

436908
3. JUNIA

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 526

Int. Cl.:	C09F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS
DE ESTIRENO EXPANDIBLES.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Ale-
mana.

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a polimerizados de estireno expandibles de partículas finas, que contienen como agente de expansión una mezcla de hidrocarburos halogenados, incombustibles.

5 Es conocido preparar polimerizados de estireno expandibles de partículas finas incorporando en las partículas de los polimerizados unos hidrocarburos volátiles, en especial pentano. Resulta desventajoso, sin embargo, que durante el transporte, almacenamiento y la elaboración tanto de los
10 productos sin espumar como de aquellos ya espumados, estos hidrocarburos difunden de las partículas y pueden formar con el aire ambiente unas mezclas de gas explosivas.

Por lo tanto, se ha intentado reemplazar los hidrocarburos utilizados como agente de expansión por otros agentes de
15 expansión no explosivos e inofensivos. En una serie de publicaciones se propone incorporar hidrocarburos halogenados, por ejemplo dicloromonofluorometano, diclorodifluorometano, diclorotetrafluoroetano, y otros, en las partículas de polimerizado como agente de expansión. Sin embargo, también los
20 procedimientos de esta clase hasta ahora conocidos presentan

considerables desventajas. Así, se puede lograr un comportamiento de preexpansión de los polimerizados de estireno expandibles, que es comparable con aquél de un 5 por ciento en peso de pentano, solamente utilizando cantidades considerablemente más elevadas, por ejemplo más de un 15 por ciento en peso de difluorodichlorometano o tetrafluorodichloroetano. Además de los gastos en parte considerablemente más elevados hay que añadir que los hidrocarburos halogenados que normalmente son gaseosos a temperatura ambiente, como por ejemplo el monoclorodifluorometano y el diclorodifluorometano, presentan considerables dificultades de elaboración. Las cantidades más elevadas de estos agentes de expansión dan origen a presiones más altas y, por lo tanto, se necesita un equipo técnico más complicado para incorporar los agentes de expansión en las partículas de polimerizado. Empleando, por el otro lado, hidrocarburos halogenados de un punto de ebullición más elevado y que son líquidos a temperatura ambiente, como por ejemplo triclorotrifluoroetano, si bien no se necesitan tales aparatos complicados para incorporar el agente de expansión en las partículas de polimerizado, pero el plástico celular obtenido a partir de éste posee propiedades considerablemente inferiores a las de un poliestireno espumado comparable, que se preparó con un 5 por ciento en peso de pentano como agente de expansión.

Estas propiedades de elaboración y de producto desventajosas si bien pueden evitarse reemplazando, según otra propuesta, los hidrocarburos convencionales (pentano) en los polimerizados de estireno expandibles de partículas finas
5 solamente parcialmente por hidrocarburos halogenados, pero con esto no se puede evitar la formación de mezclas de gas explosivas y combustibles en y alrededor de los productos espumables o bien espumados.

Por lo tanto, el cometido de la presente invención consistía
10 en presentar polimerizados de estireno expandibles de partículas finas que son seguros en la obtención, el transporte y la elaboración y que no poseen las desventajas arriba descritas o solamente en forma muy reducida.

Este cometido se soluciona utilizando como agente de expansión
15 una mezcla especial de, como mínimo, dos compuestos del grupo de los hidrocarburos halogenados.

El objeto de la invención consiste, por lo tanto, en polimerizados de estireno expandibles de partículas finas que contienen como agente de expansión un 5 a 15 por ciento en peso,
20 referido al polimerizado de estireno, de una mezcla a partir de hidrocarburos halogenados e incombustibles, así como, en

caso dado, adicionalmente agente ignífugos y sinergistas, componiéndose la mezcla de agente de expansión de (A), como mínimo, un hidrocarburo halogenado, incombustible con un punto de ebullición por debajo de 0°C , y (B), como mínimo, un hidrocarburo halogenado, incombustible con un punto de ebullición por encima de 0°C , pero por debajo del punto de plastificación del polimerizado de estireno, y siendo, como mínimo, uno de los sustituyentes de halógeno en los hidrocarburos halogenados, incombustibles flúor.

10 Por polimerizados de estireno expandibles de partículas finas se entienden aquellos que constan de partículas de tamaño usual, especialmente aquellos con un diámetro de 0,2 a 2 mm, y que contienen agentes de expansión.

Polimerizados de estireno apropiados son, sobre todo, el poliestireno; pero también se pueden utilizar copolimerizados del estireno con otros compuestos polimerizables, α , β insaturados que contienen, como mínimo, un 50 por ciento en peso de estireno incorporado por polimerización. Tales compuestos polimerizables, α , β insaturados son, por ejemplo, α -metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, estirenos alquilados en el núcleo, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de

carbono, compuestos de N-vinilo, tales como vinilcarbazol o también pequeñas cantidades, por ejemplo un 0,01 a 0,1 por ciento en peso de compuestos poseyendo dos enlaces dobles polimerizables, tales como butadieno, divinilbenceno o butanodiol-di-acrilato. Todos estos compuestos son bien conocidos y ya se han citado en muchas publicaciones.

Como ejemplos para el componente (A) de las mezclas de agente de expansión conformes a la invención sean mencionados: el monoclorodifluorometano, el diclorodifluorometano, el monoclorotrifluorometano, el monocloropentafluoroetano y el hexafluoroetano. Como componente (B) se presta, por ejemplo, el tricloromonofluorometano, el dicloromonofluorometano, el triclorotrifluoroetano y el diclorotetrafluorometano. En una forma de ejecución preferida de la invención asciende la diferencia de punto de ebullición entre (A) y (B) a, como mínimo, 30°C. Se prefieren mezclas que contienen como componente (A) el monoclorodifluorometano y/o el diclorodifluorometano y como componente (B) el tricloromonofluorometano. Como (A) se prefiere en especial el diclorodifluorometano.

La proporción de (A) en el agente de expansión asciende normalmente a un 20 a 70 por ciento en peso, y preferentemente a un 30 a 50 por ciento en peso, referido a la mezcla de agen-

te de expansión, la proporción de (B) a un 80 a 30 por ciento en peso, preferentemente a un 70 a 50 por ciento en peso.

- Los polimerizados de estireno expandibles de partículas finas contienen un 5 a 15 por ciento en peso, preferentemente un
- 5 8 a 14 por ciento en peso, referido al polimerizado de estireno, de la mezcla de agente de expansión conforme a la invención. Para aumentar la seguridad pueden contener adicionalmente agentes ignífugos y, en caso dado, sinergistas. Como agentes ignífugos se prestan compuestos de halógeno
- 10 orgánicos, poco volátiles, tales como hexabromociclododecano, tetrabromoetano, pentabromofenilaliléter o compuestos conteniendo fósforo, tales como éster fosfórico, bromotricresilfosfato o compuestos de antimonio, tales como trióxido de antimonio, oxiclорuro de antimonio y tricloruro de antimonio.
- 15 Estas sustancias se incorporan en los polimerizados de estireno finamente particulados, por regla general, en cantidades de un 0,2 a 1,0 por ciento en peso, referido al polimerizado de estireno. Como sinergista puede utilizarse, por ejemplo el peróxido de dicumilo.

- 20 Los hidrocarburos halogenados, incombustibles de la mezcla de agente de expansión, así como los aditivos, a saber los agentes ignífugos y los sinergistas pueden incorporarse en los polimerizados de estireno finamente particulados median-

te todos los procedimientos conocidos para este fin. Sea mencionado como ejemplo la introducción del agente de expansión durante la polimerización de estireno en suspensión, o bien durante el mezclado de polimerizados de estireno en un dispositivo de mezclado apropiado conectado con un dispositivo de granulación. Tales procedimientos pertenecen al estado de la técnica de manera que se puede prescindir aquí de dar más detalles.

Los polimerizados de estireno expandibles de partículas finas conformes a la invención se pueden elaborar según los métodos usuales en artículos plásticos o cuerpos de moldeo. Para ello se ha introducido en la industria, sobre todo, un procedimiento en que se preexpanden los polimerizados de estireno expandibles de partículas finas por tratamiento con vapor de agua y se expanden las perlas preexpandidas ulteriormente, después de un tiempo de almacenamiento al aire, en una segunda etapa de elaboración, en moldes cerrados con paredes perforadas mediante vapor de agua, sellándose dando cuerpos de moldeo y bloques. Para evaluar la calidad de los cuerpos de moldeo de plástico celular así obtenidos es decisiva la unión de las partículas de polimerizado entre sí (sellado), la estabilidad dimensional de los cuerpos de moldeo de plástico celular (depresión superficial

y contracción), y la duración de los ciclos (tiempos de reducción de presión), es decir los tiempos necesarios para obtener un cuerpo de moldeo de plástico celular en un molde hasta que se puede iniciar un segundo proceso de expansión en
5 el mismo molde.

Los polimerizados de estireno expandibles de partículas finas se destacan por un buen comportamiento de expansión y muy buenas propiedades de elaboración y dan cuerpos de moldeo con una elevada estabilidad dimensional. Otra ventaja de las
10 mezclas de agente de expansión conformes a la invención consiste en su incombustibilidad y con esto en su elevada seguridad en la obtención, elaboración y en el transporte.

Aquellos polimerizados de estireno finamente particulados que contienen como agente de expansión solamente uno o va-
15 rios hidrocarburos halogenados con un punto de ebullición por debajo de 0°C , o bien suministran plásticos celulares con una calidad insatisfactoria o cuya obtención es considerablemente más costosa. Además se necesitan para incorporar el agente de expansión en los polimerizados de estireno apa-
20 ratos adicionales y costosos. En los polimerizados de estireno finamente particulados conteniendo solamente uno o varios hidrocarburos halogenados con un punto de ebullición por de-

- bajo de 0°C como agente de expansión, los restos del agente de expansión que permanecen en el polimerizado de estireno perjudican, sobre todo, la calidad de los plásticos celulares. Frente a tales productos, los polimerizados de estireno finamente particulados conteniendo una mezcla de agente de expansión conforme a la invención tienen la ventaja de que son más económicos, más fáciles de elaborar, y los plásticos celulares obtenidos poseen propiedades más favorables.
- 5
- 10 la invención se ilustrará mediante los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1 - 9

- Todas las pruebas se preparan en una caldera de agitación por polimerización en suspensión. Para ello se disuelven en todos los ejemplos 0,0085 partes en peso de pirofosfato sódico y 0,0125 partes en peso de acetato sódico en 20 partes en peso de agua, y en esta fase acuosa se suspenden 19 partes en peso de estireno, así como 0,018 partes en peso de peróxido de dibenzoilo y 0,04 partes en peso de terc.-butilperbenzoato. Además, la suspensión contiene en cada caso 0,1 partes en peso de hexabromociclododecano como agente ignífugo. El agitador funciona durante todo el tiempo de polimerización con 280 revoluciones por minuto. Para realizar la
- 15
- 20

reacción se calienta la suspensión por 3 horas a 90°C y, a continuación, por otras 15 horas a 107°C. Al cabo de un tiempo de 3 horas y 10 minutos se agrega a la fase acuosa como coloide protector 1 parte en peso de N-vinilpirrolidona (como solución acuosa al 10 %), y 5,5 horas después del comienzo de la reacción se dosifica el o bien los agentes de expansión a la mezcla de reacción. La clase y cantidad de los agentes de expansión empleados se desprenden de la tabla. En los ejemplos 5 y 9 se adicionan al comienzo de la polimerización, además, 0,03 partes en peso de peróxido de dicumilo como sinergista, en el ejemplo 2 se añaden 2 partes en peso de etilbenceno como plastificante.

Los polimerizados de estireno expandibles de partículas finas tienen en todos los casos un número de viscosidad de alrededor de 100 ml/g (medido en tolueno a 25°C) y un diámetro de perla medio de 0,8 mm.

Los ejemplos 1 a 4 son ejemplos comparativos. En el ejemplo 1 se incorpora pentano como agente de expansión, y éste sirve como escala de medida para evaluar las propiedades de los productos. En los ejemplos 2 a 4 se emplean hidrocarburos halogenados arbitrarios como agentes de expansión que no corresponden a la mezcla de agente de expansión conforme a la in-

vención. Los ejemplos 5 a 9 ilustran la invención.

Para apreciar las propiedades de los polimerizados de estireno expandibles de partículas finas se preexpanden los productos en un aparato de preexpansión comercial con vapor de agua, se almacenan por 24 horas al aire y se expanden ulteriormente en un molde de bloque de 1 m^3 con dimensiones de $2 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 0,5 \text{ m}$ dando un bloque. Las condiciones de exposición al vapor son 0,6 atmósferas de sobrepresión y 10 segundos.

10 En los bloques terminados se examina el sellado, la depresión superficial, la contracción y el tiempo de reducción de vapor.

El sellado se determina quebrando pruebas de plástico celular sacados de la mitad del bloque y examinando la cantidad de perlas rotas que se encuentran en la superficie de rotura. La relación de las perlas rotas al número total de perlas en la superficie de rotura indica el grado de sellado. Un buen sellado que proporciona una mayor estabilidad está caracterizado porque las perlas no se parten en sentido longitudinal. Mediciones de las propiedades mecánicas (por ejemplo el esfuerzo de compresión según la norma DIN 53 421)

han demostrado que un sellado de un 10 a 20 por ciento es suficiente.

En caso de hundirse un bloque de espuma plástica, éste posee superficies de limitación curvadas en vez de planas.

- 5 Colocando una tabla a lo largo de los dos cantos de 1 m o bien 2 m se puede determinar el punto más bajo de la curvatura que constituye la medida para la depresión superficial. Los bloques hundidos se han de cantar, es decir sus superficies se han de enderezar. Por la pérdida de
- 10 material resultante, una depresión superficial es indeseable y no deberá ser mayor que aquella que se presenta en bloques espumados con pentano.

- La contracción del bloque se determina midiendo la longitud del bloque sacado del molde y calculando la contracción proporcional según la siguiente fórmula:
- 15

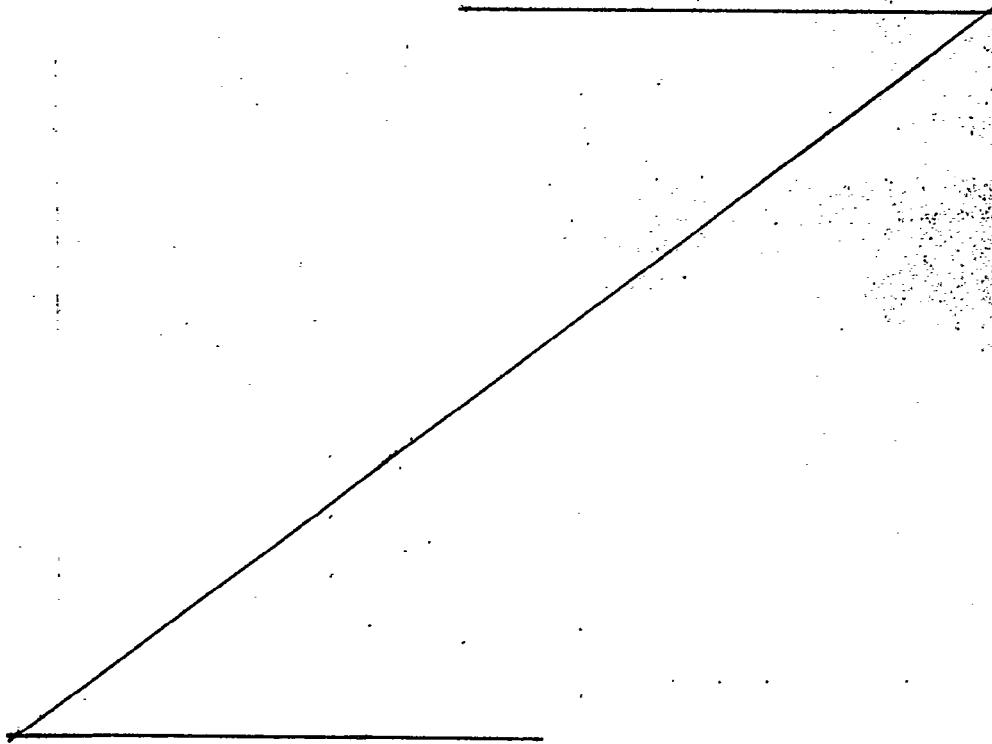
$$\frac{(\text{longitud del molde} - \text{longitud del bloque}) \times 100}{\text{longitud del molde}}$$

Esta fórmula indica la pérdida de volumen en la elaboración que deberá ser lo más reducida posible.

- 20 Por tiempo de reducción de presión se entiende el tiempo en

que la presión en el molde ha bajado de la presión máxima a 0,1 atmósferas de sobrepresión. Indica el tiempo del ciclo y deberá ser lo más breve posible.

5 Los resultados están resumidos en la tabla. Se pone evidente que solamente los polimerizados de estireno expandibles de partículas finas que contienen la mezcla de agente de expansión conforme a la invención proporcionan resultados satisfactorios y comparables con los resultados que se logran con pentano.



Tabla

ejemplo	agente de expansión	punto de ebullición (°C)	contenido en agente de expansión, % en peso referido al polimerizado
1	pentano	36	5
2	diclorodifluorometano + 2% de plastificante	-30	8
3	tricloromonofluorometano	24	8
4	dicloromonofluorometano	9	10
5	tricloromonofluorometano/ diclorodifluorometano	24/-30	6/6
6	tricloromonofluorometano/ diclorodifluorometano	24/-30	5,7/3,8
7	tricloromonofluorometano/ monoclorodifluorometano	24/-41	6,2/3,5
8	dicloromonofluorometano/ diclorodifluorometano	9/-30	7,6/4,3
9	dicloromonofluorometano/ monoclorodifluorometano	9/-41	6,6/3,7

%	depre- sión super- ficial (mm)	con- trac- ción % de pre- sión (min.)	tiempo de peso reducción volu- métrico (g/l)
30	-7/-10	0,9	15
20	-10/-15	0,9	2-3
0	-15/-19	0,9	2-3
0	-15/-18	1,4	2
50	-1/-2	0,6	0,5
25	-3/-7	0,7	13
20	-7/-4	0,9	10
30	-6/-8	1,0	12
30	-4/-5	0,9	10

Tabla

ejemplo	agente de expansión	punto de ebullición (°C)	contenido en agente de expansión, % en peso referido al polimerizado	sella- do	%
1	pentano	36	5	30	-7
2	diclorodifluorometano + 2 % de plastificante	-30	8	20	-10
3	tricloromonofluorometano	24	8	0	-15
4	dicloromonofluorometano	9	10	0	-15
5	tricloromonofluorometano/ diclorodifluorometano	24/-30	6/6	50	-
6	tricloromonofluorometano/ diclorodifluorometano	24/-30	6,7/3,8	25	-
7	tricloromonofluorometano/ monoclorodifluorometano	24/-41	6,2/3,5	20	-
8	dicloromonofluorometano/ diclorodifluorometano	9/-30	7,6/4,3	30	-6
9	dicloromonofluorometano/ monoclorodifluorometano	9/-41	6,6/3,7	30	-

**POOR
QUALITY**

en
ex-
ten
sido
ri-

sella-
do
%

depre-
sión
super-
ficial
(mm).

con-
trac-
ción
%

tiempo de
reducción
de pre-
sión
(min.)

peso
volu-
métri-
co
(g/l)

30	-7/-10	0,9	16	18
20	-10/-15	0,9	2-3	35
0	-15/-19	0,9	2-3	20
0	-15/-18	1,4	2	18
50	-1/-2	0,6	0,5	18
25	-3/-7	0,7	13	16
20	-7/-4	0,9	10	18
30	-6/-8	1,0	12	17
30	-4/-6	0,9	10	20

- 14 -

POOR
QUALITY

N O T A.-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 bajo el número P 24 19 696.7 de fecha 25 de abril de 1974, 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 OBTENCION DE POLIMERIZADOS DE ESTIRENO EXPANDIBLES; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de polimerizados de estireno expandibles, de partículas finas, conteniendo como agente de expansión una mezcla a partir de hidrocarburos halogenados e incombustibles así como, en caso dado, adicionalmente agentes ignífugos y sinergistas, caracterizado porque en los polimerizados de estireno durante o después de su obtención se incorpora un 5 a 15 por ciento en peso, preferentemente un 8 a 14 por ciento en peso, referido a los polimerizados de estireno, de una mezcla de agente de expansión, que se compone de (A), como mínimo, un hidrocarburo halogenado e incombustible de un punto de ebullición por debajo de 0°C y (B), co-

mo mínimo, un hidrocarburo halogenado e incombustible de un punto de ebullición por encima de 0°C, pero por debajo del punto de plastificación del polimerizado de estireno, y por lo menos uno de los sustituyentes de halógeno en los hidrocarburos halogenados e incombustibles en fluor.

- 5 2. Procedimiento para la obtención de polimerizados de estireno expandibles de partículas finas según la reivindicación 1, caracterizado porque en la mezcla de agente de expansión se incorpora un 20 a 70 por ciento en peso, referido a la mezcla, del componente de punto de ebullición más bajo (A), y un 80 a 30 % en peso del componente de punto de ebullición más elevado (B).
- 10 3. Procedimiento para la obtención de polimerizados de estireno expandibles de partículas finas según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la diferencia entre el punto de ebullición de los componentes (A) y (B) de la mezcla de agente de expansión asciende a 30°C, como mínimo.
- 15 4. Procedimiento para la obtención de polimerizados de estireno expandibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 20

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sólo cara.

24 ABR. 1975

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

L. GARCÍA ACEVEDO Y MOJER

Firmado: L. García Fernández

