

7913

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INVENCION  
O.Z. 25 597/737.

*Memoria Descriptiva*  
**ANULADO**  
*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTIRENO EXPANDIBLE.-  
 Y LA EXPEDICION DE  
 COPIAS Y CERTIFICACION



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

-----

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros de estireno expandibles, de partículas finas, de buena fluidez y buena soldabilidad, mediante polimerización en suspensión acuosa.

**POOR  
 QUALITY**



- Ya se conoce el preparar los polímeros de estireno por polimerización de estireno monómero o bien mezclas de estireno monómero, en suspensión acuosa con otros monómeros polimerizables, empleándose como estabilizadores de la suspensión o bien compuestos inorgánicos monómeros pulverulentos, insolubles en los compuestos monómeros a polimerizar, combinados con emulsivos, o polímeros orgánicos hidrosolubles, tales como alcohol polivinílico o polivinil-pirrolidona. Esta polimerización en suspensión se efectúa, para obtener polímeros expandibles, en presencia de un espumante gaseoso o líquido, que no debe disolver el polímero.
- 5.
- 10.

- Según el modo de trabajo empleado generalmente hoy día para la obtención de materiales espumados, se calientan las partículas expandibles, que contienen el espumante, priméramente por ejemplo, con vapor de agua o aire caliente hasta que se espuman al peso a granel deseado. Este proceso se denomina "pre-espumación". Las partículas pre-espumadas se calientan entonces en un molde, que no cierra herméticamente al gas, de manera que bajo ulterior espumación se sueldan formando un cuerpo moldeado. Este proceso de trabajo se denomina "terminación del espumado".
- 15.
- 20.

- Las partículas "pre-espumadas" deben tener una buena fluidez y durante el pre-espumado no se deben aglutinar a productos más o menos aglomerados, para que los moldes empleados para la terminación del espumado, especialmente cuando se hayan de fabricar cuerpos moldeados de pared delgada, se pueden rellenar homogéneamente con el material pre-espumado y así al "terminar el espumado"
- 25.
- 30.



den cuerpos moldeados libres de defectos, con buenas propiedades de resistencia.

- Los polímeros de estireno expandibles, de partículas finas, obtenidos según el procedimiento de polimerización en suspensión arriba mencionado, bajo empleo simultáneo de los mencionados estabilizadores, no satisfacen sin embargo estas exigencias. En el pre-espumado tienden a aglutinarse con lo que se obtienen productos más o menos aglomerados. Además, los polímeros obtenidos con estabilizadores de suspensión orgánicos poseen un contenido de agua relativamente alto, lo que hace necesario un secado, que precisa de tiempo.

- También es ya conocido que se puede evitar la sinterización de las partículas durante el pre-espumado si sobre las superficies de las partículas se aplican reducidas cantidades de cera o jabones de metales pesados, tales como estearato de cinc. Se ha demostrado que durante la preparación de cuerpos moldeados de las partículas así tratadas, es decir, al terminar de espumar, se presentan dificultades ya que las partículas sólo sinterizan en forma incompleta. Los cuerpos de material espumado así obtenidos tienen una resistencia mecánica sólo reducida y propiedades de aislamiento desfavorables.

- Además se conoce un procedimiento (véase la patente US 3 086 885) en el cual el polímero de estireno, que contiene espumante, se trata después de la polimerización con aceites de polisiloxano para lograr así una mejor fluidez. Para ello se necesita por lo tanto otro proceso de trabajo que también exige tiempo.

- El inconveniente esencial de los productos tratados ulteriormente con aceites de polisiloxano es, sin em-



31 MAYO 1969

bargo, que los productos así preparados al "terminar de espumar" se sueldan considerablemente peor y por lo tanto dan cuerpos moldeados de resistencia más reducida.

5. Es, por lo tanto, el objeto de la presente invención producir polímeros de estireno expandible, de partículas finas, al mismo tiempo que se evitan estos inconvenientes.

