

335652



335652

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 071

## Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la fabricación de  
cuerpos moldeados de plástico expandido".

.=.=.=.=.=.=..

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

.=.=.=.=.=.=..

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de plástico expandido, mediante calentamiento de polímeros de estireno expansibles que contienen polímeros bromados del 1,3-dieno, a temperaturas supe-



335652

riores al punto de reblandecimiento de los polímeros de estireno y enfriamiento con moldeado simultáneo.

- En la técnica de fabricación de cuerpos moldeados a base de polímeros de estireno de estructura celular, se ha impuesto particularmente un método que consiste en expandir partículas finas de polímeros de estireno en moldes apropiados. En este procedimiento, las partículas finas de los polímeros de estireno se calientan primero, con ayuda de vapor de agua o gases calientes, a temperaturas superiores a su punto de reblandecimiento, con lo que se expanden formando una masa suelta. A este proceso se le denomina etapa de preexpansión. Los polímeros de estireno preexpandidos se dejan en un reposo intermedio y se introducen luego en un molde perforado resistente a la presión, donde son calentados de nuevo con ayuda de vapor caliente de forma que vuelven a expandirse y se sueldan entre sí dando un cuerpo moldeado compacto cuyas dimensiones son exactamente las del hueco interior del molde empleado. Esta segunda operación se llama expansión ulterior o final. Después de terminado el proceso de expansión final, se enfría el objeto moldeado obtenido, dentro del molde, siendo en este respecto importante que no se deje de enfriar sino en el momento en que también en el centro del cuerpo moldeado la temperatura haya bajado a valores inferiores al punto de reblandecimiento. En caso de proceder prematuramente al desmolde del objeto moldeado, existe el riesgo de que el cuerpo moldeado se deforme. Como los plásticos celulares son buenos aisla-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

335652<sup>3</sup> -



5. dores, el tiempo que tardan los cuerpos moldeados en enfriarse es relativamente largo. El tiempo que transcurre hasta poder procederse al desmolde de un objeto moldeado sin el menor riesgo de deformaciones posteriores suele denominarse "tiempo mínimo de permanencia en el molde".
10. Es conocido el hecho de que mediante expansión de partículas finas de polímeros de estireno que contienen un agente de expansión y cuyas superficies están recubiertas con pequeñas cantidades de un compuesto orgánico capaz de disolver o bien hinchar ligeramente el polímero de estireno se obtienen cuerpos moldeados desmoldables después de un tiempo de enfriamiento relativamente corto. El inconveniente de estas
15. partículas recubiertas con compuestos orgánicos reside, sin embargo, en que bajo condiciones comparables, no se logra en ellas un grado de expansión tan elevado como en partículas sin recubrir. Otro riesgo que se corre al expandir partículas recubiertas es el de
20. que se forman espumas de estructura celular heterogénea, lo cual constituye un gran inconveniente sobre todo cuando se trata de fabricar cuerpos moldeados destinados para fines decorativos. Además, se ha mostrado que las partículas recubiertas son extraordinariamente sensibles a cualquier esfuerzo de compresión
25. en el momento de salir del proceso de preexpansión, por lo que al ser transportadas por vía neumática, se deforman fácilmente.
30. Encontróse, sin embargo, que el procedimiento de fabricación de cuerpos moldeados de plásti-



co expandido mediante calentamiento de polímeros de estireno expansibles a temperaturas superiores a su punto de reblandecimiento y enfriamiento dentro de moldes apropiados proporciona resultados favorables, si se emplean polímeros de estireno expansibles que contienen, en forma homogéneamente distribuida, un 0,001 hasta 0,6 por 100 en peso, respecto a los polímeros de estireno, de un polímero bromado de un 1,3-dieno cuyo grado de polimerización asciende por lo menos a 2.

Entre los polímeros de estireno apropiados para los efectos de la presente invención, figuran el poliestireno y los copolímeros del estireno que contienen por lo menos un 50 por 100 en peso de estireno incorporado por polimerización.

