



436,295

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Le A 15 663-Sp.

Int. Cl. B24B

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la fabricación de perlas huecas de libre fluidez de materiales sintéticos termoplásticos.

=====
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====
La invención se refiere a la obtención de perlas huecas de libre fluidez de materiales sintéticos termoplásticos, especialmente de copolímeros de cloruro de vinilo-etileno.

5

Ya se conoce la obtención de perlas hue



cas monocelulares, con un diámetro de unas 10 micras hasta
5 mm, de materiales sintéticos termoplásticos. Así, por
ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 238 129 se descri-
be un procedimiento para espumar microesferas de copolíme-
ros de acrilonitrilo-cloruro de vinilideno que tienen encapsu-
5 lado un agente de propulsión líquido, para formar microes-
feras monocelulares llenadas de gas. Las perlas huecas de
polímeros de estireno, éster de ácido (met)acrílico o éste-
res de vinilo, o bien mezclas de los mismos, se conocen por
10 la publicación alemana DOS 1 495 485. Según la publicación
alemana DAS 1 694 070 se pueden obtener perlas huecas mono-
celulares de copolímeros de cloruro de vinilo-etileno con
un contenido en etileno de aproximadamente un 8 - 20 %
en peso mediante propulsión de las partículas de copolíme-
ro obtenidas por polimerización en suspensión con los
15 monómeros residuales etileno y cloruro de vinilo

Tales perlas huecas se pueden emplear, aglutina-
das con ayuda de adhesivos a cuerpos espumados (véase publi-
cación alemana DOS 1 694 094), para la obtención de espumas
20 sintéticas, como materiales de carga para colorantes adhe-
sivos (véase publicación alemana DOS 1 669 156) o como mate-
rial aislante.

Las perlas huecas monocelulares que se componen
de una membrana esférica libre de agujeros de pocas micras
de espesor (0,5 - 4 μ), que tienen un diámetro de preferen-
25 temente 10 micras a 5 mm y una densidad aparente de 0,002 a
0,15 g/cm³, y que contienen un gas encerrado, presentan sin
embargo problemas de elaboración. Producen grandes cantida-
des de polvo al ser envasados y en estado seco no se pueden
30 tamizar según tamaño de partícula ya que la fuerza de grave-



dad de las partículas no es suficiente para hacerlas pasar a través de un tamiz. Además se cargan fácilmente electrostáticamente con lo que se aglomeran formando unidades relativamente grandes. Una vez arremolinadas se mantienen fácilmente flotando en el aire. Además se pueden destruir mecánicamente con facilidad y a no ser que estén reticuladas se disuelven fácilmente en disolventes orgánicos. En la fabricación se obtienen algunas perlas huecas, por ejemplo de copolímeros de cloruro de vinilo-etileno, debido al procedimiento de obtención, en forma húmeda con agua. Antes de su empleo como material de carga para los cuerpos moldeados ligeros se han de secar. El desarrollo resulta difícil ya que las perlas comienzan a encoger a temperaturas de 50°C. Un secado en un lecho fluido no es posible ya que las perlas ceden mucho polvo y no se pueden separar ya con los grupos tradicionales. Al secar en un secador de corriente las perlas huecas sólo se pueden separar una vez secas a través de telas de filtración sobredimensionadas que, además, se atascan fácilmente. Mediante el secado por corriente tampoco se obtienen perlas huecas de libre fluidez sino unos aglomerados en forma de bolas de nieve. Para algunos terrenos de aplicación tampoco es suficiente la resistencia a los disolventes de las perlas huecas termoplásticas, por ejemplo, al emplear perlas huecas de cloruro de vinilo-etileno como material de carga para resinas de políester-estireno.

