

305.762

P.- 27.896

7557

"Hójporós polystyren"

305762



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 7 de noviembre de 1.964
con el número 305.762

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PER WOLFF y HENNING KAABER, de nacionalidad danesa, residentes en 28, Rugmarken, Farum, Dinamarca, por:
"METODO PARA LA PRODUCCION DE POLIESTIRENO ALTAMENTE POROSO O FINAMENTE CELULAR"

La presente invención se refiere a un método para producir poliestireno muy poroso o finamente celular. Más en particular, la presente invención se refiere a un método en el que se produce el poliestireno en forma de partículas globulares bastas, por polimerización en suspensión acuosa en presencia de un agente estabilizante, incorporándose un líquido volátil en las partículas mientras éstas están todavía en suspensión y, finalmente, después de haberse separado los glóbulos del agua, haciendo que se expandirse por calentamiento.

5

10



Hasta ahora ha habido grandes dificultades para -
mantener en suspensión, durante el procedimiento de polimeri-
zación, el estireno que se ha de polimerizar, y la presente
invención pretende resolver este problema. Las dificultades
5 son debidas al deseo de producir en la polimerización glóbu-
los bastantes grandes, por ejemplo glóbulos de dimensiones -
comprendidas aproximadamente entre 1 mm y 1 cm, puesto que
así se facilita la posterior expansión. Por tanto, la agita-
ción durante la polimerización se ha de realizar con cuidado,
10 ya que existe el riesgo de que una gran parte de los glóbu-
los se aglomeren repentinamente, formando una torta con la -
que no se puede volver a formar una suspensión.

Es sabido que las dificultades para mantener en -
suspensión un tamaño deseado de glóbulos varían mucho a me-
15 dida que transcurre la polimerización, ya que, respecto a -
ello, dicho procedimiento se puede dividir en tres etapas. -
En la primera de estas etapas, cuando todavía es relativamen-
te baja la viscosidad de la solución formada por el estireno
polimerizado y sin polimerizar, tiene lugar una división con-
20 tinua de las gotas suspendidas más grandes, formando otras -
más pequeñas, así como una unión continua de gotas más pe-
queñas, formando otras más grandes. De esta forma se mantie-
ne un equilibrio dinámico respecto al tamaño de las gotas, -
y todavía no hay ningún temor de que la sustancia parcialmen-
25 te polimerizada se una, formando una masa compacta.

Por otra parte, la etapa siguiente, que en la li-
teratura técnica se llama estado pegajoso, y que en lo suce-
sivo se llamará intervalo de pegajosidad, es extraordinaria-
mente crítica, debido a que la viscosidad ha llegado gradual-
30 mente a ser tan grande que los glóbulos o gotas mayores solo



5 se dividen con dificultad en otros más pequeños y, al mismo tiempo, la pegajosidad ha hecho que aumente la tendencia de los glóbulos a unirse. Si en esta etapa no se toman precauciones muy especiales para mantener la suspensión, toda la masa pegajosa se unirá rápidamente, formando una masa compacta.

10 Por tanto, hasta ahora ha sido necesario añadir más cantidad de agente estabilizante, lo que significa que se ha de efectuar un control continuo del avance de la polimerización, mediante medidas exactas. Un inconveniente particular que presenta el uso de una proporción grande de agente dispersante en que este último tendrá, a menudo, un efecto de impedimento durante el procedimiento de expansión. En el último procedimiento se suele desear que los glóbulos se unan al tiempo que se expansionan, a medida que se hacen pegajosos durante el calentamiento, pero esto se dificulta si durante la polimerización se ha dejado una capa de agente estabilizante sobre la superficie.

20 Se ha observado que el agente estabilizante reacciona con el estireno monómero, formando un polímero de injerto que se adhiere fuertemente a la superficie de los glóbulos.

25 En la etapa en que los glóbulos se están rompiendo y volviendo a unir continuamente, el polímero de injerto se entremezclará en el interior de los glóbulos, lo que será perjudicial para las propiedades físicas del polímero resultante. Este es también un motivo por el que es conveniente poder reducir la cantidad de agente estabilizante, o incluso prescindir de él.