Como componentes de copolimerización entran en consideración, por ejemplo: alfa-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de los ácidos acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, fumaratos de alcoholes con hasta 8 átomos de carbono, vinilpiridina, compuestos N-vinílicos como N-vinilcarbazol, butadieno, o pequeñas cantidades, por ejemplo un 0,001 hasta 1,0, preferentemente un 0,01 hasta 0,1 por 100 en peso de divinilbenceno.

Los compuestos de moldeo a emplear para la fabricación de los cuerpos moldeados de plástico expandido de la presente invención pueden contener asimismo los polímeros de estireno del tipo llamado anti-choque. Pertenecen a este grupo de polímeros de esti-

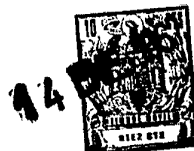
335652<sup>5</sup> -



- reno resistentes al choque, por ejemplo, las mezclas obtenidas por polimerización de estireno, eventualmente junto con otros monómeros, en presencia de polímeros finamente distribuidos con propiedades semejantes al caucho. Esta clase de polímeros puede obtenerse también mezclando copolímeros de estireno y acrilonitrilo con polímeros del butadieno o éster acrílico.
- 5.
- Como agentes de expansión, los compuestos de moldeo a emplear conforme a la presente invención contienen convenientemente compuestos orgánicos líquidos o gaseosos que no disuelven el polímero y cuyo punto de ebullición es inferior al punto de reblandecimiento del polímero, por ejemplo: hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, o hidrocarburos halogenados, como son el cloruro de metilo, el diclorodifluórometano o el 1,2,2-trifluor-1,1,2-tricloroetano. No hay tampoco inconveniente en que
- 10.
- 15.
- 20.
- los compuestos de moldeo contengan mezclas de los citados agentes de expansión. Conviene emplear un 3 hasta 12 por 100 en peso de agente de expansión, respecto al polímero de estireno.
- Además, los compuestos de moldeo pueden
- 25.
- contener aditivos tales como plastificantes, lubricantes, estabilizadores, colorantes o cargas.
- Los compuestos de moldeo de partículas finas a emplear para la fabricación de los cuerpos moldeados de plástico expandido contienen, en distribución homogénea un 0,001 hasta 0,6 por 100 en peso, res-
- 30.

335652

- 6 -



- pecto a los polímeros de estireno, de un polímero bromado de un 1,3-dieno. Tienen propiedades particularmente ventajosas los compuestos de moldeo cuyo contenido en polímeros bromados está comprendido entre un 0,005 y 0,1 por 100 en peso. Un contenido inferior al 0,001 por 100 en peso hace imposible la consecución de las propiedades mecánicas de elaboración deseadas, mientras que un contenido superior al 0,6 por 100 en peso de polímeros bromados puede influir desfavorablemente en las propiedades mecánicas. Como polímeros bromados de 1,3-dienos, son apropiados, por ejemplo, los productos de bromación de polímeros del butadieno, isopreno o cloropreno, dándose la preferencia a los primeros, o sea los polímeros del butadieno. El grado de polimerización de los polímeros debe ascender a 2 como mínimo, no existiendo, en principio, limitación alguna en cuanto al grado de polimerización de los polímeros empleados. En la mayoría de los casos, no es necesario que los productos de bromación presenten un grado de polimerización superior a 2000. Tienen propiedades particularmente favorables los polímeros bromados cuyo grado de polimerización está comprendido entre 2 y 16. Resulta conveniente emplear productos de bromación que contienen más de un 40 por 100 de bromo. De entre los polímeros bromados, son apropiados, por ejemplo, el 1,2,5,6-tetrabromociclooctano, el 1,2-dibromociclooctano-(5), el 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, el 1-vinilciclohexano bromado o el polibutadieno bromado cuya constitución es lineal. Además, entran por ejemplo en consideración los productos de bromación del cau
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25,
- 30.

335652

- 7 -



cho natural o sintético.