El objeto de la presente invención es evitar las desventajas anteriormente descritas y transformar las perlas huecas de materiales orgánicos, termoplásticos, altamente polímeros en una forma seca, no formadora de polvo y fácil de



manipular, de fácil fluidez, de manera que también sean estables mecánicamente y contra disolventes y productos químicos y se puedan emplear mejor como material de carga ligero para espumas sintéticas o como material soporte ligero para catalizadores esféricos, o bien como partículas eléctricamente conductoras o materiales de soporte ligero, por ejemplo, para colorantes.

Este cometido se solucionó mezclando las perlas huecas termoplásticas después de su fabricación en forma húmeda con agua en un aglutinante hidrosoluble o dispersable en agua hasta obtener una pasta, y separándolas de nuevo mediante espolvoreado con un polvo hasta obtener partículas secas, de libre fluidez. Las partículas son recargadas por el polvo que se adhiere sobre la superficie y se separan de manera que ya no forman polvo, se pueden dosificar fácilmente, transportar, separar y envasar y clasificar o tamizar según el tamaño del gránulo. Además, mediante la aplicación del adhesivo y del polvo se puede mejorar la resistencia mecánica de las perlas así como también la estabilidad a los disolventes. Además, mediante el espolvoreado se pueden aplicar facilitadores de la adhesión para una mejor unión de las perlas huecas con los materiales duroplásticos a espumar.

Es sorprendente que las perlas huecas se puedan separar de la pasta acuosa conteniendo adhesivo de nuevo mediante una simple mezcla de un polvo seco para obtener un material de libre fluidez y buena manipulación. Hubiese sido de esperar que la mezcla se aglomerara a una masa sólida, ya no manipulable.



Mediante la separación de la masa pastosa con un polvo se forman de nuevo perlas huecas de libre fluidez pero con superficies de distinta clase que presentan nuevas propiedades útiles. El procedimiento de la presente invención permite la obtención de estructuras esféricas con distintos materiales pulverulentos. Según el procedimiento se pueden obtener perlas resistentes a los disolventes, estables a la temperatura, eléctricamente conductoras o esferas con propiedades de catalizador.

Mediante la aplicación de una solución acuosa de alcohol polivinílico sobre perlas huecas de cloruro de vinilo-etileno y ulterior espolvoreamiento con talco se puede mejorar, por ejemplo, la estabilidad a los disolventes con respecto al estireno monómero. Las esferas se pueden mezclar por lo tanto con masas de estireno-poliéster y endurecer con peróxidos a cuerpos conformados ligeros. Mediante espolvoreado con polvos de metal o de grafito se pueden fabricar estructuras esféricas eléctricamente conductoras.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de perlas huecas de libre fluidez, esféricas, espolvoreadas, de materiales sintéticos termoplásticos con una densidad aparente de las perlas huecas de 0,005 a 3,0 g/cm³, preferentemente 0,005 a 1,0 g/cm³, con un diámetro de unas 11 μ a 6 mm y con superficies libres de agujeros, caracterizado porque las perlas huecas que están mezcladas con un 10 a 2000 % en peso, referido a las perlas huecas secas, de agua, se mezclan con 10 a 2000 partes en peso, referido a 100 partes en peso de perlas huecas secas, de un adhesivo disuelto en agua o dispersado en agua y, a continuación, la mezcla pastosa se separa mediante adición de como mínimo



un polvo seco, insoluble en agua, a una mezcla de libre fluidez empleándose por una parte en volumen de perlas huecas secas 0,05 - 5,0 partes en volumen de polvo.

