

341047

PATENTE DE INVENCION  
27 MAR. 1971

O.Z. 24 261.

341047



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de plástico expandido"

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

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

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

La presente invención se refiere a compuestos de moldeo a base de un polímero de estireno que contiene un 0,001 hasta 0,6 por 100 en peso de un compuesto bromado incorporado por polimerización, y un agente de expansión.

5.



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 pre-expansión. 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 aisladores, el tiempo que tardan los cuerpos moldeados en enfriarse

- 3 -  
341047

27 MAY



es relativamente largo. El tiempo que transcurre hasta poder procederse al desmolde de un objeto moldeado sin el menor riesgo de deformaciones ulteriores, suele denominarse "tiempo mínimo de permanencia en el molde".

5. 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.

10. El inconveniente de estas 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.

15. Otro riesgo que se corre al expandir partículas recubiertas es el de 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, en el momento de salir del proceso de expansión previa, por lo que al ser transportadas por vía neumática, se deforman fácilmente.

20. Encontróse, sin embargo, que los compuestos

25.

30.



341047

27 MAY 1967

- de moldeo de partículas finas destinados para la fabricación de cuerpos moldeados de plástico expandido y que contienen un polímero de estireno y un agente de expansión, tienen propiedades particularmente ventajosas, si el polímero de estireno contiene un 0,001 hasta 0,6 por 100 en peso de un compuesto bromado incorporado por polimerización.
- 5.

Los polímeros de estireno de este tipo ofrecen las siguientes ventajas:

10. Gracias al corto tiempo mínimo de permanencia en el molde, es posible realizar en sucesión rápida, en una instalación determinada apropiada, la expansión final de gran número de cuerpos de plástico expandido, especialmente bloques de espuma plástica. Entre las demás ventajas figuran la fácil expansibilidad de las
15. partículas todavía sin hinchar y las células finas de la estructura de la espuma.

- Para obtener los polímeros de estireno que deben contener, según la presente invención, compuestos bromados, se les incorpora monómeros bromados copolimerizables con los monómeros de estireno, especialmente los siguientes: acrilato de 2,3-dibromopropilo, metacrilato de 2,3-dibromopropilo, acrilato de 3-bromopropilo, metacrilato de 2-bromopropilo, maleato
20. de bis-2-bromoetilo, fumarato de bis-2-bromoetilo, acrilato 2-bromoetil-trisetilamónico, crotonato de  $\gamma$ -bromometilo, metacrilato de 2-bromo-ciclohexilo, metileno- $\left[ \text{acrilamida} \right]$ - $\left[ 2,3\text{-dibromopropionamida} \right]$ , N- $\left[ 2\text{-bromoetil} \right]$ -metacrilamida, bromuro de vinilo, bromuro
25. de vinilideno, fosfato de  $\left[ 2,3\text{-dibromopropil} \right]$ - $\left[ 2,3\text{-} \right]$
- 30.



341047

- dicloropropilo/ -alilo/, éter 2,3-dibromopropilalílico, o-1,2-dibromoetil, m-tribromometil-estireno. El monómero vinílico debe contener entre un 10 y 90 %, preferentemente entre un 30 y 80 % de bromo. En contraposición a aquellos procedimientos que exigen el empleo de compuestos bromados con 3 y un número mayor de átomos de bromo por molécula, el procedimiento de la presente invención da buenos resultados también en el caso de utilizar sustancias con 1 ó 2 átomos de bromo por molécula. No hay inconveniente en emplear mezclas de los mencionados compuestos vinílicos bromados, los cuales pueden añadirse antes o durante la polimerización de los estirenos.
15. Entre los polímeros de estireno apropiados para los efectos de la presente invención, figuran el poliestireno y los copolímeros del estireno, con tal que contengan por lo menos un 50 por 100 en peso de estireno incorporado por polimerización. Como componente de copolimerización, entran en consideración, por ejemplo, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato o metacrilatos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, fumaratos de alcoholes con 1 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.
- 20.
- 25.
30. Los compuestos de moldeo destinados para la fabricación de cuerpos moldeados de plástico expa



341047

- dido pueden contener asimismo los polímeros de estireno del tipo llamado antichoque, Pertenece a este grupo de polímeros de estireno 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. Dicha clase de polímeros puede obtenerse también mezclando copolímeros de estireno y acrilonitrilo con polímeros del butadieno o acrilato.
- 5.
- 10.

