

PATENTE DE INVENCION.

O.Z. 22.876.



3 093 40

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de cuerpos mol-
deados a partir de polímeros de estireno"

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

Es de conocimiento general la obten-
ción de cuerpos moldeados a partir de polímeros
de estireno de estructura celular, mediante ca-
lentamiento de polímeros de estireno de partícu-
5. las finas que contienen un agente de expansión -



- gaseoso o líquido, en moldes permeables al gas, a temperaturas superiores al punto de ebullición del agente de expansión y al punto de reblandecimiento del polímero. En este respecto, ha encontrado más amplia -
5. aplicación práctica el método de calentar primero las partículas expansibles que contienen el agente de expansión, hasta obtener una masa expandida del peso - aparente deseado. Esta primera etapa del procedimiento se denomina de "pre-expansión". En un molde permea-
10. ble al gas, se continúan entonces calentando las partículas preexpandidas hasta alcanzar el grado máximo de expansión y obtener un cuerpo moldeado compacto. Esta fase de la operación es la de "expansión posterior".
15. La pre-expansión de polímeros de estireno expansibles se efectúa, por regla general, con ayuda de vapor, en recipientes abiertos o cerrados. Un calentamiento demasiado prolongado o a temperaturas demasiado elevadas de las partículas preexpandidas puede, conducir sin embargo a la formación de aglomerados mayores, los cuales requieren un desmenuzamiento adecuado, antes de su transformación ulterior, debido a las considerables dificultades que se presentan durante la expansión posterior de los aglomerados y su
20. transformación en cuerpos moldeados; resulta por ejemplo imposible llenar uniformemente los moldes para la expansión posterior y obtener cuerpos moldeados de estructura homogénea.
25. No es cosa desconocida el hecho de que la
30. aplicación de pequeñas cantidades de cera o jabones -

3 09340



- de metales pesados, como estearato de cinc, sobre la superficie de las partículas, impide la sinterización de las mismas durante la preexpansión. En este caso, la dificultad que presentan las partículas recubiertas, durante su transformación en cuerpos moldeados, es decir durante la expansión posterior, reside en la insuficiente sinterización de las partículas. Entre las características desventajosas de cuerpos expandidos de este tipo figuran su poca resistencia a esfuerzos mecánicos y sus propiedades aislantes reducidas.
- 5.
- 10.

- No obstante se encontró que las desventajas mencionadas no se observan en la preexpansión y expansión posterior de materiales plásticos de partículas finas que contienen un polímero de estireno y un agente de expansión, cuando se trabaja con partículas recubiertas de un 0,005 a un 0,5 % en peso, respecto a la masa entera, de un polímero que contiene grupos hidrófilos y cuyo punto de reblandecimiento se encuentra a una temperatura superior a 30°C.
- 15.
- 20.

- Por polímeros de estireno para los efectos de la presente invención se entienden: poliestireno y copolímeros de estireno con otros compuestos polimerizables no saturados en la posición α y β , y que contienen por lo menos 50 partes en peso de estireno incorporado por polimerización. Como componentes del copolímero, son adecuados por ejemplo: α -metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, nitrilo acrílico, ésteres de los ácidos acrílico o metacrílico con alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono,
- 25.
- 30.



compuestos N-vinílicos, como vinilcarbazol, o pequeñas cantidades de compuestos con dos doble-enlaces - polimerizables, por ejemplo butadieno, divinilbenzol o butandioldiacrilato.

5. Por agentes de expansión contenidos en los polímeros del estireno, se entienden hidrocarburos - o hidrocarburos halogenados, en condiciones normales gaseosos o líquidos, los cuales no disuelven el polímero estirénico y cuyo punto de ebullición es inferior al punto de reblandecimiento del polímero.

10. Son apropiados como agentes de expansión - por ejemplo: propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano, diclorodifluorometano y trifluoroclorometano. Las cantidades de agentes de expansión contenidos en los materiales expansibles pueden estar comprendidas entre 2 y 10% en peso, respecto al polímero.

