



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO	10 A1
		444.660	
22		FECHA DE PRESENTACION	
		27-1-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
11741/1975	27-1-1975	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARTICULAS DE ESTIRENO POLIMERICO EXPANSIBLES.

71 SOLICITANTE (S)

SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

No. 25, Minami-Kyobatecho 1-chome, NARA-SHI, Japón.

72 INVENTOR (ES)

MUTSUHIKO KAJIMURA; TOMOHIKO ISHIDA; YOSHINORI IKEDA, todos de nacionalidad japonesa.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

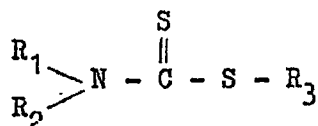
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Composiciones de partículas de estireno polimérico expansibles, que contienen un agente expansible que es volatilizable y o no disuelve o puede hinchar ligeramente a las partículas de estireno polimérico y una pequeña cantidad de un compuesto de azufre de la siguiente fórmula general:

5



donde

10

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan grupos alquilo inferior, aralquilo o arilo o bien R₁ y R₂ pueden estar unidos para formar un grupo alquileno; R₃ es un átomo metálico equivalente a monovalente, amonio o amina orgánica, que pueden formar sales solubles en disolventes orgánicos o un grupo $-(\text{S})_n-\text{CS}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array}$, donde n es un número entero de 0 a 5 y R₁ y R₂ son los definidos anteriormente.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

Las partículas de estireno polimérico expansible que contienen de 1 a 20 % en peso de un agente espumante que es volatilizable, como propano, butano, pentano, cloruro de metilo o diclorofluormetano en partículas de estireno polimérico ya son conocidas. Estas partículas de estireno polimérico expansibles, producen partículas de polímero pre-expansible con celdillas si se calientan a una temperatura superior al punto de ablandamiento de las partículas poliméricas. Se obtienen artículos configurados celulares a partir de las partículas de polímero pre-expansibles anteriores calentando, por ejemplo mediante vapor de agua, a una temperatura supe-

25

30

1 rior al punto de ablandamiento de las partículas de polímero
en la cavidad de un molde, fundiendo las partículas de po-
límico. Por lo tanto, casi todos los artículos configurados
celulares se producen utilizando partículas poliméricas en
5 la actualidad..

La distribución de celdillas en los artículos con-
figurados celulares depende de la de las partículas polimé-
ricas pre-expandidas. La distribución de celdillas en las
partículas poliméricas pre-expandidas influye no solamente
10 en la calidad de los artículos configurados celulares resul-
tantes sino también en la operación de preparación de los
artículos configurados celulares. Generalmente, las partícu-
las poliméricas pre-expandidas se calientan mediante vapor
de agua y se funden en la cavidad de un molde para producir
15 artículos cuya forma es la de la cavidad. Sin embargo, los
artículos configurados celulares tienen tendencia a deformar-
se cuando se sacan sin enfriarlos por debajo de la tempera-
tura de ablandamiento de las partículas poliméricas. Con obje-
to de sacar los artículos configurados celulares sin modifi-
20 car su forma, es necesario enfriar, en general, durante un
periodo de tiempo más largo que el tiempo de calefacción. Por
lo tanto, el tiempo de enfriamiento es un factor muy importan-
te en el ciclo de manufactura de los artículos configurados
celulares. Después de moldeados, los artículos configurados
25 celulares se enfrían en el molde mediante un medio refrige-
rante adecuado, por ejemplo agua. La refrigeración debe pro-
seguirse hasta que las secciones internas del artículo se han
enfriado a una temperatura inferior al punto de ablandamien-
to de los polímeros. Si se saca del molde antes, pueden pro-
30 ducirse deformaciones. Como los artículos configurados celu-

1 lares son buenos aislantes, son necesarios periodos de tiempo
relativamente largos para enfriar las piezas moldeadas.
El periodo después del cual pueden sacarse del molde los
artículos configurados celulares sin que se produzca ningun-
5 na deformación subsiguiente es denominado habitualmente tiempo
mínimo de permanencia.

Por ejemplo, el tiempo mínimo de permanencia de los
artículos configurados celulares con celdillas finas puede
ser reducido en comparación con el de las celdillas grandes,
10 debido a que la membrana de la celdilla se hace proporcional-
mente más delgada a medida que la celdilla es más pequeña y
el agente espumante residual es liberado más rápidamente.
Los artículos configurados celulares producidos, con celdi-
llas finas, no se deforman incluso aunque se saquen de la
15 cavidad del molde cuando están calientes, ya que disminuye
la presión interna de los artículos y el poder de post-expan-
dido. Por lo tanto, resulta posible reducir el periodo de
enfriamiento de los artículos configurados celulares marcada-
mente para obtener artículos configurados celulares con una
20 cara cortada fina ya que el tamaño de celdilla es muy pe-
queño.

