

317360

PATENTE DE INTRODUCCION

O.É. 21.907

317360

Memoria Descriptiva
sobre



"Procedimiento para la obtención de suspensiones
polímeras".

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

Existe un método conocido y con frecuencia
empleado para obtener homo y copolímeros de estireno
que consiste en polimerizar los monómeros en suspen-
sión acuosa. Los polímeros obtenidos se presentan en
5. este caso en forma de perlas con diámetros comprendidos



entre algunos decimilímetros y algunos milímetros. Este procedimiento ha adquirido importancia técnica especial en la fabricación de polímeros de estireno expansibles, en cuyo caso los monómeros se polimerizan en presencia de agentes de expansión líquidos o gaseosos.

- 5.
- Se ha constatado que la forma y calidad de las perlas obtenidas por polimerización en suspensión son de suma importancia para su transformación ulterior. Las partículas muestran a menudo huecos e irregularidades más o menos marcadas o incluyen pequeñas burbujas de gas, las cuales, en la mayoría de los casos, se encuentran en cercanía inmediata de la superficie. Las partículas de este tipo ofrecen las desventajas de difícil movilidad y secado lento. En el momento de expandir los polímeros de estireno expansibles, las burbujas de gas incluidas se extienden de manera que los cuerpos moldeados terminados contienen cavidades y huecos irregulares en la superficie.
- 10.
- 15.
- 20.

- Encontróse, empero, que se pueden obtener polímeros en suspensión exentos de las desventajas arriba citadas, por polimerización en suspensión acuosa, a temperaturas elevadas, de estireno o mezclas de estireno y otros compuestos monómeros polimerizables, en presencia de estabilizadores de suspensión y con ayuda de catalizadores o sea iniciadores de polimerización, cuando en el momento de alcanzar un determinado grado de conversión al cual ya no hay confluencia de las partículas polímeras, se eleva la
- 25.
- 30.



presión en el interior del recipiente de reacción a un valor en por lo menos una quinta parte superior a la presión inicial, inyectando gases inertes en el recipiente de reacción.

5. El procedimiento de la presente invención permite obtener los polímeros de estireno en forma de perlas exentas de inclusiones de gas y con superficies lisas, siendo, por lo tanto, especialmente indicado para la fabricación de polímeros de estireno expansibles, por permitir que las perlas obtenidas se transformen, por expansión, en cuerpos moldeados expandidos de superficie lisa y exentos de cavidades. En comparación con cuerpos moldeados a base de polímeros de estireno obtenidos por procedimientos conocidos, los cuerpos moldeados a base de los polímeros estirénicos de la presente invención presentan, por los motivos arriba indicados, características aislantes mejoradas y un aspecto más agradable.
- 10.
- 15.

- El procedimiento no se distingue de los métodos conocidos, a excepción de la inyección de gases inertes, pudiéndose polimerizar el estireno solo o mezclado con otros compuestos monómeros polimerizables, tales como estireno halogenado en el núcleo, estireno metilado en el núcleo, α -metilestireno, nitrilo acrílico o metacrílico, ésteres de los ácidos acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 hasta 20 átomos de carbono o vinilcarbazol.
- 20.
- 25.

- En cuanto a los agentes de expansión eventualmente empleados, son indicados los líquidos y gases licuables bajo presión conocidos para tal
- 30.

