



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 457.620	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 6-Abril-1.977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 26 16 083.8	32 FECHA 13-Abril-1.976	33 PAIS República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B 25 D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOJAS ESPUMADAS MEDIANTE CALAN- DRADO". 28 NOV. 1977		
71 SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE D-6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana -		
72 INVENTOR (ES) 1) Herbert Stadler 4) Dr. Gerhard Otten derechos a la soli- 2) Dr. Ernst Weiss 1) a 4) de nacionalidad citante (Ley de 3) Werner Lorz alemana, han cedido sus 25-7-57)		
73 TITULAR (ES) El mismo solicitante		
74 REPRESENTANTE D. Pablo Agudo Obregón		

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOJAS ESPUMADAS MEDIANTE CALANDRADO".

Memoria descriptiva

Se sabe obtener hojas espumadas a partir de mezclas de polimerizados de cloruro de vinilo, que contienen agentes expansivos, según el procedimiento llamado de Luvitherm, calandrándose primeramente las mezclas a temperaturas por debajo del punto de descomposición del agente expansivo hasta formar una hoja y a continuación se calienta la hoja calandrada sobre el cilindro de Luvitherm para el espumado hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo (Cf. DOS 21 45 026). Este procedimiento, en el que el espumado no tiene lugar durante el calandrado propiamente dicho de la mezcla que contiene los agentes expansivos, sino durante la luvitermización de la hoja continua calandrada, está vinculado a las instalaciones de calandrado que están equipadas con un cilindro Luvitherm. Esto tiene como consecuencia el inconveniente de que en la elección de los componentes de la mezcla (componentes de la receta) existe una gran limitación, pues una gran parte de los habituales medios auxiliares de elaboración para polimerizados de cloruro de vinilo provoca la adherencia en el cilindro de Luvitherm, debido de manera especial a que las temperaturas necesarias

para la luvitermización están habitualmente por encima de las temperaturas que se aplican en el calandrado propiamente dicho. Con este procedimiento sólo se pueden utilizar convenientemente los polimerizados, obtenidos mediante polimerización por emulsiónamiento, y de un valor K relativamente elevado. Otro inconveniente es el cubrimiento, necesario por lo regular, de la hoja espumada, para transformar en una hoja plana la formación en gran parte ondulada, obtenida sobre el cilindro Luvitherm durante la espumación.

Según esto es cometido de la invención preparar un procedimiento para la obtención de hojas espumadas a partir de mezclas de polimerizados termoplásticos que contienen agentes expansivos, que no posee los inconvenientes precedentes y que se caracteriza especialmente por una gran rentabilidad, sencillez en la realización y versatilidad, es decir independencia de componentes de receta y de procedimientos de calandrado.

Este problema se resuelve por medio de un procedimiento para la obtención de una hoja espumada a partir de mezclas de polimerizados termoplásticos que contienen agentes expansivos, en el que se calandra las mezclas, eventualmente plastificadas con anterioridad, en una calandra que tiene más de dos cilindros formando una hoja continua, constituyendo un resalte de material por lo menos delante de las dos primeras aberturas de cilindros en la dirección de

marcha de la hoja continua ésta se calienta hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo y la hoja espumada se retira de la calandra, que se caracteriza por el hecho de que la hoja continua se calienta durante el calandrado hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo antes del acceso al último cilindro de la calandra para el espumado.

En el procedimiento según la invención el proceso de espumado se efectúa por tanto durante el calandrado en la calandra misma y no en un cilindro de espumado conectado a continuación de la calandra propiamente dicha. Sorprendentemente se ha visto que las pequeñas burbujas de gas formadas en la hoja continua durante la espumación al pasar esta hoja continua espumada a través de otras aberturas de cilindros no son eliminadas, o lo son solo en una medida reducida, del material plástico. Frente a esto era de esperar que en una abertura de cilindro de la calandra que presenta una presión muy elevada y a temperaturas de calandra al mismo tiempo relativamente elevadas se destruiría una vez más totalmente la estructura celular de la hoja continua espumada.

