

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NÚMERO (21) 441.693	(10) AI
	(22) FECHA DE PRESENTACIÓN 10.10.75	

PATENTE DE INVENCION

(30) PATENTES (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 24 48 476.2	11 de Octubre de 1.974	Alemania.
P 24 48 956.3	15 de Octubre de 1.974	"
P 25 01 680.2	17 de Enero de 1.975	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08 F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMERIZADOS DE ESTIRENO EXPANDIBLES.

(71) SOLICITANTE (ES)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
KLAUS HINSELMANN, Dipl.-Ing. Dr. RUPERT SCHICK, Dr. HEINZ WEBER.
Dr. KLAUS PENZIEN, Dr. MANFRED WALTER, Dr. HEINRICH WIRTH.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.,

BAD ORIGINAL



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 894/30 899/31 103.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMERIZADOS
DE ESTIRENO EXPANDIBLES.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en 6700 Ludwigshafen, Republica Fe-
deral Alemana.



La invención se refiere a polimerizados de estireno expandibles que se destacan por presentar una combinación de propiedades favorables y que se prestan, en especial, para la obtención de cuerpos plásticos, celulares con valores de conductividad calorífera óptimos.

Los procedimientos de obtención de polimerizados de estireno expandibles y su elaboración son conocidos. Además, es sabido que espumas de poliestireno de células finas con 25 células/mm presentan cortos tiempos de residencia mínima en el molde. La literatura ofrece varios caminos para lograr tales espumas de poliestireno de células finas. En la publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 520 790 se recomienda para obtener perlas de poliestireno espumables, de partículas finas efectuar la polimerización del estireno, en presencia de agentes de expansión y polietileno o polipropileno con un peso molecular promedio por debajo de 4 000. Según la memoria de patente francesa 1 530 701 se introducen en las preparaciones de polimerización compuestos bromados en cuya presencia se efectúa la polimerización.

La invención tuvo por cometido preparar polimerizados de estireno



que se pueden elaborar dando cuerpos de plástico celular con valores de conductividad calorífica especialmente favorables.

El objeto de la invención consiste en polimerizados de estireno expandibles, de partículas finas que están caracterizados por con-
5 tener 0,0001 a 0,2 por ciento en peso, referido al polimerizado de estireno, de una sustancia formadora de núcleo para el poli-estireno expandible, encontrándose dicha sustancia formadora de núcleo solamente en la zona marginal de las partículas, mientras que el interior de la partícula está libre de dicha sustancia.

- 10 Otro objeto de la invención consiste en polimerizados de estireno expandibles, de partículas finas que están caracterizados por- que contienen inhomogéneamente repartidos 0,0001 a 0,2 por cien- to en peso, referido al polimerizado de estireno, de uno o varios compuestos de bromo orgánicos, polimerizables o copolimerizables
15 con el estireno, con uno o varios átomos de bromo en enlace ali- fático o cicloalifático, en forma de sus polímeros, copolímeros o monómeros, encontrándose el compuesto de bromo orgánico sola- mente en una zona marginal delgada de las partículas, mientras que el interior de las partículas está exento de dicho compues-
20 to de bromo.

Otro objeto de la invención consiste en polimerizados de estireno expandibles, de partículas finas que están caracterizados por- que contienen junto con los compuestos de bromo orgánicos que sirven de agentes antiinflamantes, y las alcanolaminas



- inhomogéneamente repartidos 0,0001 a 0,2 por ciento en peso, referido al polimerizado de estireno, de uno o varios compuestos de bromo orgánicos, polimerizables o copolimerizables con el estireno, con uno o varios átomos de bromo en el enlace alifático o cicloalifático, en forma de sus polímeros, copolímeros o monómeros, encontrándose el compuesto de bromo orgánico solamente en una zona marginal delgada de las partículas, mientras que el interior de las partículas está exento de dicho compuesto de bromo.
- 5
- 10 La pequeña zona marginal de células finas de cada partícula se puede obtener según la invención haciendo difundir una sustancia formadora de núcleo apropiada bajo condiciones adecuadas desde afuera en las partículas, limitando, sin embargo, el tiempo disponible para la difusión de tal forma que solamente se nuclea una zona marginal, delgada.
- 15
- Semejantes partículas tienen después del espumado 5 a 7 células/mm en el interior, mientras que la pequeña zona marginal presenta un número de células considerablemente más elevado. Según el procedimiento de obtención respectivo para el poliestireno expandible se puede proceder de diferente forma. Preparado el poliestireno expandible, por ejemplo por polimerización en suspensión se dosificará la sustancia formadora de núcleo, convenientemente, poco antes, durante o después de terminado el ciclo de reacción, en la suspensión y se enfriará en forma usual.
- 20
- 25 Pero también es posible suspender granulado terminado, expandible



- en un medio inerte, apropiado, calentarlo bajo presión a una temperatura por encima del punto de plastificación del poliestireno expandible, dosificar la sustancia formadora de núcleo, y enfriarlo nuevamente después de cierto tiempo para difundir
- 5 la sustancia formadora de núcleo. Además es posible en la obtención de poliestireno expandible introducir la sustancia formadora de núcleo mediante una así llamada impregnación posterior hacia el final del ciclo de impregnación en el recipiente de reacción y concluir el proceso de impregnación en forma usual.
- 10 En caso de utilizar compuestos de bromo polimerizables se puede obtener la pequeña zona marginal de células finas de las partículas prevista conforme a la invención, haciendo difundir un compuesto orgánico, polimerizable o copolimerizable con estireno que contiene uno o varios átomos de bromo ligados en forma ali-
- 15 fática o ciclo-alifática desde afuera en las partículas de poliestireno expandible, eligiendo las condiciones de tal forma que la polimerización o bien la copolimerización del compuesto de bromo orgánico se realiza simultáneamente. Los polimerizados de elevado peso molecular que se forman en la polimerización o
- 20 bien copolimerización prácticamente ya no son difundibles y provocan que solamente se nucleíza una zona marginal delgada de las partículas. Dependiendo del procedimiento de obtención para el poliestireno expandible se puede proceder en diferentes formas para obtener la zona marginal delgada. Preparando el poli-
- 25 estireno expandible, por ejemplo por polimerización en suspensión se dosificará el compuesto de bromo que actúa como sustancia



formadora de núcleo, ventajosamente en el momento entre el "particle identity point" y el final de ciclo de polimerización, en la suspensión y se enfriará en forma usual. Pero también es posible suspender granulado terminado, expandible en medio inerte, apropiado, calentarlo bajo presión a una temperatura por encima del punto de plastificación del poliestireno expandible, dosificar el compuesto de bromo que actúa como sustancia formadora de núcleo, y enfriarlo nuevamente después de cierto tiempo para difundir y polimerizar la sustancia formadora de núcleo.

