

405582



PATENTE DE INVENCION

O.Z.27 647.

Int. Cl. ² <u>C08G</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES
EXPANDIBLES.-

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

La presente invención se relaciona con polí-
meros de estireno expandibles, de partículas finas,
que debido a un recubrimiento con carboxilamidas N-al-
quiladas exigen breves tiempos de residencia mínimos
5. en el molde durante la fabricación de los cuerpos es-

**POOR
QUALITY**



405582

pumados.

Los materiales espumados de poliestireno se preparan generalmente a partir de partículas de poliestireno, previamente espumadas, pero que aún contienen agente de expansión y, por lo tanto, aún son ulteriormente expandibles, de

- 5. manera que las partículas se terminan de espumar en moldes de doble pared con paredes interiores perforadas (las paredes interiores representan el verdadero molde mientras las paredes exteriores forman la así llamada cámara de vapor)
- 10. mediante una breve introducción de vapor de agua, a una presión de 0,5 a 1,2 atmósferas de sobrepresión, es decir, se siguen expandiendo y simultáneamente se sinterizan entre sí bajo la presión de expansión interior. Después se ha de mantener el material espumado tanto tiempo en el molde hasta que
- 15. la presión interior, que se forma por el vapor de agua, el agente de expansión y aire, haya bajado y la temperatura haya descendido de manera que el cuerpo de material espumado desmoldeado mantenga sus medidas. El tiempo mínimo para ello necesario se denomina "tiempo de enfriamiento" o "tiempo de
- 20. residencia mínimo en el molde". En la práctica, tiene éste un papel muy importante pues los tiempos del ciclo en la fabricación de las piezas moldeadas, y con ello la capacidad de las máquinas, está prácticamente determinado por él.

25. Por esta razón existe un interés en mantener este tiempo de residencia mínimo en el molde en un valor lo más pequeño posible.

No han faltado por lo tanto ensayos para acortar el tiempo de residencia mínimo en el molde. El recubrir las partículas de polímero de estireno expandibles con compuestos orgánicos, por ejemplo, aceite de parafina, en sí muy efi-

30.



caz, produce sin embargo una disminución de la capacidad de expansión y una estructura de las células muy irregular, así como elevados contenidos de humedad en los cuerpos moldeados de material espumado de ellos obtenidos.

5. También se ha propuesto recubrir las partículas de polímero de estireno expandible, para abreviar el tiempo de residencia mínimo en el molde, con reducidas cantidades de una amida de ácido alifático, en la cual el nitrógeno, o bien no lleva ningún resto alifático o bien uno con 3 átomos de
10. carbono, como máximo. Con reducidas cantidades de recubrimiento, su efecto acortador del tiempo de enfriamiento es sin embargo reducido. Al emplear cantidades mayores, los cuerpos moldeados de material espumado fabricados de ellos muestran una distribución irregular del peso específico. Además, por
15. ejemplo, la amida del ácido oleico, considerada según el procedimiento conocido como especialmente favorable, un aumento de la pérdida de agente de expansión del poliestireno expandible, de manera que se reduce considerablemente su capacidad de almacenamiento.

20. También un recubrimiento con carboxilamidas, que contienen grupos hidroxilo, que si bien con otra finalidad ya ha sido propuesto, muestra las mismas desventajas.

25. La presente invención tenía pues por cometido desarrollar un procedimiento para acortar el tiempo de residencia mínimo en el molde de los polímeros de estireno expandibles, de manera que no presentase las desventajas mencionadas.

30. La invención se relaciona con polímeros de estireno expandibles, de partículas finas, con un tiempo de residencia mínimo en el molde breve, caracterizados porque tie-

405582



5. nen un recubrimiento con un 0,05 a 2 % en peso de una carboxilamida de fórmula $R-CONH-R'$, con un punto de fusión entre 60 y 110°C, donde R significa un grupo alquilo con 7 a 21 átomos de carbono, R' significa un grupo alquilo con 8 a 22 átomos de carbono.

10. El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de masas moldeables expandibles con breves tiempos de residencia mínimos en el molde, que se caracteriza por que los polímeros de estireno expandibles, de partículas finas, se recubren con un 0,05 a 2 % en peso de una carboxilamida, que funde entre 60 y 110°C, de fórmula $R-CONH-R'$, donde R significa un grupo alquilo con 7 a 21 átomos de carbono, R' significa un grupo alquilo con 8 a 22 átomos de carbono.

15. Los polímeros de estireno, en el sentido de la invención, son poliestireno y los copolímeros del estireno con otros compuestos copolimerizables, etilénicamente insaturados, que contienen copolimerizado como mínimo un 60, preferentemente más de un 75 % en peso de estireno. Como componente de copolimerización entran en consideración, por ejemplo,

20. α -metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, estirenos alquilados en el núcleo, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, compuestos de N-vinilo, tales como vinilcarbazol, anhídrido de ácido maléico o también reducidas cantidades de
25. compuestos que contienen dos enlaces dobles polimerizables, tales como butadieno, divinilbenceno o diacrilato de butanodiol.

30. Los polímeros de estireno pueden contener aditivos, por ejemplo, inhibidores de la inflamación, tales como tris-dibromopropilfosfato, hexabromociclododecano, cloroparafina y

405582



productos sinérgicos para los inhibidores de la inflamación tales como, por ejemplo, ferroceno, peróxidos orgánicos altamente descomponibles, además, colorantes, lubricantes o materiales de carga arbitrarios.

5. Además, los polímeros de estireno pueden contener también formadores de gérmenes para hacer más fina la estructura de los células.

10. Los polímeros de estireno de partícula fina se obtienen según los métodos usuales. Se pueden presentar en forma de perlas, en forma de granulados cilíndricos o en forma de trozos, tal y como se obtienen al molturar los polímeros en masa. Las partículas tienen ventajosamente diámetros de 0,1 a 6 mm, especial de 0,4 a 3 mm.

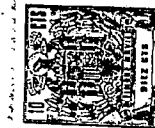
15. Los polímeros de estireno contienen, en distribución homogénea, uno o varios agentes de expansión. Como agentes de expansión son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos gaseosos o líquidos bajo condiciones normales, o bien los hidrocarburos halogenados que no disuelven el polímero de estireno y cuyos puntos de ebullición se encuentran por debajo del punto de plastificación del polímero. Agentes de expansión adecuados son, por ejemplo, propano, butano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, diclorodifluorometano y trifluorclorometano. Los agentes de expansión están contenidos en los polímeros de estireno, en general, en cantidades entre un 3 y un 15 % en peso, referido al polímero.

20. La expresión "tiempo de residencia mínimo en el molde" fué definida al principio. Bajo breve tiempo de residencia mínimo en el molde se ha de entender un tiempo de residencia en el molde mínimo acertado en comparación con el de los polímeros de estireno sin recubrir.

25.

30.

405582



La característica esencial de la presente invención es el empleo, como medio de recubrimiento, de carboxilamidas que se derivan de ácidos carboxílicos superiores y aminas superiores.

5. En la fórmula $R-CONH-R'$ de las carboxilamidas, R y R' son preferentemente restos alquilo saturados y de cadena recta, pero también pueden estar insaturados y/o ramificados. El punto de fusión de la amida de ácido deberá encontrarse entre 60 y 110, preferentemente entre 65 y 95°C. Tam-
10. bién entran en consideración las mezclas de amidas de ácidos correspondientes, con un punto de fusión mixto dentro del margen indicado, pudiendo los puntos de fusión de los distintos componentes encontrarse, en caso dado, también fuera de margen de puntos de ebullición arriba mencionados. Agentes
15. de recubrimiento adecuados son, por ejemplo, la N-estearilamida del ácido esteárico, la N-oleilamida del ácido esteárico, la N-estearilamida del ácido oléico, la N-esterarilamida del ácido behénico, la N-laurilamida del ácido behénico, la N-estearilamida del ácido mirístico, la N-laurilamida del ácido mirístico, la N-octilamida del ácido palmítico, la N-osteari-
20. lamida del ácido caprílico. La cantidad del agente de recubrimiento se encuentra por regla general entre un 0,05 y un 2, preferentemente entre un 0,1 y un 0,6 % en peso, referido a los polímeros de estireno. El efecto de una cantidad de
25. agente de recubrimiento dada es mayor cuanto más finamente pulverulenta sea la amida del ácido.

De ser posible, el tamaño de partícula debiera encontrarse por debajo de 100, mejor aún por debajo de 50 μ m. La desmenuzación se puede realizar en la forma usual por moli-

30. turación, por ejemplo, en molinos de bolas.



El agente de recubrimiento puede contener también aditivos de otros productos, por ejemplo, agentes antiestáticos, agentes protectores contra la inflamación y/o sustancias que actúan como antiaglutinantes en el espumado previo, tales como estearato de zinc o condensados de melamina-formaldehído.

5.

La amida de ácido se encuentra, como mínimo en su mayor parte, como revestimiento sobre la superficie de las partículas de poliestireno expandible de partículas finas, en una distribución lo más igualada posible. La forma de la aplicación no es crítica, se puede efectuar mediante simple aplicación por tambor del polvo de amida de ácido sobre el polímero de estireno expandible de partícula fina en mezcladores de polvo usuales en el mercado con brazos rotativos. Pero también es posible aplicar la amida de ácido desde una dispersión acuosa o de una solución en un disolvente orgánico, debiéndose retirar el disolvente o bien el agua durante la aplicación. Además, la amida se puede adicionar al final o hacia el final de la polimerización en suspensión al preparado de la polimerización en perlas.

10.

15.

20.

Los polímeros de estireno recubiertos según la presente invención muestran las siguientes ventajas: los tiempos de residencia mínimos en el molde se encuentran entre un 10 y 50, normalmente entre un 15 y 35 % de los tiempos de residencia mínimos en el molde que se obtienen con los polímeros de estireno expandibles no recubiertos.

25.

Además, los cuerpos moldeados de material espumado, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, muestran una distribución del peso específico muy igualada. Esto es de gran importancia, por ejemplo, en la fabricación

30.

405582



de placas de material espumado a partir de bloques, donde se han de garantizar ciertos pesos específicos mínimos.

5. Finalmente, la recepción de agua de los polímeros de estireno expandibles, recubiertos según la presente invención, al expandirlos con vapor de agua, es considerablemente menor que en los polímeros de estireno expandibles sin recubrir o hasta recubiertos, por ejemplo, con aceite de parafina. Ninguna de estas ventajas era de prever.

10. Los tiempos de residencia mínimos en el molde de los cuerpos moldeados de material espumado se determinan convenientemente según el método siguiente: Los polímeros de estireno previamente espumados se espuman en un molde en cuyo centro se encuentra una sonda de presión. Se determina el tiempo desde el comienzo del enfriamiento hasta el momento en el cual la presión en el interior del cuerpo moldeado ha bajado a 0,1 atmósferas de sobrepresión. Según la experiencia, los cuerpos moldeados se pueden desmoldear entonces - pero no antes - sin peligro de que se expandan ulteriormente.

15. Para la caracterización de la distribución del peso específico se cortan de un bloque de material espumado del tamaño 100 x 100 x 50 cm, de centro a centro de las superficies laterales grandes, un cubo del tamaño 15 x 15 x 50 cm y se parte en 10 partes con las dimensiones 15 x 15 x 5 cm. De cada uno de estos trozos parciales se determina el peso específico y se obtiene así la distribución del peso específico desde el centro de una superficie lateral grande hacia el centro de la otra superficie grande del bloque. Como magnitud característica de la curva de distribución del peso específico, así obtenida, se emplean dos magnitudes, el exceso en peso específico y la diferencia de peso específico, que se de-

405582



finen como sigue:

Exceso en peso específico [%] =

$$100 \times \frac{\text{Peso específico medio} - \text{Peso específico del trozo más ligero}}{\text{Peso específico del trozo más ligero}}$$

5.

Diferencia de peso específico:

$$\frac{\text{Peso específico del trozo más pesado} - \text{Peso específico del trozo más ligero}}{\text{Peso específico medio}}$$

10.

El exceso en peso específico indica que porcentaje mayor de peso a granel en el polímero de estireno expandible, de partícula fina, previamente espumado, debe escoger un fabricante de placas si para la placa más ligera quiere garantizar un cierto peso específico mínimo determinado. La diferencia de peso específico es una medida para la diferencia

15.

entre la placa más pesada y la placa más ligera, referido al peso específico medio.

El contenido en agua del cuerpo moldeado de material espumado se obtiene de la diferencia en peso entre el polímero previamente espumado pesado y el peso del cuerpo moldeado recién desmoldeado.

20.

Los polímeros de estireno expandibles, de partículas finas, recubiertos según la presente invención, no sufren durante el almacenamiento ninguna pérdida mayor en pontano en comparación con el material sin recubrir y, por lo tanto, son igual de almacenables como éstos.

25.

Los cuerpos moldeados obtenidos de los polímeros de estireno recubiertos según la presente invención se pueden soldar bien y son estables en su forma.

30.

Los porcentajes indicados en los ejemplos se refieren al peso del polímero de estireno expandible.

405582



Ejemplo 1

5. Un poliestireno expandible, que se obtuvo por polimerización en perlas, que se compone de perlas con un diámetro entre 1,3 y 2,5 mm y que contiene 5,5 % de pentano, se recubre en un mezclador con un 0,3 % en peso de una amida de ácido a emplear según la presente invención. La amida está finamente pulverizada y pasada a través de un tamiz con un ancho de malla de 0,1 mm. El poliestireno expandido recubierto se almacena durante 24 horas en un recipiente cerrado.
10. Después se espuma previamente en un espumador previo continuo, dotado de agitador, mediante vapor de agua, hasta un peso a granel de aproximadamente 18 g/l. El material previamente espumado se almacena intermediariamente durante 24 horas y después se termina de espumar en un molde de bloque de 500 l, automático, para lo cual se vaporiza durante 2"
15. con vapor de agua de 0,8 atmósferas de sobrepresión. El bloque de material espumado formado tiene el promedio de 3 células/mm.

20. En ensayos comparativos se procede como antes se ha descrito, pero se emplean, sin embargo, los siguientes medios de recubrimiento, en lugar de los de la presente invención:

25. ningún recubrimiento
amida de ácido esteárico
amida de ácido oléico
amida de ácido palmítico
amida de ácido 12-hidroxiesteárico

Los resultados de la serie de ensayos se han resumido en la tabla 1.

405582

405582



N-estearilamida de ácido esteárico
 N-oleilamida de ácido esteárico
 N-2-tilhexilamida de ácido esteárico

N-levulamida de ácido levulínico
 N-estearilamida de ácido mirístico
 N-laurylamida de ácido mirístico
 N-estearilamida de ácido oleico
 Sin recubrir
 Amida de ácido esteárico
 Amida de ácido oleico
 Amida de ácido palmítico
 12-hidroxiestearico

Cantidad de agente de recubrimiento en cada caso en 3%

Tiempo de enfriamiento del bloque [min] 1)

Peso específico [g/l] 1)

Exceso en peso específico [%]

Diferencia de peso específico

Pérdida de pentano durante el almacenamiento

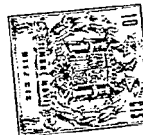
Contenido de agua de los cuerpos molidos [%] 2)

19	22	22	22	20	16	25	13	18	99	41	21	39	41
18,7	19,5	18,6	19	18,8	19,4	19	19	19,2	16,8	18,0	18,6	17,8	17
3,8	3,1	3,2	3,4	6,2	3,5	4,5	4,5	5,7	14,0	5,8	15,3	6,4	5,8
0,07	0,06	0,09	0,08	0,11	0,09	0,1	0,1	0,1	0,38	0,16	0,45	0,19	0,19
4,3	4,8	5,9	4,8	5,1	4,1	5,2	4,0	4,0	10,1	6,4	11,0	8,1	8,8

- 1) Promedio a través de todo el bloque
- 2) Directamente después de extraer del molde

Mo n a l aumen- nor- aumen- taño mal taño

405582



Cantidad de agente de recubrimiento en cada caso en 3%	T A B L A 1				
	N-estearilamida de ácido esteárico	N-oleilamida de ácido esteárico	N-2-etilhexilamida de ácido esteárico	de ácido benénico	N-laurilamida de
Tiempo de enfriamiento del bloque [min]	19	22	22	20	
Peso específico [g/l] 1)	18,7	19,5	18,6	19	18
Exceso en peso específico [%]	3,8	3,1	3,2	3,4	
Diferencia de peso específico	0,07	0,06	0,09	,08	0
Pérdida de pentano durante el almacenamiento			N o r	a l	
Contenido de agua de los cuerpos moldeados [%] 2)	4,3	4,8	5,9	4,8	5

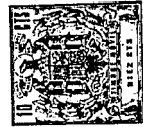
1) Promedio a través de todo el bloque

2) Directamente después de extraer del molde

405582



	Amida de ácido esteárico	Amida de ácido benénico	N-laurilamida de ácido benénico	N-estearilamida de ácido miris- tínico	N-laurilamida de ácido miristínico	N-estearilamida de ácido oleico	Sin recubrir	Amida de ácido esteárico	Amida de ácido oleico	Amida de ácido palmitico	Amida de ácido 1,2-hidroxiestearico
2	20	16	25	13	18	99	41	21	39	41	
,6	19	18,8	19,4	19	19,2	16,8	18,0	18,6	17,8	17	
,2	3,4	6,2	3,5	4,5	5,7	14,0	5,8	15,3	6,4	5,8	
09	,08	0,11	0,09	0,1	0,1	0,38	0,16	0,45	0,19	0,19	
o r	a l							aumen- tado	nor- mal	aumen- tado	
,9	4,8	5,1	4,1	5,2	4,0	10,1	6,4	11,0	8,1	8,8	



405582

Ejemplo 2

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1; solamente se emplean otras cantidades de agente de recubrimiento, esto es, un 0,2 y 0,1 %. Como sustancias de recubrimiento se emplean N-estearilamida de ácido esteárico y como comparación amida de ácido oléico.

Los resultados se resumen en la tabla 2.

T A B L A 2

Agente de recubrimiento	N-estearilamida de ácido esteárico	N-estearilamida de ácido esteárico	Amida de ácido oléico	Amida de ácido oléico
Cantidad de recubrimiento [%]	0,2	0,1	0,2	0,1
Tiempo de enfriamiento del bloque [min]	27	32	32	55
Peso específico [g/l]	17,6	18,2	19	17,6
Exceso en peso específico [%]	6,0	8,3	5,5	9,5
Diferencia de peso específico	0,11	0,22	0,16	0,33
Pérdida de pentano durante el almacenamiento	normal	normal	aumentado	ligeramente aumentado
Contenido de agua de los cuerpos moldeados [%]	3,4	4,3	8	6,8

Ejemplo 3

Un poliestireno expandible, que se ha obtenido por granulación de barras de una fusión de poliestireno conteniendo pentano en un 5 % y que se compone de cilindros algo deformados con diámetros de 2 mm y longitudes entre 2 y 4 mm,

405582



5. se alimenta en un mezclador con un 0,3 % de N-estearilamida de ácido esteárico. La amida de ácido está finamente pulverizada y pasada a través de un tamiz con un ancho de mallas de 0,1 mm. El poliestireno expandible recubierto se almacena durante 24 horas en un recipiente cerrado. Después se espuma previamente en un espumador continuo, provisto de agitador, mediante vapor de agua, a un peso a granel de aproximadamente 21 g/l. El material previamente espumado se almacena intermediariamente durante 24 horas y después se espuma

10. en un molde de bloque de 500 l, automático, para lo cual se vaporiza durante 20" con vapor de agua de 0,8 atmósferas de sobrepresión. El bloque de material espumado formado tiene un promedio de 2 células /mm. En dos ensayos comparativos se sustituye la N-estearilamida del ácido esteárico por

15. amida de ácido esteárico, o bien se prescinde de un recubrimiento. La pérdida en pentano de las perlas aún sin espumar durante el almacenamiento es en todos los casos la normal. Los resultados se muestran en la tabla 3.

T A B L A 3

	Sin recubrir	recubierto con un 0,3% de N-estearilamida de ácido esteárico	Amida de ácido esteárico
20. Tiempo de enfriamiento [min]	170	53	120
Tiempo de enfriamiento [%]	100	31	70
25. Peso específico [g/l]	20,8	21,8	22,4
Exceso en peso específico [%]	24,6	7,4	22,3
Diferencia de peso específico	0,63	0,20	0,57



405582

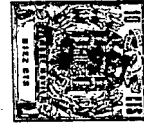
T A B L A 3 (Continuación)

	Sin recubrir	recubierto con un 0,3% de N-estearilamida de ácido esteárico		
			Amida de ácido esteárico	
5.	Contenido de agua del cuerpo moldeado	10	6,2	6,5
	Aglutinación en la espumación previa [%]	1,0	0,0	1,7
10.	+ Como aglutinación se determina aquella proporción en % en peso del material espumado que no puede pasar a través de un tamiz con un ancho de mallas de 20 mm.			

N O T A

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 7 de Agosto de 1.971, bajo el número P 21 39 686.1; 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 MASAS MOLDEABLES EXPANDIBLES; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables expandibles, con un breve tiempo de residencia mínimo en el molde, caracterizado porque comprende recubrir polímeros de estireno expandible, de partículas finas, con un 0,05 a 2 % en peso de una amida de ácido carboxílico, que funde a



405582

60 a 110°C, de fórmula R-CONH-R', en donde R significa un grupo alquilo con 7 a 21 átomos de carbono y R' significa un grupo alquilo con 8 a 22 átomos de carbono.

5.

2.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables expandibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 SET. 1972

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOJES

R. R. Firmado: J. Suarez Diaz

Jesús Suárez

[Handwritten signature]