15. Los materiales plásticos pueden contener - además otros componentes, por ejemplo agentes ignífugos, como tris-dibromopropilfosfato o hexabromociclododecano, o cargas orgánicas o inorgánicas, colorantes, antiestáticos o plastificantes.

20. Los materiales plásticos expansibles pueden presentarse en forma de perlas, granulados o en forma de pequeños bloques los cuales se obtienen al molar polímeros en bloques.

25. Las partículas del plástico están recubiertas de una capa delgada y, en lo posible, homogénea - de polímeros que contienen grupos hidrófilos, ascendiendo la cantidad necesaria para impedir la aglomera

30.



ción y concreción de las partículas a porcentajes comprendidos entre 0,005 y 0,5, preferentemente entre 0,01 y 0,1, respecto a la masa plástica total. Por regla general, no es conveniente emplear cantidades superiores o inferiores a las indicadas, por que en el primer caso, no se surten efectos mejores, y en el segundo, la eficacia no resulta satisfactoria.

- 5. Por polímeros que contienen grupos hidrófilos se entienden polimerizados, policondensados y poliadruptos que contienen grupos hidroxilo, carboxilo, amino, amido o grupos de éter.

En cuanto a los polímeros, entran por ejemplo en consideración los polímeros de vinilo, como copolímeros de estireno y ácido maléico, los cuales pueden igualmente contener grupos de ésteres; además los productos de condensación de ácidos polibásicos, como son los ácidos ftálico, iso, tereftálico o adipínico, con alcoholes polivalentes, como glicerina, hexantriol (mezcla técnica de isómeros), pentaeritrita, productos de esterificación de alcoholes polivalentes, como glicerina o pentaeritrita, con productos de adición del ácido maléico o acrílico a colofonia, Son igualmente adecuados los productos de condensación de aminas o aminoalcoholes polivalentes con ácidos polibásicos, por ejemplo ácido ftálico o ácido adipínico, siendo además indicados los óxidos polialquilénicos.

- 10. Los productos de condensación de ácidos polibásicos, como son los ácidos ftálico, iso, tereftálico o adipínico, con alcoholes polivalentes, como glicerina, hexantriol (mezcla técnica de isómeros), pentaeritrita, productos de esterificación de alcoholes polivalentes, como glicerina o pentaeritrita, con productos de adición del ácido maléico o acrílico a colofonia, Son igualmente adecuados los productos de condensación de aminas o aminoalcoholes polivalentes con ácidos polibásicos, por ejemplo ácido ftálico o ácido adipínico, siendo además indicados los óxidos polialquilénicos.

- 15. Es preciso que los polímeros tengan un punto de reblandecimiento (conforme a DIN 57 302) superior a 30°C.

- 20. Es preciso que los polímeros tengan un punto de reblandecimiento (conforme a DIN 57 302) superior a 30°C.

3 093 40

13



- Para recubrir los materiales plásticos de partículas finas de la presente invención, se aplica una solución de los polímeros hidrófilos sobre un polímero de estireno de partículas finas y que contiene un agente de expansión, evaporando a continuación el disolvente. Empleanse como disolventes para los polímeros con grupos hidrófilos líquidos orgánicos que no disuelven el polímero de estireno, como son por ejemplo alcoholes, como metanol, etanol o butanol, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano o ciclohexano.
- 5.
- 10.

- El método más fácil para aplicar las soluciones sobre las partículas consiste en mezclarlas con los polímeros estirénicos de partículas finas, evaporando el disolvente convenientemente a temperaturas comprendidas entre 10 y 50°C. Esta evaporación se efectúa preferentemente con ayuda de aire o gases inertes conducidos por encima de las partículas recubiertas.
- 15.

- La adición de colorantes o agentes ignífugos a las soluciones resinosas permite obtener partículas con superficies coloreadas o recubiertas de una capa que contiene un agente ignífugo.
- 20.