30 Si bien, como se ha mencionado, la primera etapa -

3 1762



del último procedimiento no es crítica, y la siguiente es muy crítica en lo que se refiere a mantener la suspensión, -- la tercera etapa vuelve a no ser crítica, ya que, debido al aumento del grado de polimerización, la pegajosidad se ha --
5 hecho ahora tan baja que los glóbulos ya no muestran ninguna tendencia sustancial a unirse.

El intervalo crítico - intervalo de pegajosidad - se encuentra normalmente entre los grados de polimerización del 50% y 85%, dependiendo algo de la distribución de pesos
10 moleculares que, a su vez, está determinada por la temperatura de polimerización, el catalizador y otras condiciones de reacción.

La adición del líquido volátil, que se ha de incorporar en los glóbulos para que actúe después como impulsor -
15 de la expansión, se ha efectuado hasta ahora tanto antes de que empiece la polimerización, como inmediatamente después - de que haya acabado la polimerización. Con el fin de evitar que dicho líquido o impulsor volátil se disuelva en el agua en lugar de incorporarse al poliestireno, se escoge siempre
20 de entre sustancias que sean sustancialmente apolares. A propósito de esto, el impulsor se añade normalmente en cantidades comprendidas entre 5 y 15% en peso, calculado sobre el - poliestireno.

También es sabido que los líquidos volátiles que -
25 solo tienen una ligera acción de hinchamiento sobre el poliestireno son los más adecuados como impulsores, ya que, en la práctica, no se pueden incorporar líquidos que estén totalmente desprovistos de tal acción de hinchamiento, y los líquidos que tienen una acción de hinchamiento sustancial proporcionan por expansión un material de estructura celular dema-
30



siado basta.

Se ha descubierto que los líquidos adecuados para su uso como impulsores tienen también un efecto pronunciado para estabilizar suspensiones de estireno parcialmente poli-
5 merizado, pero que, sin embargo, dicho efecto solo dura durante un corto período de tiempo después de la adición del impulsor. La explicación de este sorprendente efecto parece ser que, debido a la ligera acción de hinchamiento sobre el poliestireno, el líquido que sirve como impulsor hace que -
10 algo de poliestireno precipite de su solución en el monómero, y que esta precipitación tiene lugar sobre la superficie de los glóbulos suspendidos, con lo cual disminuye la pegajosidad, de tal forma que los glóbulos son menos propensos a -
15 unirse. Sin embargo, la pegajosidad vuelve a aparecer a medida que el impulsor penetra a más profundidad en el interior de los glóbulos, lo que tiene como resultado que el poliestireno precipitado sobre la superficie se vuelva a disolver en el monómero. Posiblemente la explicación anterior solo
20 dá un panorama aproximado de las condiciones fisicoquímicas existentes, pero, en cualquier caso, ha resultado que dichos impulsores son extraordinariamente eficaces como agentes estabilizantes, si se añaden mientras los glóbulos suspendidos son pegajosos. Finalmente, se ha descubierto que, como agentes estabilizantes, no tienen una acción tan crítica, en lo
25 que se refiere a períodos y cantidades de dosificación, como los agentes estabilizantes o dispersantes que se aplican corrientemente.

De esta forma es posible, usando el impulsor como agente estabilizante, prescindir de las clases usuales de -
30 agentes estabilizantes, o por lo menos reducir sustancialmen-

30 5732



te la cantidad necesaria, evitando así la desventaja anteriormente mencionada.

5 Según esto, el presente método se caracteriza por realizarse la adición de dicho líquido volátil mucho tiempo después del comienzo de la polimerización y un considerable período de tiempo antes de que acabe, sustancialmente mientras el estireno que solo está parcialmente polimerizado se encuentra en el intervalo de pegajosidad.

10 Una ventaja especial de este método es que se obtiene un tamaño de célula más uniforme y sustancialmente menor que por los métodos conocidos hasta ahora.