10. Se ha descubierto ahora que se evitan estos inconvenientes si los polímeros de estireno expandibles, de partículas finas, se preparan por polimerización de estireno, o mezclas de como mínimo un 50 % en peso de estireno con otros monómeros polimerizables, en presencia de un espumante, de un agente auxiliar de suspensión y de 0,01 hasta 0,3 % en peso, referido al monómero, de un polisiloxano o
15. si los polímeros de estireno expandibles, de partículas finas, preparados en la forma que se acaba de describir en presencia o ausencia de polisiloxano, se recubren con un 0,005 hasta un 0,5 % en peso, referido a los polímeros de estireno expandible, de partículas finas, de un polímero
20. emulsivo, que contiene un emulsivo, precipitando una dispersión acuosa de un 0,1 hasta un 3 % en peso, referido al polímero de estireno expandible, de partículas finas, del polímero emulsivo mediante adición de un 0,1 hasta un 10 % en peso, referido al medio acuoso, de un agente de precipitación en presencia del polímero de estireno expandible de
25. partículas finas. Especialmente ventajosa es la combinación de ambas medidas, es decir, de la polimerización en presencia de polisiloxano y el ulterior recubrimiento de los polímeros de estireno expandibles, de partículas finas, con un polímero
30. emulsivo.

31 MAYO



Productos de partida para la obtención de los polímeros de estireno según la presente invención son el estireno y las mezclas que como mínimo contienen un 50 % en peso de estireno y como componentes de copolimerización, por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, acrilnitrilo, ésteres del ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, compuestos de N-vinilo- tales como vinilcarbazol o también reducidas cantidades de butadieno o divinilbenceno.

- 5.
10. Como agentes espumantes se emplean, en el procedimiento según la presente invención, compuestos orgánicos líquidos o gaseosos que no disuelvan el polímero y cuyo punto de ebullición se encuentre por debajo del punto de reblandecimiento del polímero, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano o hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metílico, diclorodifluormetano ó 1,2,2-trifluor-1,1,2-tricloroetano. También se pueden emplear mezclas de agentes espumantes. Los agentes espumantes se emplean generalmente en cantidades de un 2 hasta un 20 % en peso, preferentemente un 3 hasta un 12 % en peso, referido al monómero.
- 15.
- 20.

- Agentes de suspensión en el sentido de la invención son, o bien sustancias inorgánicas en forma de polvo, prácticamente insolubles en agua y en los compuestos monómeros a polimerizar, tales como fosfato de calcio, sulfato de bario, etc. en general en cantidades de un 0,5 hasta un 5 %, preferentemente un 1 hasta un 3 % en peso, referido al monómero, combinadas con los emulsivos usuales, tales como las sales sódicas de los ácidos alquilo- o bien alquil-aril-sulfónicos con 9 hasta 20 átomos de carbono, ó las sales sódicas de los
- 25.
- 30.



31 MAYO 1968

- alquilsulfatos con 9 hasta 20 átomos de carbono, de las cuales se emplean aproximadamente un 0,001 hasta un 0,015 % en peso, preferentemente un 0,003 hasta un 0,01 % en peso, referido al monómero empleado, o bien polímeros orgánicos acuoso-
5. lubles, tales como alcohol polivinílico, polivinil-pirrolidona o éter de celulosa, o bien mezclas de estos polímeros acuoso-lubles, generalmente en cantidades de un 0,2 hasta un 2 % en peso, preferentemente un 0,3 hasta un 0,6 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros empleados.
10. Además, la fase acuosa empleada para la polimerización en suspensión puede contener sustancias tampón, tales como acetato de sodio y fosfatos acuosolubles en cantidades de aproximadamente un 0,1 hasta un 0,5 % en peso, referido a los monómeros.
15. Como iniciadores de la polimerización se emplean las sustancias suministradoras de radicales, usuales para la polimerización en suspensión, tales como los peróxidos orgánicos y/o los perésteres o el azodiisobutironitrilo, generalmente en cantidades de un 0,3 hasta un 0,7 % en peso, preferentemente un
20. 0,4 hasta un 0,6 % en peso, referido a los monómeros.
- La polimerización en suspensión se efectúa convenientemente en un recipiente de presión, generalmente a temperaturas de 70 a 130°C, preferentemente a 80 a 120°C.
- En la mezcla de reacción pueden estar contenidos,
25. además de los ya mencionados, ulteriores componentes, por ejemplo, agentes contra la inflamación, materiales de carga, pigmentos colorantes, antiestáticos y plastificantes.
- Los polímeros de estireno obtenidos por la polimerización en suspensión se componen de perlas formadas más o
30. menos regularmente que, por lo general, tienen un diámetro de



0,1 a 3 mm, preferéntemente, sin embargo, entre 0,4 y 1,5 mm. Polisiloxanos adecuados para el procedimiento de la presente invención son aquellos de fórmula general  $R_2SiO$  en los cuales R significa restos alifáticos o aromáticos, preferéntemente, sin embargo, grupos metilo y/o grupos fenilo, pudiendo una parte de los restos R (hasta un 50 %) ser también hidrógeno.