5

10 Además es posible en la obtención de poliestireno expandible introducir la sustancia formadora de núcleo mediante una así llamada impregnación posterior hacia el final del ciclo de impregnación en el recipiente de reacción y concluir el proceso de impregnación en forma usual.

15 En caso de utilizar adicionalmente agentes ignífugos, conteniendo bromo y alcanolaminas un procedimiento apropiado para la obtención de tales polimerizados de estireno expandibles consiste en polimerizar estireno y, en caso dado, comonómeros usuales en forma en sí conocida en suspensión acuosa mediante iniciadores de radicales a temperaturas por encima de 85°C y se adiciona una alcanolamina soluble en la fase orgánica de la suspensión antes o durante la polimerización. El compuesto de bromo que actúa como sustancia formadora de núcleo se adicionará a la suspensión, ventajosamente, en el tiempo entre el "particle identity point" y el final del ciclo de polimerización y la

20

25



polimerización se terminará en forma usual.

Como sustancia formadora de núcleo se pueden utilizar, en principio, todas las sustancias conocidas como formadoras de gérmenes para poliestireno expandible, en especial, las sustancias orgánicas muy eficientes con tres y más átomos de bromo ligados en forma alifática o cicloalifática por molécula y los polímeros bromados de un 1,3-dieno con un grado de polimerización ≥ 2 . La sustancia formadora de núcleo está contenida en el polimerizado de estireno expandible, ventajosamente en una concentración de un 0,0001 - 0,2 por ciento en la distribución inhomogénea descrita.

Como sustancias formadoras de núcleo se prestan, además, en principio, todos los compuestos de bromo orgánicos, polimerizables con átomos de bromo alifáticos o cicloalifáticos. En este caso, una sustancia presenta un efecto tanto más favorable cuanto mejor polimerizable o bien copolimerizable es con estireno.

Según una forma de ejecución específica de la invención los polimerizados de estireno expandibles contienen adicionalmente como agentes ignífugos unos compuestos de halógeno orgánicos, además de las alcanolaminas. Como compuestos de halógeno orgánicos, ignífugos se utilizan, especialmente, los compuestos de bromo, tales como los oligómeros de butadieno o del isopreno bromados con un grado de polimerización medio de 2 a 20. La bromación puede ser parcial o total. Como representantes típicos



sean mencionados: el 1,2,5,6-tetrabromociclooctano, el 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, el polibutadieno bromado con un grado de polimerización de por ejemplo 3 a 15, el 1-(α,β -dibromoetil)-3,4-dibromociclohexano. Las cantidades ascienden usualmente a 0,2 a 3 por ciento, preferentemente, 0,4 a 1,0 por ciento. 5 Puede ser ventajoso adicionar sustancias de efecto sinergista, tales como el peróxido de di-t-butilo, el peróxido de dicumilo, el poli-p-diisopropilbenceno etc.

Según la misma forma de ejecución de la invención los polimerizados de estireno expandibles contienen, además, productos de oxalquilación del amoniaco o de aminas primarias o secundarias, tal y como se reivindican por ejemplo en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 104 867. Alcanolaminas bien apropiadas son por ejemplo las monoalcanolaminas, tales como la 15 N-decil-etanolamina, la N-metiletanolamina, la N-estearil-etanolamina, la N,N-bis-n-dodeciletanolamina y la N,N-bis-ciclohexilpropanol(2)-amina, las dialcanolaminas, tales como la N,N-bis(2)-hidroxi-propil-n-dodecilamina o la N,N-bis-hidroxi-etil-n-octadecilamina y las trialcanolaminas, tales como la tri-(N-20 2-hidroxibutil)-amina. Las alcanolaminas se emplean en cantidades de 0,0001 hasta 1, especialmente, 0,0001 hasta 0,1 por ciento en peso, referido al polimerizado de estireno. Las sustancias se pueden adicionar o bien a la fase orgánica o a la fase acuosa o también a la mezcla de reacción durante o hacia



el final de la polimerización.

5 Se ha verificado que los cuerpos de moldeo preparados a partir de los poliestirenos expandibles conformes a la invención se pueden desmoldear, sorprendentemente, al cabo de tiempos de residencia mínima muy breves. La estructura celular en el interior de cada partícula es gruesa lo que resulta en un coeficiente de conductividad calorífera favorable, a saber bajo, y solamente una pequeña zona marginal, que es insignificante comparado con la superficie total de la sección transversal de perla, presenta una estructura celular fina.

15 Otra ventaja de los poliestirenos expandibles, conformes a la invención consiste en que los cuerpos de moldeo obtenidos a partir de ellos tienen dimensiones muy estables, es decir la depresión superficial de los lados que se observa normalmente es prácticamente inexistente.

20 Con los poliestirenos expandibles conformes a la invención se obtienen, además, cuerpos de moldeo en los cuales los pesos volumétricos de pequeños elementos volumétricos prácticamente no se diferencian por todo el cuerpo de moldeo. Esto adquiere gran importancia en la obtención de láminas de plástico celular a partir de bloques en cuyo caso es preciso asegurar determinados pesos volumétricos mínimos.

Polimerizados de estireno son a los efectos de la invención



poliestireno y copolimerizados de estireno que contienen, como mínimo, un 50 por ciento en peso de estireno incorporado por polimerización. Como compuestos de copolimerización entran en consideración, por ejemplo 4-metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, estirenos alquilados en el núcleo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, vinilcarbazol, anhídrido de ácido maléico o también pequeñas cantidades de compuestos conteniendo dos enlaces dobles polimerizables, tales como butadieno, divinilbenceno, butanodioldiacrilato etc.

