

PATENTE DE INVENCIÓN

PC 628



299883

299883

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de fabricación de copolímeros de estireno expansibles"

*Solicitante:* PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN, entidad francesa, residente en 16, Avenue Matignon PARIS (8<sup>e</sup>), Francia.

Este invento, al que ha colaborado Mme. Juliette Gavoret, se refiere a un procedimiento - de preparación, en suspensión acuosa, de perlas - expansibles de copolímeros del estireno .

5. Es conocido el preparar perlas de polies

2998



tireno expansibles, en solución acuosa, por introducción en las partículas de polímero de un agente de expansión inerte, gaseoso o líquido, en las condiciones normales de temperatura y de presión. Una técnica de esta naturaleza se describe, entre otras en la patente francesa nº 1.179.397, presentada el 7 de junio de 1.957, a nombre de la sociedad Pechiney,

5. Este invento se refiere a un procedimiento de obtención de perlas extensibles de copolímero a base de estireno, sustituido o no, o de sus copolímeros, por copolimerización en suspensión acuosa de dicho estireno con uno o varios hidrocarburos alifáticos no saturados, gaseosos en las condiciones normales de temperatura y de presión, en el que por lo menos uno de estos hidrocarburos se retiene parcialmente en dichas perlas como agente de expansión de las mismas.
- 10.
- 15.

- Entre los estirenos sustituidos aplicables al procedimiento de este invento, pueden citarse especialmente el metilestireno, el etilestireno, el cloroestireno, etc. y entre los copolímeros, el estireno-nitrilo-acrílico, estireno-metacrilato de metilo, estireno-alfa-metilestireno, etc.
- 20.

- Los hidrocarburos alifáticos no saturados - especialmente convenientes para el procedimiento de este invento están constituidos por ejemplo por los buteno, propeno, butadieno y sus derivados halogenados, en especial fluorados, así como eventualmente por los halogenuros de vinilideno, etc.
- 25.

- Los copolímeros que constituyen las perlas expansibles objeto de este invento, pueden ser bien -
- 30.



299880

- copolímeros a base de dichos estirenos y de uno de dichos hidrocarburos, o bien terpolímeros a base de dichos estirenos y de varios hidrocarburos. Estos copolímeros que contienen uno o más hidrocarburos, pueden ser bien de distribución estadística bien en bloque - series o injertados de acuerdo con las condiciones de temperatura, presión, velocidad de polimerización, etc. características de las técnicas clásicas adecuadas para estos distintos copolímeros. Se eligen, de acuerdo con este invento, en función de las características - de los mencionados copolímeros, conocidas en esencia, y que se deseen.

- De acuerdo con este invento, el y/o los hidrocarburos alifáticos no saturados se introducen bajo presión en el medio de reacción, en un momento cualquiera de la polimerización, en función del copolímero que se desee obtener. De acuerdo con una forma preferente, aunque no limitativa de este invento, estos hidrocarburos se introducen cuando existe ya de 30 a 90 % del polímero o de los copolímeros a base de estireno formado, en suspensión acuosa. Esta introducción puede realizarse de una sola vez o en varias, a una temperatura inferior, igual o superior al punto de reblandecimiento de dicho polímero. Las proporciones de hidrocarburo utilizadas, varían en función del copolímero deseado, y, con preferencia, están comprendidas entre 3 y 18 % en peso, con respecto al peso de estireno sustituido ó no, o de sus copolímeros y, más ventajosamente, entre 8 y 12 % según las características del producto expandido que se desee; de tal

299883



modo que estos hidrocarburos no se copolimerizan completamente y una parte de los mismos queda retenida en las perlas formadas, como agente de expansión de éstas.

5. La Sociedad Solicitante ha comprobado que las perlas de copolímeros obtenidas de acuerdo con este invento, que pueden ser de elevado contenido de estireno o de derivado del estireno, poseen propiedades notables de retención del agente gaseoso de expansión, 10. contrariamente a las obtenidas de acuerdo con las técnicas conocidas, sin necesitar la presencia de un tercer disolvente.

- Las operaciones de copolimerización en suspensión acuosa, conocidas en esencia, se realizan generalmente en presencia de un catalizador y de un agente de suspensión. 15.

- Como catalizador pueden emplearse todos los catalizadores clásicos de polimerización del estireno, sustituido o no, de sus copolímeros tales como 20. el peróxido de benzoilo, el peróxido de lauroilo, el peróxido de di-terciobutilo, el peróxido de dicumilo, los peróxidos de benzoilo clorados en el núcleo, el hidroperóxido de cumeno, el alfa-alfa -azodiisobutironitrilo, etc. Todos estos catalizadores pueden utilizarse 25. separadamente o en combinación entre sí.

Las cantidades de catalizador a emplear, pueden variar entre 0,1 y 1 % y, con preferencia, entre 0,2 y 0,5 %, en peso, con respecto al peso de estireno, sustituido o no, o de sus copolímeros.

