

371167

13



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KOPPERS COMPANY, INC.

RESIDENCIA: 436 Seventh Avenue, Pittsburgh,

Pennsylvania, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE UNA COMPOSICION DE COPOLIMERO EX--

PANDIBLE ESTABLE AL CALOR".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 488.139 del 17-9-65.



1 La presente invención se relaciona en general con
composiciones de polímeros expandibles y más particularmen
te con composiciones capaces de expanderse hasta una espu
ma de baja densidad que tiene mejor estabilidad dimensio--
5 nal, y con su método de preparación.

Están comercialmente disponibles partículas de po
liestireno expandible, por ejemplo bajo la denominación co
mercial Dylite. Se produce estructuras de espuma de baja -
densidad disponiendo estas partículas en una cavidad de -
10 molde en una condición no expandida o parcialmente expandi
da y calentando las partículas por encima del punto de ebu
llición del agente de soplado y del punto de ablandamiento
del polímero. Las partículas se expanden bajo la influen--
cia de calor para llenar la cavidad del molde y fusionarse
15 entre sí para formar una estructura espumada.

El encogimiento de la estructura con respecto a -
las dimensiones del molde ha constituido un problema. Se -
debe ejercer un cuidadoso control de las condiciones de -
moldeo, especialmente cuando se moldean espumas de baja -
20 densidad (por ejemplo 16 a 32 kg/m³). Cuando la temperatu
ra de moldeo es demasiado alta o cuando el ciclo de enfria
miento es demasiado breve, la espuma se aplasta y la es -
tructura deseada ya no tiene ni las dimensiones deseadas -
ni la baja densidad. Cuando no se calienta uniformemente -
25 las partículas, se produce una deficiente fusión entre per
las en aquéllas áreas en que las partículas no alcanzan a
ser suficientemente calentadas y la estructura de espuma -
resultante no tendrá la resistencia necesaria. Aún bajo -
condiciones ideales de moldeo, se produce un cierto encogi
30 miento de la espuma y se deberá tener en cuenta este enco-



1
1
gimientos para obtener un artículo terminado que tenga las dimensiones deseadas.

5
Es a menudo necesario introducir aditivos en las partículas de polímeros para obtener un efecto deseado; por ejemplo, para aumentar la expandibilidad mediante el agregado de plastificantes o para hacer autoextinguible la espuma resultante mediante el agregado ^{de} ignodeceleradores. Sin embargo, estos aditivos tienden a complicar los problemas de moldeo indicados más arriba. Cuando se introduce su suficiente cantidad del aditivo en las partículas para lograr la finalidad deseada, resulta difícil evitar una fusión deficiente y excesivo encogimiento. Por consiguiente, ha sido necesario mantener la adición dentro de límites que no alcanzan a proporcionar por completo el resultado deseado (es decir resistencia al fuego, estabilidad dimensional y baja densidad) para obtener un producto de espuma utilizable.

10
15
20
25
30
La patente norteamericana n.º 2.994.670 se aproxima al problema usando, como polímero, un copolímero producido mediante la copolimerización de 70 a 90% en peso de estireno y 10 a 30% en peso de acrilato de glicidilo y mezclando el polímero espumable con un agente formador de ligaduras cruzadas que tiene por lo menos dos equivalentes de hidrógeno activo por molécula, como ser, por ejemplo, una amina, amida o ácido o anhídrido dicarboxílico. Se calienta la composición espumable para volatilizar el agente de soplado hidrocarburo y formar una espuma celular integral a una temperatura inferior a la temperatura a la cual se produce considerable formación de ligaduras cruzadas y curando entonces la espuma por calentamiento a una



1 temperatura de 80 a 135°C durante por lo menos 15 min.

5 Se ha comprobado ahora que la copolimerización de una pequeña cantidad de aceite de tung con el monómero de estireno provee partículas de polímero a las cuales se puede hacer expandibles de manera de obtener espumas que substancialmente no encogen y que tienen excelente fusión sobre una amplia gama de condiciones de moldeo, aún en presencia de plastificantes y agentes de autoextinción. Se puede espumar las partículas en la manera convencional y sin el intenso control cuidadoso anteriormente necesario.

10 Los monómeros de vinil arilo, utilizables en la presente invención, incluyen estireno, isopropilestireno, α -metilestireno, dimetilestirenos nucleares, clorestirenos, vinil naftaleno, etc.

15 El aceite de tung es un aceite que se encuentra en la naturaleza, derivado de semillas del árbol tung. Consiste en diversos glicéridos de ácido graso. La composición típica de la fracción molecular ácido graso del aceite de tung es 79,5% en peso de ácido oleoesteárico, 15% en peso de ácido oléico, 4% en peso de ácido palmítico y 1,5% en peso de ácido esteárico. El ácido oleoesteárico, que es la fracción molecular ácido graso que comprende la porción principal del aceite de tung, es un ácido C-18 que contiene tres dobles uniones conjugadas capaces de copolimerizarse con el monómero de vinil arilo.

25 Se puede preparar la composición de copolímero expandible de vinil arilo-aceite de tung, formando una suspensión acuosa con la ayuda de un agente de suspensión de un catalizador productor de radicales libres, un monómero de vinil arilo y, en base al peso de este monómero, 0,7 a



1 0,025% de aceite de tung, calentando la suspensión para co
polimerizar el monómero de vinil arilo y aceite de tung pa
ra formar partículas de polímero, incorporando un agente -
de soplado alifático a dichas partículas de polímero para
5 hacerlas expandibles, y recuperando dichas partículas de -
polímero a partir de dicha suspensión. Las resultantes nue
vas composiciones de copolímero expandible estabilizado al
calor, de vinil-arilo-aceite de tung de acuerdo con la pre
sente invención y que se expanden por calentamiento hasta
10 una espuma celular de baja densidad resistente al encogi--
miento, comprenden un compuesto de vinil arilo copolimeriza
do con 0,7 a 0,025% en peso de aceite de tung en base al -
peso del compuesto de vinil arilo y aproximadamente 3 a 20
% en peso de un agente de soplado en base al peso de dicho
15 polímero. Los nuevos copolímeros de la presente invención
producen espumas substancialmente sin encogimiento que tie
nen una buena y completa fusión.

La formación de ligaduras cruzadas fija por lo ge
neral las dimensiones del material, por ejemplo como lo ha
20 ce en el caso del material descrito en la mencionada paten
te norteamericana nº. 2.994.670. Sorprendentemente, a pe--
sar del grado de formación de ligaduras cruzadas en el po
límero ocasionado por la presencia del aceite de tung copo
limerizado, se refuerza en realidad la expandibilidad de -
25 las partículas de polímero. Se supone que la formación de
ligaduras cruzadas, en el caso de la presente invención, -
da por resultado que una mayor cantidad del agente de so--
plado es retenida en la espuma plastificada por calor du--
rante la expansión y que esto da por resultado un aprove--
30 chamiento más eficaz del agente de soplado y por consiguien



1 una espuma de menor densidad.

5 Cuando se incorporan agentes de autoextinción a la composición de polímero de la presente invención, las propiedades de autoextinción de la espuma son más considerables que lo que sería de esperar, puesto que la estructura de polímero de la presente invención resiste la destrucción de la espuma por fusión y resiste la propagación del fuego por gotas inflamadas de polímero fundido.

10 Se necesita una cantidad mínima de aproximadamente 0,025% en peso de aceite de tung para obtener un efecto provechoso sobre las propiedades de moldeo del polímero. Las cantidades superiores a 0,7% en peso de aceite de tung son innecesarias y puede interferir con el régimen de polimerización y con la estabilidad de la suspensión.

15 Convenientemente se lleva a cabo la polimerización del monómero de vinil arilo y aceite de tung en suspensión acuosa como la descrita, por ejemplo, en la patente norteamericana nº. 2.907.756 en que se polimeriza un monómero de estireno en agua en presencia de un sistema catalizador de perbenzoato de t-butilo y peróxido de benzóilo a un ciclo fijo de tiempo-temperatura usando un sistema de suspensión para mantener suspendido al monómero de estireno en el agua
20 bajo la forma de partículas o perlas.

25 Se lleva a cabo la polimerización en dos etapas a dos temperaturas diferentes usando una combinación de catalizadores productores de radicales libres, uno de los cuales se activa solamente a la temperatura más alta. Por consiguiente, queda disponible suficiente catalizador cuando se alcanza la temperatura más elevada, de modo que la polimerización de los monómeros quedará substancialmente com--
30



1 pleta cuando queda solamente 0,1% en peso o menos de monó-
mere residual. El procedimiento produce perlas substantial
mente esféricas de una gama de dimensiones que comprende
5 95% en peso que pasa a través de malla número 10 y reteni-
da sobre malla nº 35 de la serie de tamices normalizados
U.S., prefiriéndose una gama de dimensiones que pasa a tra-
vés de malla nº 10 y queda retenida sobre malla nº 18. Se
controla las dimensiones de las partículas mediante la can-
tidad y la identidad de los agentes de suspensión utiliza--
10 dos.

Se incorpora a las partículas el agente de soplado,
que hace expandibles las partículas de polímero, ya sea du-
rante o después de la polimerización. En la patente nortea-
mericana nº. 3.192.169 y patente norteamericana número
15 2.983.692 se describen procedimientos para esta incorpora-
ción. Los agentes preferidos de soplado incluyen hidrocar-
buros volátiles que contienen 1 a 7 átomos de carbono en -
la molécula, es decir etano, metano, propano, butano, pen-
tano, hexano, heptano, ciclohexano y sus derivados haloge-
nados que tienen un punto de ebullición inferior al punto
20 de ablandamiento de la resina del polímero. Por lo general
se incorpora 3 a 20% en peso del agente de soplado en base
al peso del polímero.

Se puede introducir el aceite de tung ya sea mez-
25 clándolo con el monómero de vinil arilo antes del comienzo
de la polimerización o se le puede introducir al polímero
agregándolo después de haberse polimerizado una porción -
del monómero de vinil arilo, por ejemplo antes del momento
en que se ha polimerizado aproximadamente 90% en peso del
30 monómero de vinil arilo.



1 Para aumentar la expandibilidad de los polímeros,
se incorporan plastificantes al polímero, de preferencia
agregándolos a la carga de monómero antes de la polimeriza
5 ción. Los plastificantes útiles incluyen compuestos de baja
volatilidad, por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo, aceite
mineral, etil benceno, estearato de butilo y difenilo clo-
rado. Las cantidades de plastificante que ^{se} pueden utilizar
son mayores que en el caso de los polímeros convencionales
de estireno expandible, puesto que la presencia del aceite
10 de tung en la composición de polímero permite evitar efi--
cazmente los efectos adversos que se producirían en caso -
contrario (es decir, pobre fusión entre perlas y debilita-
miento de la estructura de espuma para producir encogimiento
o aplastamiento de la espuma). Por consiguiente, se puede
15 usar la cantidad de plastificante que se necesita para ob-
tener la expandibilidad deseada, aunque por lo general no
se necesita para esta finalidad cantidades mayores del 5%
en peso.

20 Se hace autoextinguibles a las nuevas composicio--
nes de polímero de la presente invención incorporándoles -
diversos agentes de autoextinción. Se prefiere los compues
tos de bromo orgánico que, al calentarlos hasta la tempera
tura de ignición del polímero, desprenden HBr que se cree
que es la especie activa que termina la combustión. Normal
25 mente, se emplea cantidades de agente de autoextinción que
harán que la estructura de espuma deje de quemarse 1 seg.
o menos desde el momento en que es retirada fuera de con--
tacto con la llama de un quemador de gas.

30 La cantidad de agente de autoextinción que se nece
sita dependerá de la eficacia del agente de autoextinción



1 particular que se utiliza, pero por lo general estará com-
prendida aproximadamente 0,5 y 5% en peso en base al peso
del polímero. Anteriormente, la cantidad real de agente de
5 autoextinción que se podía utilizar era considerablemente
menor de 5%, puesto que la presencia del agente de autoex-
tinción ejerce el mismo efecto adverso que los plastifican-
tes sobre las propiedades de moldeo de la composición (es
decir fusión pobre y excesivo encogimiento de la espuma -
de polímero). Por consiguiente, cuando se emplean suficien-
10 tes cantidades del compuesto de bromo solamente, para ha-
cer autoextinguible a la espuma, las propiedades de moldeo
de las espumas convencionales se vuelven tan pobres que re-
sultan comercialmente inaceptables. Anteriormente, se evi-
taba parcialmente este efecto adverso mediante la incorpe-
15 ración, al polímero de un peróxido sinergista juntamente -
con el agente de autoextinción que permite el empleo de -
cantidades considerablemente menores de agente de autoex-
tinción.

20 Las nuevas composiciones de polímero de la presen-
te invención proveen buenas características de moldeo, in-
cluso cuando se emplean cantidades de agente de autoextin-
ción tales que la espuma se hace autoextinguible sin nece-
sidad de peróxido sinergista. Naturalmente, las nuevas com-
posiciones de polímero tienen también mejores característi-
25 cas, incluso cuando se usa en cantidades más pequeñas de -
agente de autoextinción juntamente con un peróxido sinergis-
ta. Ejemplos de agentes apropiados de autoextinción inclu-
yen fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) (Firemaster T23P)
y los aceites vegetales bromados (por ejemplo aceite de al-
30 godón bromado).



1

En los dibujos que se acompaña:

5

La figura 1 es un gráfico que muestra el diseño de generación de presión de las nuevas composiciones expandibles de la presente invención en comparación con un polímero de estireno convencional expandible durante el moldeo de las respectivas composiciones;

10

La figura 2 es un gráfico que muestra la densidad de cuerpo de las nuevas composiciones expandibles en vapor atmosférico en comparación con un polímero de estireno expandible convencional.

15

Se ilustra mejor la presente invención mediante los siguientes ejemplos en los cuales las partes son en peso a menos de que se indique lo contrario.

EJEMPLO I

20

Para ilustrar las mejores características de los nuevos polímeros con respecto al encogimiento de la espuma, se prepara una serie de polímeros de estireno sin aceite de tung, con aceite de tung agregado a las partículas de polímero en el momento que se produjo aproximadamente 90% de conversión de estireno, con aceite de tung agregado a la carga de monómero y copolimerizado con estireno, y con otros dos aceites secativos cada uno copolimerizado con estireno. El método de preparación es el mismo en cada caso, con la excepción de la cantidad e identidad del aceite secativo utilizado y la manera de adición del aceite de tung según se indica en la tabla I.

25

30

En botellas para bebidas de 340 g se carga 80 partes de estireno y X % en peso, en base al peso del estireno, del aceite indicado en la Tabla I que contiene los catalizadores 0,24 parte de peróxido de benzóilo y 0,11 par



1
5
10
15
20
25
30

te de perbenzoato de t-butilo y 120 partes de agua que con-
tiene, como agentes de suspensión, 0,48 parte de fosfato -
tricálcico y 0,036 parte de dodecilbencen sulfonato de so-
dio (Nacconol NRSF). Se taponan las botellas y se las dis-
ponen en un baño de aceite en el cual se las hace girar ex-
tremo sobre extremo durante 7 hr, manteniéndose a 92°C la
temperatura del baño de aceite para hacer que se polimeri-
cen los monómeros. Se enfría entonces las botellas a 23°C
y se agrega a cada botella 0,8 parte de fosfato tricálcico
0,008 parte de dodecilbencen sulfonato de sodio (Nacconol
NRSF), y 7,2 partes del agente de soplado n-pentano. Se -
vuelven a taponar las botellas y se las dispone en el baño
de aceite en el cual se las hace girar y se las calienta a
115°C durante 4 hr para completar la polimerización e in-
corporar el agente de soplado a las partículas de políme-
ro. Se acidifica el lodo con ácido clorhídrico diluido pa-
ra solubilizar a los agentes de suspensión, y se lava las
partículas con agua y se las seca al aire. Se somete por-
ciones de 1 g de las perlas a una temperatura del aire de
150°C durante 90 min. lo cual causa la expansión de las -
partículas hasta una estructura de espuma. En la Tabla I -
se indica las propiedades de la espuma resultante.

-
-
-
-
-



TABLA I

<u>Exp. No.</u>	<u>Aceite secativo</u>	(X) <u>% por peso de aceite secativo</u>	<u>90 min. 150°C, - aplastamiento de la espuma</u>
I-1	-	0	Completo
I-2	Aceite de linaza	0,15	Completo
I-3	Aceite de algodón	0,15	Completo
I-4	Aceite de tung	0,15	Muy poco
I-5	Aceite de tung (1)	0,15	Expansión muy pobre

(1) Sin agregado de aceite de tung a la carga del monómero; pero se agrega aceite de tung con el agente de soplado cuando se produjo aproximadamente 90% de conversión del estireno.

Se puede ver que mientras las espumas de polímero que no contienen aceite de tung o los otros aceites secativos se aplastan por completo a 150°C, la espuma que contiene el aceite de tung copolimerizado no se ve seriamente afectada por la alta temperatura durante un período prolongado de tiempo. Esto demuestra la capacidad de los nuevos copolímeros de la presente invención para soportar altas temperaturas de moldeo sin aplastarse, en comparación con homopolímero de estireno y copolímeros de estireno que contienen otros aceites secativos. El polímero que contiene el aceite de tung que se agrega aproximadamente al 90% de conversión del estireno, no alcanza a expandirse hasta una espuma de baja densidad. Esto es causado probablemente por la formación de una cámara dura de aceite de tung con ligaduras cruzadas, sobre las partículas, que impide una suficiente expansión de las partículas e indica la necesidad de formar partículas homogéneas de copolímero de acei-



1 te de tung-estireno.

EJEMPLO II

5 Se prepara dos polímeros mediante el procedimiento descrito más adelante, con la excepción de que uno de los polímeros no contiene aceite de tung y el otro polímero - contiene 0,05% en peso de aceite de tung. Se indica los re-
sultados en la Tabla II.

10 A un reactor provisto de un impulsor de tres paletas se agrega, en el orden mencionado, 108 partes de agua que contiene, como agente de suspensión, 0,8 parte de fosfato tricálcico y 0,006 parte de dodecibencen sulfonato - de sodio (Nacconol NRSF), y mientras se agita con una velo-
15 cidad del impulsor de 110 r.p.m., 100 partes de estireno, 2,0 partes de fosfato de tris(2,3-dibromopropilo) como - agente de autoextinción, X partes de aceite de tung en que X es la cantidad indicada en la Tabla II como comonomero, 0,38 parte de peróxido de benzofilo y 0,15 parte de perbenzoato de t-butilo como catalizadores, y 0,35 parte del sin-
20 ergista de autoextinción 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexina-3-(Lupersol-130). Se calienta la mezcla a 90°C para iniciar la polimerización que requiere 85 min. Se mantiene la mezcla a 90°C durante otros 370 min. después de lo cual se agrega al reactor, en el orden mencionado, 0,005 parte
25 de Nacconol NRSF y el sistema de agente de soplado (consti-
tuido por 8 partes de una mezcla 50/50 por peso de isopenta-
no y n-pentano). Se aumenta la velocidad del agitador a 125 r.p.m. y se mantiene la mezcla a 90°C durante un total de 90 min. después del comienzo de la adición del agente -
30 de soplado. Se eleva entonces la temperatura a 115°C lo -
cual requiere 35 min. Se mantiene la mezcla a 115°C duran-



1

te 360 min. para completar la polimerización e incorporar el agente de soplado a las partículas de polímero. Se acidifica el lodo con ácido clorhídrico diluido y se centrifuga entonces las partículas de polímero para separarlas de la fase acuosa y lavarlas con agua durante 5 min. después de lo cual se seca las partículas de polímero. El análisis ultravioleta del polímero muestra un contenido de monómero de 0,1% en peso.

5

10

15

20

25

30

Se pre-expande continuamente las partículas de polímero en un pre-expansor Rodman de 208 lt. que se describe en la patente norteamericana nº. 3.025.175 a razón de 204 kg/hr. Los polímeros se expanden hasta las densidades indicadas en la Tabla II. Se moldea entonces alícuotas de las partículas pre-expandidas en forma de bloques de espuma que tienen la dimensión de 30,5 x 61,0 x 61,0 cm. disponiéndolas en una cavidad de molde contenida en una caja de vapor e inyectando vapor bajo presión en las perlas para hacer que se expandan de modo de llenar completamente la cavidad del molde y fusionarse mutuamente. En la siguiente Tabla II se indica la magnitud de encogimiento y cavitación del bloque, el tiempo necesario de enfriamiento para reducir al mínimo el encogimiento de la espuma, y la presión de vapor que se necesita para obtener una fusión óptima.

-

-

-

-

TABLA II

<u>Exp. No.</u>	<u>X</u> <u>% en peso</u> <u>de aceite</u> <u>de tung.</u>	<u>Densidad antes</u> <u>de expansión</u> <u>kg/m³.</u> <u>20° C/°hr.</u>	<u>M o d e o</u>	
			<u>Cavitación -</u> <u>del bloque en</u> <u>mm. a mínima</u> <u>presión de vapor</u>	<u>Tiempo de</u> <u>enfriamiento</u> <u>to mínimo</u>
II-1	0	17,6 - 19,2	4,76 a 9,52	5 - 8
II-2	0,05	15,4	3,17	8

Presión mínima para óptima fusión kg/cm².
 Buena fusión 0,914 pero no a -1,05
 Excelente fusión, 0,633 pero no a 0,492



1

5

10

15

20

25

30



1 De acuerdo con estos datos se puede ver que se puede moldear las partículas de la presente invención a una gama más amplia de presiones de vapor, a presiones más bajas de vapor y producir un bloque de espuma que tiene mejor fusión que lo que se puede lograr a cualquier presión de vapor usando las partículas convencionales de poliestireno. 5 Además, el bloque moldeado con la nueva composición tiene una estabilidad dimensional considerablemente mejor, puesto que se produce muy poca cavitación del bloque, mientras que no aumenta apreciablemente el tiempo de enfriamiento de la estructura de espuma que se necesita para hacerla autosustentadora. 10

Además, de acuerdo con la Tabla II, se puede ver que, inesperadamente y a pesar de la presencia de la formación de ligaduras cruzadas que se produce por el aceite de tung, que las partículas de polímero de la presente invención se expanden en realidad hasta una menor densidad de las que no contienen aceite de tung. Se cree que esto es debido a la mejor retención del agente de soplado en el polímero plastificado por calor. 15 20

En la figura 1 se ilustra una demostración de la mayor retención de agente de soplado. Se dispone porciones de 135 g de las perlas pre-expandidas en un molde cilíndrico de un diámetro de 30,5 cm que tiene una pared terminal 25 movible que está fijada a un dispositivo detector de presión. Se inyecta vapor a 0,914 kg/cm² en las perlas durante 1 min. y se registra la presión durante la inyección de vapor y durante 5 min. después de interrumpir el vapor. Se puede ver que las nuevas perlas de copolímero (curva A) generan una mayor presión y esta presión máxima se mantiene 30



1

constante, mientras que en el caso de las perlas convencio-
nales (curva B) la presión disminuye lo cual demuestra una
pérdida de los vapores de agente de soplado desde las per-
las que son responsables de ejercer la presión. Se requie-
re el mantenimiento de máxima presión para el moldeo conti-
nuo de planchas de espuma a partir de perlas de polímero -
de estireno expandible.

5

10

Como otra ilustración de la superior expandibili-
dad y estabilidad al calor del polímero que contiene acei-
te de tung, se dispone porciones de 1 g de las partículas
en vapor a la presión atmosférica y se registra la densi-
dad de cuerpo de las perlas expandidas. En la figura 2 se
ilustra los resultados. Se puede ver que la densidad de -
las perlas de copolímero con aceite de tung (curva C) si--
gue disminuyendo, mientras que las perlas convencionales -
(curva D) alcanzan una densidad mínima y luego comienzan a
encoger. Este último indica que se trata de perlas que po-
drían crear problemas de encogimiento al moldear las perlas
pre-expandidas en un artículo de espuma.

15

20

EJEMPLO III

25

Para ilustrar los efectos de la cantidad de aceite
de tung sobre el encogimiento de la espuma, se lleva a ca-
bo una serie de experimentos con las cantidades de aceite
de tung indicadas en la Tabla III. Para ilustrar una dife-
rente manera de incorporación del aceite de tung al políme-
ro, se agrega el tung 85 min. después de haberse calentado
la mezcla de polimerización a 90°C o al producirse aproxi-
madamente 30 a 40% de conversión del monómero de estireno.
Se emplea el siguiente procedimiento. A un caldero para re-
sina de 2 lt. provisto de agitador, se agrega en el orden

30



1 indicado 500 partes de agua, una solución de monómero de -
estireno que contiene 500 partes de monómero de estireno y
20 partes de agente de autoextinción que es fosfato de tris
5 -(2,3-dibromopropilo) (Firemaster T23P), y los catalizado-
res 1,75 partes de peróxido de benzoílo y 0,75 parte de -
perbenzoato de ~~f~~-butilo. Se agita la mezcla con un agita--
dor a impulsor que desvía hacia arriba contra un desviador
de termocavidad durante 80 min. a 90-92°C después de lo -
cual se agrega 0,25 parte de pirofosfato tetrasódico y 0,75
10 parte de hidroxietil celulosa (Natrosol 250-GR). Después -
de haberse calentado la mezcla durante un total de 85 min.
a 90-92°C, se agrega al caldero la cantidad (X) de aceite
de tung en % por peso de estireno que se indica en la Ta--
bla III. Se continúa el calentamiento durante un total de
15 7,5 hr. a 90°C, después de lo cual se enfría la mezcla a
23°C. Se introduce 200 partes del lodo en una botella para
bebida de 340 g juntamente con 0,2 parte de monolaurato de
polioxietilen-90-sorbitan y 7,8 partes de n-pentano. Se ta
20 pona la botella y se la calienta con agitación extremo so-
bre extremo, en un baño de aceite y durante 4 hr. a 115°C.
Se separa el producto con respecto a la mezcla de reacción
se le lava íntimamente con agua y se le seca al aire a la
temperatura ambiente.

25 Se expanden entonces las perlas, así secadas, en -
vapor atmosférico durante 2 a 4 min. hasta una densidad de
aproximadamente 32 Kg/m³. Se permite que las perlas enve--
jezcan durante 24 hr. en la atmósfera y se moldea entonces
las perlas pre-expandidas en un bloque de 9,52 x 127 x 127
mm, disponiéndolas en un molde de 9,52 x 127 x 127 mm. el
30 cual se sostiene entre las platinas de una prensa eléctri-



1 camente calentada a 121°C. El bloque de espuma tiene la -
magnitud de encogimiento que se indica en la Tabla III.

TABLA III

5

<u>Exp. No.</u>	(X) <u>% en peso de aceite de tung</u>	<u>Encogimiento por moldeo a 121°C</u>
III-1	0	Excesivo
III-2	0,025	Moderado
III-3	0,1	Un poco
III-4	0,2	Nada
10 III-5	0,3	Nada
III-6	0,4	Nada
III-7	0,7	Nada

15 De acuerdo con los resultados indicados en la Ta-
bla III se puede ver que la presencia de cantidades cre- -
cientes de aceite de tung evitan el problema de encogimien
to cuando se incorpora al polímero una cantidad de agente
de autoextinción que es suficiente para producir un excesi
vo encogimiento de una espuma de homopolímero de estireno.

EJEMPLO IV

20 Para ilustrar el efecto de la estabilización al ca
lor de polímeros de estireno expandibles plastificados, -
por acción del aceite de tung, se prepara dos polímeros me
diante el mismo procedimiento con la excepción de que uno
de los polímeros contiene 0,1% por peso de monómeros de -
25 aceite de tung. Se disuelve los catalizadores, 0,28 parte
de peróxido de benzóilo y 0,10 parte de perbenzoato de p-
butilo, en una mezcla de monómeros de 4 partes de α -me-
tilestireno, 76 partes de estireno, X % de aceite de tung
en que X es la cantidad indicada en la Tabla IV y 0,08 par
30 te de aceite mineral. Se carga la mezcla en una botella -



1
5
10
15
20
25
30

para bebida de 340 g, juntamente con 120 partes de agua -
que contiene, como agentes de suspensión, 0,64 parte de -
fosfato tricálcico y 0,0048 parte de dodecilben sulfonato
de sodio (Nacconol NRSF). Se cierra la botella y se calienta
ta la mezcla con agitación extremo sobre extremo durante 8
hr. en un baño de aceite a 90°C a fin de polimerizar los -
monómeros en forma de perlas de polímero. Se enfría entonces
la mezcla hasta 28°C y se agrega a la botella 0,8 parte
de fosfato tricálcico, 0,008 parte de dodecilbencen sulfon
fonato de sodio (Nacconol NRSF) y 6,7 partes de n-pentano.
Se sacude íntimamente los contenidos de la botella después
de cada adición, se cierra entonces la botella y se dispone
ne la mezcla en un baño de aceite con agitación extremo sobre
bre extremo durante 4 hr. a 115°C para completar la polimeri
rización e impregnar las perlas con el n-pentano. Se separa
ra el producto con respecto a la mezcla de reacción, se le
lava íntimamente con agua y se le seca a la temperatura ambie
biente. Se dispone porciones de 1 g de las perlas en vapor
a 100°C durante 7 min, se determina la densidad de cuerpo
y el encogimiento de las partículas de espuma, y se registra
tra los datos en la Tabla IV. Se dispone porciones de las
perlas en un horno de aire a 150°C obteniéndose los resultados
tados indicados en la Tabla IV.

-

-

-

-



TABLA IV

Expansión por vapor a 100°C

Exp. No	% en peso de aceite de tung	Densidad de cuerpo kg/m ³		Encogimiento en otros 2 minutos, a 100°C	Expansión en aire a 150°C
		3 min.	5 min		
IV-1	0	13,9	21,8	56% por volumen	Encogimiento notable a partir de máximo volumen de espuma con 5 min
IV-2	0,10	15,1	16,8	12% por volumen	Muy leve encogimiento a partir de máximo volumen de espuma después de 30 min.

Se puede ver que las perlas de aceite de tung plastificadas se expanden hasta una densidad final menor mientras que el encogimiento es considerablemente más reducido.