Según el procedimiento de la presente invención las perlas huecas termoplásticas se mezclan en forma húmeda con agua con el adhesivo. El contenido en agua se encuentra en un 10 a 2000 % en peso, preferentemente 40 a 500 % en peso, referido al polímero de perlas huecas seco. Mediante el contenido de agua se ajusta a una consistencia pastosa. El agua se puede haber agregado después de la polimerización o puede provenir sin embargo también del proceso de polimerización en dispersión o de polimerización de las perlas. Los adhesivos deberán ser o bien solubles en agua o presentarse en forma dispersable en agua, por ejemplo, en forma de una emulsión. La mezcla del adhesivo se puede realizar en los grupos mezcladores usuales tales como amasadores, mezcladores internos, máquinas mezcladoras de hormigón, mezcladores basculantes o recipientes mezcladores con espirales mezcladoras o tornillos sin fin mezcladores incorporados. Se emplean 10 a 2000 partes en peso, preferentemente 20 a 500 partes en peso de adhesivo, referido a 100 partes en peso de partículas de polimerizado seco. La mezcla se puede realizar tanto en las partículas de polímero ya espumadas como también antes de la espumación en el polimerizado de perlas.

A continuación se vuelve a soltar la mezcla de perlas huecas-adhesivo, pastosa o en forma de pulpa, en los mismos grupos mezcladores mediante espolvoreado donde también se agregó el adhesivo y para ello se agrega tanto polvo hasta que las distintas partículas esféricas se vuelvan a separar y adquieran una forma de libre fluidez. Para el espolvoreado



entran en consideración polvos que pasan a través de un tamiz con un ancho de malla de unos 100 μ . Poseerán diámetros de partícula de 0,5 a 100 μ . La dosificación de los polvos se efectuará convenientemente por partes en volúmen, ya que los materiales presentan pesos específicos muy distintos. Referido a 1 parte en volúmen de perlas huecas se emplean 0,05 a 5,0 partes en volúmen, preferentemente 0,1 a 2 partes en volúmen de polvo.

Las perlas huecas se pueden componer de materiales sintéticos termoplásticos tales como los conocidos polímeros o bien copolímeros del estireno, del éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, del acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilideno, vinilpirrolidona, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, etileno, propileno, buteno, metilpenteno, acetato de vinilo, butadieno, clorobutadieno. También son adecuados los copolímeros de α -olefina- SO_2 tales como por ejemplo buten- SO_2 -1:1, los copolímeros de polímeros del anhídrido de ácido maléico o semiéster de ácido maléico.

Preferentemente se componen las perlas huecas de copolímeros de cloruro de vinilo-etileno de unidades copolimerizables de 8 - 20% en peso de etileno y 80 - 92 % en peso de cloruro de vinilo. Tales perlas huecas se describen en la publicación alemana DAS 1 694 070.

Como adhesivos solubles en agua se pueden emplear colas, condensados de úrea-formaldehído o melamina-formaldehído, polímeros de olefina, tales como polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, polímeros de acetato de vinilo parcialmente saponificados y copolímeros de acetato de vinilo parcialmente saponificados, copolímeros de anhídrido de ácido maléico ,



polímeros de ácido acrílico, polímeros de amida acrílica, derivados de celulosa tales como celulosa metílica, celulosa carboxialquílica, gelatina, fécula, jarabe de azúcar, alginatos, goma arábica, mucosas vegetales, tales como por ejemplo traganta; aceite de col , melaza, agaragar, ácidos poligaloturónicos, polipéptidos hidrosolubles y proteínas. Adhesivos dispersables en agua son, por ejemplo, las emulsiones de poliepóxidos, las dispersiones de poliuretano iónicas y no iónicas, las emulsiones de los polímeros de olefina, tales como los homo- o copolímeros de acetato de vinilo, los polímeros del etileno, propileno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, butadieno, clorobutadieno del acrilato de alquilo. Los polímeros pueden llevar grupos reactivos autoreticulantes o ayudados a reticular; tales como agrupaciones metiloléter, grupos metilol, grupos ácido, funciones hidroxilo, agrupaciones epóxido, funciones amina. También son interesantes los adhesivos inorgánicos, tales como silicato de potasa.

Convenientemente se emplearán los adhesivos en solución acuosa o dispersión acuosa pudiendo ascender la concentración o bien el contenido en sólidos de 1 a 80 % en peso, preferentemente 1 - 60 % en peso.

