



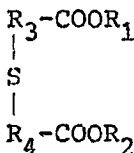
10	11	12
ES	447.170	
	13	14
	FECHA DE PRESENTACION	
	20.4.76	

PATENTE DE INVENCIÓN

50 PRIORIDADES		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
51863/1975	28.4.75	JAPON
54 FECHA DE PUBLICIDAD	55 CLASIFICACION INTERNACIONAL	56 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
57 TITULO DE LA INVENCIÓN		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE PARTICULAS EXPANSIBLES DE POLIMERO DE ESTIRENO.		
58 SOLICITANTE (S)		
SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
No. 25, Minami-Kyobatecho 1-chome, Nara-Shi, JAPON.-		
59 INVENTOR (ES)		
TOSHIKI IKEDA, MUTSUHIKO KAJIMURA, YOSHITSUGU BEPPU, todos ellos de nacionalidad japonesa.		
60 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante.		
61 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

RESUMEN DE LA INVENCION

Composiciones de partículas de polímero de estireno expansible, conteniendo un agente expansivo que es volatilizable y que no se disuelve en las partículas de polímero de estireno o que puede hincharlas ligeramente y con un punto de ebullición inferior al punto de ablandamiento de las partículas de polímero de estireno y una pequeña cantidad de un compuesto conteniendo azufre de la siguiente fórmula general: .



donde R₁ y R₂ son grupos alquilo superiores, iguales o diferentes, de 12 a 18 átomos de carbono y R₃ y R₄ son grupos alquileo inferiores, iguales o diferentes, de 1 a 4 átomos de carbono.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Ya son conocidas las partículas de polímero de estireno expansible que contienen de 1 a 20 % en peso de un agente expansivo volatilizable como propano, butano, pentano, cloruro de metilo o diclorofluormetano en las partículas de polímero de estireno. Estas partículas de polímero de estireno expansible producen partículas de polímero celular pre-expandido calentándolas a una temperatura superior al punto de ablandamiento de las partículas de polímero. A partir de las partículas de polímero pre-expandido anteriores se obtienen artículos configurados celulares calentando, por ejemplo mediante la acción del vapor de agua, a una temperatura superior al punto de ablandamiento de las partículas de polímero en un molde y fundiendo las partículas de polímero. Por lo

1 tanto, casi todos los artículos configurados celulares se producen empleando partículas de polímero en la actualidad.

5 La distribución de celdillas en los artículos configurados celulares depende de la estructura celular de las partículas de polímero pre-expandidas. La distribución de celdillas en las partículas de polímero pre-expandidas tiene influencia no solamente sobre la calidad de los artículos configurados celulares resultantes sino también sobre la operación de preparación de los artículos configurados celulares. En general, las partículas de polímero pre-expandidas se calientan por la acción del vapor de agua y se funden en un molde para producir artículos que tienen la forma del molde. Sin embargo, los artículos configurados celulares presentan tendencia a deformarse si se sacan sin enfriar por debajo de la temperatura del punto de ablandamiento de las partículas de polímero. Con objeto de sacar los artículos configurados celulares sin que cambien de forma, es generalmente necesario enfriar durante un periodo de tiempo mayor que el tiempo de calefacción. Por lo tanto, el tiempo de enfriamiento es un factor muy importante en el ciclo de manufactura de los artículos configurados celulares. Después del moldeo, los artículos configurados celulares se enfrían en el molde mediante un medio refrigerante adecuado, por ejemplo el agua. La refrigeración debe proseguirse hasta que las partes internas del artículo se han enfriado a una temperatura inferior al punto de ablandamiento del polímero. Si se sacan del molde antes, pueden producirse deformaciones. Como los artículos configurados celulares son buenos aislantes, son necesarios periodos de tiempo relativamente largos para enfriar las piezas moldeadas. El periodo transcurrido el cual

10

15

20

25

30

1 pueden sacarse del molde los artículos configurados celula-
res sin que se produzca ninguna deformación subsiguiente es
denominado habitualmente "tiempo de permanencia mínimo".