5.

Estos polisiloxanos deberán poseer convenientemente una viscosidad entre 100 y 100 000 cSt (Centistokes), preferéntemente sin embargo, entre 100 y 2000 cSt y se emplean en cantidades de un 0,01 a un 0,3 % en peso, preferéntemente entre 0,02 a 0,2 % en peso, referido a los monómeros.

10.

15.

Según la presente invención se efectúa la adición del polisiloxano ó bien al comienzo o durante la polimerización, preferéntemente cuando la reacción está avanzada en aproximadamente un 20 a un 70 %. El polisiloxano se puede adicionar como tal o convenientemente disuelto en el agente espumante.

20.

La comprobación de la fluidez del polímero de estireno pre-espumado se efectúa mediante el "ensayo del cono".

25.

Las partículas del polímero de estireno obtenidas por polimerización en suspensión en presencia, o preferéntemente en ausencia, de polisiloxano se recubren con materiales sintéticos termoplásticos, finamente pulverulentos, en cantidades de un 0,005 a un 0,5 % en peso, preferéntemente un 0,01 a un 0,1 % en peso, referido a las partículas.

30.

Cantidades más reducidas son ineficaces si se emplean cantidades mayores de materiales sintéticos termoplásticos,



MAYO 1969

finamente pulverulentos, entonces las partículas sinterizan al espumar en los moldes en forma incompleta.

5. El recubrimiento de los polímeros de estireno, que contienen el agente propulsor, se efectúa mediante precipitación de polímeros emulsivos acuosos, que contienen emulsivo.

10. Como polímeros emulsivos, que contienen emulsivo, acuosos, son adecuadas todas las dispersiones de material sintético de partículas finas usuales, especialmente las dispersiones de polímeros o bien copolímeros con un punto de reblandecimiento superior a los 80°C, ventajosamente superior a los 90°C (determinado según el método de Vicot, DIN 57 302).

15. Por ejemplo, son adecuadas las dispersiones de partículas finas, acuosas, de poliestireno, en caso dado sustituido, copolímeros de estireno con  $\alpha$ -metilestireno, ésteres del ácido acrílico o bien del ácido metacrílico, que como componente alcohólico contienen alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, los fumaratos de los alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, la vinilpiperidina, el vinilcarbazol o reducidas cantidades de butadieno o divinilbenceno. También son adecuadas las dispersiones de partículas finas de homo- y copolímeros del cloruro de vinilo, acetato de vinilo y cloruro de vinilideno, así

20. como del etileno y propileno. Son especialmente adecuados los polímeros del estireno, preferentemente el poliestireno.

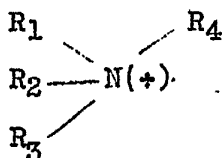
25. Para la preparación de los polímeros emulsivos acuosos se emplean los emulsivos usuales. Tales emulsivos son, o bien los compuestos anionactivos, es decir, en general las sales alcalinas, que contienen grupos aniónicos de

30.



fórmula general  $R-O-SO_3^{(-)}$ ,  $R-SO_3^{(-)}$  ó bien  $R-COO^{(-)}$  donde R significa un resto alifático o un resto aralquílico con un mínimo de 8 átomos de carbono, tales como por ejemplo

- 5. una mezcla de restos de alquilo con 12 a 18 átomos de carbono o el resto dodecilfenílico, o bien las mezclas de estos emulsivos, o los compuestos cationactivos que contienen grupos catiónicos de fórmula general



- 15. en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan restos alifáticos o de aralquilo con un mínimo de 8 átomos de carbono y  $R_3$  y/o  $R_4 = H$  ó un resto alifático o de aralquilo, tales como, por ejemplo, los restos metilo, etilo o propilo o bien tolueno. El nitrógeno del compuesto cationactivo puede estar también incluido en un anillo, tal como, por ejemplo, en la pirrolidina y piperidina o bien derivados de ellas. Además entran en consideración los correspondientes productos aniónicos o bien catiónicos de los productos de condensación de óxido de etileno a alcanoles o compuestos aromáticos alquil-sustituídos que contienen grupos hidroxilo. Son especialmente adecuados los compuestos anionactivos, especialmente las sales alcalinas de los ácidos alquilsulfónicos que contienen restos alquílicos con 12 a 18 átomos
- 20. de carbono, las sales alcalinas de ácidos aralquilsulfónicos o bien las sales alcalinas de los sulfatos correspondientes que contienen restos de alquilo o aralquilo. El contenido en emulsivo en los polímeros emulsivos asciende generalmente a 0,5 hasta un 4 %, preferentemente un 1 hasta
- 25. un 2 % en peso, referido al contenido en polímero emulsivo
- 30.