317360



-4-

- efecto, los cuales hinchan los termoplásticos sin disolverlos y cuyo punto de ebullición es inferior al punto de reblandecimiento del polímero, por ejemplo: hidrocarburos alifáticos, como propano, butano, pentano y hexano, o hidrocarburos cíclicos, como ciclopentano y ciclohexano, además hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorodifluorometano y 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en emplear mezclas de disolventes para polímeros termoplásticos con hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, siendo en este caso preciso que uno de los componentes de la mezcla tenga un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son igualmente apropiadas las mezclas de alcoholes, por ejemplo metanol y etanol, con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados, para desempeñar el papel de agente de expansión. El agente de expansión se emplea preferentemente en cantidades del 3 al 15 por 100 en peso, respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.
5. hidrocarburos alifáticos, como propano, butano, pentano y hexano, o hidrocarburos cíclicos, como ciclopentano y ciclohexano, además hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorodifluorometano y 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en emplear mezclas de disolventes para polímeros termoplásticos con hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, siendo en este caso preciso que uno de los componentes de la mezcla tenga un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son igualmente apropiadas las mezclas de alcoholes, por ejemplo metanol y etanol, con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados, para desempeñar el papel de agente de expansión. El agente de expansión se emplea preferentemente en cantidades del 3 al 15 por 100 en peso, respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.
10. hidrocarburos alifáticos, como propano, butano, pentano y hexano, o hidrocarburos cíclicos, como ciclopentano y ciclohexano, además hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorodifluorometano y 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en emplear mezclas de disolventes para polímeros termoplásticos con hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, siendo en este caso preciso que uno de los componentes de la mezcla tenga un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son igualmente apropiadas las mezclas de alcoholes, por ejemplo metanol y etanol, con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados, para desempeñar el papel de agente de expansión. El agente de expansión se emplea preferentemente en cantidades del 3 al 15 por 100 en peso, respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.
15. hidrocarburos alifáticos, como propano, butano, pentano y hexano, o hidrocarburos cíclicos, como ciclopentano y ciclohexano, además hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorodifluorometano y 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en emplear mezclas de disolventes para polímeros termoplásticos con hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, siendo en este caso preciso que uno de los componentes de la mezcla tenga un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son igualmente apropiadas las mezclas de alcoholes, por ejemplo metanol y etanol, con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados, para desempeñar el papel de agente de expansión. El agente de expansión se emplea preferentemente en cantidades del 3 al 15 por 100 en peso, respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.
20. hidrocarburos alifáticos, como propano, butano, pentano y hexano, o hidrocarburos cíclicos, como ciclopentano y ciclohexano, además hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorodifluorometano y 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en emplear mezclas de disolventes para polímeros termoplásticos con hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, siendo en este caso preciso que uno de los componentes de la mezcla tenga un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son igualmente apropiadas las mezclas de alcoholes, por ejemplo metanol y etanol, con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados, para desempeñar el papel de agente de expansión. El agente de expansión se emplea preferentemente en cantidades del 3 al 15 por 100 en peso, respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.

No hay inconveniente en efectuar la polimerización de los monómeros en presencia de diversos tipos de aditivos, por ejemplo colorantes, plastificantes o compuestos halogenados orgánicos de efecto ignífugo, como son las cloroparafinas o los oligómeros de butadieno bromados. Estos aditivos pueden agregarse a los monómeros o bien introducirse junto con el agente de expansión.

25. hidrocarburos alifáticos, como propano, butano, pentano y hexano, o hidrocarburos cíclicos, como ciclopentano y ciclohexano, además hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorodifluorometano y 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en emplear mezclas de disolventes para polímeros termoplásticos con hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, siendo en este caso preciso que uno de los componentes de la mezcla tenga un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son igualmente apropiadas las mezclas de alcoholes, por ejemplo metanol y etanol, con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados, para desempeñar el papel de agente de expansión. El agente de expansión se emplea preferentemente en cantidades del 3 al 15 por 100 en peso, respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.

Conviene llevar a cabo el procedimiento a una temperatura del orden de 50 a 100°C, preferen-

30. hidrocarburos alifáticos, como propano, butano, pentano y hexano, o hidrocarburos cíclicos, como ciclopentano y ciclohexano, además hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorodifluorometano y 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en emplear mezclas de disolventes para polímeros termoplásticos con hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, siendo en este caso preciso que uno de los componentes de la mezcla tenga un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son igualmente apropiadas las mezclas de alcoholes, por ejemplo metanol y etanol, con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados, para desempeñar el papel de agente de expansión. El agente de expansión se emplea preferentemente en cantidades del 3 al 15 por 100 en peso, respecto al monómero o a la mezcla de monómeros.



temente de 60 a 90°C, y empleando las cantidades de agua usuales para polimerizaciones en suspensión.

En cuanto a los catalizadores o sea iniciadores de polimerización, son adecuados los usuales para este

5. tipo de polimerización, es decir peróxido benzoílico o azoisobutironitrilo, los usuales se emplean en cantidades comprendidas entre 0,2 y 0,5 por 100 en peso, respecto al monómero o sea a los monómeros.

Entre los coloides protectores apropiados

10. figuran sobre todo los polímeros solubles en agua de alto peso molecular, tales como poliacrilamida, polivinilpirrolidona y celulosa carboximética, además los estabilizantes de suspensión inorgánicos, como son el sulfato de bario y el fosfato de calcio.

15. Obtiénense resultados especialmente ventajosos con copolímeros de N-vinilpirrolidona y ésteres acrílicos o vinílicos.