El calandrado de las mezclas convenientemente preplastificadas tiene lugar preferentemente en calandras que tienen tres a seis cilindros, que se encuentran en la disposición F, I, L, S o Z. En el caso de una calandra de cuatro o cinco cilindros la hoja continua se espuma ventajosamente

en la zona comprendida entre el cilindro último y el cuarto empezando por el último (en la dirección de marcha de la hoja continua), es decir se calienta hasta una temperatura que se encuentra por encima del punto de descomposición del agente expansivo, calandrándose bajo formación de un resalte de material o bien delante de todas las aberturas de cilindros o solo delante de la primera abertura de cilindro hasta la penúltima. El calentamiento de la hoja continua hasta por encima de la temperatura de descomposición del agente expansivo tiene lugar por medio de calor por contacto con uno o varios cilindros calentados convenientemente o por medio del calor por fricción producido en uno o varios resaltes de material. Se ha mostrado como especialmente ventajoso el efectuar el calentamiento de la hoja continua hasta por encima de la temperatura de descomposición del agente expansivo en el cilindro penúltimo de la calandra (en la dirección de marcha de la hoja continua) mediante calor por contacto y además en el resalte de material que se encuentra delante de la última abertura de cilindro por medio de calor por fricción o si se efectúa el calentamiento sobre el cilindro penúltimo de la calandra calentado convenientemente y eventualmente además sobre el último cilindro de la calandra, calandrándose sin formación de un resalte de material delante de la última abertura de cilindro. En uno de los procedimientos se inicia según esto el espumado de la hoja continua so

bre el penúltimo cilindro de la calandra y durante el paso por la última abertura de cilindro con resalte de material se concluye el espumado, en cambio en el otro procedimiento al comienzo y la terminación del espumado se efectúan al marchar la hoja continua sobre el penúltimo cilindro de la calandra y la última abertura de cilindro (ante la que no existe ningún resalte de material) actúa como abertura alisadora para la hoja continua previamente espumada.

Como se ha mencionado ya, la temperatura de espumación está por encima del punto de descomposición del agente expansivo. Hacia arriba esta temperatura de espumación viene determinada por la temperatura de descomposición del polímero. No obstante en general la temperatura de espumación se encuentra por debajo de 230°C.

Como polimerizados termoplásticos entran en consideración todos aquéllos que se pueden calandrar bajo la formación de un resalte de material rotativo (amasado con rodillo).

Como ejemplos se pueden mencionar: polimerizados olefinicos, como polietileno o polipropileno; polimerizados estirénicos, polimerizados de acrilnitrilo-butadieno-estireno (ABE), metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBE) así como metilmetacrilato-acrilnitrilo-butadieno-estireno (MABE); polimerizados a partir de éster del ácido acrílico o del metacrílico, como polibutilacrilato, polimetilmetacrilato.

Se utilizan preferentemente polimerizados sobre la base de cloruro de vinilo, es decir homopolimerizados de cloruro de vinilo o copolimerizados y copolimerizados por injertos de cloruro de vinilo y monómeros copolimerizables. Como monómeros idóneos son, por ejemplo, olefinas y diolefinas, como etileno, propileno, butadieno; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos lineales o ramificados con dos a veinte, preferentemente hasta cuatro átomos de carbono como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo; halogenuros de vinilo, como fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, éter vinílico; ácidos no saturados, como ácido maleico, fumárico, acrílico, metacrílico y sus monoésteres o diésteres con monoalcoholes o dialcoholes con uno a 10 átomos de carbono; acrilnitrilo, estireno, ciclohexilmaleinimida. Son especialmente preferidos los polimerizados sobre la base de cloruro de vinilo, que mediante polimerización han sido obtenidos en emulsión de poco emulsionante, en suspensión o en masa y presentan un valor K según Fikentscher de 50 a 80, preferentemente de 55 a 70.

Se pueden utilizar también mezclas de los mencionados polimerizados termoplásticos. Son preferidas mezclas de homopolimerizados, copolimerizados o copolimerizados por injertos de cloruro de vinilo con llamadas resinas resistentes al choque, por ejemplo los polimerizados de ABE, MBE y

MABE anteriormente mencionados, o polietileno clorurado y eventualmente con los llamados medios auxiliares fluidizadores (processing aids), como por ejemplo polimetilmetacrilato de bajo peso molecular, ascendiendo la parte de resinas resistentes al choque y los medios auxiliares fluidizadores a 1 - 15 por ciento de peso por lo regular en relación con el polimerizado de cloruro de vinilo.

Como agentes expansivos son idóneos compuestos sólidos orgánicos o inorgánicos, que disocian gas a temperaturas comprendidas entre 170 y 220°C, como azocompuestos, hidrazidas, aminnitritos, bicarbonatos y oxalatos. Como ejemplos se pueden mencionar azodicarbonamida, dinitrosopentametilentetraamina, difeniloxid-4,4-disulfhidrazida y bicarbonato sódico. El agente expansivo se utiliza convenientemente junto con un medio de nucleización, es decir medios con los que se puede controlar la temperatura de descomposición del agente expansivo; como medios de nucleización pueden utilizarse por ejemplo sales u óxidos de cadmio, plomo o zinc. La parte de agente expansivo y eventualmente de agente de nucleización asciende convenientemente a 0,1 - 2, preferentemente de 0,2 a 1,5 por ciento de peso en relación con el polimerizado termoplástico utilizado.

A la mezcla de polimerizado termoplástico y agente expansivo se añaden convenientemente sustancias auxiliares de elaboración, como estabilizadores frente al calor

o a la luz, deslizantes y plastificantes así como eventualmente otras cargas y especialmente aditivos como colorantes, pigmentos, aclarantes ópticos y productos antiestáticos.

175 Como termoestabilizadores son adecuados por ejemplo compuestos monoalquilestánicos y dialquilestánicos con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, en los que las valencias restantes del estaño, están unidas a otros substituyentes por medio de oxígeno y/o átomos de azufre; éster del ácido aminocrotónico; derivados de la urea o de la tiourea; 180 -fenilindol; sales de metales alcalinotérreos, del zinc y cadmio con ácidos carboxílicos alifáticos o ácidos oxicarboxílicos alifáticos. Se prefieren estabilizadores de estaño-azufre orgánicos como di-metilestaño-bis-(2-etilhexil-tioglicolato), di-n-butilestaño-bis-(2-etilhexiltioglicolato), 185 di-n-octilestaño-bis-(2-etilhexiltioglicolato). Los estabilizadores se utilizan en cantidades de 0,2 a 3 por ciento de peso en relación con la mezcla total; se pueden utilizar también mezclados entre sí así como coestabilizadores y antioxidantes habituales.

190 Como deslizantes se pueden utilizar por ejemplo uno o varios ácidos carboxílicos alifáticos superiores y ácidos oxicarboxílicos, así como sus ésteres y amidas, como ácido esteárico, ácido montánico, bis-estearoil-etilendiamina o bis-palmitoil-etilendiamina, éster del ácido montá 195 nico de etandiol o 1,3 butandiol, saponificados eventual-

mente en parte; alcoholes grasos con más de 10 átomos de carbono así como sus ésteres; poliolefinas de bajo peso molecular así como parafina dura, en cantidades de 0,1 a 4 por ciento de peso en relación con la mezcla total.

200 Como plastificantes pueden utilizarse por ejemplo uno o varios ésteres de ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos aromáticos o alifáticos, de ácidos alquilsulfónicos superiores y de ácidos fosfóricos, como di-2-etilhexilftalato, di-2-etilhexiladipato o sebacato, éster del ácido alquilsulfónico del fenol y del cresol, tricresilfosfato o aceites de soja o de ricino epoxidizados, En caso de utilización de plastificantes su proporción, en relación con la mezcla total, asciende convenientemente a 10 hasta 40 por ciento de peso.

210 La preparación de las mezclas de polimerizado termoplástico pulverulento, agente expansivo, medios auxiliares de elaboración y eventualmente otras cargas tiene lugar mediante mezcla íntima de los componentes, por ejemplo en una mezcladora rápida usual en la elaboración del plástico. La mezcla se aporta convenientemente a la primera abertura de cilindro de la calandra en estado ya plastificado. La preplastificación de la mezcla se puede efectuar en todos los equipos usuales de gelificación, con extrusora de uno o varios husillos, extrusora de cilindros planetarios, 215 amasadora o laminador mezclador. Tanto en el mezclado como 220

también en el preplastificado hay que procurar que la temperatura de la mezcla permanezca por debajo del punto de descomposición del agente expansivo utilizado.

225 En caso de polimerizados sobre la base de cloruro de vinilo sin plastificantes y con azodicarbonamida como agente expansivo la temperatura no debe rebasar los 130 °C aproximadamente durante los dos procesos de mezcla y preplastificación. El material previamente plastificado se
230 aporta a continuación de la forma habitual a la primera abertura de cilindro de una calandra convenientemente compuesta de 4 o 5 cilindros y se lamina formando una hoja continua, calentándose preferentemente hasta 190 a 195° C los cilindros sobre los que no se espuma, y preferentemente hasta 205 a 215° C el cilindro o cilindros sobre los que se espuma la
235 hoja continua. La hoja continua espumada es extraída del último cilindro de la calandra y llevada convenientemente a un dispositivo de enrollamiento. Si las mezclas de polimerización contienen también plastificantes, las temperaturas indicadas serán convenientemente algo más bajas.