30. Los agentes de suspensión que conviene añe-



299883

- dir, están constituidos por los coloides protectores y agentes de suspensión generalmente empleados en las operaciones de polimerización en suspensión del estireno sustituido o no, o de sus copolímeros, entre los cuales pueden citarse especialmente la metilcelulosa, la etilcelulosa, el alcohol polivinílico, el fosfato tricálcico, las sales de potasio de los copolímeros estireno-anhidrido maleico; estos distintos agentes de suspensión se emplean solos o asociados entre sí.
- 5.
- 10.

La proporción de agente de suspensión está ventajosamente comprendida entre 0,01 y 1 % en peso con respecto al peso total del medio de reacción y, con preferencia, entre 0,1 y 0,5 %; la introducción del agente de suspensión en el medio de reacción puede realizarse de una vez o en varias.

15.

De acuerdo con una forma preferente de aplicación de este invento, se utiliza, como comonomero el estireno sustituido o no, o sus copolímeros, isómeros del buteno tales como buteno-1, buteno-2, isobuteno, así como las fracciones de petróleo en C<sub>4</sub> que contengan una gran proporción de buteno.

20.

En este caso, el agua necesaria para la suspensión, y el estireno sustituido o no monómero, se introducen juntos en el autoclave, en proporciones variables de 10 a 70 partes de estireno para 90 a 30 partes de agua y, con preferencia de 40 a 60 partes de estireno para 60 a 40 partes de agua.

25.

Al terminar la operación, después de refrigerar el autoclave, las perlas de copolímero se se

30.



299883

5. para el medio de reacción por cualesquiera medios -  
adecuados, Así, por ejemplo, en el caso especial de  
los copolímeros estireno-buteno, estas perlas tienen  
un diámetro medio comprendido entre 0,5 y 5 mm y, en  
general, próximo a 1 mm; se conservan fácilmente.

10. Las perlas de copolímero del estireno, ob-  
tenidas por el procedimiento de este invento, pueden  
expandirse por cualesquiera medios conocidos, en fun-  
ción de su composición, de su densidad, de su conteni-  
do en agente de expansión, etc. Así se obtienen copo-  
límeros del estireno expandidos cuya densidad mínima  
es del orden de 15 kg/m<sup>3</sup>, en el caso especial de los  
copolímeros estireno-buteno. Son inalterables y pue-  
den trabajarse por corte, aserrado, adherencia, etc.

15. Es evidente que antes de la expansión, pue-  
den añadirse colorantes, cargas, plastificantes, esta-  
bilizadores, etc.

20. A título de ejemplo indicativo y no limita-  
tivo, figuran a continuación ejemplos de preparación  
de perlas expansibles de copolímeros a base de estire-  
no, de acuerdo con el procedimiento de este invento.

EJEMPLO 1 -

25. En un autoclave de 500 litros provisto de  
un agitador, de un dispositivo de introduc-  
ción de líquidos, de un dispositivo de introducción -  
de gas y de un sistema de caldeo, se introducen 200  
l. de agua, 200 l. de estireno y 600 g. de peróxido -  
de benzoilo.

30. Se calienta a 90°C., con agitación, y luego  
se introducen 461 g. de fosfato tricálcico y 380 g.

299883

299883

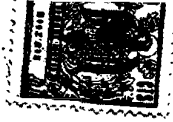


de alcohol polivinílico, como agente de suspensión.

- Se mantiene el medio de reacción a 90°C. durante 4 horas y luego se añaden 380 g. de alcohol polivinílico. Después de 5 horas de caldeo a 90°C., se introducen -
5. 14,7 kg. de una fracción de petróleo en C<sub>4</sub> que contenga 91 % de butenos, a una presión de 7,5 kg/cm<sup>2</sup>. en 15 minutos.

Se mantiene durante 2 horas a 90°C. La presión se reduce de 10 a 8,2 kg/cm<sup>2</sup>.

10. En estas condiciones la temperatura aumenta de 90 a 110°C. por gradaciones sucesivas, a fin de no rebasar una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup> y se mantiene una hora a 110°C. Se enfría lentamente a la temperatura ambiente, y la presión es entonces de 0,5 kg/cm<sup>2</sup>. El
15. autoclave se vacía finalmente. Las perlas formadas durante la operación se separan del medio líquido de reacción, por decantación, y luego se lavan con agua. Son perlas de forma generalmente esféricas, cuya granulometría se determina de acuerdo con la norma francesa AFNOR XII 501 para un desecho de 80 % en el tamiz 30, correspondiente a una abertura de malla de 0,8 mm. Estas perlas colocadas en un molde, proporcionan por acción del vapor de agua, una masa expansiva con una densidad de 46 kg/m<sup>3</sup>.
- 20.
25. EJEMPLO 2.- En un autoclave de 20 l, se introducen 4,5 l de agua, 20 g. de alcohol polivinílico, 4,5 l. de estireno y 10,5 g. de peróxido de benzóilo. Se calienta con agitación hasta 90°C. y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas 30 minutos. Se enfría para pasar de 90 a 60°C. en 30 minutos. Se introducen entonces 405 g
30. de buteno a 7,5 kg/cm<sup>2</sup> de presión en 10 minutos. Se ele



va la temperatura del medio de reacción a 90°C. en una hora, y se conserva esta temperatura durante 90 minutos.