31 MAYO 1969



sólido.

5. La cantidad empleada según la presente invención en polímero emulsivo, que contiene emulsivo, (calculado en material sólido) deberá ascender, referido al polímero de estireno, que contiene el agente propulsor, a un 0,1 hasta un 3 % en peso; preferentemente se emplea, sin embargo, un 0,5 hasta un 2, en especial un 0,8 hasta un 1 % en peso.

10. Los polímeros emulsivos acuosos se mezclan o bien con la suspensión acuosa del polímero de estireno que contiene el agente propulsor o, en forma especialmente ventajosa, se realiza la preparación de este último mediante polimerización en suspensión en presencia de un emulsivo al que se le agrega el preparado de polimerización o, preferentemente se dosifica en el transcurso de la polimerización cuando ésta ha alcanzado un grado de polimerización de un 10 - 90 %, empleándose el emulsivo en cantidades de un 0,001 hasta un 0,03 %, preferentemente un 0,003 hasta un 0,012 % en peso, referido al polímero de estireno que contiene el agente propulsor, obteniéndose así una mezcla de polímero de suspensión y de emulsivo en un solo proceso de trabajo.
- 15.
- 20.

25. De la mezcla del polímero de suspensión que contiene el agente propulsor con el polímero emulsivo se precipita este último mediante adición de agentes de precipitación en la forma usual y se precipita sobre el polímero en suspensión. Agentes de precipitación adecuados son, por ejemplo, los compuestos iónicos, tales como sales acuosolubles, tales como por ejemplo los cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos alcalinos o amónicos, las
- 30.



- sales alcalino-térreas hidrosolubles, tales como, por ejemplo, el sulfato de magnesio, el cloruro de calcio, el cloruro de magnesio, el nitrato de magnesio y otras sales hidrosolubles, tales como, por ejemplo el sulfato de aluminio, etc., el ácido mineral diluído, tal como por ejemplo el ácido nítrico diluído, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, o también los ácidos orgánicos tales como el ácido acético, ácido fórmico, o bien otros aditivos que producen una precipitación de los polímeros emulsivos, tales como, por ejemplo, los compuestos orgánicos acuosolubles, tales como, por ejemplo, el metanol o la acetona.

- Las cantidades de agente de precipitación empleadas para el precipitado del polímero emulsivo pueden variar entre 0,1 hasta 10 % en peso, referido al agente de dispersión acuoso, ventajosamente se emplea un 1 hasta un 3 % en peso.

- El precipitado del polímero emulsivo acuoso se efectúa generalmente a temperatura ambiente y presión normal, pero también se puede realizar a presión más baja o más elevada o bien a temperaturas entre 5° y 40°C.

- Especialmente ventajosa es la obtención del polímero de estireno que contiene el agente propulsor en una suspensión de fosfato de calcio acuosa en presencia de reducidas cantidades de un emulsivo anionactivo, disolviéndose, terminada la polimerización el fosfato de calcio, mediante adición de un ácido mineral, tal como, por ejemplo, ácido nítrico y precipitándose simultáneamente el polímero emulsivo formado durante la polimerización sobre el polímero de suspensión.



El polímero de suspensión precipitado y recubierto del polímero emulsivo se separa por filtración en la forma usual, en caso dado se lava con agua y, en la forma usual, se seca conduciendo aire por encima a una temperatura entre 20 y 50°C o, por ejemplo, también en secadores en suspensión con tiempos de residencia muy breves a temperaturas hasta unos 60°C.

- 5.
- Los polímeros de estireno recubiertos, que contienen agente espumante, obtenidos según la presente invención, no se aglutinan durante el pre-espumado a aglomerados grandes, tienen buena fluidez y por lo tanto son especialmente adecuados para la fabricación de cuerpos moldeados de paredes delgadas y al terminar de espumar las partículas pre-espumadas en moldes, que no cierran herméticamente, se sueldan ampliamente en su totalidad.
- 10.
- 15.