Es difícil controlar opcionalmente el tamaño de cel-
dilla de las partículas poliméricas pre-expandidas ya que
la distribución de tamaños de celdilla está influida por mu-
25 chos factores tales como el tipo y la cantidad de agente es-
pumante, el grado de polimerización del estireno y otros fac-
tores desconocidos.

Después de investigar un procedimiento para la obten-
ción de partículas poliméricas pre-expandidas con finas cel-
dillas distribuidas en las partículas, hemos encontrado los
30

1 siguientes hechos.

Las partículas de estireno polimérico pre-expandidas hasta un volumen igual a 70 veces el volumen original de las partículas de estireno polimérico expansible, tienen un tamaño de celdilla comprendido entre 0,01 y 0,3 mm de diámetro en la superficie del corte. Los tamaños de celdilla de 0,08 a 0,3 mm pertenecen a las celdillas grandes. Los artículos configurados celulares con celdillas grandes son duros y tienen buenas propiedades de resistencia al calor. Sin embargo, requieren un largo periodo de enfriamiento de los artículos configurados celulares en la cavidad del molde. Si estos artículos se sacan antes de haberse completado su enfriamiento, los artículos sacados se expanden todavía más debido a que la liberación del agente espumante que queda en las celdillas es considerablemente retrasada cuando las membranas de las celdillas son gruesas. Además, las caras de corte o las caras rasuradas de los artículos configurados celulares son gruesas porque las celdillas son grandes.

Por otra parte, un tamaño de celdilla inferior a 0,08 mm de diámetro pertenece a las celdillas finas. Los artículos configurados celulares con celdillas finas pueden ser sacados después de un periodo de enfriamiento menor ya que la presión interna de las celdillas desciende rápidamente y las caras de corte o caras rasuradas de los artículos son muy finas. Sin embargo, las superficies de las partículas pre-expandidas son brillantes y las superficies de los artículos configurados celulares están parcialmente fundidas. Por lo tanto, se obtienen artículos de calidad inferior.

Con objeto de obtener partículas de estireno polimérico pre-expandidas con un tamaño de celdilla fino, la paten

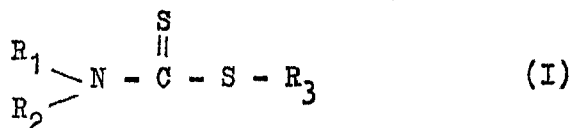
1 te estadounidense nº 3.565.835 (Heinz Weber y colaboradores)
muestra el uso de sulfato amónico y la patente estadouniden-
se nº 3.503.905 (Ludwig Zuern y colaboradores) muestra el -
5 uso de un polímero bromado de un 1,3-dieno. Estos compuestos
son eficaces en la obtención de artículos configurados celu-
lares con un tamaño fino de celdilla; sin embargo, también -
presentan algunos inconvenientes. Por ejemplo, es difícil -
controlar la obtención de un tamaño homogéneo de celdilla fi-
na ya que las partículas poliméricas son influidas por la -
10 temperatura de almacenamiento de las partículas poliméricas
expansibles y la temperatura de calentamiento durante la ope-
ración de pre-expansión. Además, los artículos configurados
celulares obtenidos tienen tendencia a amarillear por exposi-
ción a la luz solar, a los rayos ultravioleta, etc durante -
15 largos periodos de tiempo, a la intemperie, ya que los com-
puestos antes mencionados que quedan como residuo en los ar-
tículos son afectados por los rayos ultravioleta, etc.

EXPLICACION DETALLADA DE LA INVENCION

20 Durante las investigaciones para eliminar los -
efectos indeseables de las partículas poliméricas citadas, -
hemos encontrado que se consigue una mejora incluyendo una -
pequeña cantidad de un compuesto específico en las partículas
de estireno polimérico expansible para obtener partículas de
25 polímero pre-expandidas hasta 70 veces el volumen original -
de las partículas de tamaño fino de celdilla, inferior a -
0,08 mm, preferiblemente inferior a 0,05 mm, sin obtener su-
perficies brillantes y sin que se produzcan coloraciones por
exposición a los rayos ultravioletas, etc y además con un ta-
30 maño de celdilla cuya homogeneidad no es afectada por la va-
riación de las temperaturas del ambiente.

Esta invención se refiere a composiciones de partí

1 culas de estireno polimérico expansible y a un método de pre-
paración de las mismas, especialmente a composiciones de par-
tículas de estireno polimérico expansible que contienen un
5 agente espumante en la proporción de 1 a 20 % del peso de di-
chas partículas poliméricas, que es volatilizable y que no
disuelve o que puede hinchar ligeramente las partículas de es-
tireno polimérico y un compuesto de azufre en la proporción
de 0,0001 a 0,05 % del peso de dichas partículas poliméricas,
con la siguiente fórmula general:



donde

15 R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan grupos al-
quilo inferior, aralquilo o arilo o bien R_1 y R_2 pue-
den estar unidos entre sí para formar un grupo alqui-
leno;

20 R_3 es un átomo metálico equivalente a monovalente, amonio
o amina orgánica, que puede formar sales solubles en
disolventes orgánicos o un grupo $-(\text{S})_n-\text{CS}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_1 \end{array}$, donde
n es un número entero de 0 a 5 y R_1 y R_2 son los definidos ante-
riormente.