- Los compuestos de moldeo a emplear conforme a la presente invención se presentan en forma de partículas finas, por ejemplo en forma de perlas, granulados cilíndricos o pedazos tales como se obtienen al moler polímeros en bloque. El diámetro de las partículas está comprendido ventajosamente entre 0,1 y 6 mm, preferentemente entre aproximadamente 0,4 y 3 mm.
- 5.
10. Los compuestos de moldeo de partículas finas a emplear conforme a la presente invención deben contener los polímeros bromados en lo posible en forma homogéneamente distribuida, lo cual se consigue, por ejemplo, polimerizando el estireno monómero, eventualmente junto con otros monómeros, en presencia de un agente de expansión y los polímeros bromados. Otro método para lograr la mencionada distribución homogénea consiste en mezclar el polímero de estireno que ya contiene el agente de expansión, en estado fundido con los polímeros bromados, operación que puede realizarse, por ejemplo, en una extrusionadora de construcción convencional. En este caso, hay que cuidar de que las masas salientes de la tobera se enfríen rápidamente, para evitar que se expandan antes de su desmenuzamiento. Otro método muy favorable para obtener los compuestos de moldeo conforme a la presente invención consiste en polimerizar el estireno en suspensión acuosa y agregar los polímeros bromados, eventualmente juntos con el agente de expansión,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. durante el proceso de polimerización, pero en un momento en que las partículas del polímero ya no se desdoblán ("particle identity point"). Existe además la posibilidad ventajosa de disolver por ejemplo, masas de poliestireno que contienen mayores cantidades de polímeros bromados, en estireno monómero y polimerizar la disolución en presencia de un agente de expansión.

10. Los compuestos de moldeo a emplear conforme a la presente invención son expandidos, según los procedimientos usuales, por calentamiento en moldes permeables a gases, para aglomerarse luego formando cuerpos moldeados cuyas dimensiones son exactamente las del hueco interior del molde empleado. Las técnicas operatorias de transformación de polímeros de estireno expansibles se encuentran descritas, por ejemplo, en los trabajos de F. Stastny, publicados en la revista "Kunststoffe" (Plásticos), Año 44, 1954, páginas 173 - 180, y en la revista "Der Plastverarbeiter" (El transformador de plásticos), Año 1954, páginas 260 - 271. Una descripción de estos métodos se encuentra además en el libro de H.L. v.Cube y K.E. Pohl "Die Technologie des schäumbaren Polystyrols" (La tecnología del poliestireno expansible). Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg, 1965.

25. Se ha mostrado que los cuerpos moldeados fabricados por expansión de los compuestos de moldeo conforme a la presente invención pueden desmoldarse después de relativamente cortos tiempo mínimos de permanencia en el molde, y en algunos casos particular

30.

335652

- 9 -



- mente favorables, pueden sacarse del molde unos pocos minutos después de terminado el proceso de expansión final sin que experimenten deformaciones posteriores. Una ventaja especial, reside, además, en que a partir de los compuestos de moldeo conforme a la presente invención se pueden obtener cuerpos moldeados en espuma de plástico de células muy finas y estructura celular extraordinariamente homogénea.
5. Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.
10. Ejemplo 1:  
Una mezcla compuesta de 100 partes de estireno, 0,5 partes de peróxido de benzoilo, 7 partes de n-pentano, 200 partes de agua, 0,5 partes de carboximetil-celulosa y 0,1 partes de pirofosfato de sodio se calienta, bajo agitación en un autoclave con agitador, durante 20 horas a 70°C y durante 15 horas, a 85°C. Las perlas esféricas formadas, cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 2 mm, se dejan enfriar y se separan a continuación de la fase acuosa.
15. Estas perlas se preexpanden en una corriente de vapor hasta presentar un peso aparente de 20 g/l, después de lo cual se dejan en un reposo intermedio de 24 horas, a temperatura ambiente. A continuación, se echa la masa suelta dentro de un molde con paredes perforadas, de las dimensiones 100 x 100 x 30 cm, llenando el molde hasta su borde superior, y se la trata durante 3 segundos con vapor de 1,0
20. atms, el cual se inyecta desde el exterior a través
- 25.
- 30.