240 El procedimiento según la invención se caracteriza por una serie de ventajas. Se puede realizar de una manera sencilla, pues se puede llevar a cabo en todas las calandras que se utilizan habitualmente para la producción de hojas calandradas y no deben emplearse en este caso dispositivos
245 conectados a continuación, como cilindros Luvitherm

y tramo de estirado, que se requieren en el caso de aplicar se los conocidos procedimientos de espumación para mejorar las propiedades de las hojas continuas espumadas. El procedimiento según la invención es asimismo versátil, pues se puede aplicar a todos los polímeros y mezclas de polímeros calandrables, en los que no se requiere una Luvithermización subsiguiente de la hoja continua y así es el número preponderante de los polimerizados termoplásticos, calandrables. Pero además de esto - a diferencia del procedimiento Luvitherm - la posibilidad de formulación de las mezclas es muy variable. A los polimerizados utilizados se pueden añadir las cargas más diversas, convenientes para la elaboración y ventajosas para las propiedades físicas, por lo cual es posible obtener hojas espumadas en regulaciones frágiles, resistentes a los golpes y blandas así como eventualmente en otras diferentes. Las hojas espumadas obtenidas según el procedimiento conforme a la invención tienen por lo regular un espesor comprendido entre 100 y 1.500 μm , preferentemente entre 200 y 1.200 μm . En el caso de hojas espumadas de polimerizados de cloruro de vinilo la densidad oscila entre 0,7 y 1,2 g/cm^3 , preferentemente entre 0,9-1,1 g/cm^3 . Las hojas espumadas (hojas ligeras) producidas según la invención se pueden utilizar ventajosamente allí donde se requieren peso reducido, gran rigidez en relación con el peso, requisitos no muy elevados respecto a la permeabilidad del gas

y reducido precio por volumen. Las hojas ligeras de cloruro de policloruro de vinilo ofrecen como ventaja ulterior una elevada resistencia a los disolventes y una buena combustibilidad. Un campo especial de uso es según esto, por ejemplo, el amplio sector de los envases, por ejemplo como material envolvente amortiguador de choques.

La invención se ilustra ahora más detalladamente con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

- 280 Los siguientes componentes de mezcla se mezclan en una mezcladora rápida
- 33,65 % de peso de homopolimerizado de cloruro de vinilo en emulsión, valor K 54,
- 285 53,0 % de peso de copolimerizado por injertos de cloruro de vinilo en emulsión sobre un copolimerizado de butadieno y acrilnitrilo de 93 % de peso de cloruro de vinilo y 7 % de butadieno y acrilnitrilo en la relación de peso 90 : 10, obtenido según el procedimiento de la copia de memoria de la patente alemana 1 226 790,
- 290 8,0 % de peso de polimerizado de ABE de la composición 23% de peso de acrilnitrilo, 17 % de peso de butadieno y 60% de peso de estireno,
- 0,8 % de peso de azodicarbonamida,
- 295 1,2 % de peso de Di-n-octilestafio-bis(2-etilhexiltioglicolato),

0,2 % de peso de bis-estearoiletildiamina,
3,0 % de peso de creta,
0,15 % de peso de óxido de zinc.

300 La mezcla se plastifica en una amasadora Buss y a
continuación sobre una laminadora mezcladora de alimentación
a temperaturas de un máximo de 170°C. El material plastifi-
cado se calandra en una calandra de 5 cilindros en F que
calandra bajo la formación de un resalte de material rotati-
vo delante de cada separación de cilindro, calentándose los
305 dos primeros cilindros hasta unos 190 a 195°C, el tercer
cilindro hasta unos 195 a 200°C, el cuarto cilindro hasta
unos 205 a 215°C y el quinto cilindro hasta aproximadamente
195°C. El espumado de la hoja continua, es decir, la descom-
posición de la azodicarbonamida se controla de manera que
310 empieza durante el paso de la hoja continua a través del
cuarto cilindro (mediante calor por contacto) y continua y
concluye en la última abertura del cilindro (mediante calor
adicional por fricción en el resalte del material). La hoja
espumada marcha en entrelazamiento relativamente grande so-
315 bre el quinto cilindro y es sacado y enrollado por éste.
El espesor de la hoja espumada asciende a 0,8 mm, su densi-
dad es de 0,95 g/cm³.