25 Las partículas de estireno polimérico de esta inven-
ción incluyen las partículas poliméricas preparadas por poli-
merización de monómeros vinil-aromáticos tales como estireno,
viniltolueno, isopropiltolueno, α -metiltolueno, metilestireno
nuclear, cloroestireno, terc-butilestireno, etc; partículas
de copolímeros de estireno preparadas por copolimerización
30 de un monómero estirénico con monómeros como 1,3-butadieno,
acrilato de alquilo (por ejemplo acrilato de butilo, acrila-

1 to de etilo y acrilato de 2-etilhexilo), metacrilato de alqui
lo (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de butilo
y metacrilato de 2-etilhexilo), acrilonitrilo, acetato de vi-
5 nilo, α -metiletileno, divinilbenceno, maleato de dimetilo y
maleato de diétilo, donde el estireno monómero está presente
en una proporción de alrededor del 50 % en peso como mínimo,
calculada sobre el copolímero.

Naturalmente, las partículas de estireno polimérico
pueden ser producidas por cualquier técnica conocida, por
10 ejemplo por polimerización en suspensión o en masa, para ob-
tener partículas en forma de perlas o granza. Estas partícu-
las poliméricas tienen un diámetro medio de partícula de 0,2
a 6 mm, preferiblemente de 0,4 a 3 mm.

Los agentes espumantes empleados en esta invención
15 son aquéllos que no disuelven a las partículas de estireno
polimérico o que las hinchan ligeramente, con un punto de
ebullición inferior al punto de ablandamiento de las partícu-
las poliméricas citadas. Los agentes espumantes pueden ser
20 hidrocarburos alifáticos como propano, butano, isobutano,
pentano, neopentano, isopentano, hexano y butadieno; hidrocar-
buros cíclicos alifáticos como ciclobutano, ciclopentano y
ciclohexano e hidrocarburos halogenados como cloruro de meti-
lo, cloruro de metileno, diclorofluormetano, clorotrifluorme-
25 fluormetano, diclorodifluormetano, clorodifluormetano y tricloro-
fluormetano. Estos agentes espumantes son impregnados en las
partículas poliméricas en una proporción de 1 a 20 % del peso
de las partículas de estireno polimérico.

30 Cuando se utilizan propano, butano o mezclas de
ambos como agente espumante, se prefiere utilizar una peque-
ña cantidad de disolvente orgánico que pueda disolver a las

1 partículas de estireno polimérico. Este disolvente orgánico
puede ser dicloruro de etileno, tricloroetileno, tetracloro-
etileno, benceno, tolueno y xileno. Estos disolventes orgá-
nicos se utilizan en una proporción de 0,01 a 3 % en peso,
5 preferiblemente de 0,05 a 2 % en peso, calculada sobre las
partículas poliméricas.

Los compuestos de azufre empleados en esta invención
están descritos por la fórmula general (I) antes mencionada.
Los compuestos de azufre son los compuestos de tiuram (R_3 re-
10 presenta un grupo $-(S)_n-CS-R$ $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$ en la fórmula general (I)) y
ditiocarbamato (R_3 representa un átomo metálico, amonio o una
amina orgánica).

En la fórmula general (I), R_1 y R_2 pueden ser un gru-
15 po alquilo como metilo, etilo, propilo y butilo; un grupo
aralquilo como bencilo o un grupo arilo como fenilo y tolilo.
Los grupos metileno formados por unión de R_1 y R_2 pueden ser,
por ejemplo, tetrametileno y pentametileno.

Estos compuestos de tiuram incluyen, por ejemplo,
20 los siguientes: monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro
de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, monosulfu-
ro de tetrabutiltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, disul-
furo de N,N'-dimetil-N,N'-difenil-tiuram, monosulfuro de di-
pentametilentiuram, disulfuro de dipentametilentiuram, tetra-
25 sulfuro de dipentametilentiuram, hexasulfuro de dipentameti-
lentiuram y disulfuro de dicitlopentametilentiuram. Estos
compuestos de tiuram se utilizan solos o en combinación de
dos o más compuestos de tiuram.

El ditiocarbamato mostrado en la fórmula general (I)
30 (R_3 significa un átomo metálico, amonio o una amina orgáni-

1 ca) puede ser un dialquilditiocarbamato, un diaralquilditio-
carbamato, un diarilditiocarbamato o un alquilarilditiocar-
bamato. Estos ditiocarbamatos son, por ejemplo, dimetilditio-
5 carbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, dibutildi-
tiorcarbamato de cinc, etilfenilditiocarbamato de cinc, dime-
tilditiocarbamato de cobre, dimetilditiocarbamato de cobre,
dimetilditiocarbamato férrico, dietilditiocarbamato de sele-
nio, dietilditiocarbamato de telurio, dibencilditiocarbamato
de cinc, N-pentametilenditiocarbamato de cinc, dimetilditio-
10 carbamato de plomo, complejo de dibutilamina y dibutilditio-
carbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cadmio, dibutil-
ditiocarbamato de dibutilamonio, dietilditiocarbamato de die-
tilamina, pentametilenditiocarbamato de piperidina, dibutil-
ditiocarbamato de níquel, etc.