Es de conocimiento general el fenómeno,

20. en la polimerización en suspensión, de la confluencia de las partículas que contienen monómeros y polímeros, observado en el período desde el comienzo de la polimerización hasta la obtención de un determinado gra-

25. do de conversión; por confluencia se entiende el hecho de que las partículas formadas pueden unirse unas con otras formando partículas de tamaño mayor, mientras que las partículas mayores pueden desunirse dando partículas de diámetro menor. Este fenómeno ya no se observa por encima de un determinado grado de conver-

30. sión, siendo el punto preciso dependiente de la composición de los monómeros, de la presencia de aditi-

317360



-6-

- vos, tales como plastificantes, agentes de expansión o agentes ignífugos, y de las condiciones bajo las cuales se realiza la polimerización. Este punto preciso puede determinarse experimentalmente, por ejemplo según el método descrito en Journal of Applied Polymer Science, tomo 3, año 1960, página 374.
- 5.

El intervalo de que se trata es relativamente limitado; por regla general está comprendido entre los 40 y 80 por 100 de conversión.

10. En el caso de homopolímeros de estireno, este grado de conversión está comprendido entre apro. los 40 y 95 por 100, según el peso molecular o la viscosidad y la presencia eventual de aditivos plastificantes. Es preciso inyectar los gases inertes
15. aproximadamente en el momento de alcanzarse el grado de conversión determinado. En el caso de inyectar los gases mucho tiempo antes o después del momento oportuno, es decir a un grado de conversión menor o mayor, no se pueden obtener las ventajas del procedimiento de la presente invención. Las ventajas de
20. la presente invención se logran sólo parcialmente, si se aumenta la presión en el interior del recipiente de reacción en menos de la quinta parte de la presión inicial. Después de haber pasado las partículas suspendidas polímeras la fase plástica, se
25. puede rebajar la presión.

De vez en cuando puede ser ventajosa la evacuación previa del recipiente de reacción, antes de proceder a la polimerización.

30. La velocidad de inyección de los gases



inertes puede ser tal que la inyección no dure mas de algunos minutos. Sin embargo, no hay tampoco inconveniente en elevar la presión en el recipiente de reacción en el transcurso de algunas horas, por ejemplo 2 a 3 horas, obteniéndose en ambos casos los mismos resultados.

5. No es necesario que el grado de conversión al cual ya no hay confluencia de las partículas suspendidas se determine en un ensayo separado. Resulta a menudo más fácil aumentar, en un ensayo en serie, las presiones en los recipientes de reacción a diversos grados de conversión, determinando de esta manera el grado de conversión al cual se obtienen partículas de polímero exentas de irregularidades y gases incluidos.

10. Por gases inertes se entienden materias gaseosas que no influyen de manera alguna en el proceso de polimerización, por ejemplo metano, etano, nitrógeno, anhídrido carbónico, gases nobles. En algunos casos especiales, puede operarse igualmente con aire, a pesar de influir el oxígeno del aire en el proceso de polimerización. La presión inicial en el recipiente de reacción asciende generalmente a valores comprendidos entre 1 y 3 atms. abs., en el caso de la fabricación de polímeros en suspensión expansibles, entre 2 y 3 atms. abs. Conviene, por lo tanto, elevar la presión en el reactor, según el grado de conversión al cual ya no hay confluencia de las partículas del polímero, a 3,6 hasta 15 atms. abs.

15. Las partes indicadas en los siguientes

317360

11



-8-

ejemplos son ponderales. Los valores K citados fueron determinados según el método de H. Fikentscher (Química de la celulosa, 13 (1932), 60).

EJEMPLO 1 -

5. En una caldera se calientan a 70°C. agitando constantemente, 200 partes de agua, 100 partes de estireno, 0,3 partes de un copolímero de 95 partes de N-vinilpirrolidona con 5 partes de acrilato metílico (valor K 72), 0,2 partes de pirofosfato
10. sódico y 0,45 partes de peróxido de benzolilo. Al cabo de 11 horas se inyecta, en el transcurso de 1 hora, nitrógeno para aumentar la presión en el interior de la caldera a 9 atms. abs. En este momento, el grado de conversión asciende al 80 por
15. 100 aproximadamente. Se continúa polimerizando durante 10 horas a 70°C y durante 15 horas más, a 85°C. Se obtienen perlas esféricas de superficie lisa. En el caso de aumentar la presión ya después de transcurrido sólo un período de 8 horas o al cabo
20. de 14 horas, se obtienen perlas con huecos e irregularidades.