15 Los mejores resultados se obtienen, según la presente invención, si la adición del líquido volátil apolar se realiza de forma continua, o en porciones que se suceden con rapidez las unas a las otras, puesto que de esta forma se mantiene continuamente humedecida la superficie de las gotas - suspendidas de estireno parcialmente polimerizado, mediante el líquido añadido, mientras la polimerización transcurre - por el intervalo de pegajosidad.

20 Según la presente invención, es también conveniente que dicho líquido volátil apolar sea un hidrocarburo alifático o cicloalifático, o una mezcla de tales sustancias, - seleccionado para que tenga un punto de ebullición o intervalo de puntos de ebullición comprendido sustancialmente entre 25 y 80° C, puesto que los líquidos de esta naturaleza -
25 son artículos comerciales, y son baratos y de fácil disponibilidad. Así, el éter de petróleo es particularmente adecuado para su uso en el presente método, pero también se pueden usar otras mezclas de pentano y hexano, así como mezclas de
30 ciclopentano y ciclohexano.

3° 5762



Según la presente invención, también es ventajoso realizar un enfriamiento limitado de la suspensión durante la adición del líquido volátil apolar, debido a que de esta manera se hace sustancialmente más fácil el control del avance de la polimerización y la consecución del tamaño deseado de glóbulos.

El método de la presente invención se ilustrará más en lo que sigue, mediante ejemplos.

10 Ejemplo 1

Se prepara una solución consistente en 275 kg de residuos de poliestireno disueltos en 925 kg de estireno monómero. La mezcla tiene una viscosidad de 320 cp. Se añaden a esta mezcla 7,5 kg de peróxido de benzoílo. En un recipiente de polimerización de 4 m³ provisto entre otras cosas, de un agitador eficaz, una camisa de calentamiento y enfriamiento, una entrada para el impulsor y un indicador de líquidos, se introducen 2.625 litros de agua que llevan disueltos 6,5 kg de polialcohol vinílico de baja viscosidad, fuertemente hidrolizado, del tipo LEMOL-5-98 (Borden). Se pone en funcionamiento el agitador y se calienta el agua a 78° C.

Después se bombea al interior del recipiente de polimerización la solución de polímero, con agitación continua. El bombeo requiere 7 min., y la temperatura del recipiente desciende hasta aproximadamente 68° C. Luego se calienta la suspensión resultante hasta 80° C, y se mantiene a esta última temperatura. Al principio se forma una suspensión relativamente basta y heterogénea de gotas de monómero



en agua, pero durante el calentamiento las gotas se hacen -
más pequeñas, reduciéndose el diámetro máximo hasta de 0,4
a 0,5 mm.

5 En el período siguiente, el tamaño de las gotas -
aumenta muy lentamente. Después de 130 min., calculados des-
de la terminación del bombeo del monómero, las gotas se en-
cuentran en el intervalo de pegajosidad, y se observa que el
tamaño de las gotas crece rápidamente. Se forman algunas go-
tas o partículas globulares irregulares, y el agua compendi-
10 da entre las gotas se hace más transparente, debido a que -
las gotas finas del monómero (aproximadamente 1% de la canti-
dad total) que se formaron al principio se adhieren ahora a
las gotas o glóbulos se harían tan grandes, después de un -
período de tiempo muy corto, que se elevarían hasta la super-
ficie y se uniría, formando una masa sólida.
15

Según esto, la adición de impulsor, es decir, de -
la sustancia volátil apolar, se inicia antes de que suceda -
ésto. Como impulsor se usa una fracción hidrocarbonada, dis-
ponible comercialmente, que contiene pentano y hexano, y que
20 hierve por debajo de 55° C. Se añade durante 40 min. un total
de 18 litros de dicha fracción, en porciones de 1 a 2 litros
cada vez.

Esta forma de adición tiene como resultado que la
suspensión siga siendo estable, permaneciendo inalterado el
25 tamaño de partícula ya obtenido.