Los polimerizados de estireno contienen uno o varios agentes de expansión en distribución homogénea. Como agentes de expansión se prestan, por ejemplo los hidrocarburos o los hidrocarburos halogenados gaseosos o líquidos bajo condiciones normales, que no disuelven el polimerizado de estireno y cuyo punto de ebullición está por debajo del punto de plastificación del polimerizado. Agentes de expansión apropiados son, por ejemplo propano, butano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, diclorodifluorometano y trifluoroclorometano.

Por regla general, los agentes de expansión están contenidos en los polimerizados de estireno en cantidades de entre 3 y 15 por ciento en peso, referido al polimerizado.

El polimerizado puede contener, además, aditivos tales como plastificantes, estabilizadores, colorantes, cargas o agentes



ignífugos. Los poliestirenos expandibles conforme a la invención pueden estar recubiertos en forma conocida con sustancias con las que se logra la difícil inflamabilidad, se evita un apelmazado durante la preexpansión y una carga estática, y se logra
5 reducir aún más el tiempo de residencia mínima en el molde.

Los polimerizados de estireno expandibles se preparan según los procedimientos usuales. Se pueden obtener en forma de perla o en forma arbitraria. Las partículas poseen, ventajosamente, un diámetro de 0,1 a 6 mm, especialmente, 0,4 a 3 mm.

10 La distribución inhomogénea de la sustancia formadora de núcleo dentro de cada partícula prevista según la invención se puede lograr haciendo difundir una sustancia formadora de núcleo apropiada desde afuera en las partículas, reduciendo, sin embargo, el tiempo de difusión de tal forma que solamente se nucleiza
15 una pequeña zona marginal; dependiendo del procedimiento de obtención para el poliestireno expandible se puede proceder de diferente forma. Preparando el poliestireno expandible, por ejemplo según el procedimiento de polimerización en suspensión conocido se introduce la sustancia formadora de núcleo en un
20 momento determinado en la suspensión. Este momento depende, empleando sustancias formadoras de núcleo no polimerizables, de las condiciones de polimerización elegidas. Polimerizando a temperaturas por encima del punto de plastificación de poliestireno expandible se realiza la adición poco antes/o poco des-
durante



pués de terminado el ciclo de polimerización. Lo importante en este contexto es la velocidad con que se enfría el recipiente de reacción después de terminado el ciclo de polimerización. Cuanto más baja es la temperatura de polimerización tanto más temprano se adiciona la sustancia formadora de núcleo; por regla general se dosifica 0 a 120 minutos antes de finalizado el ciclo de polimerización. La sustancia formadora de núcleo se introduce, convenientemente, en forma disuelta en una sustancia o una mezcla de varias sustancias que son apropiadas como agentes de expansión para el poliestireno expandible, preferentemente, en la o en las sustancias que se emplean como agentes de expansión para el producto respectivo. En caso de que la sustancia formadora de núcleo sea soluble en agua o bien soluble en alcohol se puede adicionar en solución acuosa o bien en solución alcohólica. También se pueden emplear otros líquidos orgánicos miscibles con agua e insolubles en poliestireno como disolventes para la sustancia formadora de núcleo.

Esta distribución inhomogénea de la sustancia formadora de núcleo dentro de las partículas se puede lograr conforme a la invención haciendo difundir un compuesto de bromo orgánico apropiado como sustancia formadora de núcleo y polimerizable o copolimerizable con estireno desde afuera en las partículas, eligiendo las condiciones de tal forma que mediante la polimerización que transcurre al mismo tiempo se impide que el compuesto de bromo orgánico penetre demasiado profundamente en



las partículas y solamente se nucleiza una zona marginal delgada. Dependiendo del procedimiento de obtención para el poliestireno expandible se puede proceder de diferente forma. Preparando el poliestireno expandible por ejemplo según el procedimiento de polimerización en suspensión conocido se introduce la sustancia formadora de núcleo en un momento determinado en la suspensión. Este momento depende, por un lado, de las condiciones de polimerización elegidas y, por el otro lado, de la velocidad de polimerización o bien copolimerización del compuesto de bromo empleado. En todo caso, es preciso efectuar la adición después de alcanzado el así llamado "particle identity point" (para la definición véase por ejemplo J. of App. Polymer Sci., 3, 1960, 374), ya que de lo contrario el compuesto de bromo polimerizable se distribuyese, debido a los procesos de unión y separación continuas a los cuales están sujetas las gotitas de la fase orgánica hasta este punto, por todo el corte transversal de partícula. Por el otro lado se tiene que realizar la adición tanto tiempo antes del punto en que la temperatura del poliestireno expandible pasa durante el enfriamiento al final del ciclo de polimerización por debajo de la temperatura de transición vítrea, que el compuesto de bromo polimerizable todavía se pueda difundir en las partículas y polimerizar. Se adicionará, por lo general, después de transcurrido el 40 a 95 por ciento del tiempo de polimerización.

25 La sustancia formadora de núcleo se introduce, convenientemente,



en forma disuelta en una sustancia o una mezcla de varias sustancias que son apropiadas como agentes de expansión para el poliestireno expandible, preferentemente, en la o en las sustancias que se emplean como agentes de expansión para el producto respectivo. En caso de que la sustancia formadora de núcleo sea soluble en agua o bien soluble en alcohol se puede 5 adicionar en solución acuosa o bien en solución alcohólica. También se pueden emplear otros líquidos orgánicos miscibles con agua e insolubles en poliestireno como disolventes para la 10 sustancia formadora de núcleo. Efectuando la adición relativamente temprano se puede dosificar la sustancia formadora de núcleo en solución de estireno, sin que se aumente el contenido restante en monómeros en el producto final.

En caso de ya tener un poliestireno expandible, listo, y queriendo 15 obtener solamente la zona marginal de partículas de células finas se puede proceder por ejemplo del siguiente modo:

Se suspende el poliestireno expandible en un reactor resistente a la presión empleando un dispersante orgánico o inorgánico conocido, en un medio de suspensión inerte, normalmente agua, 20 y se calienta la suspensión a una temperatura que se halla por encima del punto de plastificación del poliestireno expandible. La sustancia formadora de núcleo se adiciona en la misma forma descrita en el procedimiento de obtención por polimerización en suspensión. La suspensión se mantiene todavía 25 por cierto tiempo a una temperatura por encima del punto de



plastificación del poliestireno expandible y, a continuación, se enfría. El tiempo necesario para la difusión de la sustancia formadora de núcleo y su polimerización - en caso de utilizarse sustancias formadoras de núcleo polimerizables - viene determinado de la temperatura elegida; ascenderá, por lo general, a 15 a 120 ó bien 300 minutos. Escogiendo sustancias formadoras de núcleo polimerizables puede ser conveniente en caso de que se apliquen temperaturas relativamente bajas acelerar la polimerización del compuesto de bromo orgánico, polimerizable adicionando una pequeña cantidad de un iniciador formador de radicales conocido.