Ensayo del cono: Un recipiente cilíndrico, abierto abajo, de 30 cm de diámetro y 50 cm de altura se llena con partículas de polímero pre-espumado, se tira del recipiente hacia arriba y se mide el diámetro del cono que así se forma. La fluidez será mejor cuanto mayor sea el diámetro del cono formado.

20.

- 25.
- La comprobación de la soldadura se efectúa terminando de espumar el material pre-espumado a un cuerpo moldeado, por ejemplo, copas de 2 mm de grosor de pared que se llenan con agua coloreada de 80°C. El enjuiciamiento se realiza después de 24 horas observándose si el coloreamiento del líquido de ensayo ha penetrado o no hasta la pared exterior.

- 30.
- Los polímeros de estireno preparados según el presente procedimiento no se aglutinan al espumar formando



aglomerados grandes. Al terminar de espumar las partículas pre-espumadas en moldes, que no cierran herméticamente, dan las partículas cuerpos moldeados densos, bien soldados, con una superficie homogénea y buenas propiedades de resistencia.

5.

Ejemplo 1

10. En 27 kg de estireno se disuelven 50 g de peróxido benzoílico y 90 g de t-butilbenzoato y se agrogan 27 g de polidimetilsiloxano (Viscosidad 350 cst). Esta mezcla se vierte a una suspensión acuosa de fosfato de calcio que se había obtenido de 45 kg de agua, 490 g de fosfato trisódico, 750 g de cloruro de calcio y 30 g de acetato de sodio. Se polimeriza agitando fuertemente, primero durante 6 horas a 80°C y se agregan 0,8 g de sal sódica de un ácido parafinsulfónico con unos 15 átomos de carbono, disueltos en 3 g de agua. Después se aumenta la temperatura durante 5 horas a 90°C. 7 horas después de iniciarse la polimerización se agregan en el plazo de una hora 3,4 kg de pentano. Después de un tiempo de reacción de 11 horas se aumenta la temperatura del preparado consecutivamente durante 5 horas a 100°C, durante 1 hora a 115°C y finalmente durante 4 horas a 120°C. De esta manera se obtiene un polímero con una granulación entre 0,4 hasta 1 mm.

15.

20.

25.

El polímero se filtra a través de un filtro de vacío, primeramente se lava con agua y después, para retirar el fosfato de calcio, con ácido nítrico diluido de un pH de 1,9 y finalmente se seca.

Ejemplo 2

30.

En 27 kg de estireno se disuelven 50 g de peró-



1969

- xido benzoílico y 90 g de t-butilperbenzoato. Esta mezcla se vierte a una suspensión acuosa de fosfato de calcio que se preparó de 45 kg de agua, 490 g de fosfato trisódico, 750 g de cloruro de calcio y 30 g de acetato de sodio. Se polimeriza bajo fuerte agitación priméramente durante 6 horas a 80°C y se agregan 0,8 g de sal sódica de un ácido parafínico con unos 15 átomos de carbono disueltos en 3 g de agua. Después se aumenta la temperatura durante 5 horas a 90°C. 7 horas después de iniciarse la polimerización se agregan en el plazo de una hora 3,4 kg de pentano en el que se han disuelto 27 g de polidimetilsiloxano (viscosidad 410 c St). Después de un tiempo de reacción de 11 horas se aumenta la temperatura del preparado consecutivamente durante 5 horas a 100°C, durante 1 hora a 115°C y finalmente durante 4 horas a 120°C. De esta manera se obtiene un polímero con una granulación entre 0,4 hasta 1 mm.
- 5.
- 10.
- 15.

El polímero se filtra a través de un filtro de vacío, se lava priméramente con agua y después, para retirar el fosfato de calcio, se lava con ácido nítrico diluido de pH 1,9 y finalmente se seca.

20.

En un ensayo comparativo se preparan las partículas de polímero de estireno expandibles como en los ejemplos 1 y 2, pero sin la adición de polidimetilsiloxano. Este polímero de estireno se trata según el procedimiento mencionado en la patente US 3 086 885 con una emulsión acuosa de polidimetilsiloxano en una cantidad de 0,05% en peso, referido al polímero de estireno.

25.

La fluidez (Medición del diámetro del cono), después del pre-espumado y la soldanilidad al terminar de es-

30.