15 Después de diversas investigaciones, hemos encon-
trado que los compuestos de azufre de fórmula general (I)
son extraordinariamente eficaces para obtener partículas po-
liméricas pre-expandidas con un tamaño fino de celdilla y
también son eficaces para aumentar la resistencia al calor.
20 de las partículas poliméricas.

De acuerdo con esta invención, las superficies de
las partículas de estireno polimérico pre-expandidas no son
brillantes aunque las partículas poliméricas son de celdilla
fina. Como resultado de ello, se producen en la cavidad del
25 molde artículos configurados celulares sin ninguna superficie
fundida, por el mismo método que los artículos de grandes
celdillas.

Los compuestos de azufre de fórmula general (I) se
emplean en una proporción de 0,0001 a 0,05 % en peso, prefe-
30 riblemente de 0,0005 a 0,025 % en peso, calculado sobre 100

1 partes de partículas de estireno polimérico. Cuando se em-
plean cantidades superiores a las indicadas de los compues-
tos de azufre de fórmula general (I), no se obtiene práctica-
mente ninguna mejora adicional y se deteriora la calidad de
5 las partículas de estireno polimérico y, en el caso de emplear
una cantidad inferior a las cantidades indicadas de los com-
puestos de azufre de fórmula general (I), no se consigue el
efecto de obtención de celdillas finas. Ninguno de los dos
efectos son deseables. Los compuestos de azufre de fórmula
10 general (I) se utilizan habitualmente solos. Pero pueden ser
utilizados en una combinación de dos o más compuestos de azu-
fre de fórmula general (I).

15 Las partículas de estireno polimérico que contienen
compuestos de azufre de fórmula general (I) se producen me-
diante el siguiente procedimiento:

Una solución del compuesto de azufre de fórmula ge-
neral (I) en un disolvente se agrega a una suspensión acuosa
de partículas de estireno polimérico. La mezcla resultante se
calienta con agitación, obteniéndose las partículas de esti-
20 reno polimérico conteniendo el compuesto de azufre de fórmula
general (I).

25 Las partículas de estireno polimérico que contienen
el compuesto de azufre de fórmula general (I) también se ob-
tienen añadiendo el compuesto de azufre al proceso de polime-
rización del estireno. En este caso, los compuestos de azufre
deben agregarse en una proporción no superior al 0,025 % del
30 peso de las partículas de estireno polimérico resultantes,
con objeto de que los compuestos de azufre no actúen como
agentes de transferencia de cadena o como retardantes de la
polimerización.

1 En el procedimiento de polimerización del estireno-
monómero, se utilizan catalizadores de la polimerización. Es-
tos pueden ser peróxidos orgánicos como peróxido de benzofilo,
peróxido de lauroilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxipi-
5 valato de terc-butilo, etc y compuestos azo como azo-bis-iso-
butironitrilo, azo-bis-dimetilvaleronitrilo, etc.

Para suspender suficientemente las partículas de es-
tireno polimérico en los medios acuosos, se utilizan agentes
suspensores. Los agentes suspensores son polvos finos difícil-
10 mente solubles en agua tales como fosfato cálcico, pirofosfa-
to cálcico, pirofosfato sódico, carbonato cálcico, silicato
cálcico, bentonita, hidróxido cálcico, óxido magnésico, etc;
sales metálicas de ácidos grasos como estearato cálcico, es-
tearato de cinc, etc; bis-amidas de ácidos grasos como etilen-
15 bis-estearamida, etc y compuestos poliméricos solubles en
agua como alcohol polivinílico, metilcelulosa, poliacrilami-
da, etc. Estos agentes suspensores se utilizan en general en
una proporción de 0,2 a 3 % del peso del agua.

Las partículas de estireno polimérico expansibles
20 de esta invención producen partículas de estireno polimérico
pre-expandidas por calefacción, que presentan celdillas finas
de tamaño uniforme en comparación con las partículas de esti-
reno polimérico pre-expandidas que no contienen los compuestos
de azufre de fórmula general (I). Las partículas de estireno.
25 polimérico pre-expandidas producidas por esta invención, por
lo tanto, son especialmente útiles para obtener artículos con-
figurados celulares con un bello aspecto y con periodos de
enfriamiento considerablemente más cortos para sacarlos de la
cavidad del molde.

30 Esta invención puede ser aplicada a partículas de es-

1 tireno polimérico expansibles que no producen artículos confi-
gurados celulares preferibles cuando se forman grandes celdi-
llas, para obtener las propiedades preferidas. Esta invención
5 también puede ser aplicada a las partículas de estireno poli-
mérico expansible que producen partículas de estireno polimé-
rico pre-expandidas con celdillas de gran diámetro con objeto
de obtener partículas de estireno polimérico expansibles pre-
feridas en los tratamientos posteriores.

10 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la inven-
ción pero no se dan para limitar el alcance de la misma.

EJEMPLO 1

15 En un autoclave de 5,6 litros, provisto de un agita-
dor mecánico, se introducen 2200 g de estireno monómero, 6 g
de peróxido de benzofilo, 1,2 g de perbenzoato de terc-butilo
y 0,11 g del compuesto de azufre descrito en la Tabla I. A la
mezcla anterior se añaden 2200 g de agua pura, 9,0 g de deca-
hidrato de pirofosfato sódico y 0,48 g de dodecibencenosulfo-
nato sódico. La mezcla resultante se calienta a 80°C con agi-
tación y se añaden 10 g de hexahidrato de cloruro magnésico.
20 Después de reaccionar durante 15 horas a 80°C, la mezcla se
calienta a 100°C y se añaden 66 g de propano y 200 g de pen-
tano. La reacción se efectúa durante 6 horas más. Después el
autoclave se enfría a 30°C y las partículas de estireno poli-
mérico expansible producidas se deshidratan y secan.

25 Después de envejecer durante una semana a 15°C, las
partículas de estireno polimérico expansibles que han pasado
un tamiz de 10-40 mallas ASTM (apertura de malla 1,41-2,00 mm)
se expanden mediante vapor de agua para formar unas partícu-
las de estireno polimérico pre-expandidas con 70 veces el vo-
lumen original.
30

1 Después de envejecer durante 24 horas, las partículas de estireno polimérico pre-expandidas se introducen en la cavidad de un molde con un tamaño de 300 mm x 400 mm x 100 mm y se calienta con vapor de agua para producir los artículos configurados celulares. El tiempo mínimo de permanencia, la distribución de los tamaños de celdilla y el tamaño promedio de celdilla se encuentran en la Tabla I. Como datos comparativos con esta invención, se presentan los resultados obtenidos con partículas de estireno polimérico expansibles preparadas en la forma descrita en el Ejemplo 1 pero sin utilizar ningún compuesto de azufre.

TABLA I

Compuesto de azufre de fórmula general(I)	Tiempo mínimo de permanencia (segundos)	Distribución de tamaños de celdilla (mm)	Tamaño promedio de celdilla (mm)
Ninguno	420	0,05-0,2	0,18
Monosulfuro de tetrametiltiltiuram	250	0,03-0,07	0,04
Disulfuro de tetrabutiltiuram	270	0,03-0,08	0,05
Disulfuro de N,N'-dimetil-N,N'-difeniltiuram	300	0,04-0,10	0,07
Tetrasulfuro de dipentametilentiuram	290	0,03-0,08	0,06
Hexasulfuro de dipentametilentiuram	300	0,03-0,10	0,07

EJEMPLO 2

Se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1, alterando la cantidad de tetrasulfuro de dipentametilentiuram y el tiempo de reacción a 80°C. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

Cantidad añadida (%)	Tiempo mínimo de permanencia (seg.)	Distribución de tamaños de celdilla (mm)	Tamaño promedio de celdilla (mm)	Tiempo de reacción a 80°C (horas)
0,05	280	0,02-0,05	0,04	48
0,025	280	0,02-0,06	0,04	22
0,005	290	0,03-0,08	0,06	15
0,0005	320	0,04-0,10	0,07	15
0,0001	380	0,05-0,17	0,12	15
ninguna	420	0,05-0,20	0,18	15

EJEMPLO 3

En un autoclave de 5,6 litros, provisto de agitador mecánico, se introducen 2000 g de agua pura, 800 g de partículas de estireno polimérico que atraviesan un tamiz con una apertura de mallas de 1,41-1,00 mm, 9 g de decahidrato de pirofosfato sódico y 0,48 g de dodecilsulfonato sódico. Después de calentar a 85°C, se añaden a la mezcla anterior 10 g de hexahidrato de cloruro magnésico. Después se agrega una solución mixta de 0,05 g de disulfuro de dipentametilentiuram en 200 g de estireno monómero y 30 g de tolueno. A lo largo de un periodo de 3 horas, manteniendo una temperatura de 85°C, se añade una solución de 1.000g de estireno monómero, 48g de peróxido de benzil y 12g de perbenzoato de *terc*-butilo. Después de calentar la mezcla a 100°C, se efectúa la reacción durante 6 horas. Después se añaden bajo presión 80 g de propano y 140 g de butano y se lleva a cabo la reacción durante 6 horas más para obtener partículas de estireno polimérico expansible. Cuando las partículas de estireno polimérico expansibles obtenidas se expanden para formar artículos configurados celulares, el tiempo mínimo de

1 permanencia en el molde es de 300 segundos, la distribución de tamaños de celdilla es de 0,02-0,10 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,07 mm.