En caso de preparar el poliestireno expandible según procedimientos ya conocidos mediante una así llamada impregnación posterior (= impregnación posterior de partículas de poliestireno ya acabadas con agente de expansión), se puede nucleizar la zona marginal de partícula en forma especialmente ventajosa. La sustancia formadora de núcleo se adiciona simplemente en un momento determinado antes de finalizado el proceso de impregnación en el recipiente de reacción y el proceso de impregnación se concluye en forma usual. La sustancia formadora de núcleo se dosifica en la misma forma que en el procedimiento de obtención por polimerización en suspensión. El momento en que se efectúa la adición depende aquí nuevamente de la altura de la temperatura elegida. En caso de sustancias formadoras de núcleo no polimerizables se encuentra entre 15 y 120 minutos y en caso de sustancias formadoras de núcleo polimerizables entre 15 y 300



minutos antes de terminado el ciclo de impregnación. Escogiendo sustancias formadoras de núcleo polimerizables puede ser conveniente en caso de que se apliquen temperaturas relativamente bajas acelerar la polimerización del compuesto de bromo orgánico, polimerizable adicionando una pequeña cantidad de un iniciador formador de radicales conocido.

Las sustancias formadoras de núcleo apropiadas según el procedimiento conforme a la invención son, especialmente, compuestos que contienen tres o más átomos de bromo ligados en forma alifática o cicloalifática, como por ejemplo, bromoformo, bromal, tetrabromoetano, tetrabromoetileno, tribromoetileno, tribromoetano, tetrabromobutano, $\text{[1-cloro-2,2,2-tribromo]etil-2,3-dibromopropionato}$, hexabromoetano, aceite de parafina bromado con un contenido en bromo de un 30 por ciento, $\text{[1,2-dibromoetil-3,4-dibromo-ciclohexano]}$, $\text{[1,2,5,6-tetrabromo-ciclooctano]}$, $\text{[fenil-tribromoetano]}$, $\text{[p-bis-tribromometil-benceno]}$, $\text{[2,2,2-tribromoetanol]}$, $\text{[bis-2,2,2-tribromoetil-éter]}$, $\text{[1,1,1-tribromoacetona]}$, ácido tribromoacético, monobromalurea y otros.

Sustancias formadoras de núcleo apropiadas para realizar el procedimiento conforme a la invención son, además, compuestos polimerizables o copolimerizables con estireno que contienen uno o más átomos de bromo en enlace alifático o cicloalifático, como por ejemplo el $\text{[2,3-dibromopropiléster de ácido acrílico]}$, el $\text{[2,3-dibromopropiléster de ácido metacrílico]}$, el $\text{[3-bromopropiléster de ácido acrílico]}$, el $\text{[3-bromopropiléster de ácido met-]}$



acrílico, el bis-2-bromoetiléster de ácido maleico, el 2-bromo-
etiltriethylamonio-acrilato, el metiléster de ácido γ -bromo-cro-
tónico, el 2-bromo-ciclohexiléster de ácido acrílico, la metilen-
[acrilamida], la [2,3-dibromopropionamida], la N-[2-bromo-
5 etil]-metacrilamida, el bromuro vinílico, el bromuro vinildéni-
co, el éster de ácido [2,3-dibromopropil]-[2,3-dicloropropil]-
[alil]-fosfórico, el 2,3-dibromopropilailéter, el O-[1,2-
dibromoetil]-estireno, el m-[tribromometil]-estireno, el [1-
cloro-2,2,2-tribromo]-etil-acrilato, el [1-cloro-2,2,2-tribromo]-
10 etil-metacrilato, el 2-bromoetilacrilato, el 2,2,2-tribromoetil-
acrilato, el tetrabromobutanodioldiacrilato, el [1-cloro-2,3-
dibromo]-propilacrilato, el [1-cloro-2,3-dibromo]-propilmet-
acrilato etc.

15 El compuesto de bromo orgánico, polimerizable ha de contener
un 10 a 90 por ciento en bromo, preferentemente, un 30 a 80 por
ciento. También se pueden entremezclar.

Los polimerizados de estireno según la invención se obtienen,
convenientemente, mediante polimerización en suspensión cono-
cida a temperaturas de 85 a 130°C.

20 Como estabilizadores de suspensión se pueden emplear coloides
protectores, orgánicos, tales como polivinilalcohol, polivi-
nilpirrolidona o agentes auxiliares de suspensión minerales,
tales como fosfato tricálcico finamente repartido, o sulfato
de bario etc.



La polimerización se inicia en forma usual mediante una o varias sustancias formadoras de radicales, por ejemplo t-butilperbenzoato, t-butil-perisonononanoato, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dibenzoilo o mezclas de estas sustancias.

5 Se ha visto que los tiempos de residencia mínima en el molde de cuerpos de moldeo obtenidos según la invención a partir de poliestireno expandido son mucho más cortos en comparación con productos obtenidos según el mismo procedimiento pero preincindiendo de nucleizar la zona marginal de partícula. Dichos
10 tiempos se han reducido para el producto conforme a la invención por un 60 - 99 por ciento, normalmente, un 75 - 95 por ciento. El grado de reducción depende, obviamente, de la cantidad de sustancia formadora de núcleo utilizada.

Los tiempos de residencia mínima en el molde (TRM) se determinan
15 según el método que sigue: las partículas de polimerizado de estireno preexpandidas se sinterizan en un molde mediante vapor de agua en cuerpos de moldeo en cuyo centro se ha colocado una sonda de presión. Se determina el tiempo que transcurre desde el comienzo del enfriamiento hasta el momento en que la
20 presión en el interior del cuerpo de moldeo ha bajado a 1,05 bar. La experiencia enseña que el cuerpo de moldeo se puede desmoldear sin peligro bajo esta presión.