EJEMPLO V

Como ilustración del efecto del aceite de tung sobre las características de moldeo y autoextinción de espumas expandibles que contienen sinergistas peróxido y compuestos de bromo, se lleva a cabo la siguiente serie de experimentos utilizando la cantidad de aceite de tung X que se indica en la Tabla V. Se prepara los polímeros usando el siguiente procedimiento. A botellas para bebidas de 340 g se agrega 120 partes de agua, 80 partes de estireno y la cantidad X % por peso de aceite de tung en base al peso del estireno, que se indica en la Tabla V, juntamente con los catalizadores, 0,28 parte de peróxido de benzofilo y 0,10



1 parte de perbenzoato de t-butilo, el sinergista SE, 0,16
parte de Lupersol 130, 1,2 parte del agente de autoextin--
ción Akwilox -133 (aceite de algodón bromado) que tiene 37
% en peso de bromo, y el sistema de suspensión que consis-
5 te en 0,64 parte de fosfato tricálcico y 0,0048 parte de -
dodecilbencen sulfonato de sodio (Nacconol NRSF). Se re--
vuelcan las botellas con agitación extremo sobre extremo -
en un baño de aceite calentado entre 90 y 92°C durante 6 hr
después de lo cual se las enfría a 23°C y se agrega los -
10 dispersantes, 0,8 parte de fosfato tricálcico y 0,008 par-
te de Nacconol NRSF, juntamente con 6,2 partes de n-penta-
no, sacudiéndose a las botellas después de cada adición. -
Se vuelve a taponar las botellas y se las dispone en el ba
ño de aceite en el cual se las agita extremo sobre extremo
15 a 115°C durante 4 hr. Se enfría los contenidos y se acidi-
fica el lodo de las perlas con HCl para solubilizar el fos
fato tricálcico, se separa las perlas por filtración y se
las lava con agua, y se las seca al aire. Se pre-expande -
porciones alícuotas de las perlas en vapor atmosférico du-
20 rante 2 a 4 min. hasta una densidad de aproximadamente 48,1
kg/m³. Se permite que las perlas envejezcan durante 24 en
la atmósfera y se las moldea entonces en bloques de 9,52 x
127 x 127 mm. disponiéndolas en un molde de 9,52 x 127 x
127 mm. al cual se mantiene entre las platinas de una pren
25 sa eléctricamente calentada durante 1 min. a las temperatu
ras indicadas en la Tabla V. Se corta los bloques en 5 ti-
ras de 2,54 cm. y se acondiciona las tiras durante la no--
che en un horno a 50-60°C para separar cualquier agente de
soplado residual. Se lleva a cabo ensayos de autoextinción
30 con las tiras de espuma suspendidas verticalmente en una -



1 cubierta libre de tiro y se las inflama sosteniendo una llama de 1,27 cm. de un microquemador en contacto con la parte inferior de cada tira durante 3 a 5 seg. Se determina el tiempo término medio para la extinción de la combustión
 5 entretenida después de haberse retirado la llama de las tiras. En la Tabla V se indica el tiempo término medio hasta la extinción para las 5 tiras de cada muestra. Se considera apropiado para aceptación comercial un tiempo término medio de extinción de aproximadamente 1,0 seg. o menos.

TABLA V

<u>Exp. No.</u>	(X) % en peso de aceite de tung	<u>Estabilidad de la espuma durante el moldeo, 20C</u>	<u>Ensayo SE</u>	
			<u>Goteo de la fusión</u>	<u>Seg. hasta extinción.</u>
V-1	0	OK 245, inestable 121	Mucho	1,5 término medio
V-2	0,05	OK 121, inestable 124	Mucho	1,2 "
V-3	0,10	OK 127, inestable 132	Mucho	1,2 "
V-4	0,25	OK 132, inestable 141	Moderado	1,0 "
V-5	0,50	OK a 141	Moderado	1,0 "
V-6	1,0	Falla la suspensión después de agregar pentano		

15 Se puede ver que la presencia de aceite de tung reduce el goteo de la fusión, aumenta la estabilidad de la espuma durante el moldeo a las temperaturas más altas de moldeo, y tiene por efecto reducir el tiempo de autoextinción para la misma cantidad de aceite de algodón bromado en comparación con las espumas que no contienen el aceite de tung. Se puede ver también que el uso de 1,0% en peso de aceite de tung en la carga de monómero da por resultado
 25 una falla de la suspensión.
 30



1
5
10
15
20
25
30

En lo que precede se ha descrito nuevos polímeros de estireno expandibles y estables al calor, y el método para su preparación mediante el cual se puede expandir los polímeros hasta la condición de espumas no encogibles que tienen excelente fusión a pesar de las condiciones de moldeo utilizadas, o la presencia de diversos aditivos en el polímero. En efecto, las composiciones permiten el moldeo de estructuras espumadas bajo condiciones que con anterioridad era imposible emplear, y lograr sin embargo todavía una espuma satisfactoria. También permiten obtener estructuras de espuma a partir de composiciones que anteriormente no proporcionaban una espuma satisfactoria debido al debilitamiento de la estructura de espuma causado por la presencia de ciertos aditivos, lo cual se evita mediante la presencia del aceite de tung.

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

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la preparación de una composición de copolímero expandible estable al calor, que se expande por calentamiento hasta una espuma celular resistente al encogimiento y de baja densidad, que comprende copolymerizar un monómero de vinil arilo con aproximadamente 0,7 a 0,025% en peso de aceite de tung en base al peso de dicho monómero e incorporar a dicha composición 3 a 20% en peso de un agente de soplado en base al peso de dicha composición.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende formar una suspensión acuosa de un catalizador productor de radicales libres, el monómero de



1
5
vinil arilo y el aceite de tung con ayuda de un agente de
suspensión, calentar dicha suspensión para hacer que di--
chos monómeros se polimericen de manera de formar partícu-
las de polímero, impregnar dichas partículas con el agente
de soplado, y recuperar dichas partículas a partir de di--
cha suspensión.