Ejemplo 2

320 Los siguientes componentes de mezcla se mezclan en una mezcla-
dora rápida:

- 94,7 % de peso de copolimerizado por injertos, de cloruro de vinilo en emulsión sobre un copolimerizado de etileno y acetato de vinilo, alcanzando la parte de acetato de etilenvinilo 10% de peso,
- 325 0,8 % de peso de azodicarbonamida,
1,2 % de peso de Di-n-octilestano-bis(2-etilhexiltioglicolato),
0,2 % de peso de polimetilmetacrilato de bajo peso molecular,
3,0 % de peso de creta,
- 330 0,1 % de peso de óxido de zinc.
- La plastificación previa de la mezcla tiene lugar como en el ejemplo 1. El material plastificado se calandra sobre una calandra de cinco cilindros en F bajo formación de un resalte de material rotativo, delante de cada abertura de cilindro con excepción de la última abertura de cilindro, calentándose los tres primeros cilindros hasta unos 195 a 200°C, el cuarto cilindro hasta unos 210°C y el quinto cilindro hasta unos 205°C y la última abertura de cilindro se regula a 1 mm aproximadamente. El espumado de la hoja continua se controla de tal manera que tiene lugar durante el paso de la hoja continua por el cuarto cilindro (mediante calor por contacto).
- 335 La hoja espumada es sacada y enrollada por el quinto cilindro, como en el ejemplo 1.
- 340 La hoja ligera preparada de este modo tiene un espesor de
- 345 0,8 mm y una densidad de 0,92 g/cm³.

Ejemplo 3

Los siguientes componentes de mezcla se mezclaron en una mezcladora rápida:

- 350 77,3 % de peso de homopolimerizado de cloruro de vinilo en suspensión del valor K 70,
0,7 % de peso de azodicarbonamida,
1,5 % de peso de Di-n-octilestano-bis(2-etilhexiltioglicolato).
0,2 % de peso de ácido esteárico,
355 20,0 % de peso de Di-2-etilhexilftalato,
0,3 % de peso de óxido de zinc.

La mezcla se plastifica previamente en una laminadora mezcladora a temperaturas de cilindros de 120 a 140°C y se calandra en una calandra de 4 cilindros en S bajo formación de un resalte de material delante de cada abertura de cilindro; 360 las temperaturas de los cilindros son (en dirección del paso de la hoja sin fin): 175°C, 180°C, 190°C y 175°C. El espumado de la hoja continua tiene lugar por consiguiente en el penúltimo cilindro de la calandra.

365 La hoja ligera obtenida tiene un espesor de 0,4 mm y una densidad de 0,92 g/cm³.

REIVINDICACIONES

- 1). Procedimiento para la obtención de hojas espumadas a partir de mezclas de polimerizados termoplásticos que 370 contienen agentes expansivos, en el que las mezclas even-

375 tualmente plastificadas con anterioridad se calandran en una calandra de más de dos cilindros hasta formar una hoja continua, bajo la formación de un resalte de material por lo menos delante de las dos primeras aberturas de cilindro en dirección del paso de la hoja continua, ésta se calienta hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo y se saca la hoja espumada de la calandra, caracterizado por el hecho de que la hoja continua se calienta hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo durante el calandrado, antes de acceder al último cilindro de la calandra para el espumado.

380 2). Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el calentamiento de la hoja continua hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo tiene lugar en la zona comprendida entre el último cilindro de la calandra y el cuarto empezando desde el final, calandrándose bajo la formación de un resalte de material delante de todas las aberturas de cilindros.

390 3). Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el calentamiento de la hoja continua hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo tiene lugar en la zona comprendida entre el último cilindro de la calandra y el cuarto empezando desde el final, calandrándose sin formación de un resalte de material en la última abertura de cilindro.

395

400 4). Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el calentamiento de la hoja continúa hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo tiene lugar sobre el penúltimo cilindro de la calandra mediante calor por contacto y en el resalto de material que se encuentra delante de la última abertura de cilindro mediante calor por fricción.

405 5). Procedimiento según reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el calentamiento de la hoja continúa hasta por encima del punto de descomposición del agente expansivo tiene lugar sobre el penúltimo cilindro de la calandra mediante calor por contacto.

410 6). Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como polimerizado termoplástico se utiliza un polimerizado de cloruro de vinilo y como agente expansivo azodicarbonamida.

7). " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOJAS ESPUMADAS MEDIANTE CALANDRADO".

Esta memoria consta de 17 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 6 de Abril de 1.977