Los polvos a emplear según la presente invención pueden estar compuestos de materiales inorgánicos u orgánicos. Los polvos compuestos de material inorgánico son, por ejemplo, minerales oxídicos molturados, ácidos silícicos pirrógenos o precipitados, creta precipitada, carbonato de magnesio, caolina, talco, polvo de amianto, óxido de cinc, sulfato de bario, sulfato de calcio, sales de bismuto, polvo de cemento, estearatos de metal, óxidos de hierro, fosfato de aluminio, fosfatos de metal hidrosolubles, alumbre, resinas intercambiadoras de iones de partícula fina, ceolita, vidrio molturado,



arena molturada, polvo de cuarzo, minerales o rocas molturadas, fritas de esmalte molturadas. Además, como polvos se pueden emplear los derivados del carbón, tales como el polvo de carbón, polvo de grafito, polvo de diamante, polvos de carburo metálico.

5

Además se pueden emplear polvos de metal tales como bronce, bronce de aluminio, bronce de cobre, polvos de paladio, plata, oro, hierro, níquel, cromo, catalizadores a base de metales nobles, metales pesados y metales de los elementos de transición tales como hierro, níquel, cobalto, cobre, plata, oro, platino, paladio, iridio, cinc, cadmio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso y hafnio.

10

Las bolas huecas se pueden espolvorear también con compuestos orgánicos insolubles en agua, ante todo con polímeros de partícula fina insolubles en agua. Con preferencia se emplean aquellos polímeros que se emplean como polvos en los sistemas de recubrimiento tales como polvos a base de epóxido, polvo de acrilato, polvo de poliéster, cloruro de polivinilo, polietileno, poliamidas, copolímeros de etilenoacetato de vinilo saponificados. Estos polvos se emplean generalmente en los procesos de pulverización de polvos electrostáticos o en los procesos de sinterización en lechos fluidificados.

15

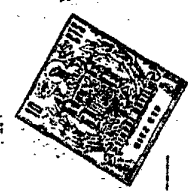
20

Para espolvorear se pueden emplear asimismo productos naturales tales como serrín, turba, ceras, semillas o polen. Asimismo se pueden emplear pigmentos blancos y de color orgánicos o inorgánicos tales como sulfuros, litoponas, dióxido de titanio, ftalocianinas orgánicas, compuestos azóicos, cromo y pigmentos de plomo.

25

30

Con preferencia se emplean como polvos yeso, cemen-



to, talco, polvo de cuarzo, bronce de metal, grafito así como pigmentos blancos y de color. Se pueden emplear también mezclas de distintos polvos.

5 Las perlas huecas obtenidas según la presente invención poseen después del proceso de recubrimiento sobre su superficie una película de adhesivo de unos 0,01 - 50 μ , preferentemente 1 - 20 μ de espesor que retienen las partículas de polvo sobre la membrana de la esfera. El espesor de la capa de polvo depende del diámetro de las partículas del polvo que deberá encontrarse en 0,5 a 100 μ . Debido al proceso del espolvoreo aumenta el diámetro de la esfera en 0,01 a 1000 %.

10 El diámetro de la esfera de las perlas provistas de adhesivo y espolvoreadas asciende aproximadamente a 11 μ - 6 mm, preferentemente 11,1 μ a 5,85 mm.

15 Las perlas huecas esféricas, de libre fluidez, se pueden tamizar, separar por aventado, fraccionar según tamaño de partícula, secar ulteriormente, hinchar ulteriormente por vía térmica y sirven como materiales de relleno ligero para espumas sintácticas, como materiales de carga para masas de relleno plásticas o duroplásticas, masas para rellenar grietas,

20 masas para enfoscar, como material de relleno de embalaje ligero, como material-soporte ligero para catalizadores y colorantes.

25 Mediante el revestimiento de las perlas huecas con adhesivo y ulterior espolvoreo se pueden obtener estructuras esféricas con propiedades de material especiales. Las perlas huecas espolvoreadas con cemento o yeso son especialmente bien adecuadas en el sector de la construcción para la fabricación de elementos de construcción ligeros. Las perlas huecas espolvoreadas con sílice o polvos de ácido silícico o polvos de

30



5 cuarzo son resistentes a la inflamación y sirven para la fabricación de elementos antifuego de reducido peso. Asimismo se pueden emplear como relleno suelto para el aislamiento térmico o como sustrato para los enfoscados. Las perlas huecas recubiertas sirven también como material de relleno ligero para ahuecar la tierra de los jardines. Aquí es de especial ventaja que las perlas se puedan espolvorear también con abonos, materiales fomentadores del crecimiento, agentes pesticidas, intercambiadores de iones, tamices moleculares y, por lo tanto, actuar como soportes para aditivos mejoradores de la estructura del suelo.

10 Las esferas huecas espolvoreadas se emplean como materiales de relleno ligeros. Así, por ejemplo, de yeso, agua y esferas huecas de libre fluidez recubiertas de yeso se puede preparar un yeso espumado con un peso específico de 0,2 a 0,9 g/cm³. De estas mezclas se preparan placas de cartón enyesado espumado que se pueden emplear en la construcción de interiores.

15 Las esferas huecas recubiertas son excelentes materiales soporte para los catalizadores ya que, debido a su reducido peso y gran superficie, se pueden mantener fácilmente en suspensión en los reactores de lecho fluido.

20 Mediante el método de espolvoreado de una mezcla de perlas huecas-adhesivo/pastosa se pueden preparar materiales espolvoreados en espesores de capa definidos que, en el caso límite se puede componer de una capa de un sólo grano. En el recubrimiento superficial con un sólo grano se encuentran todos los granos de polvo en la superficie siendo accesibles para procesos catalíticos.

30 Espolvoreados con colorantes se pueden fabricar con



unas necesidades de colorantes extraordinariamente reducidas.
unos materiales portadores de colorantes luminosos y de buen
recubrimiento. Por ejemplo son suficientes 2 g de un colorante
de tono lleno rojo de grado comercial a base de dispersión,
5 agregado a la mezcla pastosa de perlas huecas, seguido de un
espolvoreado con talco hasta secar, para teñir 50 litros de
perlas huecas de un rojo brillante. Estas perlas huecas teñi-
das se pueden emplear en lugar de pigmentos en las pinturas o
para el enfoscado. Aquí se emplean preferentemente perlas hue-
cas con un diámetro de 0,01 a 0,1 mm.

10

Los porcentajes y partes indicados en los ejemplos
se refieren al peso siempre que no se señale lo contrario.

Ejemplo 1

15 1 litro de perlas huecas húmedas (densidad aparente
0,005 g/cm³, referido al material seco) de copolímero
de cloruro de vinilo-etileno con un contenido en etileno de
un 13,5 % en peso, referido al polímero, y diámetros de partí-
cula de 100 a 1300 μ se mezclan en forma húmeda con agua (72
% en peso de agua) con 100 g de una solución al 5 % de alcohol
20 polivinílico y se introduce en un tambor rotativo con agita-
dor de espiga girando en dirección opuesta. Mediante introduc-
ción lenta de 100 cc de talco se separa la masa pastosa a un
material granulado de libre fluidez con una densidad aparente
(referido al material seco) de 0,062 g/cm³. La masa de libre
25 fluidez se seca en un secador neumático de laboratorio y me-
diante tamizado se separa una fracción de la granulometría
300 a 800 μ.

25

500 cc de las perlas huecas secas, de libre fluidez,
recubiertas se amasan con 100 g de una resina de colada de
30 poliéster insaturada a base de éster de ácido maléico y esti-

30



5 reno y con 3 g de pasta de benzoil-peróxido-dibutilftalato (50 % en peso de peróxido) se endurece a temperatura ambiente. Se forma una espuma de poliéster sintáctico del peso específico 0,43 g/cm³ que se puede clavar y mecanizar con levantamiento de virutas sin que se rasgue. Si el ensayo se realiza con cantidades iguales de perlas huecas de cloruro de vinilo-etileno sin tratar se obtiene una espuma de poliéster sintáctico del peso específico 0,8 g/cm³; una parte de las perlas huecas se destruye durante este proceso por el estireno monómero.

10 Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1 pero a un litro de perlas huecas húmedas de agua (densidad aparente 0,004 g/cm³, referido al producto seco) se agregan 100 g de un latex al 50 % de un copolímero de etileno-cloruro de vinilo con un 26 % en peso de etileno copolimerizado. En la mezcla pastosa húmeda se introducen y agitan, como arriba, 200 cc de polvo de cuarzo con un diámetro de partícula de 30 a 80 μ. Se obtiene una mezcla de libre fluidez que aún se puede secar ulteriormente sin que formen polvo como las perlas huecas sin tratar. La densidad aparente asciende ahora a 0,93 g/cm³ y el diámetro de las perlas huecas a 150 μ hasta 1800 μ. Bajo el microscopio se aprecia que durante este proceso se ha mantenido la estructura esférica libre de agujeros. La masa de perlas huecas resistente a la inflamación se puede emplear como relleno suelto para el aislamiento de pozos tubulares.

25 Ejemplo 3

30 1 litro de perlas huecas húmedas de copolímero de cloruro de vinilo-etileno, como descrito en el ejemplo 1, se mezcla con 100 g de solución acuosa al 25 % de silicato sódico y, como descrito en el ejemplo 1, se espolvorean con 200

cc de vidrio molturado de la granulometría alrededor de $30\ \mu$. La mezcla de libre fluidez se seca ulteriormente al aire. La estructura de perlas se mantiene también después de calentar durante largo tiempo a 100°C mientras que las perlas huecas sin tratar se encogen. La densidad aparente de las perlas huecas fue de $0,34\ \text{g/cm}^3$, su diámetro de 160 a $1600\ \mu$. Las perlas huecas recubiertas de silicato sódico y polvo de vidrio se pueden emplear como aditivos no combustibles para poliésteres y espumas de poliepóxido.

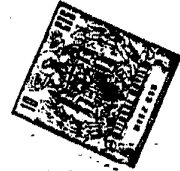
Ejemplo 4

Se repite el ejemplo 2 pero en lugar del latex de cloruro de vinilo-etileno se emplean 10 g de un latex al 50 % de un adhesivo usual en el mercado a base de estireno-acrilato de butilo-ácido acrílico. La pasta se espolvorea con 500 cc de polvo de grafito. Se obtienen perlas huecas con la densidad aparente de $0,16\ \text{g/cm}^3$ con una superficie eléctricamente conductora. Los diámetros se encontraron entre $110\ \mu$ y $1350\ \mu$.

En lugar del polvo de grafito se puede emplear también bronce de aluminio o bronce de cobre. Estas perlas huecas recubiertas, eléctricamente conductoras, se pueden emplear, por ejemplo, para la reflexión y absorción de microondas (banda 3 cm).

Ejemplo 5

10 litros de perlas huecas húmedas de un copolímero de cloruro de vinilo-etileno con un 14 % en peso de etileno incorporado (densidad aparente $0,006\ \text{g/cm}^3$, referida al producto seco) y un contenido en agua de un 60 %, que antes de su esponjamiento se habían mezclado con 100 g de una solución al 5 % de celulosa metilica se espolvorean con 2000cc de polvo



de yeso en una máquina mezcladora de hormigón. Se obtiene una mezcla seca, de libre fluidez, que se puede transportar neumáticamente y ensacar.