Los cuerpos de moldeo que se obtuvieron a partir de polimerizados



de estireno expandibles, de partículas finas no tienen, normalmente, el mismo peso volumétrico en cada elemento volumétrico, sino presentan una distribución de densidad tal que en las zonas marginales del cuerpo de moldeo hay pesos volumétricos más elevados que en las zonas hacia el interior del cuerpo de moldeo. Puede llegar a tal extremo que el peso volumétrico en la zona marginal es el doble del peso en el interior. En la obtención de láminas a partir de bloque de espuma plástica esto conduce a láminas con diferentes pesos volumétricos lo que es indeseable desde el punto de vista de la calidad.

Se ha constatado, ahora, que a partir de los polimerizados de estireno expandibles, de partículas finas, obtenidos según la invención se pueden preparar cuerpos de moldeo que prácticamente no presentan diferentes pesos volumétricos por todo su volumen.

Para determinar la distribución de peso volumétrico se corta de un bloque plástico de un tamaño de 100 x 100 x 50 cm de mitad a mitad de las superficies laterales grandes un bloque del tamaño de 15 x 15 x 50 cm y éste se corta en nuevamente diez partes de 15 x 15 x 5 cm. De cada una de los diez pedazos se determina el peso volumétrico y de esta manera se obtiene la distribución de peso volumétrico desde la mitad de una de las superficies laterales grandes del bloque hasta la otra. Los datos característicos de la curva de distribución de peso volu-



métrico así obtenida son el exceso de peso volumétrico (EPV) y la diferencia de peso volumétrico (DPV) que se definen como:

Exceso de peso volumétrico (EPV) $\left[\frac{\%}{\%} \right] =$

$$5 \quad \frac{\text{peso volumétrico medio de los 10 pedazos} - \text{peso volumétrico del pedazo más liviano}}{\text{peso volumétrico del pedazo más liviano}} \times 100;$$

Diferencia de peso volumétrico (DPV) =

$$10 \quad \frac{\text{peso volumétrico del pedazo más pesado} - \text{peso volumétrico del pedazo más liviano}}{\text{peso volumétrico medio de los 10 pedazos}}$$

El exceso de peso volumétrico en por ciento indica por cuantos por cientos es preciso aumentar la pesada o bien el peso específico aparente del polimerizado de estireno preexpandido de partículas finas en la obtención de láminas, si se desea garantizar un determinado peso volumétrico mínimo para la lámina más liviana. La diferencia de peso volumétrico constituye una medida para la diferencia entre el peso de la lámina más liviana y la más pesada, referido al peso volumétrico medio.

Las partes mencionadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.



EJEMPLO 1

En una caldera de agitación resistente a la presión a partir de
acero inoxidable se calienta una mezcla a partir de 150 partes
de agua potable, 0,1 parte de fosfato sódico, 100 partes de
5 estireno, 0,45 partes de peróxido de benzoilo, 0,15 partes de
terc.-butilperbenzoato y 7 partes de pentano bajo agitación a
90°C. Al cabo de 2 horas a 90°C se adicionan 4 partes de una
solución de polivinilpirrolidona al 10 por ciento. Al cabo de 6
horas a 90°C se calienta por 2 horas a 100°C y por 2 horas a
10 120°C.

45 minutos antes del final de ciclo se adiciona 0,01 parte
de tetrabromoetano disuelto en 1 parte de pentano. Después de
terminado el ciclo de polimerización se enfría. El polimeriza-
do de perla formado se separa de la fase acuosa, se lava, se
15 seca y se tamiza.

La fracción de perlas con un diámetro de entre 1,0 y 2,3 mm se
preexpande en un aparato de preexpansión continuo con agitador
de tipo Rauscher mediante vapor de agua a un peso específico
aparente de 15 g/l, se almacena por 24 horas y, a continuación,
20 se sinteriza en un molde de bloque de tipo Rauscher por 20 se-
gundos mediante tratamiento con vapor con una presión de 1,8
bar dando un bloque. El tiempo de residencia mínima en el molde
asciende a 8 minutos, el exceso de peso volumétrico a un 5,3 por
ciento y la diferencia de peso volumétrico a 0,15. Las perlas



preexpandidas tienen la siguiente estructura celular: zona marginal aproximadamente 0,7 mm de ancha, un promedio de 18 células por mm; zona interior, 6 células por mm en promedio.

EJEMPLO COMPARATIVO

5 Procediendo como en el ejemplo 1, prescindiendo, sin embargo, de adicionar tetrabromoetano se obtiene un producto que presenta, al moldearlo bajo las mismas condiciones del ejemplo 1 en un bloque, los siguientes resultados:

- residencia mínima en el molde 105 minutos;
- 10 exceso de peso volumétrico 31 %;
- diferencia de peso volumétrico 0,65 ;

Las perlas preexpandidas no tienen una zona marginal, sino una estructura celular uniforme por toda la sección transversal de perla de 5 células/ mm.

EJEMPLO 2

15

Se procede como en el ejemplo 1 cambiando, sin embargo, el tiempo en que se adiciona la solución de la misma cantidad de tetrabromoetano en pentano. Los resultados obtenidos se aprecian en la tabla 1.



Tabla 1

	tiempo de adición an- tes del final del ciclo (min)	TRM (min)	EPV (%)	DPV	anchura de la zo- na margi- nal (mm)	número de células interior ZM (células/mm)
5	45 +	8	6,3	0,15	0,7	6 18
	60	9	9,5	0,19	1,2	6 15
	30	8	6,5	0,16	0,6	4 17
	15	30	14,8	0,52	0,6	4 13
10	5	53	15,2	0,55	0,4	5 10

+ idéntico con el ejemplo 1

ZM = zona marginal.

EJEMPLO 3

15 Se procede como en el ejemplo 1, variando, sin embargo, la cantidad de tetrabromoetano. Se adiciona otra vez en forma de solución en pentano. Se adiciona cada vez 30 minutos antes de terminado el ciclo. Se obtienen los resultados indicados en la tabla 2.

Tabla 2

	cantidad dosificada (partes)	TRM (min)	EPV (%)	DPV	anchura de la ZM (mm)	número de células interior ZM (células / mm)
20	0,01	8	6,5	0,16	0,6	4 17
	0,0067	28	14,2	0,44	0,5	5 11
25	0,0033	52	14,5	0,53	0,4	4 9



EJEMPLO 4

Se procede como en el ejemplo 1, empleando, sin embargo, en lugar del tetrabromoetano 0,005 partes de tetrabromobutano disueltos en 1 parte de pentano. Se adiciona 45 minutos antes de terminado el ciclo. En la obtención de un bloque a partir del producto obtenido se midieron los siguientes valores:

tiempo de residencia mínima en el molde:	21 minutos;
exceso de peso volumétrico	9,5 %;
diferencia de peso volumétrico	0,37.

- 10 Las perlas preexpandidas tienen una zona marginal de células finas con una anchura de 0,5 mm. El número medio de células en la zona marginal asciende a 1,3 células/mm y en el interior de las partículas a 6 células/mm.

EJEMPLO 5

- 15 Se procede como en el ejemplo 1, adicionando, sin embargo, en lugar del tetrabromoetano 0,0025 partes de \square 1-cloro-2,2,2-tribromo \square -etil-2,3-dibromopropionato disueltas en 1 parte de pentano 60 minutos antes del final del ciclo. En la obtención de un bloque a partir de este producto se miden los siguientes valores:

tiempo de residencia mínima en el molde:	9 minutos;
exceso de peso volumétrico	5,7 %;
diferencia de peso volumétrico	0,19;



Las perlas preexpandidas presentan una zona marginal de células finas de 0,4 mm de ancho con 19 células/mm en promedio, y una zona interior de células gruesas con 6 células/mm en promedio.

EJEMPLO 6

- 5 En un recipiente cerrado resistente a la presión de acero inoxidable se encuentran 150 partes de agua potable, una solución de fosfato sódico y 1,5 partes de hidroxilapatito que se han precipitado mediante la adición de una solución de cloruro de calcio, y en este recipiente se suspenden 100 partes de un granulado extruido a partir de poliestireno expandible. La suspensión se calienta bajo agitación a 120°C. Luego se agregan 0,01 partes de tetrabromoetano disueltas en 1 parte de pentano. La temperatura se mantiene otros 45 minutos a 120°C, y después se enfría. Después de enfriar se separa el granulado de la fase acuosa, se lava y se seca.

A partir del granulado se moldea un bloque en la forma descrita en el ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados:

tiempo de residencia mínima en el molde:	11 minutos;
exceso de peso volumétrico	7,3 %;
diferencia de peso volumétrico	0,19;

Las partículas preexpandidas tienen una zona marginal de 0,7 mm de ancho y con 15 células/mm en promedio; la zona interior



presenta 6 células/mm. En comparación, el mismo granulado de estireno expandible sin la zona marginal presenta en la obtención de bloque los siguientes resultados:

- tiempo de residencia mínima en el molde: 95 minutos;
- 5 exceso de peso volumétrico 26 %;
- diferencia de peso volumétrico 0,57.

Las partículas tuvieron 4 células/mm. No hubo una zona marginal.

EJEMPLO 7

- 10 En una caldera de agitación de acero inoxidable se calienta una mezcla de 150 partes de agua potable, 0,1 parte de pirofósforo sódico, 100 partes de estireno, 0,45 partes de peróxido de benzoilo, 0,15 partes de terc.-butilperbenzoato y 7 partes de pentano bajo agitación a 90°C. Al cabo de 2 horas
- 15 a 90°C se agregan 4 partes de una solución de polivinilpirrolidona acuosa al 10 por ciento. Al cabo de 6 horas a 90°C se calienta por 2 horas a 100°C y 2 horas a 120°C.

2 horas antes del final del ciclo se adicionan 0,002 partes de [1-cloro-2,2,2-tribromo]-etilacrilato disueltas en 1 parte

20 de pentano. Terminado el ciclo de polimerización se enfría. El polimerizado de perla formado se separa de la fase acuosa, se lava, se seca y se tamiza.



La fracción de perla de un diámetro de entre 1,0 y 2,3 mm se preexpande en un aparato de preexpansión continuo de tipo Rauscher con vapor de agua a un peso específico aparente de 15 g/l, se almacena por 24 horas y a continuación, se sinteriza durante 20 segundos por tratamiento con vapor con una presión de 1,8 bar dando un bloque. El tiempo de residencia mínima en el molde medido asciende a 7 minutos, el exceso de peso volumétrico a 0,06. Las perlas preexpandidas tienen la siguiente estructura celular: zona marginal de aproximadamente 0,4 mm de ancho, un promedio de 25 células/mm, zona interior, un promedio de 7 células/mm.

EJEMPLO COMPARATIVO AL EJEMPLO 7

Procediendo como en el ejemplo 7, prescindiendo, sin embargo, de adicionar el acrilato conteniendo bromo, se obtiene un producto que presenta en la obtención de un bloque bajo las mismas condiciones del ejemplo 7 los siguientes resultados:

tiempo de residencia mínima en el molde:	105 minutos;
exceso de peso volumétrico	31 %;
diferencia de peso volumétrico	0,65.

Las perlas preexpandidas no tienen una zona marginal, sino que presentan una estructura celular uniforme por toda la sección transversal de 5 células/mm.



EJEMPLO 8

Procediendo como en el ejemplo 7, pero cambiando el tiempo de adición de la solución de la misma cantidad de γ -1-cloro-2,2,2-tribromo- γ -etil-acrilato en 1 parte de pentano se obtienen los resultados indicados en la tabla 2.

Tabla 2

tiempo de adición antes de terminado el ciclo	TRM	EPV	DPV	anchura de la ZM	número de células interior ZM
(min)	(min)	(%)		(mm)	(célula/mm)
120 ⁺	7	3,0	0,06	0,4	7 25
180	8	3,5	0,08	0,3	5 24
240	10	4,5	0,12	0,3	5 22
300	10	5,0	0,15	0,3	6 21
360	12	5,0	0,17	0,3	6 18
60	9	4,0	0,12	0,4	5 22
30	15	5,7	0,19	0,7	5 17

⁺ idéntico con el ejemplo 7

EJEMPLO 9

Se procede como en el ejemplo 7 pero se varía la cantidad del γ -1-cloro-2,2,2-tribromo- γ -etil-acrilato que se adiciona otra vez en forma disuelta en pentano. Se efectúa la adición en cada caso 120 minutos antes de terminado el ciclo. Los resultados obtenidos figuran en la tabla 4.



