

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 17.523



251173

251173

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de polimerizados  
"estirolicos espumables".

=====

Solicitante:

BADISCHE ANILIN & SODA FABRIK Aktiengesellschaft,  
entidad alemana, domiciliada en Ludwigshafen a./Rhein,  
Alemania.

====

- Para la obtención de materiales sintéticos termoplásticos espumables ya se han propuesto como agentes de expansión los líquidos de bajo punto de ebullición que no disuelvan el material sintético y solo le esponjen. Como fermentos para los polimerizados estirolicos se han acreditado los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos líquidos de fácil volatilización, que tengan puntos de ebullición que se encuentren por debajo de los puntos de reblandecimiento de los polime-
- 5.



251173

- rizados. Para obtener los polimerizados que contengan los agentes de expansión se puede o bien polimerizar una mezcla del estírol monomero con el agente de expansión líquido o bien introducir el agente de expansión en
5. el polimerizado terminado. En este último modo de trabajo se difunde el agente de expansión en el polimerizado. Aunque el poliestírol y los demás polimerizados estirólicos no son solubles en los hidrocarburos antes mencionados, las partículas de estos polimerizados se esponjan tan fuertemente, que pronto se aglutinan. De esta manera se dificulta la introducción y elaboración del agente de expansión en las partículas del polimerizado, ya que el manejo técnico de masas tan pegajosas presenta grandes dificultades.
- 10.
15. Sorprendentemente se ha descubierto que se pueden obtener polimerizados estirólicos espumables, que no se aglutinan, con el tratamiento con agentes de expansión líquidos si, en recipientes cerrados, los polimerizados estirólicos de granulación fina se tra-
20. tan con mezclas de cantidades predominantes de agua y reducidas cantidades de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos de fácil volatilización a temperaturas más elevadas, pero por debajo del punto de reblandecimiento de los polimerizados estirólicos.
25. Aunque los hidrocarburos líquidos empleados como agente de expansión no son miscibles con agua, con el presente procedimiento se logra distribuir el agente de expansión muy igualmente en los polimerizados estirólicos. Es conveniente efectuar el

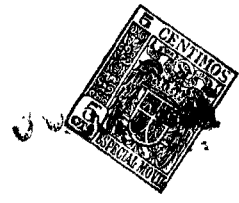


## 251173

tratamiento de los polimerizados estirólicos con las mezclas de agua-hidrocarburos bajo la presión de un gas. Para originar la sobrepresión son adecuados por ejemplo, aire, nitrógeno, dióxido carbónico o hidrógeno.

5. La presión de estos gases será convenientemente en 1 hasta 2 atmósferas superior a la presión de vapor del agente de expansión a la temperatura del tratamiento. Las temperaturas del procedimiento se varían en dependencia del punto de reblandecimiento de los polimerizados estirólicos y se encontrarán en 5 hasta 20° por debajo de la temperatura de reblandecimiento determinada por el método de Vicat.

- El procedimiento se puede realizar preparando en un autoclave, provisto con un agitador, el agua
15. y las partículas del polimerizado. Después de calentar a la temperatura deseada y aplicar la presión deseada se empuja en el autoclave el hidrocarburo, provisto como agente de expansión, poco a poco en pequeñas cantidades, preferentemente en forma continua. Terminada
  20. la reacción se enfría, se retira el agua y el producto se seca a temperaturas bajas, convenientemente por debajo de 50°. El número de revoluciones y la forma del agitador se seleccionarán de manera que las partículas de polimerizado se mantengan en vivo
  25. movimiento durante todo el transcurso del tratamiento. Para la mejor distribución de los hidrocarburos empleados como agentes de expansión se le pueden agregar al agua pequeñas cantidades de agente de emulsión. Se pueden emplear todos los agentes de emulsión

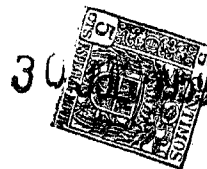


251173

usuales, por ejemplo, jabones naturales o humectantes o de emulsión sintéticos. Por regla general se emplean unos 0,1 hasta 3 % de agente de emulsión, calculado sobre el polimerizado.

5. También mediante la adición de líquidos orgánicos, que son miscibles con agua y no actúan como disolventes o esponjadores sobre los polimerizados estirólicos, se puede lograr una mejor distribución de los hidrocarburos en el agua. Es conveniente diluir los
10. hidrocarburos, empleados como agentes de expansión con estos líquidos antes de introducirlos a presión en el autoclave. Diluyentes adecuados de esta clase son, por ejemplo, los alcoholes alifáticos bajos, tales como metanol o etanol, así como el éter monoetílico y mono-
15. butílico del glicol. Las cantidades de estos diluyentes se pueden variar arbitrariamente; por regla general es suficiente, sin embargo, una mezcla de diluyente e hidrocarburo en la proporción de 1:1.