- Como agentes de expansión, los compuestos de moldeo 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 inconveniente en emplear mezclas de las sustancias enumeradas. Conviene utilizar entre un 3 y 12 por 100 en peso de agente de expansión, respecto al polímero de estireno. Además, los compuestos de moldeo pueden contener aditivos tales como plastificantes, lubricantes, estabilizadores, colorantes o rellenos.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los compuestos de moldeo se presentan en forma de partículas finas, por ejemplo en forma de granulados cilíndricos o en forma de pedazos, tales como se obtienen al moler polímeros resultantes de la
- 30.

341047



polimerización en bloque. El diámetro de las partículas está comprendido ventajosamente entre 0,1 y 6 mm, preferentemente entre 0,4 y 3 mm, aproximadamente.

5. Los polímeros de estireno que contienen compuestos bromados incorporados por polimerización, pueden obtenerse, por ejemplo, de la siguiente manera: se polimeriza los monómeros, por ejemplo estireno, el cual ya contiene comonómeros bromados y
10. eventualmente otros compuestos vinílicos copolimerizables, en substancia (polimerización llamada en bloque), en presencia de un agente de expansión, y se desmenuza a continuación el polímero obtenido para obtenerlo en forma de partículas finas. Los polímeros de estireno ignifugados pueden obtenerse
15. igualmente según cualquier otro procedimiento de polimerización convencional, por ejemplo por polimerización en disolución o en emulsión, en presencia o en ausencia de un agente de expansión. En el
20. caso de realizarse la polimerización en ausencia de un agente de expansión, este último se introduce ulteriormente en el polímero, por ejemplo con ayuda de una extrusionadora. Los polímeros de estireno ignifugados objeto de la presente invención
25. tienen características particularmente favorables en caso de haber sido obtenidos mediante polimerización en suspensión.

- Los compuestos de moldeo objeto de la presente invención son expandidos, según los procedimientos usuales, por calentamiento en moldes
- 30.

341047



meables a gases, para aglomerarse formando cuerpos moldeados cuyas dimensiones son exactamente las del hueco interior del molde empleado. Las técnicas operatorias de transformación de polímeros de estireno

5. expansibles se encuentran descritas, por ejemplo, en los trabajos de F. Stastny, publicados en la revista "Kunststoffe" (Plásticos), 44<sup>o</sup> Año, 1954, páginas 173-180, y en la revista "Der Plastverarbeiter" (el transformador de plásticos), Año 1954, páginas
10. 260-271. Una descripción de estos métodos se encuentran también 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.
15. Los cuerpos moldeados fabricados por expansión de los compuestos de moldeo de la presente invención pueden desmoldarse, según se ha comprobado, después de relativamente tiempos mínimos de permanencia en el molde, y en algunos casos particularmente favorables, incluso unos pocos minutos después de terminado el proceso de expansión final, sin el menor riesgo de deformaciones ulteriores del cuerpo moldeado. Otra ventaja importante de los compuestos de moldeo objeto de la presente invención reside en el hecho de que proporcionan cuerposmoldeados de estructura
20. celular extraordinariamente homogénea, con células muy finas.
- 25.

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

30. EJEMPLO 1:

341047



5. Una mezcla de 100 partes de estireno, 0,45 partes de peróxido de lauroilo, 6,5 partes de i-pentano, 250 partes de agua, 0,5 parte de polivinilpirolidona y 0,1 parte de pirofosfato de sodio se calienta bajo agitación, en un recipiente resistente a la presión y provisto de un mecanismo de agitación, durante 20 horas a 70°C, durante 8 horas a 80°C y durante 8 horas a 95°C. Se obtienen perlas de un diámetro comprendido entre 1 y 2 mm, las cuales, después de enfriadas, se separan de la fase acuosa.

10. Las perlas se preexpanden en una corriente de vapor hasta presentar un peso aparente de 20 g/l y se dejan luego en un reposo intermedio de 24 horas a temperatura ambiente. La masa suelta se echa luego dentro de un molde con paredes perforadas, de las dimensiones 100 x 100 x 30 cm, llenando dicho molde hasta su borde superior, y se trata durante 3 segundos con vapor de 1,0 atms rel., el cual se inyecta desde el exterior, a través de las perforaciones, con lo que las partículas se sueldan entre si formando un bloque compacto de plástico expandido. Entonces se deja enfriar el molde. El tiempo mínimo de permanencia en el molde es de 90 minutos (en caso de un desmolde prematuro, el bloque de plástico celular experimenta un hinchamiento ulterior).

15. Añadiendo, durante la producción de las perlas expansibles, el tipo y cantidad abajo indicados de compuestos bromados, se obtienen perlas a partir de las cuales pueden fabricarse cuerpos moldeados desmoldables después de tiempos mínimos más cortos de
- 20.
- 25.
- 30.



341047

permanencia en el molde.

	Comonomero bromado	Cantidad añadida	Tiempo mínimo de permanencia en el molde
	-	-	90 min.
5.	Acrilato de 2,3-dibro mopropilo	0,05 %	18 min.
	Metacrilato de 3-bro mopropilo	0,05	22 min.

EJEMPLO 2

10. Una mezcla de 100 partes de estireno, 0,3 parte de peróxido de benzoilo, 0, 2 partes de peróxido de diterc.- butilo, 400 partes de agua, 0,3 parte de carboximetil-celulosa y 0,1 parte de bicarbonato de sodio se calienta bajo agitación, en una autoclave con agitador, durante 16 horas a 68°C, durante 4 horas a 75°C, durante 2 horas a 90°C y durante 8 horas a 120°C. Al cabo de 8 horas de polimerización a 68°C, es decir, 8 horas antes de elevar la temperatura a 75°C, se introduce, mediante una bomba, una mezcla de 7 partes de n-pentano y 0,2 parte de cloruro de metileno. Se obtienen perlas de un diámetro comprendido entre 0,5 y 2,5 mm, las cuales, después de enfriadas, se separan de la fase acuosa con ayuda de un tamiz.

15. Las perlas se preexpanden en una corriente de vapor hasta presentar un peso aparente de 25 g/l y se dejan luego en un reposo intermedio de 8 horas, a temperatura ambiente. A continuación, la masa todavía suelta se echa dentro de un molde con paredes perforadas, de las dimensiones 100 x 100 x 30 cm, llenando dicho molde hasta su borde superior, y se trata durante 3 segundos con vapor de 1,0 atms. rel., el cual se inyec

27 MAY. 1967

341047

ta desde el exterior, a través de las perforaciones, con lo que las partículas se sueldan entre sí formando un bloque compacto de plástico expandido. Entonces se deja enfriar el molde. El tiempo mínimo de permanencia en el molde asciende a 90 minutos (en caso de un desmolde prematuro, el bloque de plástico celular experimenta un hinchamiento ulterior).

5.

Añadiendo, durante la producción de las perlas expansibles, el tipo y cantidad abajo indicados de compuestos bromados, 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.

10.

15.

Comonomero bromado	Cantidad añadida	Tiempo mínimo de permanencia en el molde
-	-	120 min.
Bromuro de vinilo	0,01 %	60 min.
Maleato de bis-2-bromo etilo	0,01 %	55 min.

20.

EJEMPLO 3:

Una mezcla de 95 partes de estireno, 5 partes de acrilonitrilo, 0,5 partes de peróxido de benzoilo, 0,2 parte de perbenzoato de terc.butilo, 6 partes de i-pentano, 1 parte de n-hexano, 150 partes de agua, 0,5 partes de alcohol polivinílico y 0,2 partes de acetato de sodio se calienta bajo agitación, en una autoclave con agitador, durante 18 horas a 70°C, durante 2 horas a 80°C y durante 10 horas a 100°C. Las per-

25.

30.



las obtenidas, de un diámetro comprendido entre 1 y 2 mm, se dejan enfriar y se separan luego, con ayuda de un tamiz apropiado, de la fase acuosa.

5. Las perlas se preexpanden hasta presentar un peso aparente de 20 g/l y se transforman según lo indicado en el ejemplo 1. El tiempo mínimo de permanencia en el molde es de 85 minutos.

10. Añadiendo, durante la producción de las perlas expansibles, el tipo y cantidad abajo indicados de compuestos bromados, se obtienen perlas a partir de las cuales se pueden fabricar cuerpos moldeados desmoldables después de un tiempo mínimo más corto de permanencia en el molde.

15.	Comonomero bromado	Cantidad añadida	Tiempo mínimo de permanencia en el molde
	-	-	85 min.
20.	Eter 2,3-dibromopropilalílico	0,001 %	75 min.
		0,05 %	48 min.
		0,6 %	39 min.
25.	o-1,2-dibromoetil-estireno	0,001 %	73 min.
		0,05 %	52 min.
		0,6 %	42 min.

EJEMPLO 4:

30. Una mezcla de 98 partes de estireno, 2 partes de metacrilato de metilo, 0,6 partes de peróxido de benzoilo, 180 partes de agua, 0,5 partes de polivinilpirrolidona y 0,1 partes de acetato de sodio se calien

341047



- ta bajo agitación, en una autoclave con agitador, durante 20 horas a 70°C, durante 6 horas a 80°C y durante 10 horas a 98°C. Al cabo de 10 horas de polimerización a 70°C, es decir, 10 horas antes de elevar la temperatura de la mezcla de reacción a 80°C, se introduce, con ayuda de una bomba, una mezcla de 6,5 partes de n-pentano y 0,1 partes de bromuro de vinilo. Se obtienen perlas de un diámetro comprendido entre 1 y 2 mm, las cuales, después de enfriadas, se separan de la fase acuosa con ayuda de un tamiz apropiado.
5. Las perlas así obtenidas se preexpanden hasta presentar un peso aparente de 20 g/l y se transforman según lo indicado en el ejemplo 1. El tiempo mínimo de permanencia en el molde asciende a 22 minutos.
10. EJEMPLO 5:
15. En una extrusora de husillo se funde, en operación continua, un copolímero de 100 partes de estireno y 0,01 partes de bromuro de alilo (valor K, según Fikentscher: 55); a través de un canal lateral, se introducen 7,5 partes de n-pentano como agente de expansión, con el que el copolímero, que se encuentra entonces en estado plástico, se mezcla homogéneamente. La mezcla sale de la extrusora en forma de un hilo, el cual, inmediatamente después de salir de la tobera, es enfriado bruscamente en agua fría y cortado en cilindros cortos de 6 mm de largo y 2,5 mm de grueso.
20. A partir de estos cilindros expansibles se pueden fabricar cuerpos moldeados compactos de plástico expandido. El tiempo mínimo de permanencia en el molde asciende en este caso a 25 minutos.
25. 30.

341047



5. En caso de emplear, en lugar del copolímero arriba indicado, un copolímero de 100 partes de estireno y 0,02 partes de bis- $\sqrt{2,3}$ -dibromopropil- $\sqrt{\text{alil}}$ -fosfato, el tiempo mínimo de permanencia en el molde es de 22 minutos.

N O T A

10. 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 nº B 87 335 de 27 de Mayo de 1966, acogiendo 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 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CUERPOS MOLDEADOS DE PLASTICO EXPANDIDO", caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de plástico expandido, mediante calentamiento de compuestos de moldeo de partículas finas que
20. contienen un polímero de estireno y un agente de expansión, a temperaturas superiores a su punto de reblandecimiento, expansión y enfriamiento en moldes apropiados, caracterizado porque se emplean compuestos de moldeo a base de polímeros de estireno que contienen un
25. 0,001 hasta 0,6 % en peso, respecto al polímero de es-
- 30.

27 MAY 1967



341047

tireno, de un compuesto bromado incorporado por poli-  
merización.

- 2.- "Procedimiento para la obtención de cuer-  
pos moldeados de plástico expandido", tal y como queda  
5. substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 27 MAY. 1967

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ARBO Y MODEJ  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