5 Por ejemplo, el tiempo de permanencia mínimo de los
artículos configurados celulares de celdillas finas puede
ser reducido en comparación con los de celdillas grandes de-
bido a que las membranas de las celdillas se vuelven más
delgadas a medida que las celdillas se hacen más pequeñas y
el agente expansivo residual es liberado más rápidamente. Los
10 artículos configurados celulares producidos con celdillas fi-
nas no se deforman incluso aunque se saquen del molde cuando
todavía están calientes, ya que la presión interna de los
artículos y las propiedades de post-expansión han sido redu-
cidas al mínimo. Por lo tanto, resulta posible reducir sustan-
15 cialmente el periodo de refrigeración de los artículos confi-
gurados celulares y, además, obtener artículos configurados
celulares con propiedades muy interesantes sobre una superfi-
cie cortada debido al tamaño muy fino de las celdillas.

20 Es difícil controlar el tamaño de celdilla de las par-
tículas de polímero pre-expandido ya que la distribución de
tamaños está influenciada por muchos factores, tales como el
tipo y/o la cantidad de agente expansivo, el grado de poli-
merización del polímero, v.g. polímero de estireno, y otros
factores desconocidos.

25 Después de investigar un procedimiento para la obten-
ción de partículas de polímero pre-expandidas con celdillas
finas, hemos encontrado los siguientes hechos.

30 Las partículas de polímero de estireno pre-expandidas,
expandidas hasta un volumen de 70 veces el volumen original
de las partículas de polímero de estireno expansibles, tienen

1 un tamaño de celdilla comprendido entre 0,01 y 0,3 mm de
diámetro sobre una superficie cortada. Unos tamaños de cel-
dilla de 0,1 a 0,3 mm se consideran celdillas grandes. Los
artículos configurados celulares con celdillas grandes son
5 duros y presentan buenas propiedades de resistencia al calor.
Sin embargo, se requieren largos periodos de refrigeración
para enfriar los artículos configurados celulares en el molde.
Si estos artículos configurados celulares se sacan del molde
antes de que se hayan enfriado suficientemente, los artículos
10 se expanden todavía más debido a que la liberación del agente
expansivo que queda en las celdillas ha sido retrasada a
causa de las espesas membranas de la celdilla. Además, las
superficies cortadas o las caras rebanadas de los artículos
configurados celulares son groseras, debido al gran tamaño
15 de celdilla.

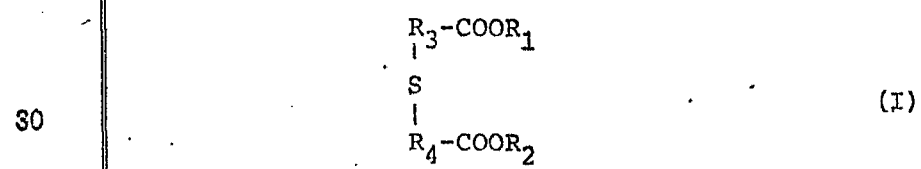
Por otra parte, un tamaño de celdilla inferior a 0,1 mm
de diámetro se considera celdillas finas. Los artículos con-
figurados celulares con celdillas finas proporcionan la ven-
taja de periodos de refrigeración más cortos, ya que la pre-
20 sión interna de las celdillas desciende rápidamente y, a su
vez, proporcionan superficies de corte o caras rebanadas de
los artículos con interesantes propiedades finas. Sin embargo,
las superficies de las partículas pre-expandidas son brillan-
tes y las superficies de los artículos configurados celulares
25 fabricados a partir de ellas están parcialmente fundidos. Por
lo tanto, se obtienen artículos de calidad inferior.