20. Pero también se pueden emplear simultáneamente emulsionadores y diluyentes. Además de poliestirol se pueden emplear polimerizados mixtos del estirolo, con otros numerosos compuestos. Tales compuestos son, por ejemplo, ésteres, amidas y nitrilos del ácido acrílico y sus homólogos alquilados en la posición  $\alpha$ , ésteres
25. vinílicos de ácido carboxílicos alifáticos y aromáticos, compuestos N-vinílicos, tales como carbazol N-vinílico, imidazol N-vinílico, caprolactam N-vinílico, cetonas insaturadas en  $\alpha$ ,  $\beta$ , tales como cetona vinilometílica o vinilisopropílica, estirolo  $\alpha$ -metílico y estiroles



251173

halogenados o alquilados en el núcleo. Pero asimismo pueden estar en polimerización mixta simultáneamente varias de estas materias con el estirolo. Asimismo, se pueden utilizar para el procedimiento mezclas de distintos polimerizados con polimerizados estirólicos.

5.

Mediante estas muchas posibilidades de variación de la substancia inicial polimera se puede modificar ampliamente el punto de reblandecimiento de cuerpo espumado a fabricar.

10.

El tamaño de las partículas del polimerizado es para el procedimiento solo de importancia secundaria. Naturalmente la duración del tratamiento aumenta con el tamaño medio de las partículas. Por lo general se emplean partículas de polimerizado con un diámetro

15.

de unos 0,1 hasta 5 mm. Las partículas con un diámetro de más de 10 mm. prácticamente no tienen importancia para la ulterior elaboración. Si para finalidades especiales se han de tratar según este procedimiento partículas más bastas que, debido a su mayor velocidad

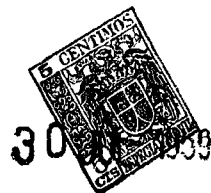
20.

de caída, no se agitan en forma suficiente por el agitador, entonces se pueden agregar al agua sales solubles y de esta manera ajustar la densidad del agente acuoso aproximadamente a aquella de las partículas del polimerizado.

25.

Como agentes de expansión son de especial interés el pentano, hexano, heptano, éter de petróleo y ciclohexano.

El espumado de los polimerizados estirólicos fermentosos, obtenidos según el presente procedimiento,



251173

- se efectúa por calentamiento a temperaturas por encima del punto de ebullición del agente de expansión y del punto de reblandecimiento del polimerizado estiró-lico. Se calienta convenientemente en moldes, con
5. lo que, en un solo proceso de trabajo, se pueden obtener cuerpos porosos formados.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.

- EJEMPLO 1.- En un autoclave de agitación
10. resistente a la presión, se introducen 20.000 partes de agua y 5.000 partes de poliestirol en forma de partículas pequeñas con un diámetro de 2 hasta 5 mm. Después de cerrar la caldera se introducen 3 atm. de nitrógeno, se pone en marcha el agitador y el contenido
15. de la caldera se calienta a 80°. Después de 1 hora se empieza a impulsar con la bomba continuamente el pentano técnico. Durante 10 horas se bombean por hora 50 partes de pentano. A continuación se mantiene aún la caldera durante otras 40 horas a 80°. Después
20. se enfría, se retira la presión, las partículas de poliestirol se filtran en vacío o centrifugan y a 30° se soplan con aire para secar.

- EJEMPLO 2.- Bajo las mismas condiciones de trabajo como en el ejemplo 1, se prepara de las
25. siguientes materias un polimerizado espumable: 20.000 partes de agua 7,5 partes de sulfonato alquílico, 7.500 partes de un polimerizado mixto de 90% de estiro-rol y 10% de nitrilo acrílico, 900 partes de éter de petróleo del margen de ebullición 40 hasta 50°.



## 251173

Por hora se introducen con la bomba 60 partes de éter de petróleo. El secado de este producto se efectúa a 40 hasta 45°.