Durante la adición se controla el avance de la reac-
ción por medidas repetidas, hasta que las partículas tienen
un contenido en monómero igual al 30 %. En este punto se aña-
de la mayor parte del impulsor, que se bombea al interior -
30 del recipiente a una velocidad de 1,7 litros por minuto. Con



objeto de introducir la mayor parte mientras las partículas están todavía hinchadas por el monómero, se enfría simultáneamente la suspensión a 65° C, con lo que se reduce la velocidad de polimerización. El enfriamiento requiere 25 min. Después se añaden otros 92 litros del impulsor, durante 54 min.

Se vuelve a calentar la mezcla a 80° C, y se mantiene la suspensión a esta temperatura durante otras 8 horas, después de lo cual se enfría a 46° C y se separan las partículas del agua por centrifugación.

El producto resultante consiste en partículas globulares con la siguiente distribución de tamaños de partícula:

Más de 2 mm	1,0 %
2 - 1 mm	82,7 %
1 - 0,75 mm	9,0 %
0,75 - 0,5 mm	5,5 %
Menos de 0,5 mm	1,75 %

El contenido en monómero es de 0,18 %, tal como se determina por titulación con una solución de bromo.

El peso molecular es igual a 98.000, tal como se determina midiendo la viscosidad de una solución al 10 % en tolueno.

Mediante un tratamiento con vapor de agua durante 1,5 min, en un recipiente abierto, se obtiene un material de poco peso consistente en partículas con células aisladas. El peso específico es igual a 18 g por litro, y el tamaño de las celdas aisladas de las partículas es aproximadamente igual a 40 micras.

30

1703



Ejemplo 2

De la misma forma que en el Ejemplo 1, y usando -
las mismas proporciones, se producen una mezcla de polímero
5 y una solución de polialcohol vinílico que sirve como agente
estabilizante, usando, sin embargo, 7 kg de polialcohol vi-
nílico muy viscoso, hidrolizado en medio ácido, disponible
comercialmente bajo el nombre registrado de ELVANOL 72 - 60
(Dupont), en lugar de polialcohol vinílico de baja viscosi-
10 dad del Ejemplo 1.

Durante la primera hora se pone en evidencia que
el agente estabilizante escogido no es capaz de proporcionar
una suspensión estable. Las gotas crecen rápidamente, y 70
15 min., después del comienzo se han hecho tan grandes que se
elevan hasta la superficie y se unen entre sí, formando una
masa oleaginosa viscosa.

El aumento de la velocidad de agitación no puede
conseguir que se vuelva a suspender dicha masa, y la adición
de un agente estabilizante de acción enérgica, en un momento
20 tan temprano de la polimerización, tendrá como resultado la
formación de glóbulos muy pequeños.

En vez de ésto, se inicia una adición lenta de éter
de petróleo. El éter de petróleo tiene el efecto de que algu-
nas partes de la solución de polímero que se desprenden del
25 cuerpo principal durante la agitación, solo se vuelven a unir
en dicho cuerpo principal con dificultad, y el resultado -
es que el material se distribuye homogéneamente en la fase -
acuosa, en forma de masas grandes de 3 a 5 cm. de diámetro.
Esto evita que el material se enrolle alrededor del vástago
30 del agitador, o que se deposite sobre las paredes.



5 Durante 40 min., se añade un total de 25 litros -
 de éter de petróleo. El contenido en monómero es ahora apro-
 ximadamente igual a 43%, y la viscosidad se ha hecho tan -
 grande que se puede usar ahora un agente estabilizante de
 acción enérgica. Por tanto, se añaden 20 litros de una solu-
 10 ción acuosa al 7% de un polialcohol vinílico de viscosidad -
 intermedia, hidrolizado en grado intermedio, disponible comer-
 cialmente bajo el nombre registrado de POLYVIOL 25 - 140 -
 (Wacker, Munich). Al mismo tiempo se enfría la mezcla de -
 15 reacción a 65° C, y se bombea al interior del recipiente -
 otros 85 litros de éter de petróleo. Se finaliza la polime-
 rización a 80° C, durante 8 horas.

El producto resultante resulta ser partículas glo-
 bulares ligeramente opacas.

