

21 FEB 1958



PATENTE DE INVENCIÓN

O.S. 25 417 .

363920

*Memoria Descriptiva*

sobre:

SECCION TECNICA	
S. N. C. S. N. I. P. C.	
Cl. C	08
Cl. L. S. E	

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO".

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

5. Para la obtención de materiales espumados a base de polímeros de estireno se han recomendado un gran número de agentes de nucleación. Según la patente británica 1.015.373 se emplea bromuro amónico en una cantidad de un a un 10 % en peso. El inconveniente estriba

**POOR QUALITY**



aquí en el cievado contenido en sal del material espumado obtenido.

5. En la patente británica 773.125 se recomienda una adición de un 2 a un 3 % en peso de agua. El inconveniente de este procedimiento es que la mezcla se ha de elaborar inmediatamente después de su preparación.

10. En la patente US 2.911.332 se recomienda, para la obtención de materiales espumados a base de poliestireno, una adición de un 0,2 a un 2 % en peso de una sal hidratada, que, a temperaturas comprendidas entre 50 y 200°C, desprende agua. Al emplear tales agentes de nucleación se observa una estructura espumada muy heterogénea.

15. La patente alemana 1.176.206 describe un procedimiento para la obtención de materiales espumados a base de polímeros de estireno, en el que como agente espumante se emplea una sal inorgánica hidratada que desprende agua de cristalización. Aquí, se pueden emplear además agentes de nucleación adicionales, tales como óxido de aluminio, carbonato de calcio, silicato de calcio y otros materiales inorgánicos finamente dispersos. Sin embargo según este procedimiento se obtienen solamente unos materiales espumados cuyo peso específico se encuentra por encima de 0,2 g/cm<sup>3</sup>.

20. En la patente británica 964.291 se emplean, para la obtención de materiales espumados a base de poliestireno, unos espumantes químicos, en caso dado, en presencia de agentes de nucleación, tales como esteratos metálicos o materiales sólidos inorgánicos hidratados. Aquí, se obtienen solamente materiales espumados con un peso específico superior a 0,3 g/cm<sup>3</sup>.

30. En la patente alemana 1.144.911 se describe la adi-

POOR  
QUALITY



ción de sales amónicas de ácidos carboxílicos como agentes de nucleación. El tamaño medio de poros resultante aquí es, sin embargo, insatisfactorio. Por esta razón el procedimiento no ha podido imponerse en la práctica.

5. Se ha descubierto ahora que el empleo de sulfato amónico en una cantidad de 0,0001 a un 1 % en peso, referido al polímero de estireno, es ventajoso como agente de nucleación. La obtención de materiales espumados a base de polímeros de estireno.

10. Los materiales espumados que se obtienen empleando sulfato amónico como formador de gérmenes poseen una estructura de células fina y homogénea como hasta ahora no se había logrado. El tamaño de la célula es, por lo general, inferior a 0,1 mm, es decir, más de 10 células/mm. Además de esta manifestación, los materiales espumados muestran unos tiempos de residencia en el molde muy breves durante el moldeado. En el caso de fabricarse partículas individuales espumables, estas se destacan por una amplia insensibilidad térmica. Esto significa, por ejemplo, que las partículas fabricadas según la presente invención se pueden secar aún a temperaturas que en todos los demás casos ya son origen para una estructura de células indeseadamente bastas o heterogéneas.

20. El sulfato amónico es adecuado como agente de nucleación para materiales espumados a base de todos los polímeros de estireno usuales. Polímeros de estireno adecuados son, por ejemplo, el poliestireno y los copolímeros del estireno con otros compuestos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados polimerizables que contienen como mínimo 50 partes en peso de estireno copolimerizado. Tales compuestos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insatu-

25.

30.

**POOR  
QUALITY**



21

5. rados polimerizables son, por ejemplo, el  $\alpha$ -metilostireno, los estirenos halogenados en el núcleo, los estirenos alquilados en el núcleo, el acrilonitrilo, los ésteres obtenidos a partir del ácido acrílico y/o metacrílico y de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono y los compuestos N-vinílicos, tales como el vinilcarbazol. También los compuestos que contienen dos enlaces dobles polimerizables, tales como butadienodivibenceno o butanodiol-di-acrilato se pueden emplear como comonomeros, empleándose estos, por lo general, sólomente en cantidades reducidas, por ejemplo 0,01 a 0,1 % en peso.