- EJEMPLO 3.- En los mismos aparatos como
5. en el ejemplo 1 se introducen 20.000 partes de agua, que contiene 75 partes de un producto de reacción de 1 mol. de alcohol octadecílico con 10 mol. de óxido etilénico, 6.000 partes de un polimerizado mixto de 50% de estírol, 25% de nitrilo acrílico y 25% de
10. carbazol N-vinílico en forma de perlas pequeñas con un diámetro de 0,1 hasta 2 mm. La caldera se cierra y, sin introducir gas a presión, se calienta agitando a 100°. Después se impulsan durante 15 horas 60 partes por hora de una mezcla de ciclohexano y pentano técnico
15. (1:1). A continuación se calienta durante otras 80 horas agitando a 100°. Después de enfriar y retirar el agua se secan las partículas del polimerizado a 40 hasta 50°.

- EJEMPLO 4.- Un polimerizado mixto de 95% de estírol y 5% de éster n-butílico del ácido acrílico se
20. trata como descrito en el Ejemplo 1. El pentano que se emplea como agente de expansión está, sin embargo, mezclado con partes iguales de éter glicolmonoetílico.

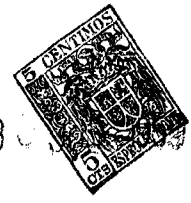
- EJEMPLO 5.- En los aparatos descritos en el
25. ejemplo 1 se introducen: 20.000 partes de agua en la que se han disuelto 600 partes de cloruro sódico y 50 partes de dibutilonaftalín sulfonato sódico, 7.500 partes de un polimerizado mixto de 85% de estírol y 15% de estírol  $\alpha$ -metílico en forma de pequeñas par-

251173



tículas con un diámetro de 2 hasta 4 mm.

- Después de cerrar la caldera y puesto en marcha el agitador, se introduce hidrógeno a 3 atm. de presión y el contenido de la caldera se calienta a 87°.
5. Después de 1 hora se empieza con la adición de una mezcla de 900 partes de una fracción de éter de petróleo técnico con un margen de ebullición entre 30 hasta 45° y 900 partes de metanol. Cada 10 minutos se impulsan 30 partes de esta mezcla, de manera que después
10. de 10 horas se han introducido en total 1.800 partes de la mezcla en la caldera de reacción. El contenido de la caldera se mantiene aun durante 60 horas a 85°. Después de la elaboración usual se seca el producto con aire a 30°.
15. EJEMPLO 6.- Un polimerizado mixto de 85 partes de estirolo y 15 partes de cetona viniloisopropilica se tratan como indicado en el ejemplo 1. La temperatura del tratamiento se encuentra en este caso en los 60°.
20. EJEMPLO 7.- En un laminador se mezclan homogeneamente 9500 partes de poliestirolo con 400 partes de polietileno y 100 partes de éter poliviniloisobutílico y a continuación se gramula. Después se introducen 7500 partes de esta mezcla de polimerizados junto con
25. 2000 partes de agua y 75 partes de oleato sódico en el aparato descrito en el ejemplo 1. Después de introducir bajo presión de 6 atm. nitrógeno se calienta agitando a 80°. Ahora se introducen con la bomba una mezcla de 825 partes de pentano técnico y 400 partes de



251173

- etanol durante un periodo de tiempo de 12 horas. A continuación se calienta el contenido de la caldera durante otras 30 horas a 80°. Después de enfriar se retira la presión. Las partículas del polimerizado se separan del agua, el secado se efectúa soplando aire a 30°.

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 la solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 25 sde Septiembre de 1953 n° 27,624 IVc/39 c,
10. acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que concede el Convenio Hispano-alemán, de fecha 19 de Febrero de 1959, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de polimerizados estirólicos espumables, caracterizándose por lo siguiente:
15. 20. la obtención de polimerizados estirólicos espumables, caracterizándose por lo siguiente:

- 1°.- Procedimiento para la obtención de polimerizados estirólicos espumables, empleándose como agentes de expansión hidrocarburos de fácil volatilización, ciclo-alifáticos o alifáticos, líquidos a temperatura de ambiente, caracterizado porque los polimerizados estirólicos de granulado fino se tratan en recipientes cerrados con mezclas de cantidades predominantes de agua con reducidas cantidades de
- 25.



hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos de fácil volatización a temperaturas más elevadas, pero por debajo del punto de reblandecimiento de los polimerizados estirólicos.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tratamiento se efectúa bajo la presión de un gas.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque al sistema acuoso se le agrega aún un agente de emulsión y/o un líquido orgánico miscible con agua que no disuelva los polimerizados estirólicos.

4ª.- Procedimiento para la obtención de polimerizados estirólicos espumables; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

15. Esta memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 JUL 1959  
BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK  
Aktiengesellschaft

J. GOMEZ ACEBO Y CAÑA  
P. P.