Se eleva entonces la temperatura a 130°C.

5. por gradaciones sucesivas, a fin de no rebasar una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup>. Se mantiene una hora a 130°C. Después del enfriamiento, las perlas formadas se decantan, su granulometría acusa un desecho de 100%. al tamiz. nº 30. Estas perlas colocadas en un molde proporcional, por acción del vapor de agua, una masa expansionada de una densidad de 44 kg/m<sup>3</sup>.
- 10.

EJEMPLO 3.- Se procede como en el Ejemplo 2, pero se mantiene a 90°C. durante 7 horas. Se introducen entonces, a 90°C, 405 g de buteno a la presión de 7,5 kg/cm<sup>2</sup>, en 10 minutos. Se eleva a continuación la temperatura hasta 130°C, por gradaciones sucesivas, a fin de no rebasar una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup>, luego se mantiene una hora a 130°C. Las perlas decantadas tienen un desecho de 87 %. en el tamiz número 30, y la masa expansionada obtenida a partir de estas perlas tiene una densidad de 50 kg/m<sup>3</sup>.

- 15.
- 20.

EJEMPLO 4.

En los mismos aparatos del Ejemplo 1, se introducen 280 l. de agua, 92 l. de estireno, 28 l. de nitrilo acrílico, 600 g. de peróxido de lauroilo y 2,000 g. de alcohol polivinílico. Se calienta con agitación a 70°C. y se conserva 4 horas a esta temperatura. Se introducen a continuación 9,6 kg. de buteno a 7,5 kg/cm<sup>2</sup>. de presión. Se mantiene la suspensión una hora a 70°C. y luego una hora a 90°C.

- 25.
- 30.

299883



y, finalmente una hora a 110°C. Las perlas obtenidas tienen un desecho de 90 % en el tamiz nº 30. Una masa expansionada preparada a partir de las perlas, tiene una densidad de 30 kg/m<sup>3</sup>.

5. EJEMPLO 5 -

- En un autoclave de 500 l, se introducen -  
200 l. de agua, 190 l. de estireno, 10. l. de butadieno, 500 g. de peróxido de benzoilo y 2,000 g. de alcohol polivinílico. Se calienta con agitación a 90°C. durante 5 horas 30 minutos, luego se introducen 20 kg. de buteno a la presión de 8 kg/cm<sup>2</sup>. Se calienta todavía durante 2 horas a 90°C, luego una hora a 100°C, una hora a 110°C y una hora a 120°C. - Las perlas obtenidas presentan un desecho de 85 % - en el tamiz 30. Una masa expansionada preparada a partir de estas perlas, tiene una densidad de 20 kg/m<sup>3</sup>.

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 Francia con fecha 20 de Mayo de 1.963 bajo el número PV. 935.402 acogiendo, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-

299883



ción por 20 años, en España "Procedimiento de fabricación de copolímeros de estireno expansionables", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento de fabricación de copolímeros de estireno expansionables", bajo la forma de perlas substituido o no, o de sus copolímeros, caracterizado porque se efectúa la copolimerización en suspensión acuosa de dicho estireno con uno o varios hidrocarburos alifáticos no saturados, gaseosos en las condiciones normales de temperatura y de presión, en el que por lo menos uno de los hidrocarburos se retiene parcialmente en dichas perlas como agente de expansión de las mismas.
10. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el estireno substituido se elige en el grupo constituido por metilestireno, etilestireno, cloroestireno.
15. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero del estireno se elige en el grupo constituido por el estireno/nitrilo acrílico, el estireno/metacrilato de metilo, el estireno/metilestireno.
20. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el hidrocarburo alifático no saturado, gaseoso en las condiciones normales de temperatura y de presión, se elige en el grupo constituido por el propeno, el butadieno y sus derivados halogenados, el cloruro de vinilideno y con preferencia el buteno, o su mezcla.
25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
- 30.

299883



nes 1ª a 4ª, caracterizados porque la introducción del o de los hidrocarburos alifáticos no saturados, se realiza bajo presión, en un momento cualquiera de la polimerización, y, con preferencia, cuando se ha formado del 30 al 90% del polímero o de los copolímeros a base de estireno.

5. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque las cantidades de hidrocarburo alifático no saturado, a añadir, están generalmente comprendidas entre 3 y 18 % en peso con respecto al peso de estireno sustituido o no, o de sus copolímeros y, con preferencia, entre 8 y 12 %.

10. 7ª.- "Procedimiento de fabricación de copolímeros de estireno expansibles"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

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

Madrid,

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN,