



322946

322946

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: 929 East Main Street, Midland, Michigan,
ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE MATERIALES
POLIMERICOS EN FORMA DE CUENTAS".

Prioridad: Patente estadounidense nº 435.898 del 1-3-65.

322946



1 Esta invención se relaciona con la polimerización
de compuestos vinilos y más particularmente con un perfec-
cionado procedimiento de polimerización en suspensión pa-
5 ra producir materiales polímeros dotados de característi-
cas físicas predeterminadas. Aunque no limitada a ello, la
invención es particularmente aplicable a la producción de
cuentas de polistireno espumables, útiles para producir ma-
teriales celulares mediante extrusión o moldeo en moldes -
cerrados.

10 Se han propuesto numerosos procedimientos para po-
limerizar compuestos vinilos a fin de obtener el polímero
en forma desmenuzada, adecuada para la extrusión o moldeo,
y tales procedimientos han conseguido un considerable éxi-
to general. Con el acelerado y ampliado uso de polímeros -
15 vinilos por los fabricantes de productos, se ha observado
sin embargo que los procedimientos conocidos son raramente
capaces de proporcionar productos polímeros dotados de las
precisas características físicas requeridas para particula-
res operaciones de fabricación.

20 Muchas operaciones de fabricación, y particularmen-
te la producción de tableros aislantes y similares median-
te extrusión de polistireno espumable, requieren que el ma-
terial polímero se encuentre en forma de cuentas, general-
mente esféricas y de tamaño uniforme, mostrando una con- -
25 tracción mínima después de su dilatación y presentando un
punto de reblandecimiento predeterminado. Tales caracterís-
ticas pueden conseguirse solamente mediante procedimientos
de polimerización en suspensión y dependen de una serie de
factores de tratamiento que están interrelacionados de ma-
30 nera compleja. Así, el establecimientos y mantenimiento de

322946



1 una suspensión estable, primero del monómero, luego de la
fase polímera viscosa intermedia y finalmente de las cuen-
tas, es de importancia crítica, puesto que el fallo de la
5 suspensión, particularmente durante la fase viscosa inter-
media, tendrá por resultado una amplia variación del tama-
ño de partícula, fallo en la consecución de unas partícu--
las sustancialmente esféricas e incluso de una completa se-
paración como resultado de la aglomeración. La manera espe-
cífica en que se efectúa la polimerización ejerce también
10 un marcado efecto sobre el tamaño y configuración de las -
partículas, así como sobre el peso molecular de las mismas
y sobre el contenido residual en monómeros libres. El con-
tenido residual en monómeros libres de las cuentas afecta
a la contracción, punto de reblandecimiento y característi-
15 cas de fusión, y el punto de reblandecimiento y las carac-
terísticas de fusión son también marcadamente afectados -
por el peso molecular del polímero.

En líneas generales, la invención se basa en la -
observación de que el control del pH de la suspensión es -
20 extremadamente crítico durante cierta fase de la polimeri-
zación y que el estrecho control necesario del pH de la -
suspensión puede conseguirse efectuando la polimerización
de una manera particular que requiera el uso de múltiples
catalizadores y de un ciclo de calentamiento de fases múl-
25 tiples. El carácter crítico del control del pH deriva, en
parte por lo menos, de la necesidad de usar un agente inor-
gánico estabilizador de la suspensión, tal como fosfato -
tricálcico y de la tendencia del agente estabilizador de -
la suspensión a flocular si el pH desciende por debajo de
30 un valor de 5,8 a 5,9. Durante la fase intermedia viscosa

322946

115



1 de la polimerización, cuando la suspensión es más suscepti-
ble de inestabilidad, incluso una floculación menor del -
agente estabilizador de la suspensión conducirá, por lo me-
nos, a un tamaño no uniforme en las cuentas y frecuentemen-
5 te tiene por resultado la aglomeración del producto visco-
so parcialmente polimerizado y la separación de las dos fa-
ses de la suspensión. El empleo de los conocidos sistemas
catalizadores y procedimientos de polimerización, hace que
los productos de reacción resultantes de la descomposición
10 catalítica determinen un excesivo descenso del valor del -
pH durante las fases críticas de polimerización, de manera
que se produce una inestabilidad en la suspensión y, con -
independencia del control de otros factores de tratamiento
no se consiguen las deseadas características del producto.

15 De acuerdo con la invención, la polimerización en
suspensión se lleva a cabo con la ayuda de una serie de ca-
talizadores que actúan en general sucesivamente, siendo el
primero en actuar uno que produce materiales de composi- -
ción básica que mantiene el pH de la suspensión suficiente-
20 mente alto, a lo largo de la etapa intermedia viscosa de -
la polimerización, para asegurar que no ocurra la flocula-
ción del agente de estabilización en suspensión. Los cata-
lizadores que actúan subsiguientemente, puestos en juego -
por una secuencia de temperaturas sucesivamente superio- -
25 res, son eficaces para completar la polimerización y, al -
hacerlo, producir materiales de descomposición ácidos que,
aunque en cantidades apreciables, no son adecuados para ha-
cer la suspensión tan ácida que se produzca una floculación
del agente de estabilización de la suspensión.

30 En la práctica de la invención, se prepara una sus

322946



1 suspensión inicial, que típicamente comprende agua, una pro--
porción menor del agente inorgánico estabilizador de la -
suspensión en forma desmenuzada submicroscópica y el monó-
mero vinilo. Además, la suspensión inicial contiene una -
5 proporción menor de por lo menos un auxiliar de suspensión,
seleccionado entre el grupo consistente en agentes anióni-
cos de acción superficial y los coloides protectores, sien-
do muy ventajoso emplear un agente de acción superficial y
un coloide protector tal como se describe en nuestra copen-
10 diente solicitud número 322.813, depositada en España con
fecha 9 de Febrero de 1.966. Los catalizadores se añaden -
preferiblemente a la suspensión inmediatamente antes de la
adición del agente de acción superficial y/o coloide pro--
tector. La polimerización se efectúa mediante el calenta--
15 miento en fases múltiples de la suspensión en un programa
de tiempo-temperatura cuidadosamente controlada.

 Como agente estabilizador de la suspensión, puede
emplearse cualquiera de los materiales coloidales inorgáni-
cos finamente desmenuzados e insolubles en agua, aislada--
20 mente o en combinación, incluyendo particularmente al fos-
fato tricálcico, óxido magnésico, talco (silicato magnési-
co hidratado), sulfato bórico y mezclas de fosfato tricál-
cico con proporciones menores de carbonato cálcico. El -
agente de suspensión inorgánico se emplea en una propor- -
25 ción que asciende al 0,1-0,7% del peso del monómero vinilo
empleado y ha de ser de un tamaño de partícula extremada--
mente fino, adecuado para proporcionar una pasta tixotrópi-
ca uniforme al dispersarse en un peso de agua igual al pe-
so del agente de suspensión inorgánico. Así, se consiguen
30 unos resultados superiores cuando todas las partículas del

322946

11



1 agente estabilizador de la suspensión son de un tamaño del orden comprendido entre uno marcadamente inferior a 1 micra y otro no superior a 50 micras.

5 El monómero de vinilo se emplea en una proporción adecuada para dar una relación en peso entre monómero y agua que no exceda del 1,1:1. El límite inferior en el contenido del monómero no es crítico desde el punto de vista de la capacidad de realización, pero para una explotación económica del procedimiento se requiere ordinariamente una
10 relación en peso entre monómero y agua de 0,5:1 por lo menos.

Puede emplearse cualquier agente de acción superficial aniónico efectivo, incluyendo particularmente los sulfonatos naftalénicos, tales como el beta-naftaleno-sulfonato sódico; los sulfonatos alquil-sustituídos-naftalénicos; los jabones aniónicos, de acción superficial, solubles en agua, de ácidos grasos, tales como el oleato sódico; sulfonato pentadecílico sódico; los sulfonatos aril-alquil-políéteres; propil-fosfato sódico, dodecil-benceno; sulfonato sódico; y agentes equivalentes.
15
20

Cuando se emplea un coloide protector, éste puede ser ventajosamente una sal de un ácido poliacrílico, tal como poliacrilato sódico. Otros adecuados coloides protectores incluyen la pirrolidona polivinílica, gelatinas, féculas, alginatos, derivados celulósicos solubles en agua del tipo de la celulosa metílica y celulosa hidroxietílica, y copolímeros de ésteres de ácido maleico, y ciertos productos de condensación de glicol polietilénico y el éter diglicídilo de bisfenol-A.
25

30 Cuando se emplea un agente de acción superficial -



1 aniónico, la proporción empleada es del orden del 0,07 al
1,2% en peso de la suspensión total. Cuando se utiliza un
coloide protector, la proporción es del 0,0001 al 0,0017%
5 en peso de la suspensión total. En lugar de usar sólo un
único agente de acción superficial, o sólo un único coloi
de protector, pueden utilizarse combinaciones de dos o -
más de los agentes.

La polimerización del monómero vinilo se efectúa
con ayuda de tres catalizadores que, aunque incorporados
10 en la suspensión inicial, actúan por lo general de modo -
sucesivo. Los tres catalizadores usados son (1) por lo me
nos un compuesto azo capaz de iniciar la polimerización a
temperaturas inferiores a 90°C y de descomponer para pro-
ducir materiales básicos capaces de elevar notablemente -
15 el pH de la suspensión, (2) peróxido de benzoílo y (3) -
por lo menos un iniciador de radicales libres que sea un
per-compuesto orgánico y tenga una vida media de 0,1 a 6,0
horas a 110°C.

Aunque el compuesto azo empleado como primer cata
20 lizador a actuar puede ser cualquier compuesto azo que ac
túe de iniciador de polimerización y produzca materiales
de descomposición adecuadamente básicos, los azonitrilos
son los más eficaces, y de éstos, el azo-bisisoburironi--
trilo es superior. Otros adecuados compuestos azo inclu--
25 yen al 1,1'-azobisciclohexanocarbonitrilo, azodiisobutiro-
carbonamida y azobis(alfa-etilbutiro-nitrilo).

Como tercer catalizador, típicos compuestos ade--
cuados son el perbenzoato t-butílico, peracetato t-butíli
co, diperftolato di-t-butílico, carbonato t-butil-peroxi-
30 isopropílico y 2,5-diperbenzoato de 2,5-dimetilexano. De

- 8 -
322946



1 estos compuestos, el perbenzoato t-butílico tiene la venta
ja de su fácil disponibilidad a un costo razonable y la -
de ser un compuesto familiar en el arte. Por otra parte,
el carbonato t-butil-peroxi-isopropílico permite el uso -
5 de temperaturas inferiores en la tercera etapa de polime-
rización y ha resultado ser superior en cuanto a evitar -
el atrapamiento de burbujas gaseosas en las cuentas polí-
meras y a eliminar las irregularidades superficiales en -
las cuentas, que tenderían a atrapar impurezas y a difi-
10 cultar el lavado de tales cuentas.

Los tres catalizadores se emplean en proporciones
tales que el peso total de los mismos ascienda al 0,15-
0,30% del peso del monómero vinilo a polimerizar. El com-
puesto azo se emplea en una proporción del 0,04 al 0,15 %
15 y ventajosamente del 0,07 al 0,10% del peso de monómero.-
El peróxido de benzoilo asciende al 0,02-0,07% y ventajo-
samente al 0,03-0,04% del peso de monómero. El iniciador
de radicales libres, que tiene una vida media de 0,1 a 6,0
horas a 110°C, se emplea en una proporción igual al 0,02-
20 0,20% del peso de polímero. Cuando ese compuesto es carbo-
nato t-butil-peroxi-isopropílico, la proporción más venta-
josa es del 0,04 al 0,12%, basado en el peso de monómero.
Cuando se emplea perbenzoato t-butílico, la proporción -
más ventajosa es del 0,07 al 0,10% del peso de monómero.

25 En la preparación de la suspensión inicial, se in-
troduce primero el agua en un recipiente de reacción pro-
visto de agitador y que pueda cerrarse herméticamente, es-
tando dotado además de medios para controlar la temperatu-
ra de la carga dentro de una gama extendida hasta los 135
30 °C. El agente inorgánico de estabilización de la suspen--

322946



1 sión se introduce a continuación, ventajosamente en forma
de pasta tixotrópica con agua, distribuyéndose uniformemen
te en esta última. Luego se añade la carga monómera, segui
5 da de los tres catalizadores. Finalmente, se incorporan el
auxiliar o auxiliares de suspensión. Se consiguen los mejo
res resultados cuando el agua se calienta a 35-45°C como -
preparación a la adición del agente inorgánico de estabili
zación de la suspensión, calentándose luego ésta a 60-70°C
mientras se introduce la carga monómera, añadiéndose luego
10 los restantes ingredientes mientras la suspensión se en- -
cuentra a 60-70°C. Hemos observado que se consigue una es-
tabilidad marcadamente superior en la suspensión cuando se
calienta el agua a 35-45°C antes de la adición del agente
de suspensión inorgánico, y que el uso de temperaturas in-
15 feriores da lugar con frecuencia a fallo en la suspensión.
Aunque las razones de este fenómeno no se comprenden com--
pletamente, parece ser que, por lo menos en el caso del -
fosfato tricálcico, la ligera solubilidad del compuesto -
inorgánico en agua a la temperatura superior contribuye a
20 la estabilidad de la suspensión. La consecución de una tem
peratura de 60 a 70°C como preparación a la adición del -
agente de acción superficial y/o del coloide protector fa-
cilita la dispersión de estos agentes.

Habiéndose establecido la suspensión inicial, se -
25 efectúa luego la polimerización calentando la suspensión,
con agitación continua bajo una atmósfera de nitrógeno y -
con el recipiente de reacción herméticamente cerrado, a -
través de un ciclo de calentamiento en tres etapas en el -
que cada sucesivo ciclo favorece el efecto de polimeriza--
30 ción completa de uno particular de los tres catalizadores.



322946

1 La naturaleza del ciclo de calentamiento se ilustra en la
figura 1 de los adjuntos dibujos. La primera etapa de poli-
merización, que implica un consumo sustancialmente comple-
to del compuesto azo, se lleva a cabo calentando la suspen-
5 sión a una temperatura del orden de 78 a 85°C y manteniend-
do la suspensión a tal temperatura durante un periodo de -
cuatro a nueve horas. Ordinariamente, se emplea un tiempo
de 20 a 60 minutos para elevar la temperatura a 78-85°C. -
Al cabo del periodo de 4 a 9 horas, se calienta la suspen-
10 sión a 90-100°C, de nuevo durante un periodo de 20 a 60 mi-
nutos, y se mantiene a esta temperatura durante 4 a 7 ho-
ras. Al final de este periodo de 4 a 7 horas, la suspen- -
sión se calienta a 110-135°C y se mantiene a tal temperatu-
ra durante 2 a 12 horas, requiriéndose ordinariamente de -
15 30 a 120 minutos para elevar la temperatura al nivel de 110
a 135°C. Al final del periodo de 2 a 12 horas, se enfría -
la suspensión a temperatura ambiente y se acidifica con áci-
do clorhídrico a un pH de 1, se recuperan las cuentas pa--
sando la suspensión sobre una criba y las cuentas recupera-
20 das se lavan luego con agua y se secan en aire a 60-85°C.

Con referencia a la figura 1 de los adjuntos dibu-
jos, la etapa crítica a la que el material parcialmente po-
limerizado es altamente viscoso y muestra una fuerte ten--
dencia a fundirse y salir de la suspensión en forma de ma-
25 sa a modo de cuajo, se indica entre los puntos A-A y B-B y
se superpone a las etapas primera y segunda del ciclo de -
temperaturas. Durante esta etapa, ocurre pérdida de suspen-
sión sustancialmente siempre, si el pH es inferior a 5,9 -
aproximadamente. Hemos observado que para asegurar una sa-
30 tisfactoria realización del procedimiento, el pH de la sus-

322946

11



1 suspensión ha de mantenerse por lo menos en 5,9 y ventajosa--
 mente bastante por encima de 6,0, durante la etapa crítica
 indicada entre A-A y B-B. No existe ningún límite superior
5 crítico al pH de la suspensión, habiéndose realizado satis-
 factoriamente el procedimiento con el pH por encima de 8.

 En la realización del procedimiento según la inven-
 ción, con el uso de agua desmineralizada que tenga un pH -
 inicial superior a 6,8, la presencia del compuesto azo ca-
 talítico, que se descompone antes y durante la etapa visco-
10 sa crítica, proporciona productos de descomposición alcali-
 nos que mantienen el pH de la suspensión por encima de 6,2
 a lo largo de la etapa viscosa crítica, de manera que se -
 evita la tendencia del material parcialmente polimerizado
 a salir de la suspensión.

15 El efecto del azo-bisisobutironitrilo sobre el pH
 de la suspensión, cuando ésta se somete a un ciclo de ca-
 lentamiento en tres etapas de acuerdo con la invención, -
 con la primera etapa a 78-85°C, la segunda a 87-100°C y la
 tercera a 110-135°C, se ilustra en la figura 2. La opera--
20 ción representada por la curva I de la figura 2 se efectuó
 con azobisisobutironitrilo en una proporción igual al 0,12
 % del peso de monómero de estireno y con perbenzoato t-bu-
 tílico en una proporción igual al 0,09% del peso de monóme-
 ro. La segunda operación, ilustrada por la curva II, se rea-
25 lizó con azobisisobutironitrilo en una proporción igual al
 0,08% del peso de monómero, peróxido de benzóilo en propor-
 ción igual al 0,04% del peso de monómero y perbenzoato t-
 butílico en proporción igual al 0,09% del peso de monóme--
30 ro. La tercera operación, representada por la curva III, -
 se realizó con peróxido de benzóilo en proporción igual al

322946



1 0,12% del peso de monómero y con perbenzoato t-butílico en
proporción igual al 0,09% del peso de monómero. El pH per-
maneció en 6,2 o más a lo largo de todo el periodo de reac-
5 ción cuando se empleó azo-bisisobutironitrilo en combina-
ción con peróxido de benzoílo o éste y perbenzoato butíli-
co terciario. Por otra parte, el pH de la suspensión des-
cendió por debajo de 6,2 en algo más de 6 horas y por deba-
jo de 6,0 en 9 horas, cuando la combinación catalizadora -
consistió en peróxido de benzoílo y perbenzoato butílico -
10 terciario, sin el azonitrilo.

Empleando los tres catalizadores sucesivamente ac-
tivos de la manera anteriormente expuesta, con estireno co-
mo monómero de vinilo, unas temperaturas inferiores en la
primera y segunda etapas del ciclo de polimerización pro-
15 porcionan un polímero de un superior peso molecular, un ma-
yor punto de reblandecimiento y un menor contenido en monó-
mero residual, respecto a cuando las temperaturas son se-
leccionadas entre las porciones inferiores de los valores
prescritos. El incremento de la proporción del catalizador
20 de la tercera etapa y/o el incremento de la duración de la
tercera etapa de calentamiento, reduce el contenido resi-
dual en monómero libre del polímero terminado y por consi-
guiente proporciona un producto que tiene menos tendencia
a deformarse con el calor y, cuando el producto es espuma-
25 ble, menos tendencia a la contracción después del insufla-
do.

Quando la invención se practica para producir cuen-
tas de polistireno espumables, las cuentas obtenidas tie-
nen un peso molecular medio en viscosidad superior a - -
30 225.000, una temperatura de contracción para las cuentas -

322946



1 espumadas de 110°C por lo menos y no contienen más del 0,2
% en peso de monómero libre, con un 80% por lo menos en pe
so del producto consistiendo en cuentas superiores a 840 -
micras. Un peso molecular medio en viscosidad de 245.000 -
5 es fácilmente alcanzable y el procedimiento puede ponerse
en práctica para proporcionar contenidos en monómero libre
bastante inferiores al 0,1%, sin dificultad. El manteni- -
miento del tamaño de las partículas de prácticamente todo
el producto dentro del orden de 420 a 1410 micras es entera
10 mente práctico cuando se siguen cuidadosamente las condi--
ciones antes mencionadas del procedimiento. Las cuentas de
polistireno obtenidas de acuerdo con la invención están li
bres de burbujas de aire atrapado, defecto que hasta ahora
ha abrumado a los productores de cuentas de polistireno. -
15 Además, las cuentas están libres de irregularidades super-
ficiales que tenderían a atrapar cantidades diminutas del
agente estabilizador inorgánico, por ejemplo, siendo así -
más fácilmente liberado el producto de impurezas mediante
lavado.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

- Ejemplo 1 -

Se cargó inicialmente un recipiente de reacción re
vestido de vidrio, de 10 galones (37,85 litros) a escala -
de laboratorio, provisto de agitador giratorio, con 16,6 -
25 partes en peso de agua desmineralizada, 0,242 parte en pe
so de una pasta tixotrópica homogeneizada consistente en -
un 50% en peso de agua y un 50% en peso de fosfato tricál-
cico, que tenía un tamaño medio de partículas comprendido
entre menos de una micra y 50 micras, y 16,6 partes en pe
30 so de monómero de estireno. Con el agitador giratorio fun-

322946

11 FEB



1 cionando a 220 rpm (cuya agitación se continuó a todo lo -
largo de la operación), la resultante composición fué ca--
lentada a 30°C para conseguir una dispersión uniforme del
fosfato tricálcico. A la resultante dispersión acuosa, se
5 añadieron luego 0,012 parte en peso de azo-bisisobutironi--
trilo (ascendiendo al 0,074% del monómero de estireno), -
0,006 parte en peso de peróxido de benzoílo (ascendiendo -
al 0,037% del monómero de estireno) y 0,015 parte en peso
de perbenzoato t-butílico (ascendiendo al 0,090% del monó-
10 mero de estireno). Con la dispersión a algo más de 40°C, -
se añadieron luego 0,143 parte en peso de beta-naftaleno-
sulfonato sódico y 0,077 parte en peso de una solución -
acuosa que contenía un 15% en peso de poliacrilato sódico.

15 Con el recipiente de reacción herméticamente cerra
do y bajo una atmósfera de nitrógeno, la resultante suspen
sión fué luego calentada a 80°C durante un periodo de tiem
po de una hora, mantenida luego a esta temperatura durante
6 horas, calentada luego a 90°C durante un periodo de tiem
po de 1 hora, mantenida luego a esta temperatura durante 5
20 horas, calentada luego a 110°C durante un periodo de 2 ho
ras y mantenida a esta temperatura durante 12 horas.

25 Luego se enfrió el recipiente de reacción a tempe
ratura ambiente, se acidificó la suspensión a un pH de 1 -
con ácido clorhídrico diluído y se recuperaron las cuentas
de polímero pasando la suspensión por una criba. Las cuen
tas fueron lavadas una vez con agua, secándose luego en -
aire a 60-70°C durante 3 horas.

30 Al cribarse, se observó que un 97,0% en peso de -
las cuentas era superior a 840 micras, un 2,2% era infe--
rior a 840 micras y superior a 590 micras, un 0,4% era infe



322946

1 rior a 590 micras y superior a 420 micras y el restante -
0,4% era inferior a 420 micras. El peso molecular medio en
viscosidad del producto era de 290.000 y el contenido en -
monómero libre residual era del 0,14% en peso. Las cuentas
5 eran uniformes, esféricas y estaban libres de gas atrapado
y de irregularidades superficiales. Con la introducción de
un agente insuflador y la realización del espumado, las -
cuentas espumadas resultaron tener una temperatura de con-
tracción de 120 a 125°C.

10 - Ejemplo 2 -

Empleando el mismo equipo e iguales materiales y -
proporciones, se repitió el procedimiento del ejemplo 1, -
usando un ciclo de polimerización que implicaba temperatu-
ras superiores y tiempos más cortos. Después de la intro-
15 ducción del beta-naftaleno-sulfonato sódico y del poliacri-
lato sódico, y con el reactor herméticamente cerrado y tra-
bajando bajo una atmósfera de nitrógeno, la suspensión fué
calentada a 85°C durante un periodo de tiempo de 45 minu-
tos, mantenida a 85°C durante 5 horas, calentada luego a
20 100°C durante un periodo de 30 minutos, mantenida a 100°C
durante 4,5 horas, calentada luego a 130°C durante un pe-
riodo de 20 horas y mantenida a esta temperatura durante
4,5 horas.

Las cuentas de polistireno obtenidas tenían un pe-
25 so molecular medio en viscosidad de 268.000 y un contenido
en monómero residual de sólo el 0,05% en peso. Con la in-
troducción de un agente insuflador y la realización del es-
pumado, las cuentas espumadas tenían una temperatura de -
contracción de 120 a 130°C.

30 - Ejemplo 3 -

322946

11



1 Empleando el mismo equipo e iguales materiales, se
repetió el procedimiento del ejemplo 1. La cantidad de azo
-bisisobutironitrilo empleada fué igual al 0,055% del peso
del monómero de estireno, el peróxido de benzoílo ascendió
5 al 0,055% del peso de monómero y el perbenzoato t-butílico
fué igual al 0,090% del peso de monómero. El ciclo de tem-
peraturas fué igual al del ejemplo 1, con la excepción de
que la temperatura de la tercera etapa fué de 125°C y el -
tiempo de esta etapa de 6 horas. Las cuentas de polistire-
no recuperadas tenían un peso molecular medio en viscosidad
10 de 273.000 y un contenido en monómero residual del 0,19% -
en peso. En cuanto a tamaño de partículas, un 94% en peso
de las cuentas era superior a 840 micras, un 6,6% estaba -
comprendido entre 590 y 840 micras, un 1,2% era de 420 a -
15 590 micras y un 0,2% inferior a 420 micras. Con la intro-
ducción de un agente insuflador y el espumado de las cuen-
tas, la temperatura de contracción de las cuentas espuma-
das era de 110 a 120°C.

- Ejemplo 4 -

20 Se repetió el procedimiento del ejemplo 3, pero -
siendo las proporciones del azo-bisisobutironitrilo, del -
peróxido de benzoílo y del perbenzoato t-butílico respecti-
vamente iguales al 0,054%, 0,027% y 0,050% del peso del mo-
nómero de estireno. Las cuentas de polistireno tenían un -
25 peso molecular medio en viscosidad de 240.000 y un conteni-
do en monómero libre residual del 0,18% en peso. Más del
90% en peso de las cuentas eran superiores a 590 micras. -
Con la adición de un agente insuflador, la temperatura de
contracción de las cuentas espumadas era de 110 a 115°C.