335652 - 10 -



de las perforaciones, con lo que las partículas se sueldan entre sí formando un bloque compacto de espuma plástica. Entonces se deja enfriar el molde. El tiempo mínimo de permanencia en el molde es de 120 minutos (en caso de un desmolde prematuro, el bloque de plástico expandido experimenta un hinchamiento ulterior).

Añadiendo las cantidades abajo indicadas de 1,2,5,6-tetrabromociclooctano durante el proceso de producción de las perlas expansibles, se obtienen perlas a partir de las cuales pueden fabricarse cuerpos moldeados desmoldables después de un tiempo mínimo más corto de permanencia en el molde.

Cantidad	Tiempo mínimo de permanencia en el molde
1,2,5,6-tetrabromociclooctano	minutos
0,001	100
0,1	40
0,3	10
0,6	5

#### Ejemplo 2

Una mezcla compuesta de 90 partes de estireno, 10 partes de acrilonitrilo, 65, partes de n-pentano, 0,5 partes de hexano, 0,45 partes de peróxido de lauroilo, 0,32 partes de perbenzoato de terc-butilo, 100 partes de agua, 0,1 partes de pirofosfato de sodio y 0,3 partes de polivinilpirrolidona se calienta, bajo agitación en un autoclave con agitador, durante 10 horas a 80°C y durante 6 horas, a 100°C. Las perlas esféricas formadas, cuyo diámetro

335652

- 11 -



está comprendido entre 0,6 y 1,5 mm, se dejan enfriar y se separan luego de la fase acuosa.

5. La transformación, por expansión, de las perlas en un cuerpo moldeado de plástico expandido se efectúa según lo descrito en el ejemplo 1.

Tiempo mínimo de permanencia en el molde: 100 minutos.

10. En caso de añadir, durante la producción de las perlas expansibles, las cantidades indicadas de 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, se obtienen perlas a partir de las cuales pueden fabricarse cuerpos moldeados a cuyo desmolde se puede proceder después de un tiempo mínimo más corto de permanencia en el molde.

15.	Cantidad	Tiempo de permanencia mínimo en el molde
	1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano	minutos
	0,005	45
	0,1	15
20.	0,5	5

Ejemplo 3

25. En una extrusionadora de husillo se funde una mezcla integrada por un copolímero de 80 partes de estireno con 10 partes de acrilonitrilo y 10 partes de metacrilato de metilo (valor K según Fikentscher: 60) y 0,1 partes de polibutadieno perbromado (grado de polimerización: 500); a través de un canal lateral, se introducen 8 partes de n-pentano como agente de expansión que se mezclan
30. homogéneamente con la mezcla fundida arriba mencio

335652

- 12 -

14 ENE 1967



nada. La masa sale de la extrusionadora en forma de un hilo, el cual se enfriado bruscamente con agua fría y cortado entonces en cilindros cortos de 8 mm de largo y 3 mm de grueso. A partir de estos cilindros expansibles se pueden fabricar cuerpos moldeados compactos de espuma plástica. El tiempo mínimo de permanencia en el molde estas masas asciende a 20 minutos.

5. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el numero B 85 424 de 15 de enero de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS DE PLASTICO EXPANDIDO", caracterizándose por lo siguiente.

10. 1.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de plástico expandido, caracterizados porque comprende calentar, a temperaturas superiores a su punto de reblandecimiento, polimeros de estireno expansibles que contienen, en forma homogéname<sup>n</sup>te distribuida, un 0,001 hasta 0,6 por 100

15.

20.

25.

30.

335652 - 13 -



en peso, respecto a los polímeros de estireno, de un polímero bromado de un 1,3-dieno cuyo grado de polimerización asciende por lo menos a 2, y enfriar dichos polímeros dentro de moldes apropiados.

2.- "Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de plástico expandido", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT .

J. GOMEZ ACEROS Y MODELI  
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz