano y 2 partes de cloruro metílico. Al cabo de un tiempo de residencia de 12 horas se puede elaborar el material plástico espumable
5 ulteriormente.

EJEMPLO 2

60 partes de un polietileno de baja presión con una densidad de 0,942 y un índice de fusión de 6 g/10 min (190°C/2,16 kg) y 40 partes de poliestireno con un índice de fusión de
10 9 g/10 min (200°C/5 kg) y 2 partes de un polimerizado de bloque de estireno-butadieno hidratado con un peso molecular de 80 000 se mezclan por 10 minutos y a 230°C en un amasador y se elaboran en una extrusora en un granulado de un diámetro de grano de 4 mm.

15 Este granulado se desmenuza en un molino de platos paralelos hasta tener un tamaño de grano de 1 a 2 mm, y se trata en un mezclador con 10 partes de metilformiato. Después de un tiempo de residencia de 6 horas se obtiene un material espumable conteniendo el agente de expansión distribuido
20 uniformemente.

EJEMPLO 3

80 partes de un polietileno de alta presión con una densidad

de 0,918 y un índice de fusión de 1 g/10 min (190°C/2,16 kg) y 20 partes de poliestireno con un índice de fusión de 1g/10 min (200°C/5 kg) y 5 partes de un polimerizado de injerto de estireno sobre polietileno con un contenido en estireno de un 30 por ciento se mezclan por 8 minutos y a 190°C en un amasador, y se extruyen, a continuación, en una extrusionadora en un granulado fino de 0,8 x 1,0 mm.

Este granulado se trata con 9 partes de pentano en un mezclador a temperatura ambiente. Al cabo de 12 horas se obtiene un material espumable.

EJEMPLO 4

40 partes de un polietileno de baja presión con una densidad de 0,961 y un índice de fusión de < 0,1 g/10 min (190°C/2,16 kg) y 60 partes de un copolimerizado de estireno que se compone de 95 partes de estireno y 5 partes de acrilonitrilo, y que posee una densidad de 1,05 g/cm³ y un índice de fusión de 1,0 g/10 min (200°C/5 kg), y 5 partes de un copolimerizado de etileno-estireno conteniendo 20 partes de etileno y que tiene una densidad de 0,97 g/cm³ y un índice de fusión de 15 g/10 min (200°C/5 kg) se mezcla en la forma descrita en el ejemplo 3.

El granulado obtenido se trata con 9 partes de cloruro metílico y se espuma.

NOTA.-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el No. P 24 13 408.5 de fecha 20 de Marzo de 1974, accogiéndose 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 Inven-
10 ción por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la obtención de materiales plásticos finamente particulados, espumables, a base de sustancias termoplásticas y agentes de expansión, caracterizado porque como sustancia termoplástica se utiliza una mezcla de un polimerizado de estireno, un polimerizado de etileno y un
20 disolvente auxiliar.

 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla los polimerizados de estireno, los polimerizados de etileno, el disolvente auxiliar, se transforma la mezcla en partículas finas y se pone en contacto

con un agente de expansión.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados de estireno constan de poliestireno con un índice de fusión de entre 0,1 y 50 g/10 min (200°C/5 kg).

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados de estireno constan de copolimerizados del estireno ascendiendo el contenido en estireno a un 50 por ciento en peso, como mínimo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polimerizado de estireno se utiliza un copolimerizado del estireno con acrilonitrilo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polimerizado de etileno se utilizan homopolimerizados de etileno que tienen una densidad de entre 0,850 y 0,965 g/cm³.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polimerizados de etileno se utilizan copolimerizados de etileno que tienen un índice de fusión de entre 0,1 y 1 000 g/10 min (190°C/2,16 kg) y cuyo contenido en etileno asciende a, como mínimo, un 50 por ciento en peso.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente auxiliar se emplean polimerizados de bloque de estireno-butadieno hidratados que poseen un peso molecular de entre 3 000 y 800 000 y cuyo contenido en estire-

no está comprendido entre un 10 y un 95 por ciento en peso.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente auxiliar se emplean polimerizados de injerto de estireno sobre polietileno.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente auxiliar se emplean copolimerizados de etileno-estireno.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como agente de expansión se utilizan sustancias orgánicas de bajo peso molecular que tienen un punto de ebullición de entre -50 y $+100^{\circ}$ C.

12.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como agente de expansión se utiliza una mezcla de butano y cloruro metilénico.

15 13.- Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque como agente de expansión se utiliza metilformiato.

14.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como agente de expansión se utiliza pentano.

20 15.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como agente de expansión se utiliza cloruro metílico.

25 16.- Procedimiento para la obtención de plásticos celulares, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