10. Los polímeros de estireno pueden contener los aditivos usuales, tales como colorantes ó, por ejemplo, los agentes ignífugos, tales como el tris-dibromo-propilfosfato, los oligómeros de butadieno bromados, tales como el hexabromociclododecano, las cloroparafinas, en caso dado on mezcla con sinérgísticos para estos agentes ignífugos, tales como compuestos complejos, metálicos, o sustancias que solo se descomponen a temperaturas más elevadas, por ejemplo, peróxidos orgánicos o hidrocarburos de descomposición radicalar, tales como diamilo. También se pueden agregar aditivos minerales, tales como talco, fosfatos, pero también compuestos orgánicos, tales como, por ejemplo, ácido cítrico.

15. Para la obtención de materiales espumados se dotan los polímeros de estireno de un espumante. Los espumantes usuales son, por ejemplo, los compuestos orgánicos gaseosos o líquidos bajo condiciones normales, con puntos de ebullición que se encuentran por debajo del punto de reblandecimiento de los polímeros de estireno, preferen-
- 20.
- 25.
- 30.

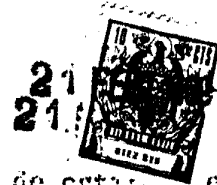
**POOR  
QUALITY**



21 FEB

5. tomente los hidrocarburos o los hidrocarburos clorados, tales como propano, butano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, dicloro-difluorretano y/o trifluorclorometano, tetracloroetileno. Estos espurantes están contenidos en los polímeros de estireno, por lo general, en cantidades comprendidas entre 3 y 15 % en peso, referido al polímero.
10. Según la invención se emplea como agentes de nucleación el sulfato amónico. Aquí, se trabaja con cantidades de 0,0001 a 1 %, preferentemente de 0,0005 a 0,5 %, especialmente de 0,001 a 0,5 % en peso, referido al polímero de estireno. El sulfato amónico deberá emplearse en una distribución lo más fina posible. Se logran resultados ventajosos si la cantidad principal del sulfato amónico, es decir, más del 50 %, especialmente más del 90 %, está dispersada en la mezcla espumable en una granulometría inferior a 50  $\mu$ , especialmente entre 0,02 y 10  $\mu$ . Se puede partir de un sulfato amónico finisimamente pulverizado y mezclar éste con el polímero de estireno y el espurante. Pero también se puede partir de sulfato amónico basto y desmenuzar este en forma correspondiente durante su mezcla con el polímero de estireno. Asimismo es también posible mezclar intensamente una solución de sulfato amónico, por ejemplo, una solución acuosa, con el polímero de estireno y, en caso dado, retirar a continuación el disolvente o una parte del mismo, por ejemplo, por evaporación.
15. Es ventajoso emplear junto con el sulfato amónico, simultáneamente una cantidad reducida de agua, por ejemplo un 0,1 a un 1,5 %, especialmente un 0,5 a un 1 % en peso, referido al polímero de estireno. Tales cantidades de agua ya están frecuentemente presentes, ya que se desarrolla en la
- 20.
- 25.
- 30.

**POOR  
QUALITY**



5. producción, en los poros del polímero de estireno empleado. Sin embargo, el agua se puede agregar al mezclar los componentes siempre que se emplee un polímero de estireno anhidro. Naturalmente se logran también resultados favorables bajo ausencia de agua.
10. La mezcla del sulfato amónico con el polímero de estireno y el espumante se puede efectuar de distinta forma. Por ejemplo, es posible efectuar la obtención del polímero de estireno (polimerización) ya en presencia de espumantes y/o sulfato amónico. Cuando el estireno se polimeriza en suspensión acuosa, se disuelve el sulfato amónico, por ejemplo, simplemente en la fase acuosa. Las perlas obtenidas se elaboran en la forma usual. Ya con cantidades muy pequeñas de sulfato amónico se logran aquí unos resultados muy ventajosos. Por lo general se trabaja con soluciones que contienen solamente un 0,1 a un 5 % en peso de sulfato amónico. Las perlas de poliestireno, aquí resultantes, contienen aproximadamente un 0,1 a un 2 % en peso de fase acuosa incorporada.
15. El polímero de estireno, el espumante y el sulfato amónico se pueden mezclar en un dispositivo mezclador, por ejemplo, en una extrusora, sin embargo, también puede efectuarse a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento del polímero y a una presión tal, que se encuentre por encima del punto de ebullición del espumante a esta temperatura.
20. Para producir un producto espumable, que se pueda transportar y almacenar, se enfría convenientemente la mezcla después de mezclar los componentes y en caso dado se desmenuza. Durante esta elaboración se cuida, mediante selección adecuada de la presión y temperatura, de que no se
- 25.
- 30.

