

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO	(10) A3
(21)	<b>445515</b>	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INTRODUCCION

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(11) CLASIFICACION INTERNACIONAL
	C08F

(24) TITULO DE LA INVENCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE ESTIRENO

(25) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION

(71) SOLICITANTE (S)

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

POOR  
QUALITY

Según un procedimiento muy empleado en la industria se fabrican piezas moldeadas por expansión en moldes, de polímeros de estireno de partículas finas. En este procedimiento, se calientan primero los polímeros de estireno de partículas finas a temperaturas superiores a su punto de reblandecimiento, con la ayuda de vapor de agua o gases calientes, de modo que se hinchan. (pre-expansión). Los polímeros pre-expandidos se dejan luego en reposo por algún tiempo y a continuación, se calientan de nuevo en moldes resistentes a la presión, pero permeables a gases, de manera que se sinterizan dando objetos moldeados que adoptan la forma interior de los moldes (expansión final). Terminada la expansión final, los objetos moldeados se enfrían en los moldes hasta a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento. En caso de sacar los objetos moldeados prematuramente de los moldes, existe el riesgo de que los objetos se deformen. Como las materias plásticas expandidas son buenos aisladores térmicos, el enfriamiento de los objetos moldeados requiere un tiempo bastante largo. El tiempo más corto al cabo del cual se puede sacar los objetos de los moldes sin arriesgar deformaciones, se lo denomina "tiempo de residencia mínimo en el molde".

Después de sacar los objetos moldeados de los moldes se los deja aún por algún tiempo en reposo hasta su enfriamiento completo; tratándose por ejemplo de bloques, se puede cortarlos luego a placas aislantes.

Mientras los bloques se hallan en reposo sus superficies laterales se hunden más o menos. Este hundimiento se lo observa sobre todo en las superficies calentadas con vapor vivo y puede ascender a varios %.

En particular se observa un hundimiento pronunciado, o depresión, de las superficies laterales y una soldadura deficiente de las partículas de polímero expandido cuando se emplean polímeros de estireno obtenidos a temperaturas superiores a 85°C en presencia de agentes ignífugos halogenados utilizados con el objeto de abreviar la polimerización. En efecto, si se polimeriza debajo de 85°C la polimerización

POOR  
QUALITY

es de larga duración, pero se obtienen polímeros de estireno transformables a materias plásticas celulares muy buenas. Por razones de economía, se prefiere, sin embargo, el procedimiento de polimerización rápida.

5. Consecuentemente, la presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento que permita polimerizar el estireno encima de 85°C en presencia de un agente ignífugo halogenado evitando los inconvenientes arriba indicados.

10 Se ha encontrado que los polímeros de estireno de partículas finas y conteniendo agentes hinchantes (es decir expansibles) preparados por polimerización encima de 85°C en presencia de agentes ignífugos halogenados, podían transformarse en bloques expandidos bien soldados y sin tendencia a hundirse las paredes laterales cuando contenían una pequeña cantidad de un  
15 producto de adición de un óxido de alquileo al amoniaco o a una amina primaria o secundaria, soluble en el estireno o en el poliestireno. Estos productos de adición se llaman también "alcanolamines."

20 Para obtener estos polímeros expansibles del estireno, se puede polimerizar el estireno y en caso dado los comonomeros usuales en suspensión en agua, por encima de 85°C, con la ayuda de iniciadoras formando radicales, y añadir antes o durante la polimerización, una alcanolamina soluble en la fase orgánica de la suspensión.

25 Los productos de adición de los óxidos de alquileo al amoniaco o a aminas primarias o secundarias son, para los efectos de la presente invención, los productos de adición del óxido de etileno, del óxido de propileno u otro óxido de alquileo, al amoniaco o a aminas alifáticas primarias o secundarias,  
30 así como los productos de poliadición correspondientes.

Entre las aminas primarias o secundarias utilizables figuran las que contienen grupos alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, en particular con 6 hasta 20 átomos de carbono, grupos

aminoalquilo con 2 hasta 3 átomos de C, en particular 2 hasta 6 átomos de C, grupos cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de C llevando en caso dado una cadena lateral con 1 a 20 átomos de C, en particular 1 a 10 átomos de C, así como las aminas secundarias cíclicas con 4 hasta 8 átomos de carbono. Figuran entre estas aminas la etilamina, la propilamina, la octadecilamina, la metildodecilamina, la dibutilamina, la piperidina, la etilendiamina, la hexametilendiamina.

Entre las alcanolaminas utilizables figuran las monoalcanolaminas tales como la decil-etanolamina, la metil-octadecil-etanolamina, la didodecil-etanolamina, la dicitclohexilpropanolamina y la hidroxietil-piperidina.

Se puede emplear también dialcanolaminas, tales como la bis-(2-hidroxi-propil)-dodecilamina o la bis-(2-hidroxi-etil)-octadecilamina.

Por fin, se puede emplear trisalcanolaminas con grupos alquilo lo suficientemente largos para asegurar cierta solubilidad en la fase orgánica, de la mezcla en el transcurso de la polimerización, tales como la tris-(3-hidroxi-butil)-amina.

En la preparación de estas alcanolaminas se forma como subproductos, por poliadición de los óxidos de alquileo, derivados polialcoxilénicos de las aminas en cuestión conteniendo por ejemplo dos o tres grupos alcoxileno sucesivos. Estos compuestos son activos igualmente.

La naturaleza de los grupos alquilo e hidroxialquilo parece tener poca importancia salvo aquella de que la alcanolamina posea cierta solubilidad en el monómero o en el polímero.

La preparación de las alcanolaminas es conocida y no constituye ningún objeto de la presente invención.

Las alcanolaminas se emplean por ejemplo en dosis de un 0,00001 % hasta 1 %, en particular de un 0,0001 % a 0,1 % en peso, referido al polímero de estireno. En todo caso, la cantidad a emplear es extremadamente baja con respecto a la cantidad de agente ignífugo halogenado. Las alcanolaminas pueden añadirse a la fase orgánica, a la fase acuosa o a la mezcla de reacción, antes, durante o hacia el fin de la polimerización. Las cantidades a agregar dependen de la na-

turalidad y de la cantidad del compuesto halogenado así como de las temperaturas de polimerización; son fáciles de determinar mediante ensayos al efecto.

5 Los polímeros de estireno se producen a partir de mezclas de monómeros conteniendo como mínimo un 50 % en peso de estireno y en caso dado de *d*-metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, acrilonitrilo, ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, vinilaminas tales como el *N*-vinilcarbazol, o también pequeñas cantidades de butadieno o de divinil-benceno.

10 Resulta ventajoso efectuar la polimerización entre 85°C y 130°C, según el procedimiento de polimerización conocido.

15 Como estabilizantes de suspensión se pueden emplear coloides protectores tales como el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona, o agentes auxiliares de suspensión minerales tales como el fosfato tricálcico, el sulfato de bario, etc., en forma de polvo fino.

20 Se inicia la polimerización de la manera usual mediante uno o varios compuestos formando radicales libres tales como el perbenzoato de *t*-butilo, el per-isononanoato de *t*-butilo, el peróxido de *t*-butilo, el peróxido de benzilo, o mezclas de estos compuestos.

25 Como derivados halogenados ignífugos se emplean en particular derivados bromados, tales como los oligómeros bromados del isopreno o del butadieno con un grado de polimerización medio de 2 a 20. La bromación puede ser total o parcial. Entre estos compuestos figuran el 1,2,5,6-tetrabromociclooctano el 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, el polibutadieno bromado (grado de polimerización: 3 a 15, por ejemplo), el 1-(1,2-dibromoetil)-3,4-dibromociclohexano. Las cantidades se encuentran generalmente entre un 0,2 % y un 3 %, se prefiere entre un 0,4 % y un 1 %. Puede ser ventajoso agregar compuestos sinérgicos tales como el peróxido de *t*-butilo, el peróxido de cumenilo, el poliparadiisopropil-benceno, etc.

35 Como hinchantes se emplean compuestos orgánicos líquidos o gaseosos que no disuelven el polímero de estireno y cuyo punto de ebullición es inferior al punto de reblandecimiento del polímero, por ejemplo: hidrocarburos alifáticos tales como

5 el propano, el butano, el pentano, el hexano, el ciclohexano, o derivados halogenados tales como el cloruro de metilo, el diclorodifluorometano o el 1,2,2-trifluor-1,1,2-tricloroetano. Se puede emplear también mezclas de estos compuestos. Por regla general, se emplea los hinchantes en dosis de un 2 % a un 20 % en peso, de preferencia de un 3 % a un 12 %, referido a los monómeros.

10 Los polímeros expansibles de estireno pueden contener además productos auxiliares tales como colorantes, cargas, estabilizantes u otros agentes ignífugos. Los polímeros se presentan en una forma finamente dividida, por ejemplo en forma de perlas, en general de una granulometría de 0,1 a 6 mm, preferentemente de 0,4 a 3 mm. Se expanden por los procedimientos usuales, mediante calentamiento en moldes permeables a gases y se sinterizan a objetos moldeados celulares que adoptan la forma interior de los moldes. Los objetos moldeados obtenidos por expansión de los polímeros de estireno conforme a la invención tienen una gran estabilidad dimensional, es decir que muestran poca tendencia a la formación de depresiones laterales.