5 La densidad aparente asciende ahora a $0,23 \text{ g/cm}^3$, los diámetros de los cuerpos huecos se encuentran entre 120 y 1500μ . 5 litros de perlas huecas recubiertas con yeso se mezclan con igual volumen de polvo de yeso y agua hasta obtener una pasta y se aplica entre dos bandas de papel formando una capa de 2 cm de espesor. Después de fraguar se obtiene una
10 placa de cartón de yeso del peso específico aproximado de $0,7 \text{ g/cm}^3$.

Ejemplo 6

10 litros de perlas huecas húmedas del ejemplo 5 se mezclan con 1000 g de una dispersión acuosa al 40 % de polietileno hasta obtener una pasta y en un mezclador de hormigón se espolvorean, después de agregar 500 g de un abono de superfosfato, con 3 litros de harina de turba. La mezcla suelta, de libre fluidez se emplea como agente ahuecador del suelo en el cultivo de plantas. La densidad aparente de las perlas huecas espolvoreadas es de $0,29 \text{ g/cm}^3$, sus diámetros se encuentran entre 200μ y 2000μ .
15
20

Ejemplo 7

50 litros de perlas huecas según el ejemplo 5 del diámetro 300μ a 1400μ y un contenido en agua de 60 % en peso se mezclan con 2 litros de adhesivo al 50 % de un polímero acuoso de emulsión de cloruro de vinilo-etileno hasta obtener una masa parecida a nata y se tiñe con 5 g de una pasta tonalizadora azul comercial para colorantes de emulsión a base de ftalocianina. Se forma una mezcla intensamente azul que
25

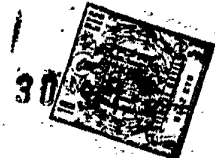


a continuación se espolvorea con talco, como descrito en el ejemplo 1, hasta obtener una masa seca. La densidad aparente de estas perlas huecas, referido al producto seco, asciende a 0,065 g/cm³, su diámetro medio a 500 μ . Estas perlas huecas se pueden emplear en lugar de pigmento azul en las masas de enfoscado o en las masas de aplicación con adhesivo siendo la cantidad del ejemplo suficiente para teñir intensamente azul una masa de enfoscado para 500 m² de superficie. Debido a que las perlas huecas se pueden emplear como material soporte ligero para los pigmentos pueden teñir con 5 g de pasta unos 50 m² de superficie de enfoscado.

+ N O T A +

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 fecha 6 de abril de 1.974, bajo el número P 24 16 812.5, 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 FABRICACION DE PERLAS HUECAS DE LIBRE FLUIDEZ DE MATERIALES SINTETICOS TERMOPLASTICOS; caracterizándose por lo siguiente:**

1ª.- Procedimiento para la fabricación de perlas huecas de libre fluidez de materiales sintéticos termoplásticos, con una densidad aparente de 0,005 a 3,0 g/cc, un diámetro desde unas 11 μ a 6 mm y una superficie libre de agujeros,



5

caracterizado porque las perlas huecas, que se han mezclado con un 10 a 2.000 % en peso de agua, referido a las perlas huecas secas, se mezclan con 10 a 2.000 partes en peso, referido a 100 partes en peso de perlas huecas secas de un adhesivo disuelto o dispersado en agua, después de lo cual la mezcla pastosa se separa en una mezcla de libre fluidez mediante la adición de como mínimo un polvo secador insoluble en agua, empleándose 0,05 a 5,0 partes en volumen del polvo por parte en volumen de perlas huecas secas.

10

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material sintético termoplástico se emplean copolímeros de cloruro de vinilo-etileno conteniendo un 8 a 20 % en peso de etileno.

15

3º.- Procedimiento para la fabricación de perlas huecas de libre fluidez de materiales sintéticos termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 30 SET. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GONZALEZ ASEBA Y ENDESA
p. de Firmador L. Gordo Ferrández