31 MAYO 1969

pumar a cuerpos moldeados se comprobaron en los polí-  
meros de estireno preparados según el ejemplo 1 y 2,  
así como según el ensayo comparativo según la patente  
US arriba citada:

Polímero de estireno expandible (Gravulación 0,4-0,75 mm)	Comprobación de la fluidez y diámetro del cono en el material pre-espumado	Soldabilidad al terminar de espumar
Según el ejemplo 1	115 cm	buena
Según el ejemplo 2	132 cm	buena
Ensayo comparativo según Patente US 3 086 885	110 cm	mala

Ejemplo 3

15. 5 g de peróxido benzoílico y 9 g de t-butilperbenzoato se disuelven en 2,7 kg de estireno y se mezcla con una solución de 1,6 g de pirofosfato de sodio y 1,6 de acetato de sodio en 3,2 kg de agua. Se polimeriza bajo fuerte agitación priméramente durante 6 horas a 80°C. Dos horas después de la iniciación de la polimerización se agregan 8,2 g de polivinilpirrolidona, disueltos en 20. 75 g de agua. Cuando el estireno se ha polimerizado en un 50 %, lo que es el caso después de 5 horas, se agrega una solución de 2,7 g de polidimetilsiloxano (350 c St) en 340 g de pentano. A continuación se polimeriza durante 5 horas a 90°C y bajo aumento de la temperatura a 100 hasta 25. 120°C aún durante 15 horas.

30. Se obtiene así un polímero de suspensión con un diámetro de partículas de 0,2 hasta 2 mm con un máximo en 0,8 mm. Una fracción tamizada, midiendo 0,4 hasta 1 mm, de las perlas lavadas con agua no muestra una aglutinación durante el pre-espumado. El contenido in-



- terior de agua del polímero de suspensión tomado directamente después de terminar la polimerización asciende a un 0,15 % en peso. Las partículas de polímero pre-espumadas no están aglutinadas y tienen aún buena fluidez (Diámetro del cono 102 cm). Los cuerpos moldeados obtenidos del material pre-espumado al terminar de espumar muestran una buena soldadura y buenas propiedades de resistencia. En un ensayo comparativo, en el que las perlas se prepararon según el ejemplo 3 bajo ausencia de polisiloxano y a continuación se recubrieron según la patente US 3 086 885 con un 0,01 % de polidimetilsiloxano ascendió el diámetro del cono a 92 cm.
- 5.
- 10.

Ejemplo 4

- Un polímero de estireno expandible preparado análogo al ejemplo 2, que contiene un 90 % en peso de estireno y un 10 % en peso de acrilonitrilo da una buena fluidez (diámetro del cono 124 cm) en el material pre-espumado, así como una buena soldadura al terminar de espumar a cuerpos moldeados.
- 15.

20. Ejemplo 5

- Una suspensión acuosa de poliestireno que contiene agente propulsor, que se había obtenido por polimerización de 280 partes de estireno con 0,5 partes de peróxido de bencilo, 0,8 partes de terc. butilperbenzoato y 34 partes de pentano en 450 partes de agua en presencia de 3 partes de polivinil-pirrolidona mediante aumento escalonado de la temperatura de polimerización de 80 a 120°C en el plazo de 20 horas, se centrifuga. Las partículas de polimerización se lavan entonces con agua y se separa en dos mitades. La parte a) se seca sin ulterior tratamiento mien-
- 25.
- 30.



- tras la parte b) se dota de la misma cantidad en peso de una emulsión acuosa de un 2 % de contenido en materia sólida que contiene un copolímero de 57 partes de estireno y 43 partes de acrilato de butilo y como emulsivo 2 % en peso de sodio ácido alquilsulfónico C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> referido al polímero emulsivo sólido, y bajo agitación se mezcla con 2 partes de una solución al 35 % de cloruro de calcio como agente de precipitación. Después de separar por filtración y secar se comprueba en los productos obtenidos según a) y b) su comportamiento al pre-espumar y al terminar de espumar.