15 Otra ventaja de los polímeros de estireno conforme a la presente invención consiste en permitir obtener objetos moldeados celulares cuyas partículas están muy bien soldadas entre sí. Estos objetos moldeados poseen por lo tanto una muy buena estabilidad mecánica. El contenido reducido en alcanolaminas tiene un efecto antiestático, pero, por regla general, no se alcanza la dosis antiestática óptima.

Ejemplo 1:

Ensayo a:

30 En un autoclave de 1000 l con agitador, barrida con nitrógeno, se introduce la mezcla siguiente:

450 l de agua (dureza: 15° DH (dureza alemana))  
230 g de pirofosfato de sodio  
230 g de acetato de sodio  
560 g de sulfato de magnesio  
420 kg de estireno  
4,5 kg de acrilonitrilo  
1,3 kg de perbenzoato de t-butilo  
150 g de peroctanoato de t-butilo  
760 g de peróxido de cumenilo  
1,9 kg de 1,2,5,6,8,10-hexabromociclododecano  
6 g de bis-(2-hidroxi-etil)-dodecilamina (esto es el 0,0015 % referido al estireno)

Se cierra el autoclave y se calienta la mezcla bajo agitación a 85°C durante dos horas, luego a 115°C por doce horas. Mientras se calienta de 85°C a 115°C se introduce 15 kg de una solución al 10 % de polivinilpirrolidona (K=85).

5. Al cabo de tres horas de calentamiento a 115°C, se agregan, en el transcurso de quince minutos, 26 kg de pentano.

Ensayo b:

Se procede como en el ensayo a, pero empleando 10 g de bis-(2-hidroxietil)-dodecilamina, en lugar de 6 g.

10 Ensayo comparativo:

Se polimeriza la misma mezcla pero sin hidroxietildodecilamina.

Preparación de bloques de polímero expandido:

15 Se hace expandir una muestra de cada uno de los polímeros obtenidos en el ensayo 1a, ensayo 1 b y ensayo comparativo, en una corriente de vapor de agua hasta a una densidad aparente de 18 g/l y se coloca las muestras expandidas al aire durante 24 horas a temperatura ordinaria. Luego se moldea cada muestra a bloques de 100 x 50 x 100 mm mediante calentamiento con vapor de agua saturado en un molde permeable a gases. Los resultados obtenidos se indican en la tabla que sigue:

20

Ensayo	Presión de vapor en el molde, atms.	Tiempo de vaporización, segundos (1)	Grado de soldadura, % (2)	Hundimiento de las superficies laterales grandes (3)
1 a	1,8	20	90	0,8 %
	1,6	20	90	0,3 %
	1,5	20	80	0,4 %
	1,5	50	90	0,4 %
1 b	1,8	20	90	0,2 %
	1,6	20	90	0,3 %
	1,5	20	80	0,3 %
	1,5	50	90	0,3 %
Comparativo	1,8	20	35	4,0 %
	1,6	20	40	2,0 %
	1,5	20	40	1,8 %
	1,5	50	55	1,8 %

(1) Tiempo transcurrido desde el establecimiento de la presión de vapor indicada hasta el cierre de la válvula de entrada del vapor.

(2) El grado de soldadura es la relación entre el número de perlas rotas y el número total de perlas sobre una superficie de rotura.

5 (3) El hundimiento de las superficies laterales se mide siempre 24 horas después del desmoldo de los bloques. Se mide el espesor del bloque en el centro de una superficie lateral grande, perpendicularmente a esta superficie. La diferencia entre el ancho interior del molde y el espesor del objeto moldeado en el mismo punto, en % del ancho interior del molde, es el "grado de hundimiento".

10 Ejemplo 2:

Ensayo a:

Se parte de una mezcla de:

450 l de agua (dureza: 15° de dureza alemana DH)  
230 g de pirofosfato de sodio  
230 g de acetato de sodio  
560 g de sulfato de magnesio  
420 kg de estireno  
1,3 kg de perbenzoato de t-butilo  
300 g de peroctanoato de t-butilo  
760 g de peróxido de cumenilo  
2,7 kg de 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecino  
21 g de piperidinoetanol (esto es, un 0,005 % referido al estireno).

15 Se polimeriza la mezcla con agitación en un autoclave de 1000 l por dos horas a 90°C, una hora a 100°C, una hora a 110°C y seis horas a 115°C.

20 Una hora después de alcanzar la temperatura el valor de 90°C se añade a la mezcla 15 kg de una solución al 10 % de polivinilpirrolidona (K = 87). Dos horas y media después de haber alcanzado la temperatura el valor de 115°C, se agrega en quince minutos, 28 kg de pentano.

25 A partir de las perlas así obtenidas se pueden preparar objetos moldeados bien soldados y dotados de una buena estabilidad dimensional, según lo indica la tabla que sigue más adelante y que contiene también los resultados de los ensayos siguientes.

Ensayo b:

30 Se polimeriza la misma mezcla bajo las mismas condiciones, pero empleando 7 g de piperidinoetanol. Se obtiene igualmente perlas de poliestireno expansibles que se transforman bien.

Ensayo c:

5 Se procede según el ensayo a, pero reemplazando el piperidino-etanol por 42 g (0,01 %) de hidroxietil-diciclohexilamina. Se obtienen igualmente objetos moldeados bien soldados, dotados de una buena estabilidad dimensional.

Ensayo d:

Se procede según el ensayo c, pero empleando 21 g de hidroxietil-diciclohexilamina. Se obtienen igualmente objetos moldeados dotados de una buena estabilidad dimensional.

10 Ensayo e:

Se procede según el ensayo a, pero reemplazando el piperidino-etanol por 21 g (0,005 %) de bis-hidroxietilciclohexilamina. Los objetos moldeados obtenidos están muy bien soldados y dotados de una muy buena estabilidad dimensional.

15 Ensayo f:

Se procede según el ensayo e, pero empleando 5 g (0,0013 %) de bis-hidroxietil-ciclohexilamina. Se obtiene objetos moldeados bien soldados, dotados de una buena estabilidad dimensional.

Ensayo g:

20 Se procede según el ensayo a, pero reemplazando el piperidino-etanol por 21 g (0,005 %) de dimetil-etanolamina. Se obtiene objetos moldeados dotados de una buena estabilidad dimensional.

Ensayo h:

25 Se procede según el ensayo a, pero reemplazando el piperidino-etanol por 21 g (0,005 %) de tris-hidroxibutilamina. Se obtiene una materia para moldear que se transforma bien.

Ensayo i:

30 Se procede según el ensayo a, pero reemplazando el piperidino-etanol por 21 g (0,005 %) de tetrabis-hidroxipropil-hexasetilciclodiamina. Se obtiene objetos moldeados bien soldados, dotados de una buena estabilidad dimensional.

Ensayo comparativo:

35 Se procede según el ensayo a, pero sin agregar el piperidino-etanol. Se obtienen objetos moldeados de partículas mal soldadas cuyas paredes laterales muestran un hundimiento considerable.

Preparación de bloques de materia expansiva:

Los polímeros obtenidos en los ensayos arriba indicados se transforman de la manera que sigue:

5 Se calienta una parte alícuota en una corriente de vapor de agua hasta a una densidad aparente de 18 g/l y se coloca las partículas expandidas al aire libre durante 24 horas. Luego se calienta con vapor de agua en un molde de 100 x 50 x 100 cm, permeable a gases. Las propiedades principales se indican en la tabla que sigue.

Ej.2 Ensayo	Presión en el molde, atms.	Tiempo de vaporización, segundos (1)	Grado de soldadura, % (2)	Hundimiento de las paredes laterales, % (3)
a	1,8	20	70	0,8
	1,5	50	80	0,7
b	1,8	20	50	1,2
	1,5	50	60	0,9
c	1,8	20	90	0,4
	1,5	50	90	0,2
d	1,8	20	80	0,5
	1,5	50	90	0,2
e	1,8	20	70	0,8
	1,5	50	80	0,5
f	1,8	20	60	1,3
	1,5	50	80	0,7
g	1,8	20	55	1,5
	1,5	50	60	1,0
h	1,8	20	80	0,4
	1,5	50	90	0,2
i	1,8	20	65	1,0
	1,5	50	90	0,5
Comparativo	1,8	20	25	4,3
	1,5	50	30	3,7

El

10 (1) Tiempo de vaporización va desde el establecimiento de la presión indicada, en el molde, hasta la parada de la introducción de vapor.

(2) El grado de soldadura es la relación entre el número de perlas rotas y el número total de perlas en una superficie de rotura.

15 (3) El hundimiento de las superficies laterales de los bloques se mide 24 horas después del desmolde. Se mide el espesor del bloque en el centro de las superficies laterales; se indica la diferencia entre el ancho interior del molde en este punto y  
20 el valor medido en % del ancho interior del molde.