EJEMPLO 2 -

- En una caldera con mecanismo agitador se calientan a 70°C 200 partes de agua, 100 partes
25. de estireno, 7 partes de pentano, 0,3 partes de un copolímero de 95 partes de N-vinilpirrolidona con 5 partes de acrilato metílico (valor K 82), 0,2 partes de pirofosfato sódico y 0,45 partes de peróxido de benzolilo, ascendiendo la presión a
30. 2,4 atms. abs. Al cabo de 16 horas se eleva la pre-



- sión progresivamente a 11 atms.abs., inyectando nitrógeno en el transcurso de una hora. Se continúa polimerizando durante 8 horas a 70°C y, a continuación, durante 15 horas, a 85°C. Obtienen perlas esféricas exentas de cavidades y de componentes monómeros, susceptibles de transformarse en moldes permeables a gases, según métodos conocidos, en cuerpos moldeados expandidos de superficie extraordinariamente lisa y exentos de inclusiones. En el caso de elevar la presión ya después de 12 horas o sólo al cabo de 22 horas, se obtienen perlas de superficies irregulares, las cuales, al transformarse, dan cuerpos moldeados expandidos que contienen poros y cavidades.
5. EJEMPLO 3 -
10. En una caldera provista de mecanismo de agitación, se mantienen a 65°C 200 partes de agua, 80 partes de estireno, 20 partes de nitrilo acrílico, 7,2 partes de pentano, 0,3 partes de un copolímero de 95 partes de N-vinilpirrolidona con 5 partes de acrilato metílico, 0,2 partes de pirofosfato sódico, 1,3 partes de estearato butílico y 0,4 partes de peróxido de benzoilo; la presión de nitrógeno asciende a 4,5 atms.abs. Al cabo de 16 horas, se inyecta nitrógeno por 5 minutos, para elevar la presión en el interior del recipiente de reacción a 7 atms.abs. Se continúa polimerizando durante 2 horas a 65°C y durante 16 horas a 80°C. Obtienen perlas esféricas exentas de poros o cavidades susceptibles de transformarse en cuerpos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

317360

-10-



moldeados de superficie lisa.

EJEMPLO 4 -

- En una caldera provista de mecanismo agitador, se mantienen a 70°C: 200 partes de agua,
5. 100 partes de estireno, 6,5 partes de pentano, 0,3 partes de un copolímero de 95 partes de N-vinilpirrolidona con 5 partes de acrilato metílico, 0,2 partes de pirofosfato sódico, 0,42 partes de peróxido benzoílico y 3 partes de hexabromociclododecano.
10. La presión en el interior de la caldera asciende a 2,6 atms.abs. Al cabo de 18 horas, se inyecta, en el transcurso de 30 minutos, nitrógeno para elevar la presión a 13 atms.abs. Se continúa polimerizando durante 2 horas a 70°C y durante 15 horas a 85°C.
15. Obtienen perlas exentas de poros y cavidades susceptibles de transformarse en cuerpos expandidos moldeados difícilmente inflamables de superficie lisa.

EJEMPLO 5 -

- 200 partes de agua, 100 partes de estireno, 0,3 partes de un copolímero de 95 partes de N-vinilpirrolidona y 5 partes de acrilato metílico, 0,2 partes de pirofosfato sódico, 0,45 partes de peróxido benzoílico se introducen en un autoclave provisto de mecanismo agitador. La caldera se cierra y se vacía con ayuda de una trompa de chorro de agua
25. (16 Torr). Después de introducir 7 partes de pentano en la caldera, se calienta, agitando, a 70°C. Al cabo de 19,5 horas, la presión se aumenta, en el transcurso de 20 minutos, a 6 atms.abs. Se continúa polimerizando durante 3 horas a 70°C y durante 12 ho-
- 30.



ras a 85°C. Las perlas obtenidas son exentas de poros e irregularidades y susceptibles de transformación en cuerpos expandidos de superficie lisa y exentos de inclusiones.

5.

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUSPENSIONES POLIMERAS"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1ª - Procedimiento para la obtención de suspensiones polímeras, caracterizado porque se efectúa la polimerización, en suspensión acuosa, a temperaturas elevadas, de estireno o mezclas de estireno y otros compuestos monómeros polimerizables, con ayuda de catalizadores de polimerización y en presencia de estabilizadores de suspensión, aumentándose la presión en el interior del recipiente de reacción, en el momento de alcanzar un grado de conversión al cual ya no hay confluencia de las partículas polímeras, inyectando gases inertes, a un valor en por lo menos una quinta parte superior a la presión inicial.

20.

25.

30.

2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por llevar a cabo la poli-

317360



-12-

merización de los monómeros en presencia de agentes de expansión.

- 3^o - Procedimiento para la obtención de suspensiones polímeras, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 SEP 1965

BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK

AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODELL
p. p. Firmados A. GARCIA BRAVO