	Comportamiento al pre-espumar	Grado de soldadura de las partículas en una placa de material espumado
a) Sin recubrimiento	Un 20 - 25 % de las partículas aglutinadas a aglomerados, mala fluidez	75 %
b) Recubierto de polímero emulsivo	ningun aglomerado, buena fluidez	85 %

Ejemplo 6

- A una suspensión acuosa de fosfato de calcio, que se obtuvo de 450 partes de agua, 4,9 partes de fosfato trisódico, 7,5 partes de cloruro de calcio y 0,3 partes de acetato de sodio, se le agrega una solución de 0,5 partes de peróxido benzoílico y 0,86 partes de terc. butilperbenzoato en 273 partes de estireno. Agitando fuertemente se inicia la polimerización priméramente durante 6 horas a 80°C, se agregan 0,008 partes de sodio ácido alquilsulfónico C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> y se sigue polimerizando durante



5. otras 5 horas a 90°C. 7 horas después de la iniciación de la polimerización se agregan 33,8 partes de pentano. Después de una reacción de 11 horas se aumenta la temperatura durante 5 horas a 100°C y finalmente durante 5 horas a 120°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se ajusta bajo agitación con 8 partes de ácido nítrico al 65 % aproximadamente a un pH de 1,5 con lo que el polímero emulsivo, que contiene emulsivo, se precipita sobre el polímero de suspensión que tiene partículas bastas. El polímero de suspensión así recubierto se filtra en un filtro de vacío, se lava con agua y se seca conduciendo aire por encima. El producto no dá aglomerados al pre-espumar y tiene una buena fluidez. El grado de soldadura de las partículas en una placa espumada asciende a un 90 %.

15. Ejemplo 7

A una suspensión acuosa de fosfato de calcio, que se preparó de 450 partes de agua, 4,9 partes de fosfato trisódico, 1,5 partes de cloruro de calcio y 0,3 partes de acetato de sodio, se agrega una solución de 0,5 partes de peróxido benzoílico y 0,85 partes de terc.butilperbenzoato en 273 partes de estireno. Priméramente se polimeriza bajo fuerte agitación a 80°C. 3 horas después de la iniciación de la polimerización se agregan 0,008 partes de sodio ácido alquilsulfónico C<sub>15</sub> y después de otras 2 horas nuevamente la misma cantidad de emulsivo. El ulterior desarrollo de la polimerización, la adición de 33,8 partes de pentano así como la ulterior elaboración se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 2.

30. El producto no se aglutina durante el pre-espumado a aglomerados y en estado pre-espumado tiene buena



MAYO 1969

fluidez. El grado de soldadura de las partículas en una placa espumada asciende a un 94 %.

Ejemplo 8

5. Una parte de un copolímero de 80 partes de estireno y 20 partes de acrilonitrilo, que se había preparado en presencia de 0,5 partes de peróxido benzoílico, 1 parte de un copolímero de 94 partes de vinilpirrolidona y 6 partes de acrilato de metilo como estabilizador de suspensión y 10 partes de pentano en 120 partes de agua, se
10. mezcla con 1 parte de una emulsión acuosa de un 2,5 % de contenido de materia sólida, que contiene un copolímero de 57 partes de estireno y 43 partes de acrilato de butilo y como emulsionador un 2 % en peso de sal sódica de ácido alquilsulfónico C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, referido al contenido en
15. materia sólida y se produce su precipitación sobre las partículas de polímero con 1 parte de ácido nítrico al 65 %. Después de lavar hasta neutralidad y secar no se observó al pre-espumar las partículas del polímero una formación de aglomeraciones. Del producto se pudieron fabricar, en una máquina automática de moldeo, cuerpos moldeados bien soldados (grado de soldadura un 80 %).
- 20.

Ejemplo 9

25. 0,36 partes de peróxido benzoílico y 0,46 partes de t-butilperbenzoato se disuelven en 140 partes de estireno. La solución se agrega a una suspensión acuosa de fosfato de calcio que se obtuvo de 140 partes de agua, 2,5 partes de fosfato trisódico, 3,8 partes de cloruro de calcio, 0,16 partes de acetato de sodio y 0,03 partes de sulfato de magnesio. Agitando fuertemente se polimeriza primeramente durante 6 horas a 80°C. Después se agregan 0,0062
- 30.



MAYO 1969

partes de dodecilfenilsulfonato sódico disueltas en agua. Se calienta ahora a 90°C y se deja durante 5 horas a esta temperatura. 7 horas después de la iniciación de la polimerización se agregan 17 partes de pentano en el plazo de

5. 1 hora. Después de un tiempo de reacción de 11 horas se mantiene el preparado consecutivamente durante 5 horas a 100°C, 1 hora a 115°C y finalmente durante 4 horas a 120°. El tiempo de polimerización asciende en total a 21 horas.