5 Como ejemplo comparativo, se repite esencialmente el procedimiento del ejemplo anterior, suprimiendo el disulfuro de dipentametilentiuram. En este caso, el tiempo mínimo de permanencia es de 610 segundos, la distribución de tamaños de celdilla es de 0,1-0,3 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,22 mm.

10 EJEMPLO 4

15 En un autoclave de 5,6 litros, provisto de agitador mecánico, se introducen 2200 g de partículas de estireno polimérico que atraviesan un tamiz de 10-14 mallas ASTM (apertura de malla 1,41-2,00 mm), 2200 g de agua pura, 6 g de $Mg_2P_2O_7$ preparado por doble descomposición, 0,4 g de dodecilsulfonato sódico y 0,44 g de hexasulfuro de dipentametilentiuram. A esta mezcla se añaden 44 g de propano y 176 g de pentano y la temperatura se eleva a 100°C, realizando la impregnación durante 5 horas para obtener partículas de estireno polimérico expansibles. Cuando las partículas de estireno polimérico expansibles obtenidas se expanden para formar artículos configurados celulares como se ha descrito en el Ejemplo 1, el tiempo mínimo de permanencia en el molde es de 310 segundos, la distribución de tamaños de celdilla es de 0,02-0,1 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,08 mm.

25 Como ejemplo comparativo, se repite esencialmente el procedimiento del ejemplo anterior suprimiendo el disulfuro de dipentametilentiuram. En este caso, el tiempo mínimo de permanencia es 450 segundos, la distribución de tamaños de celdilla es de 0,07-0,3 mm y el tamaño promedio de celdi-

30

1 lla es 0,18 mm.

EJEMPLO 5

5 Se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1 empleando los ditiocarbamatos citados en la Tabla III en lugar del compuesto de tiuram. Los resultados obtenidos se encuentran también en la Tabla III.

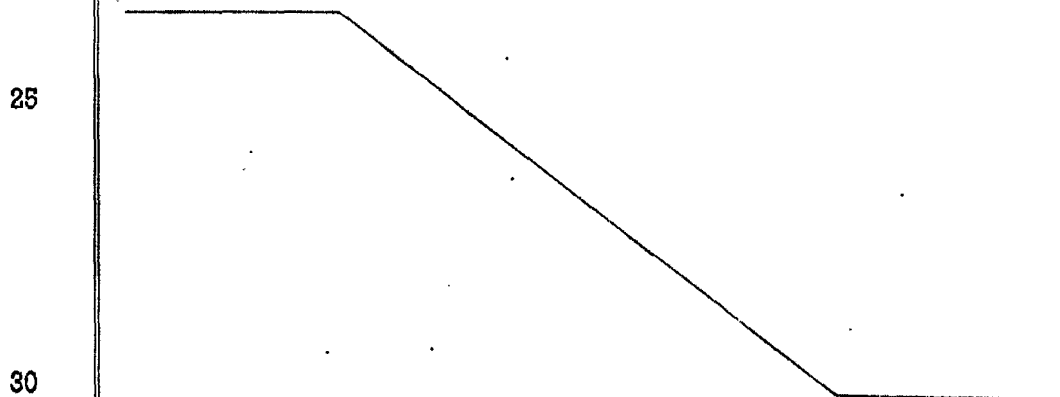
TABLA III

	<u>Compuesto de azufre de fórmula general (I)</u>	<u>Tiempo mínimo de permanencia (seg.)</u>	<u>Distribución de tamaños de celdilla (mm)</u>	<u>Tamaño promedio de celdilla (mm)</u>
10	dietilditiocarbamato de cinc	300	0,04-0,10	0,08
	etilfenilditiocarbamato de cinc	270	0,03-0,07	0,06
	dimetilditiocarbamato de cobre	320	0,05-0,10	0,08
15	ninguno	420	0,05-0,2	0,18

EJEMPLO 6

20 Se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1, empleando cantidades diversas de dietilditiocarbamato de cinc en lugar del compuesto de tiuram. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla IV.

El tiempo de reacción se modifica de acuerdo con la cantidad de dietilditiocarbamato de cinc.



1

TABLA IV

	<u>Cantidad añadida de dietil ditiocar- bamato de cinc (%)</u>	<u>Tiempo mí- nimo de permanencia (segundos)</u>	<u>Distribu- ción de ta- maños de celdilla.(mm)</u>	<u>Tamaño pro- medio de celdilla (mm)</u>	<u>Tiempo de reacción a 80°C (horas)</u>
5	0,05	290	0,03-0,09	0,07	45
	0,025	290	0,04-0,09	0,07	20
	0,005	300	0,04-0,10	0,08	15
	0,0005	330	0,05-0,12	0,10	15
10	0,0001	390	0,05-0,15	0,12	15
	ninguna	420	0,05-0,20	0,18	15

EJEMPLO 7

Se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 3 empleando etilfenilditiocarbamato de cinc en lugar de disulfuro de dipentametilentiamina.