**POOR  
QUALITY**

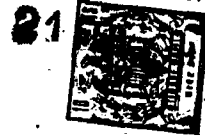


- presente una espumación de la mezcla. Los polímeros de estireno espumables capaces de ser transportados y almacenados contienen convenientemente un 0,001 a un 1 % en peso de sulfato amónico, referido al polímero de estireno. En este caso se demuestra con especial claridad la superioridad del sulfato amónico como agente de nucleación en comparación con las sustancias conocidas: Cantidades de 0,1 % de sulfato amónico y menos permiten la fabricación de partículas aún sin espumar, aptas para su transporte, que al espumar, por ejemplo con vapor de agua, suministran una espuma de células finas con un tamaño de célula de 0,05 mm. Por el contrario, con los agentes de nucleación conocidos, tales como por ejemplo, el talco, no es posible obtener partículas sin espumar que más adelante se espumen formando células finas.
- 5.
- 10.
- 15.

- El polímero de estireno obtenido, que contiene el espumante y el sulfato amónico, se puede elaborar en la forma usual a productos espumados, por ejemplo mediante calentamiento a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento del polímero de estireno y a una presión que se encuentre por debajo de la presión de vapor del fermentador a esta temperatura, por ejemplo a presión atmosférica. Moldeando a esta temperatura y dejando enfriar a continuación se pueden fabricar toda clase de cuerpos moldeados, tales como placas, bloques, láminas y similares. El producto se puede elaborar también a materiales espumados según el procedimiento de extrusión.
- 20.
- 25.

- Asimismo también es posible descomprimir directamente después de la mezcla del polímero de estireno, es-
- 30.

**POOR  
QUALITY**



purante y sulfato amónico, la fusión obtenida y espumarla de esta manera. Para ello se emplean convenientemente cantidades que contienen un 0,001 a un 1 % en peso de sulfato amónico. Por ejemplo, se pueden mezclar los

5. componentes en una extrusionadora y por su salida de una tobera diseñada en forma correspondiente, fabricar directamente placas, láminas de material espumado o bien, al emplear el sistema de aparatos de moldeo por inyección, cualquier cuerpo arbitrario de material espumado.

10. El empleo del nuevo agente de nucleación se ilustra mediante los ejemplos siguientes. Bajo partes se entenderán partes en peso.

Ejemplo 1

15. Se funden 10.000 partes por hora de granza de poliestireno de una granulometría de 2,5 mm, con un valor K de 62, en una extrusionadora. En la fusión de poliestireno se introducen dosificadamente, por hora, 600 partes de pentano así como una solución de 4 partes de sulfato amónico en 80 partes de agua. El material que sale de las toberas de la extrusionadora se enfría inmediatamente y se granula a partículas de un tamaño medio de 1,5 mm. Después de espumar en vapor de agua, se forman unas partículas de 4 a 20. 5 mm de diámetro con una estructura de espuma homogénea y un tamaño de células de 0,08. Al contar las células bajo el 25. microscopio se observa un valor de unas 12 células por mm.

Ejemplo 2

30. 10.000 partes de granza de poliestireno de un tamaño de 2,5 mm se espolvorean en un dispositivo mezclador con sulfato amónico de un tamaño máximo de partícula de 50  $\mu$ . A la granza así tratada, se agregan, en una extrusionadora, 600

**POOR  
QUALITY**



partes de pentano y la fusión se extrusiona como en el ejemplo 1. La tabla muestra el tamaño de células del material espumado que se obtienen con las correspondientes cantidades de sulfato amónico en el ulterior espumado en vapor de agua.

5.

Ensayo	Partes de sulfato amónico por 100 partes de poliestireno	Células por cm
a	0	3
b	5	12
c	8	15

Ejemplos comparativos 3 hasta 10

15.