15 La distribución del tamaño de partícula es la si-
 guiente:

	Más de 3,5 mm	7 %
	2 - 3,5 mm	61 %
	1 - 2 mm	24,5 %
20	1 - 0,75 mm	4,0 %
	0,75 - 0,5 mm	2,75%
	0,5 - 0,25 mm	0,75%
	Menos de 0,25 mm	0 %

25 El producto se puede elaborar igual que en el Ejem-
 plo 1.

Ejemplo 3

30 En un recipiente de polimerización de 35 litros, -
 de acero inoxidable, provisto de un agitador y las bocas de
 entrada necesarias, y de una camisa de calentamiento, se dis-



ponen 19,litros de agua destilada y se pone en funcionamien-
to el agitador. Se calienta el agua a 81º C, y se elimina -
el aire disuelto estableciendo un vacío en el recipiente, -
hasta que el agua haya estado hirviendo durante 10 min. Lue-
go se suprime el vacío, y se introduce en el recipiente la
mezcla siguiente:

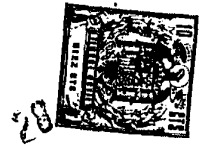
Estireno monómero	5.480 g
Poliestireno	1.760 g
Peróxido de benzofilo	60 g

10 Durante la adición disminuye la temperatura del -
recipiente hasta aproximadamente 69º C, pero se vuelve a -
elevar hasta 81º C y se mantiene en ese punto durante la po-
limerización.

15 Por agitación, el estireno monómero se dispersa -
en la fase acuosa en forma de glóbulos de tamaño medio apro-
ximadamente igual a 0,5 mm de diámetro.

20 Los glóbulos crecen durante la polimerización, pri-
mero lentamente, pero bastante deprisa después de 60 min. Se
inicia entonces la adición de éter de petróleo, de punto de
ebullición aproximadamente igual a 50º C, añadiéndose peque-
ñas porciones de tal forma que se mantuviera continuamente -
un exceso pequeño pero inequívoco de éter de petróleo en la
fase acuosa.

25 Esto hace que los glóbulos dejen de crecer, y la -
suspensión se estabiliza. Se usa un total de 700 ml de éter
de petróleo, añadiéndose todo él durante 150 min. En este -
punto, los glóbulos ya han pasado casi del estado pegajoso,
pero, por razones de seguridad, se añaden 20 ml de una solu-
ción al 5º de un polialcohol vínico hidrolizado en grado -
30 intermedio.



Después de 10 horas se enfría la suspensión, y -
los glóbulos se separan por filtración y se lavan. El ren-
dimiento es igual a 7,3 kg de partículas globulares ligera-
mente opacas, de un diámetro comprendido entre 0,5 y 2,5 mm.
5 Las partículas se pueden expandir de la forma usual, por -
tratamiento con vapor de agua, formando bloques de poliesti-
reno en los que las partículas individuales están firmemente
unidas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
10 Dinamarca, el día 8 de noviembre de 1.963, con el número -
5.257/63, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

15

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Método para la producción de poliestireno alta-
mente poroso o finamente celular, en el que el poliestireno
es formado por polimerización en suspensión acuosa, durante
el cual es introducido un líquido no polar volátil que tiene
solamente una ligera acción de hinchamiento contra el polies-
tireno, siendo separado el poliestireno del agua después de
25 la polimerización y subsiguientemente expandido por calenta-
miento, caracterizado porque la adición de dicho líquido vo-
látil se realiza mucho tiempo después de la iniciación de la
polimerización y en un período considerable de tiempo antes
30 de su finalización, sustancialmente mientras el poliestireno

30 5732



solo parcialmente polimerizado está en el margen de glutinosidad.

5 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la adición del líquido no polar volátil es realizada continuamente o en etapas que se suceden rápidamente.

10 3.- Método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el líquido no polar volátil es un hidrocarburo alifático o cicloalifático, o una mezcla de tales hidrocarburos, cuyo punto de ebullición o margen de punto de ebullición se encuentra entre 25 y 80° C.

4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque se efectúa un enfriamiento limitado de la suspensión durante la adición de líquido no polar volátil.

15 5.- Método para la producción de poliestireno altamente poroso o finamente celular.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28 de Julio 1964

P. A.

30 5732