Cuando las partículas de estireno polimérico expansibles obtenidas se expanden para formar artículos configurados celulares, el tiempo mínimo de permanencia es de 330 segundos, la distribución de tamaños de celdilla es de 0,04-0,12 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,09 mm.

Como ejemplo comparativo, se repite esencialmente el procedimiento del ejemplo anterior suprimiendo el etilfenilditiocarbamato de cinc. En este caso, el tiempo mínimo de permanencia es de 610 segundos, la distribución de tamaños de celdilla es de 0,1-0,3 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,22 mm.

EJEMPLO 8

Se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 4 empleando dibutilditiocarbamato de níquel en lugar de hexa-sulfuro de dipentametilentiamina.

30

1

Cuando las partículas de estireno polimérico expansibles obtenidas se expanden para formar artículos configurados celulares, el tiempo mínimo de permanencia es de 350 segundos, la distribución de tamaños de celdilla es de 0,03-0,11 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,09 mm.

5

Como ejemplo comparativo, se repite esencialmente el procedimiento del ejemplo anterior suprimiendo el dibutilditio carbamato de níquel. En este caso, el tiempo mínimo de permanencia es de 450 segundos, la distribución de tamaños de celdilla es de 0,07-0,3 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,18 mm.

10

EJEMPLOS 9-14

Se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 0,055 g de cada compuesto en la combinación de compuestos de azufre de fórmula general (I) en lugar de 0,11 g de compuesto de tiuram.

15

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla V.

20

25

30

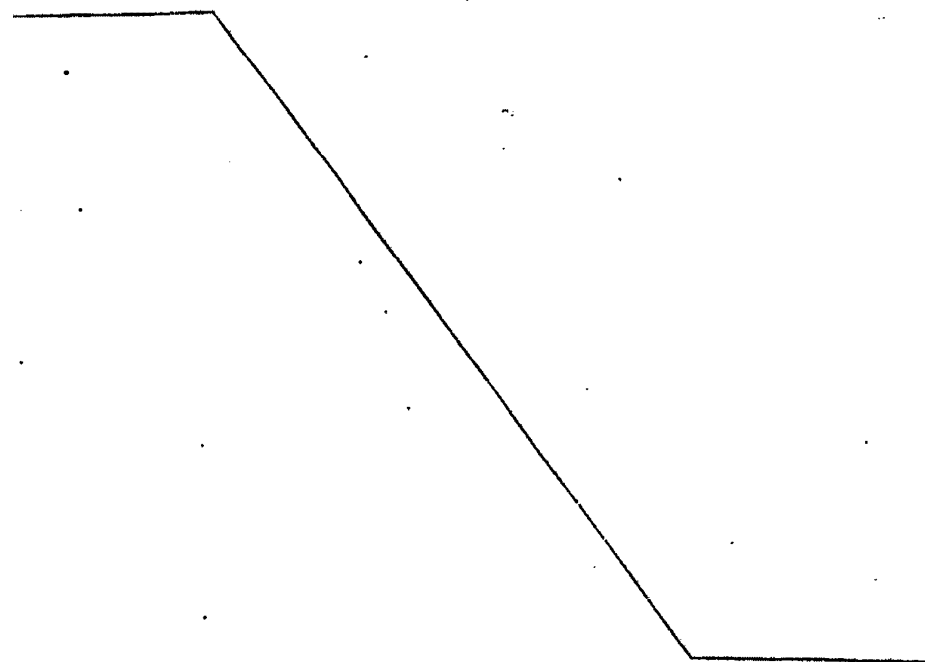


TABLA V

Ej. n°	Compuesto de azufre de fórmula general(I)	Tiempo mínimo de permanencia (seg.)	Distribución de tamaños de celdilla(mm)	Tamaño promedio de celdilla.(mm)
5	tetrasulfuro de dipentametiltiuram	300	0,03	0,07
	hexasulfuro de dipentametiltiuram		-0,09	
10	disulfuro de tetraetiltiuram	250	0,03	0,05
10	monosulfuro de tetrametiltiuram		-0,07	
	dibutilditiocarbamato de cinc	280	0,03	0,06
	etilfenilditiocarbamato de cinc		-0,08	
15	dibutilditiocarbamato de níquel	320	0,05	0,08
	dimetilditiocarbamato férrico		-0,1	
	hexasulfuro de dipentametiltiuram	310	0,03	0,07
	diethyltditiocarbamato de cinc		-0,08	
20	disulfuro de tetrabutiltiuram	280	0,03	0,06
	diethyltditiocarbamato de cobre		-0,09	

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de partículas de estireno polimérico expansibles, que consiste en:

- a) polimerizar, en presencia de un catalizador, monómeros -vinil-aromáticos, u opcionalmente copolimerizar un monómero estirénico con monómeros copolimerizables con éste;

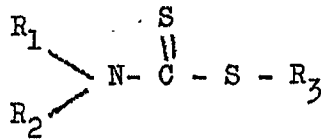
30

ME

1 b) adicionar un compuesto de azufre a las partículas de es-
tireno polimérico durante o después del proceso de polimeri-
zación;

teniendo dicho compuesto de azufre la fórmula general:

5

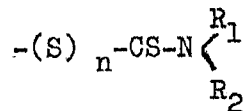


donde:

10

R_1 y R_2 son grupos iguales o diferentes seleccionados del -
grupo formado por alquilo inferior, aralquilo y arilo y R_1 y
 R_2 pueden unirse para formar un grupo alquileno, y
 R_3 es un grupo seleccionado del grupo formado por metales, -
amoniaco y aminas orgánicas que forman sales solubles en un
disolvente orgánico y

15



20

donde n es un número entero de 0 a 5 y R_1 y R_2 son igual a -
como se definen anteriormente,

dicho compuesto de azufre está presente en una cantidad de -
0,0001 a 0,05% en peso de las partículas de estireno polimé-
rico, dicho compuesto de azufre se utiliza a fin de obtener
un tiempo mínimo de permanencia más bajo, un tamaño de poro
fino y rápido enfriamiento cuando la composición se moldea y
se expuma,

25

c) simultaneamente o después de la etapa b) impregnar las -
partículas poliméricas con el agente espumante, el cual es -
volatilizable y no se disuelve o puede hinchar en pequeña -
proporción las partículas de estireno poliméricos, en una -
cantidad de alrededor de 1 a 20% en peso de partículas, de -

30
M.C.

1 estireno poliméricos.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde las partículas de estireno polimérico son partículas poliméricas preparadas por polimerización de un monómero -
5 vinílico aromático seleccionado entre el grupo formado por estireno, viniltolueno, isopropiltolueno, α -metilestireno, metilestireno nuclear, cloroestireno y terc-butilestireno.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde las partículas de estireno polimérico son partículas copoliméricas preparadas por copolimerización de estireno -
10 monómero con otro monómero copolimerizable seleccionado entre el grupo formado por 1,3-butadieno, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo,
15 acrilonitrilo, acetato de vinilo, α -metiletileno, divinilbenceno, maleato de dimetilo y maleato de dietilo, donde el estireno monómero está presente en una proporción del 50% en peso como mínimo, calculada sobre el copolímero.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente espumante está seleccionado entre el grupo -
20 formado por propano, butano, isobutano, pentano, neopentano, isopentano, hexano, butadieno, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cloruro de metilo, cloruro de metileno, diclorofluormetano, clorotrifluormetano, diclorodifluormetano,
25 clorodifluormetano y triclorofluormetano.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto de azufre es un compuesto de tiuram seleccionado entre el grupo formado por monosulfuro de tetra-
30 tilitiuram, disulfuro de tetrametilitiuram, disulfuro de tetra-
tilitiuram, monosulfuro de tetrabutilitiuram, disulfuro de -

1 tetrabutiltiuram, disulfuro de N,N'-dimetil-N,N'-difeniltiu-
ram, monosulfuro de dipentametilentiuuram, disulfuro de dipen-
tametilentiuuram, tetrasulfuro de dipentametilentiuuram, hexa-
5 sulfuro de dipentametilentiuuram y disulfuro de dicitlopenta-
metilentiuuram.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el compuesto de azufre es un ditiocarbamato selecciona-
do entre el grupo formado por dimetilditiocarbamato de cinc,
dietilditiocarbamato de cinc, dibutilditiocarbamato de cinc,
10 etilfenilditiocarbamato de cinc, dimetilditiocarbamato de co-
bre, dimetilditiocarbamato férrico, dietilditiocarbamato de
selenio, dietilditiocarbamato de telurio, dibencilditiocarba-
mato de cinc, N-pentametilenditiocarbamato de cinc, dimetil-
ditiocarbamato de plomo, complejo de dibutilamina y dibutil-
15 ditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cadmio, dibu-
tilditiocarbamato de dibutilamonio, dietilditiocarbamato de
dietilamina, pentametilenditiocarbamato de piperidina y di-
butilditiocarbamato de níquel.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1
20 donde la etapa b) consiste en adicionar una solución del com-
puesto de azufre a una suspensión acuosa de las partículas -
de estireno polimérico.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1
25 donde la etapa b) consiste en adicionar una solución del com-
puesto de azufre al proceso de polimerización del estireno -
monómero.

9. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
30 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARTICULAS DE ESTIRE-
NO POLIMERICAS EXPANSIBLES.

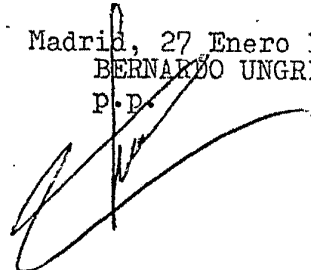
ME

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 27 Enero 1.976
BERNARDO UNGRIA
P.D.



10

15

20

25



30