Si se procede como en el ejemplo 2, pero en lugar de sulfato amónico se emplean como agentes de nucleación otras sustancias conocidas por la literatura, entonces no se logran, con una cantidad de agente de nucleación correspondiente al ejemplo 2 (5 partes por 10.000, lo que corresponde a un 0,05 %), en ninguno de los casos una estructura de las células similarmente fina.

Ejemplo	agente de nucleación	Células por cm con 0,05% de agente de nucleación
3	Bromuro amónico	6
4	Agua	3
5	Oxalato amónico (monohidrato)	5
6	Sulfito sódico	6
25. 7	Sulfato de aluminio (octadecahidrato)	4
8	$\alpha$ -alanina	3
9	Citrato diamónico	3
10	Bisulfato sódico	4

**POOR QUALITY**



Ejemplo 11

5. Si se trabaja como en el ejemplo 2, pero en lugar del poliestireno se emplean 10.000 partes de un copolímero de estireno con 20 % de  $\alpha$ -metilestireno del valor K 60, entonces se puede obtener, con 20 partes de sulfato amónico como agente de nucleación, un material espumable con más de 10 células por mm.

Ejemplo 12

10. En un recipiente de agitación se disuelven 200 partes de agua, 0,6 partes de polivinilpirrolidona del valor K 90 como coloide protector, 0,1 partes de sulfato amónico y 0,2 partes de pirofosfato sódico. A esto se agregan 100 partes de estireno en el cual se disuelven 7,5 partes de pentano, 0,55 partes de peróxido de dibenzoilo y 7 partes de poliestireno. Se calienta bajo agitación durante 20 minutos a 70°C y se mantiene durante otras 15 horas a 85°C.

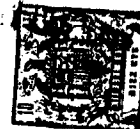
15.

20. El poliestireno en perlas obtenido, que contiene espumante, se separa, se lava y -como se indica en la tabla- se seca. El producto muestra un contenido en sulfato amónico de 0,0005 % en peso. A partir de una parte de las perlas de poliestireno se determina el contenido en agua. Otra parte de las perlas de poliestireno, que contienen el espumante, se espuman por reacción con vapor de agua. En perlas de material espumado cortadas se mide el número de células por mm para determinar la estructura de las células.

25.

30. En un preparado comparativo se trabaja en igual forma pero sin sulfato amónico en la fase acuosa.

**POOR  
QUALITY**



5.	Contenido en agua de las perlas sin espumar en % en peso	Estructura de las células de las perlas sin espumar (células/mm)	Observaciones
<u>Con sulfato amónico</u>			
Secado durante 0,5 horas a 20°C	0,8	7,5	Estructura de células
Secado durante 3 horas a 40°C	0,2	8,0	homogénea
<u>Ensayos comparativos sin sulfato amónico</u>			
Secado durante 0,5 horas a 20°C	0,9	6,0	Estructura de células
Secado durante 3 horas a 40°C	0,2	5,5	heterogénea

15. Las perlas de poliestireno espumadas del preparado con sulfato amónico tienen una estructura de células homogéneamente fina que tampoco se vuelve basta por un secado a temperaturas altas. Por el contrario, las perlas de poliestireno espumadas, de un preparado sin adición de sulfato amónico,

20. tienen unas células menos finas y sufren un embastecimiento de la estructura de las células al emplear temperaturas de secado más elevadas.

**POOR  
QUALITY**

NOTA



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 fecha y número siguiente: 23 de febrero de 1.968, P 16 69 758.8, acogiéndose por lo tanto a lo beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15. 1.- Procedimiento para la producción de espumas de poliestireno, por calentamiento de polímeros de estireno que contienen espumantes y agentes de nucleación, a temperaturas por encima del punto de ebullición del espumante a la presión existente y por encima del punto de reblandecimiento del polímero de estireno, caracterizado porque como agente de nucleación se emplea 0,0001 a 1 % en peso, referido al polímero de estireno, de sulfato amónico.

20.

25. 2.- Procedimiento para la producción de espumas de poliestireno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

21 FEB. 1969

Madrid,  
BADISCHE ANTLIN & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ AGUIRRE Y CAÑA  
S. A. S.

**POOR  
QUALITY**