Tabla 4

	cantidad adicionada (partes)	TRM (min)	EPV (%)	DPV	anchura de la ZM (mm)	número de células interior ZM (células/mm)
5	0,002 ⁺	7	3,0	0,06	0,4	7
	0,0015	10	4,3	0,09	0,4	5
	0,001	15	6,8	0,21	0,3	6

⁺ idéntico con el ejemplo 7.

EJEMPLO 10

10 Se procede como en el ejemplo 7 empleando, sin embargo, en lugar del [1-cloro-2,2,2-tribromo]-etil-acrilato 0,01 parte de 2,3-dibromopropil-acrilato disuelto en 1 parte de pentano. La adición se efectúa 120 minutos antes de terminado el ciclo.

15 En la obtención de un bloque a partir del producto obtenido se miden los siguientes valores:

- tiempo de residencia mínima en el molde: 12 minutos;
- exceso de peso volumétrico 6,4 %;
- diferencia de peso volumétrico 0,22.

20 Las perlas preexpandidas tienen una zona marginal de células finas con una anchura de 0,8 mm. El número de células en la zona marginal asciende a 19 células/mm en promedio, en el interior de las partículas a tan sólo 5 células/mm.



EJEMPLO 11

En un recipiente cerrado, resistente a la presión de acero inoxidable se encuentran 150 partes de agua potable, una solución de fosfato sódico y 1,5 partes de hidroxilapatito que se han precipitado mediante la adición de una solución de cloruro de calcio, y en este recipiente se suspenden 100 partes de un granulado extruido a partir de poliestireno expandible. La suspensión se calienta bajo agitación a 120°C. Luego se agregan 0,005 partes de [1-cloro-2,2,2-tribromo]-etil-acrilato disueltas en 1 parte de pentano. La temperatura se mantiene otras 2 horas a 120°C, y después se enfría. Después de enfriar se separa el granulado de la fase acuosa, se lava y se seca.

A partir del granulado se moldea un bloque en la forma descrita en el ejemplo 7, obteniéndose los siguientes resultados:

- 15 tiempo de residencia mínima en el molde: 9 minutos;
- exceso de peso volumétrico 5,6 %;
- diferencia de peso volumétrico 0,16.

Las partículas preexpandidas tienen una zona marginal de 0,7 mm de ancho y con 17 células/mm en promedio; la zona interior presenta 6 células/mm. En comparación, el mismo granulado de estireno expandible sin la zona marginal presenta en la obtención de bloque los siguientes resultados:

- 25 tiempo de residencia mínima en el molde: 99 minutos;
- exceso de peso volumétrico 29 %;
- diferencia de peso volumétrico 0,67.



Las partículas tuvieron 6 células/mm. No hubo una zona marginal.

EJEMPLO 12

5 Ensayo a) En una caldera de presión provista de agitador y enjuagada con nitrógeno de 1 000 l se introduce la siguiente mezcla:

450 litros de agua con una dureza de 15° DH

(dureza alemana)

10 230 g de fosfato sódico

230 g de acetato sódico

560 g de sulfato de magnesio

420 g de estireno

4,5 kg de acrilonitrilo

1,3 kg de t-butilperbenzoato

15 150 g de t-butilperoxoato

760 g de peróxido de dicumilo

1,9 kg de 1,2,5,6,9,10-hexabromociclo-dodecano

42 g de bis-hidroxi-til-dodecilamina

(equivalente a un 0,01 por ciento, referido a estireno).

20 La mezcla se polimeriza bajo agitación en la caldera cerrada por 2 horas a 85°C y, a continuación, por 12 horas a 115°C. Durante el calentamiento de 85°C a 115°C se agregan a la mezcla 15 kg de una solución de polivinilpirrolidona al 10 por ciento con el valor K de 85. 3 horas después de alcanzados los 115°C se introducen 21 kg de n-pentano en el curso de 15 minutos



en la caldera. 2 horas antes de terminado el ciclo se adicionan 42 g de \angle 1-cloro-2,2,2-tribromo \angle -etilacrilato disueltos en 5 kg de n-pentano en el curso de 15 minutos.

5 Ensayo b) En el segundo ensayo se polimeriza la misma mezcla bajo las mismas condiciones de a), pero con una cantidad de 63 g de \angle 1-cloro-2,2,2-tribromo \angle -etilacrilato.

Ensayo c) = ejemplo comparativo a a) y b)

10 Se polimeriza la misma mezcla de a), pero sin la adición del \angle 1-cloro-2,2,2-tribromo \angle -etilacrilato. Los 5 kg de pentano de la segunda adición se suman a la primera.

15 Los polimerizados de los tres ensayos a, b, y c se lavan, se secan y se tamizan. Se preexpande cada vez la fracción de perla de entre 1,0 y 2,3 mm de diámetro en un aparato de preexpansión continuo de tipo Rauscher mediante una corriente de vapor de agua a un peso específico aparente de 15 g/l, se almacena por 24 horas y, a continuación, se sinteriza en un molde de 20 bloque de tipo Rauscher mediante vapor de agua con una presión de 1,8 bar durante 20 segundos dando un bloque. Los resultados obtenidos se desprenden en la tabla 5.



Tabla 5

mediciones	ensayo a)	ensayo b)	ensayo c)
TRM (min)	20	15	50
EPV (%)	6	4	37
DPV	0,1	0,06	0,25
depresión lateral (%)	0,3	0,4	0,4

5

EJEMPLO 13.

10. Ensayo a) Se polimeriza esencialmente la misma mezcla bajo las mismas condiciones indicadas en el ejemplo 12, ensayo a), pero se adicionan 82 g de [1-cloro-2,3-dibromo]-propil-acrilato 2 horas antes de terminado el ciclo disueltos en 5 kg de pentano en el curso de 15 minutos a la caldera.

15. Ensayo b) Se polimeriza esencialmente la misma mezcla y bajo las mismas condiciones indicadas en el ejemplo 12, ensayo a), pero se adicionan 210 g de 2,3-dibromopropil-acrilato disuelto en 5 kg de pentano 2 horas antes de terminado el ciclo en el curso de 15 minutos a la caldera.

20

El ensayo comparativo a los ensayos a) y b) es idéntico con el ensayo c) del ejemplo 12.

A partir de los polimerizados de los ensayos a) y b) se fabrican



en la forma descrita en los ejemplos bloques de espuma plástica. Se obtienen los resultados indicados en la tabla 6.

Tabla 6

medición	ensayo a)	ensayo b)	ensayo c)
5 TRM (min)	18	21	50
EPV (%)	5	7	37
DPV	0,1	0,15	0,25
depresión lateral (%)	0,4	0,3	0,4

10

EJEMPLO 14

15 Ensayo a) Se polimeriza esencialmente la misma mezcla bajo las mismas condiciones indicadas en el ejemplo 12, ensayo a), pero se adicionan 42 g de [1-cloro-2,2,2-tribromo]-etil-acrilato 3 horas antes de terminado el ciclo disuelto en 5 kg de n-pentano en el curso de 15 minutos a la caldera.

20

Ensayo b) Se polimeriza esencialmente la misma mezcla y bajo las mismas condiciones indicadas en el ejemplo 12, ensayo a), pero se adicionan 42 g de [1-cloro-2,2,2-tribromo]-etil-acrilato disuelto en 5 kg de n-pentano 1 hora antes de terminado el ciclo en el curso de 15 minutos a la caldera.



El ensayo comparativo a los ensayos a) y b) es idéntico con el ensayo c) del ejemplo 12.

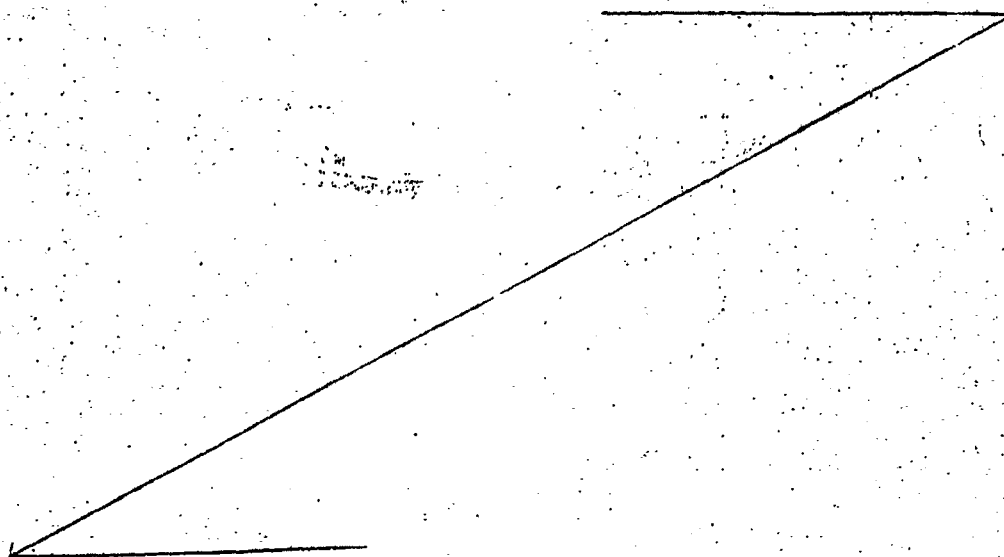
A partir de los polimerizados de los ensayos a) y b) se fabrican en la forma descrita en los ejemplos bloques de espuma plástica. Se obtienen los resultados indicados en la tabla 7.

5

Tabla 7

parámetro de ensayo/ medición	ensayo a)	ensayo b)	ensayo c)
10 tiempo de adición de la sustancia formadora de núcleo (h) ⁺	3	1	2
TRM (min)	25	30	20
EPV (%)	9	12	6
DPV	0,17	0,20	0,1
15 depresión lateral (%)	0,3	0,4	0,3

⁺ (h) antes del final del ciclo





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 patentes presentadas en Alemania, bajo los números: P 24 48 476.2, de fecha 11 de Octubre de 1974, P 24 48 956.3, de 15 de Octubre de 1974 y, P 25 01 680.2, de 17 de Enero de 1975, 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 PREPARAR POLIMERIZADOS DE ESTIRENO EXPANDIBLES; caracterizándose por lo siguiente:

1.-Procedimiento para preparar polimerizados de estireno expandibles, de partículas finas, para la obtención de cuerpos de moldeo de espuma plástica, conteniendo un 0, 0001 hasta 0,2 por ciento en peso, referido al polimerizado de estireno, de una sustancia formadora de núcleo para poliestireno expandible en distribución inhomogénea, hallándose la sustancia formadora de núcleo solamente en la zona marginal delgada de las partículas, mientras que el interior de partícula está exento de la sustancia formadora de núcleo; caracte-



rizado porque se hace actuar sobre las partículas de poliestireno expandibles por encima del punto de plastificación unos compuestos de bromo orgánicos con, como mínimo, tres átomos de bromo ligados en forma alifática o cicloalifática en la molécula, limitando el tiempo disponible para la difusión del compuesto de bromo en las partículas de polimerizado de tal forma que solamente una zona marginal delgada es alcanzada por el compuesto de bromo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de bromo se introduce en las partículas del estireno expandible durante su obtención de polimerización en suspensión, eligiendo el momento para la adición del compuesto de bromo de tal forma que se dispone solamente de un período limitado para la difusión del compuesto de bromo y solamente una zona marginal delgada es alcanzada por la sustancia formadora de núcleo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de bromo polimerizable o copolimerizable con el estireno se hace difundir desde afuera en las partículas del poliestireno expandible bajo las condiciones bajo las cuales se efectúa simultáneamente la polimerización o bien la copolimerización del compuesto de bromo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se hace actuar los compuestos de bromo sobre las partículas de polimerizado, que están en suspensión acuosa,



a temperaturas por encima del punto de plastificación del poliestireno expandible.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque los compuestos de bromo se introducen en las partículas del poliestireno expandible durante su obtención por polimerización en suspensión, hallándose el momento para la adición del compuesto de bromo polimerizable o copolimerizable con estireno entre el "particle identity point" y el final del ciclo de la polimerización.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como compuesto de bromo se emplea el 1-cloro-2,2,2-tri-bromo 7-etil-acrilato.

15 7.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMERIZADOS DE ESTIRENO EXPANDIBLES, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 37 Hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 FEB. 1976

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

SOLÍS ACEBO Y MODEI
Firmado: L. García Fernández