- En los materiales plásticos expansibles de partículas finas, recubiertos según la presente invención, no se observa sinterización ni formación de aglomerados de mayor tamaño, durante la pre-expansión. Al someter las partículas preexpandidas a la expansión posterior, en moldes, se sinterizan casi perfectamente.
- 25.
- 30.



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

EJEMPLO 1.

- En un mezclador se mezclan durante un minu
5. to en 2 partes de metanol: 1000 partes de poliestireno expansible en forma de perlas con un 6 % de pentano como agente de expansión y un diámetro de partícula de 0,4 a 2,5 mm, con una solución de 2 partes del
10. producto de condensación (I) obtenido a partir de hexantriol (mezcla técnica de isómeros) y ácido ftálico, cuyo índice de hidróxido asciende a 140, cuyo índice de acidez se cifra en 80 y cuyo punto de reblandecimiento está comprendido entre 80 y 85°C. A continua-
15. ción, la masa de partículas finas recubierta se seca durante 30 minutos, en una corriente de aire, a 35°C.
- 100 partes de esta masa expansible de forma de perla y que acaba de recibir su recubrimiento, se introducen en un dispositivo de preexpansión de funcionamiento discontinuo, donde se tratan durante 5
20. minutos con una corriente de vapor de 100 a 105°C. La instalación de preexpansión se compone de una cámara de chapa con aperturas para la entrada y salida del vapor y provista de una parrilla cubierta de una tela de malla fina, donde se extienden las partículas formando una capa delgada. El vapor proporciona un calen-
25. tamiento uniforme de la parrilla.
- Después de almacenado durante 24 horas en una cámara permeable al aire, el material preexpandido se introduce en un molde perforado con las dimen-
30. siones 100 x 100 x 30 cm³, donde se efectúa la expan-



sión final con vapor de 1,0 atms, para obtener un -
bloque de plástico expandido. Después de secado, es-
te bloque se divide en placas de 2 cm. de grueso, -
con ayuda de alambres eléctricos.

5. A la misma operación de preexpansión se so-
meten un poliestireno expansible sin pretratar y un
poliestireno recubierto de un 0,1 % en peso de es-
tearato de cinc, transformándose el material, a con-
tinuación, en un bloque de plástico expandido, me-
10. diante expansión ulterior, para repartir este blo-
que entonces en placas.

Las placas de plástico expandido se parten
por medio, con el objeto de determinar el porcentaje
de perlas aglomeradas, en la superficie de rotura.

15. La diferencia entre perlas aglomeradas y sin aglome-
rar reside en que, al partir las placas, las prime-
ras se rompen, mientras que las últimas se separan
a lo largo de las superficies de contacto de las par-
tículas.

20. La siguiente tabla representa las propieda-
des de polímeros expansibles de estireno recubiertos
y sin recubrir, durante la preexpansión y la expan-
sión posterior.

3 0 9 3 4 0

T A B L A 1



Material expansible	Pre-expansión, 5 minutos en vapor de 100°C.	Porcentaje de partículas aglomeradas en la placa expandida.
Recubierto del producto de condensación (I)	Sin aglomerar	100 %
Recubierto de estearato de cinc.	Un 10 % de las partículas, aglomeradas	65 %
Sin recubrimiento	Un 100% de las partículas, aglomeradas.	100 %

EJEMPLO 2.

En 2 partes de hexano se mezclaron los siguientes compuestos, según lo descrito en el ejemplo 1: 1000 partes de granulado de una masa integrada por 5. 92,5 partes de poliestireno, 5,5 partes de pentano y 2 partes de hexabromociclododecano, con una solución de 2 partes de una resina (II) obtenida por condensación alcalina de metilciclohexanona, cuyo índice de hidróxido asciende a 80 y cuyo punto de reblandecimiento se encuentra a 100°C. aproximadamente; a continuación, se seca durante 30 minutos con una corriente de aire de 30°C.

La siguiente tabla ilustra las propiedades

3 0 9 3 4 0



1965

del material expansible recubierto de la resina II, durante la preexpansión y la expansión posterior, en comparación con un polímero sin recubrir. La preexpansión y transformación en bloques de plástico expandido, por medio de la expansión posterior, se realizó según lo descrito en el ejemplo 1.

T A B L A 2

10.	Material expansible.	4 minutos de preexpansión en vapor de 100°C.	Porcentaje de partículas (perlas) aglomeradas en la placa expandida.
15.	Recubierto de la Resina (II)	Sin aglomerar	95 %
20.	Sin recubrimiento.	Hasta 95 % de las partículas, aglomeradas.	95 %

EJEMPLO 3.

1000 partes de un material plástico expansible con partículas de diámetro medio de ca. 1,5 mm y que está integrado por un copolímero de 95 partes de estireno y 5 partes de metacrilato metílico, así como partes de pentano, se recubren según el método descrito en el ejemplo 1, de cada vez 2 partes de la solución de los polímeros III, IV y V, en 2 partes de una solución del correspondiente disolvente en cada caso indicado:

(III): Producto de condensación de glicerina y un pro -



ducto de adición del ácido acrílico a colofonia

Zona de reblandecimiento: 100 a 110°C.

Indice de acidez: ca. 150; en metanol

5. (IV): Producto de condensación de dipropilentríamina y un producto de adición del ácido acrílico a colofonia
- Punto de reblandecimiento: ca. 80°C; en etanol
10. (V) : Mezcla de 50 partes de óxido de polietileno con una zona de reblandecimiento de 50 a 60°C, y 50 partes del producto de condensación (I); en metanol.

15. La tabla 3 representa las propiedades de los materiales expansibles recubiertos de los polímeros o mezclas polímeras III hasta V, durante la preexpansión y la expansión posterior. La preexpansión de las perlas se realizó según lo descrito en el ejemplo 1.

T A B L A 3

Material expansible recubierto de polímeros.	4 minutos de preexpansión en vapor de 100°C.	Porcentaje de partículas aglomeradas en la placa.
20. III	Sin aglomerar	95 %
IV	Sin aglomerar	95 %
25. Mezcla V	Sin aglomerar	95 %
Sin recubrimiento.	Hasta los 80% de las perlas, aglomeradas.	95 %



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

5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solici-

tud de patente presentada en Alemania con fecha 14 de febrero de 1.964 bajo el número B 75.420 acogándose, por

10. 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 Pa-

tente de invención por 20 años, en España "Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados a partir de polí-

15. meros de estireno", caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados a partir de polímeros de estireno" de estructura celular mediante calentamiento de polímeros de estireno de partículas finas, que contienen un agente de

20. expansión gaseoso o líquido, en moldes permeables al gas, a temperaturas superiores al punto de ebullición del agente de expansión y al punto de reblandecimiento del polímero, caracterizado porque se trabaja con partículas recubiertas de un polímero que contiene grupos hidrófilos.

25. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque como agentes de expansión se emplean hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, en condiciones normales gaseosos o líquidos, que no disuel-

van el polímero estirénico y cuyo punto de ebullición

30. -



sea inferior al punto de reblandecimiento del polímero.

5. 3^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas del polímero de estireno están recubiertas de una capa delgada homogénea de polímeros que contienen grupos hidrófilos en porcentajes comprendidos entre el 0,005 y 0,5, referido a la masa plástica total.
10. 4^a.- Procedimiento, según la reivindicación 3^a, caracterizado porque el porcentaje en grupos hidrófilos asciende preferentemente a 0,01 y 0,1 % referido a la masa plástica total.
15. 5^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polímeros tienen un punto de reblandecimiento superior a los 30°C.
20. 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para recubrir los materiales plásticos de partículas finas, se aplica una solución de los polímeros hidrófilos sobre un polímero de estireno de partículas finas y que contiene un agente de expansión.
25. 7^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para aplicar las soluciones sobre las partículas se evapora el disolvente a temperaturas entre 10 y 50°C. empleando aire o gases inertes conducidos por encima de las partículas recubiertas.
30. 8^a.- "Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados a partir de polímeros de estireno", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

309340

13



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

13 FEB. 1965

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

v. p.