- Ejemplo 5 -

30

322946



1 Para demostrar las ventajas derivadas del uso de -
un azonitrilo de acuerdo con la invención a fin de mante--
ner un deseado pH relativamente elevado, y al mismo tiempo
5 efectuar una completa polimerización, se efectuaron dos ope--
raciones como duplicados precisos entre sí, con la excep--
ción de que una de ellas (operación A) empleó azo-bisisobu--
tironitrilo, peróxido de benzoílo y perbenzoato t-butíli--
co, mientras que la otra (operación B) empleó sólo peróxi--
do de benzoílo y perbenzoato t-butílico. En ambas operacio--
10 nes, el procedimiento sucesivo fué el mismo que se descri--
be en el ejemplo 1. En la operación A, las proporciones de
azo-bisisobutironitrilo, peróxido de benzoílo y perbenzoa--
to t-butílico fueron iguales al 0,10, 0,040% y 0,090% del
peso de la carga de monómero de estireno, respectivamente.
15 En la operación B, las cantidades de peróxido de benzoílo
y perbenzoato t-butílico fueron iguales al 0,14% y 0,09%,
respectivamente, del peso del monómero.

Las cuentas de polímero de la operación A poseían
un contenido en monómero residual del 0,1% en peso, un pe--
20 so molecular medio en viscosidad de 260.000 y una tempera--
tura de contracción de 120 a 130°C. Las cuentas de la ope--
ración B contenían un 0,2% en peso de monómero residual,
un peso molecular medio en viscosidad de 205.000 y una -
temperatura de contracción de 105 a 108°C. De las cuentas
25 de la operación A, un 92,5% en peso eran superiores a 590
micras. En la operación B, sólo un 48,2% de las cuentas -
de polistireno eran superiores a 590 micras.

- Ejemplo 6 -

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero -
empleando azo-bisisobutironitrilo en una proporción igual

322946

11 FEB



1 al 0,075% del peso del monómero de estireno, peróxido de -
benzoílo en una proporción igual al 0,037% del peso de mo-
nómero y carbonato t-butil-peroxi-isopropílico en una pro-
porción igual al 0,090% del peso de monómero. Para efec- -
5 tuar la polimerización, la suspensión es mantenida a 85°C
durante 5 horas, luego a 100°C durante 4,5 horas y final--
mente a 130°C durante 4,5 horas. Las cuentas recuperadas -
resultan ser particularmente uniformes y estar libres de -
irregularidades superficiales, siendo más fácil y rápida--
10 mente liberadas de impurezas mediante lavado que las cuen-
tas del ejemplo 1.

- Ejemplo 7 -

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 emplean-
do carbonato t-butil-peroxi-isopropílico como catalizador
15 de la tercera etapa. El azo-bisisobutironitrilo, en peróxi-
do de benzoílo y el carbonato t-butil-peroxi-isopropílico
ascendieron, respectivamente, al 0,074%, 0,037% y 0,182% -
en peso del monómero de estireno empleado. Las cuentas de
polistireno tenían un peso molecular medio en viscosidad -
20 de 247.000 y un contenido en monómero residual del 0,05%
en peso. Con la introducción de un agente insuflador y el
espumado de las cuentas, la temperatura de contracción era
de 120 a 130°C.

- Ejemplo 8 -

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 emplean-
do 2,5-diperbenzoato de 2,5-dimetilhexano como catalizador
de la tercera etapa, reduciéndose de 12 a 6 horas la dura-
ción de la tercera etapa del ciclo de calentamiento. El -
azo-bisisobutironitrilo, el peróxido de benzoílo y el 2,5-
30 diperbenzoato de 2,5-dimetilhexano ascendieron respectiva-

322946



1 mente al 0,074%, 0,037% y 0,045% del peso del monómero de
estireno empleado. Las cuentas de polistireno eran en to-
dos los aspectos equivalentes a las obtenidas en el ejem-
plo 1.

5 Una de las principales ventajas del presente proce-
dimiento consiste en que proporciona cuentas de polímero -
mejor adaptadas a la producción de materiales espumados me-
diante extrusión, que las cuentas de polistireno obtenidas
por métodos conocidos. La superior adaptabilidad a la ex--
10 trusión deriva del hecho de que las cuentas son mayores, -
del orden de 420 a 1410 micras, tienen un mayor peso mole-
cular medio en viscosidad superior a 225.000 y contienen -
notablemente menos monómero residual, y el presente proce-
dimiento proporciona tales cuentas en un ambiente que per-
15 mite la introducción de un agente insuflador por técnicas
convencionales. Puede emplearse todo adecuado agente insu-
flador o combinación de ellos, incluyendo los habituales -
hidrocarburos líquidos que hierven entre 30 y 100°C, tales
como por ejemplo pentano, exano, eptano, éter de petróleo
20 y cicloexano. Se obtienen resultados superiores con el 2-
metil-1-penteno, también conocido por dímero propilénico,
como agente insuflador, individualmente o en combinación
con adecuados hidrocarburos. El agente insuflador puede -
introducirse en la suspensión antes de la polimerización o
25 bien puede introducirse en una suspensión de las cuentas -
después de la polimerización. El siguiente ejemplo es ilus-
trativo.

- Ejemplo 9 -

30 Se produjeron cuentas de polistireno de acuerdo -
con el ejemplo 1, siendo todas ellas del orden de 1190 a

322946



1 1410 micras. Empleando un recipiente de vidrio capaz de ce
rrarse herméticamente, se introdujeron 110 partes en peso
de las cuentas, seguido consecutivamente de 0,8 parte de
fosfato tricálcico, 1,3 partes de beta-naftaleno-sulfona-
5 to sódico, 1,0 parte de una solución acuosa al 0,1% de po
liacrilato sódico y una composición insufladora mezclada,
consistente en 9,35 partes de dímero propilénico y 2,34 -
partes de éter de petróleo. El recipiente fué hermética--
mente cerrado, vigorosamente agitado y colocado en un ba-
10 ño de aceite a temperatura constante de 85°C durante 9 ho
ras, efectuándose la agitación mediante vuelco del reci--
piente durante el periodo de 9 horas. Tras la recuperación
las cuentas contenían aproximadamente un 8,0% en peso de
la composición insufladora y, al cabo de 125 días de alma
15 cenamiento a temperatura ambiente, contenían más del 6,5%
de composición insufladora, en peso. Las cuentas se dila
taron espontáneamente al calentarse, alcanzando una densi
dad volumétrica de 0,73 libras/pie cúbico/11,69 g/litro -
(11,69 Kg./m³) al calentarse durante 7 minutos en agua -
20 hirviente.

Quando se mencionan "temperaturas de contracción"
en los anteriores ejemplos, tal temperatura de contracción
se obtiene espumando una muestra de las cuentas calentán-
dolas en agua hirviente durante 3 minutos, recuperando -
25 luego las cuentas espumadas y determinando su densidad vo
lumétrica, dividiendo luego las cuentas espumadas en mues
tras separadas y calentando cada una de tales muestras a
una diferente temperatura seleccionada dentro del orden -
de 100 a 130°C en un horno de aire durante 30 minutos. Se
30 guidamente, las cuentas son enfriadas en aire a temperatu

322946

11 FEB



1 ra ambiente, determinándose de nuevo la densidad volumétrica. La temperatura de contracción es aquella temperatura a la que se observa un cambio apreciable en la densidad volumétrica de las cuentas espumadas. Por ejemplo, si las muestras separadas son calentadas a 100, 105, 110 y 115°C respectivamente, y no se observa ningún cambio de densidad volumétrica en las muestras calentadas a 110°C ó menos, pero se aprecia un cambio notable en la muestra calentada a 115°C, la temperatura de contracción se considera como de 110 a 115°C.

5
10
15 La invención es ampliamente aplicable a la polimerización de monómeros etilénica insaturados capaces de ser polimerizados en suspensión y tiene especial aplicación en la polimerización de monómeros vinil-arilos, incluyendo estireno, los estirenos alquil-sustituídos, tales como p-metilestireno, los estirenos halógeno-sustituídos, tales como o-cloroestireno, y vinil-naftaleno.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

20 - REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento de producción de materiales polímeros en forma de cuentas, que comprende la formación de una suspensión acuosa que contiene un monómero vinilo, un agente estabilizador de la suspensión, inorgánico, sólido y finamente desmenuzado, y proporciones catalizadoras de (1) por lo menos un compuesto azo capaz de actuar de iniciador de polimerización a una temperatura inferior a 90°C y de producir materiales de descomposición que sean alcalinos, (2) peróxido de benzoílo y (3) por lo menos un per-compuesto orgánico capaz de actuar como iniciador de

322946

115



1 radicales libres y que tenga una vida media de 0,1 a 6,0
horas a 110°C; el calentamiento de dicha suspensión a 78-
85°C y mantenerla dentro de esta gama de temperaturas du--
rante 4 a 9 horas y efectuar así la polimerización inicial
5 de dicho monómero, catalizado por el citado compuesto azo,
haciendo los productos de descomposición alcalinos de di--
cho compuesto azo que el pH de la citada suspensión sea ma
terialmente superior a 6,0; el calentamiento ulterior de -
la suspensión a 90-100°C y su mantenimiento a esta tempera
10 tura durante 4 a 7 horas, efectuándose así una adicional -
polimerización catalizada por el referido peróxido de ben-
zoílo; el ulterior calentamiento de la suspensión a 110-130
°C y su mantenimiento a esta temperatura durante 2 a 12 ho
ras, efectuándose así una adicional polimerización catali-
15 zada por dicho iniciador de radicales libres, produciendo
el peróxido de benzoílo y el iniciador de radicales libres
mencionados unos productos de descomposición ácidos que -
tienden a disminuir el pH de la suspensión, siendo el pH -
final de ésta de 5,9 por lo menos y estando la suspensión -
20 sustancialmente libre de agente estabilizador inorgánico -
floculado de la misma al final de dicho periodo de 2 a 12
horas; y la recuperación del polímero vinilo en forma de -
cuentas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el
25 que el agente estabilizador de la suspensión es fosfato -
tricálcico de un tamaño medio de partículas de hasta 50 mi
cras.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 y 2, en el que la proporción de compuesto azo
30 empleada es del 0,04 al 0,15% del peso del monómero.



322946

1 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 3, en el que la cantidad de iniciador de radi-
cales libres es del 0,02 al 0,20% del peso del monómero.

5 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 4, en el que la proporción de peróxido de ben-
zoílo es del 0,02 al 0,07% del peso del monómero.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 5, en el que el compuesto azo es azo-bisisobu-
tironitrilo.

10 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el
que la proporción de azo-bisisobutironitrilo es del 0,07
al 0,10% del peso del monómero.

15 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 7, en el que el iniciador de radicales libres
es perbenzoato t-butílico.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el
que la proporción de perbenzoato t-butílico es del 0,04 al
0,12% del peso del monómero.

20 10. Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 7, en el que el iniciador de radicales li-
bres es carbonato t-butil-peroxi-isopropílico.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en
el que la proporción de carbonato t-butil-peroxi-isoprópi-
lico es del 0,07 al 0,10% del peso del monómero.

25 12. Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 11, en el que el pH de la suspensión se -
mantiene por encima de 6,2 hasta que ha transcurrido por
lo menos una proporción sustancial del periodo de calenta-
miento durante el cual la suspensión se mantiene entre 90
30 y 100°C.

11 FEB 1966



322946

1

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la relación en peso entre monómero y agua es a lo sumo de 1,1:1,0.

5

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13; en el que el monómero de vinilo es estireno.

10

15. Procedimiento de producción de materiales polímeros espumables en forma de cuentas a partir de un monómero de vinilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que se introduce un agente insuflador inerte en la suspensión antes de la polimerización.

15

16. Procedimiento de producción de materiales polímeros espumables en forma de cuentas a partir de monómero de vinilo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en el que se introduce un agente insuflador inerte en una suspensión de las cuentas después de la polimerización.

20

17. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE MATERIALES POLIMEROS EN FORMA DE CUENTAS".

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 11 de Febrero 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

(Fdo. Juan Pedraza)

30

PAIN
322946

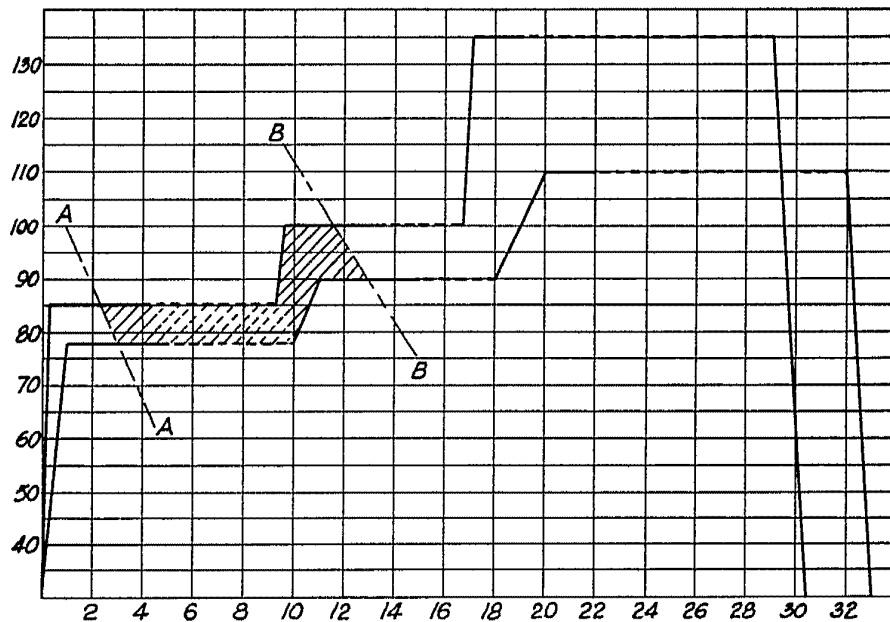


Fig. 1

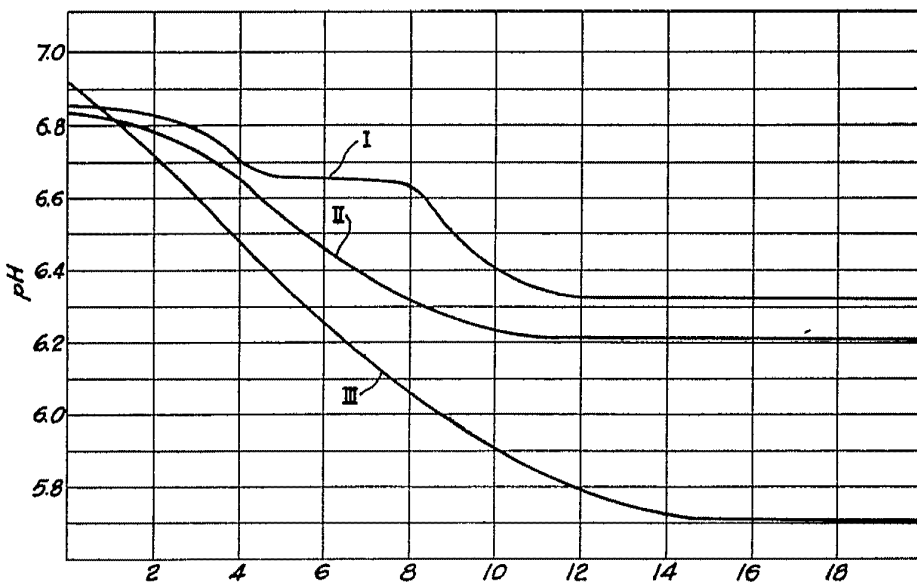


Fig. 2

ESCALA VARIABLE
MADRID, 11 DE FEBRERO DE 1968
BERNARDO UNGRÍA
P. P.