10. Después se ajusta con unas 4,5 partes de ácido nítrico al 65 % a un pH de 1,5 y se agita durante 3/4 horas. A continuación se separa el polímero perlado por centrifugación de la fase acuosa. Las perlas se lavan con agua hasta alcanzar el punto de neutralización. Las perlas tratadas de esta manera tienen una superficie blanquea y poseen, en estado pre-espumado, una buena fluidez y no se aglutinan. Los cuerpos moldeados por terminación de la espumación de las perlas pre-espumadas están soldados en un 92 %.

#### Ejemplo 10

20. En 6000 partes de agua se disuelven 65 partes de fosfato trisódico anhidro, 8 partes de acetato de sodio anhidro y 0,7 partes de sulfato de magnesio anhidro. Bajo agitación se agregan a esto 285 partes de una solución al 35 % de cloruro de calcio. Después se agregan 3 640 partes de estireno, que contienen disueltos 7 partes de peróxido benzoílico y 12 partes de t-butilperbenzoato. Agitando fuertemente se calienta la mezcla durante 6 horas a 80°C, 5 horas a 90°C, 5 horas a 100°C, 1 hora a 115°C, 4 horas a 120°C.
25. 6 horas después de alcanzarse los 80° se agregan
- 30.



31M

- 0,16 partes de parafinsulfonato sódico con un promedio de 15 átomos de carbono, que se han disuelto en 0,6 partes de agua. Una hora más tarde se agrega, en el transcurso de 1 hora una solución de 3,64 partes de dimetilpolisiloxano con una viscosidad de 350 cSt a 20°C
5. en 255 partes de n-pentano.

- Terminada la polimerización se mezcla la suspensión acuosa que contiene perlas de 0,3 hasta 1,5 mm de poliestireno expandible, así como aproximadamente un 0,5 % de polímero emulsivo, con tanto ácido nítrico de manera que se alcance un pH de 1,5.
- 10.

- Después de 30 minutos se separan las perlas por centrifugación de la fase acuosa y se secan al aire. Una muestra del producto se espuma durante 6 minutos en una corriente de vapor. Se obtienen partículas de espuma no aglutinada del peso específico 12,5 g/l.
- 15.

- La fracción tamizada entre 0,4 y 1 mm se pre-espuma en un aparato de pre-espumación de trabajo continuo, usual en el mercado, con mezcla de vapor-aire a un peso específico de unos 50 g/l. El material pre-espumado está libre de grumos y da en el ensayo del cono un diámetro del cono de 140 cm. Después de almacenar intermediariamente durante 3 horas se elaboran las partículas pre-espumadas en la forma usual a cuerpos moldeados. Muestran una soldadura del 90 % y son totalmente herméticas al agua.
20. Si el dimetilpolisiloxano no se disuelve en pentano sino en estireno asciende el diámetro del cono solo a 124 cm. Los demás resultados son muy similares. Si en lugar del dimetilpolisiloxano se emplea un fenilmetilpolisiloxano
25. con una proporción molar fenil-metilo de unos 2:3 entonces
- 30.



asciende el diámetro del cono a 127 cm bajo un comportamiento igual del material.

N O T A

- Describe 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 dos solicitudes de Patente presentadas en Alemania con los números y fechas siguientes: P 17 70 553.2 de 1 de junio de 1.968, y P 17 94 007.7 de 22 de agosto de 1.968, 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 20 años, en España sobre: Procedimiento para la obtención de estireno expansible; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de estireno expansible, de partículas finas, de buena fluidez caracterizado porque se polimeriza estireno o mezclas de, como mínimo un 50 % en peso de estireno, con otros monómeros polimerizables, en presencia de un agente espumante y un agente auxiliar de suspensión en suspensión acuosa, efectuándose la polimerización en presencia de 0,01 hasta 0,3% en peso de un polisiloxano, referido a la suma de los monómeros.
  - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros de estireno expansibles, de partículas finas, se recubren por precipitación en forma de polvo de un 0,1 hasta un 3 % en peso, referido al polí



31 MAY 1939

- mero de estireno expandible, de partículas finas, de un polímero emulsivo, que contiene emulsivo, que reblandece por encima de los 80°C mediante adición de un 0,1 hasta un 10 % en peso, referido a la fase acuosa, de un agente de precipitación en presencia del polímero de estireno expandible, de partículas finas, con 0,005 hasta 0,5 % en peso, referido al polímero de estireno, de este polímero emulsivo que contiene emulsivo.
- 5.

- 3.-Procedimiento para la obtención de estireno expandible; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.
- 10.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
E. p. Firmador: F. Hernández Ruiz

31 MAY 1939