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que el monómero de vinil arilo es estireno.

10
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
las reivindicaciones precedentes, en que la composición -
contiene 0,5 a 5,0% en peso de un agente de autoextinción -
en base al peso del copolímero.

15
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
las reivindicaciones precedentes, en que el agente de auto
-extinción es un compuesto de bromo orgánico.

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
las reivindicaciones precedentes, en que la composición -
contiene hasta 5% en peso de copolímero.

20
7. Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION -
DE COPOLIMERO EXPANDIBLE ESTABLE AL CALOR".

25
Todo conformé queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de veinticinco pá-
ginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 13 Septiembre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

331167

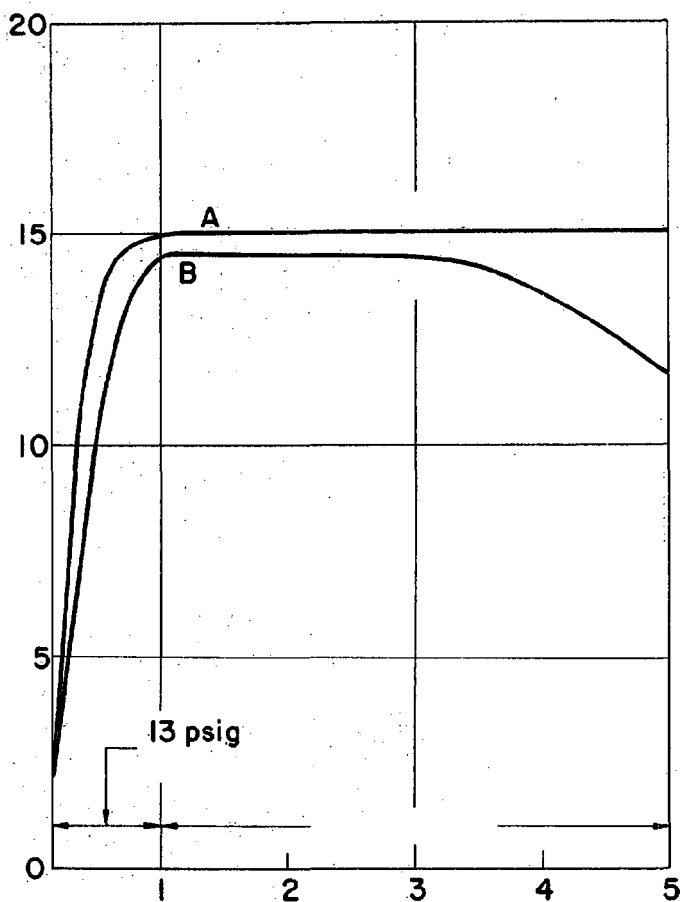


FIG. 1

ESCALA VARIABLE
MADRID, 13 DE Sepbre. DE 1966
BERNARDO UNGRÍA
P. E.

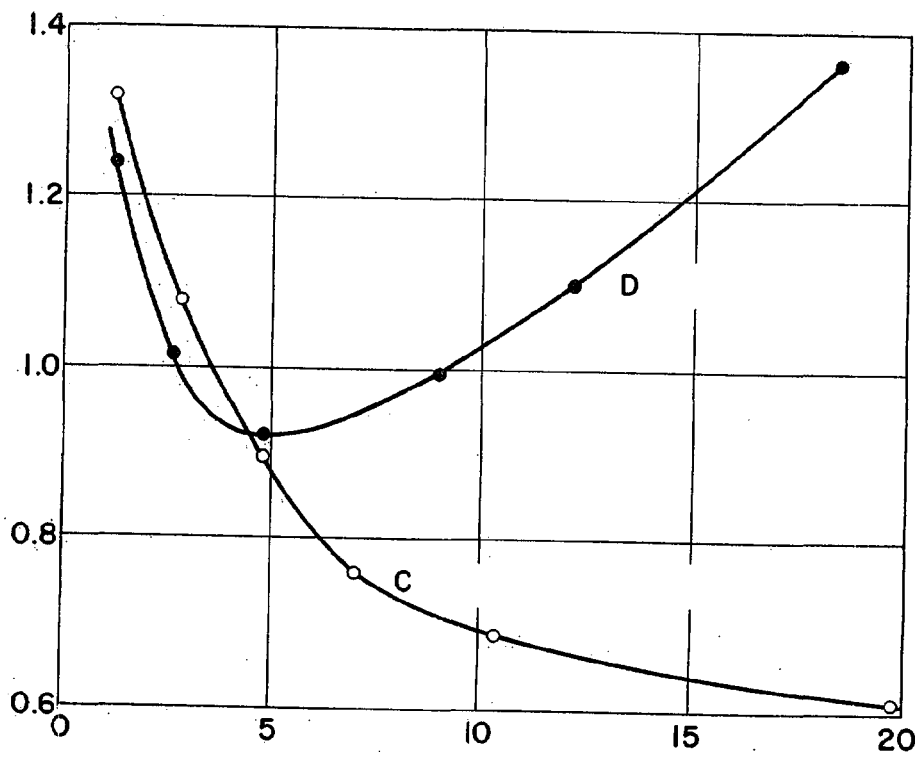


FIG. 2

ESCALA VARIABLE
MADRID, 13 DE Septiembre DE 1966
BERNARDO UNGRÍA
P. P.