Con objeto de obtener partículas de polímero de estire-
no pre-expandidas con un tamaño de celdilla fino, la patente
estadounidense n°3.565.835 (Heinz Weber y colaboradores) des-
30 cribe el uso de sulfato amónico y la patente estadounidense

1 n°3.503.905 (Ludwig Zuern y colaboradores) describe el uso
 de un polímero bromado de un 1,3-dieno. Estos compuestos son
 eficaces para obtener artículos configurados celulares con
 un tamaño fino de celdilla; sin embargo, también presentan
 5 algunos defectos. Por ejemplo, es difícil obtener un tamaño
 fino homogéneo de celdilla ya que las partículas de polímero
 son influenciadas por la temperatura de almacenamiento de las
 partículas de polímero expansible y por la temperatura de ca-
 lefacción durante la etapa de pre-expansión. Además, los artí-
 10 culos configurados celulares obtenidos tienen tendencia a for-
 mar un color amarillo indeseable por exposición a la luz so-
 lar, a los rayos ultravioletas, etc durante largos periodos
 de tiempo, ya que los compuestos antes mencionados que quedan
 en los artículos son modificados por los rayos ultravioleta,
 15 etc.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones de partículas
 de polímero de estireno expansibles y a un método para la
 preparación de las mismas y más especialmente a composiciones
 20 de partículas de polímero de estireno expansibles que contie-
 nen un agente expansivo en una proporción de alrededor de 1
 a 20 % del peso de dichas partículas de polímero, que es vola-
 tilizable y que no se disuelve en las partículas de polímero
 de estireno o que puede hincharlas ligeramente y con un punto
 25 de ebullición inferior al punto de ablandamiento de las par-
 tículas de polímero de estireno, y un compuesto que contenga
 azufre de la siguiente fórmula general:



1 donde R_1 y R_2 son grupos alquilo superiores, iguales o dife-
 rentes, de 12 a 18 átomos de carbono y R_3 y R_4 son grupos
 alquileo inferiores, iguales o diferentes, lineales o rami-
 5 ficados, de 1 a 4 átomos de carbono, en una proporción de
 0,001 a 0,05 % del peso de las partículas de polímero de es-
 tireno.

Durante las investigaciones para mejorar el efecto inde-
 seable de las partículas de polímero anteriores, hemos encon-
 trado que se consigue una mejora incluyendo una pequeña can-
 10 tidad de compuesto específico en las partículas de polímero
 de estireno expansible para obtener unas partículas de polí-
 mero pre-expandidas que se han expandido hasta unas 70 veces
 el volumen de las partículas originales y con un tamaño fino
 de celdilla inferior a 0,1 mm, sin superficies brillantes y
 15 sin tendencia a decolorarse por exposición a los rayos ultra-
 violetas, etc, y, además, con un tamaño de celdilla esencial-
 mente uniforme que no es afectado por las variaciones de la
 temperatura atmosférica.

EXPLICACION DETALLADA DE LA INVENCION

20 Las partículas de polímero de estireno de esta invención
 incluyen las partículas de polímero preparadas por polimeri-
 zación de un monómero vinil-aromático tal como estireno, vi-
 niltolueno, isopropilestireno, α -metilestireno, metilestireno
 nuclear, cloroestireno, terc-butilestireno, etc; partículas
 25 de copolímero de estireno preparadas por copolimerización de
 un monómero de estireno con monómeros como 1,3-butadieno, acri-
 lato de alquilo (por ejemplo, acrilato de butilo, acrilato
 de etilo y acrilato de 2-etilhexilo), metacrilato de alquilo
 (por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y
 30 metacrilato de 2-etilhexilo), acrilonitrilo, acetato de vinilo,

1 α -metiletileno, divinilbenceno, maleato de dimetilo y maleato
de dietilo, donde el monómero estireno está presente en una
proporción de como mínimo alrededor del 50 % en peso, calcu-
lado sobre el copolímero.

5 Naturalmente, pueden producirse partículas de polímero
de estireno por cualquiera de las técnicas conocidas, por
ejemplo por polimerización en suspensión o en masa, para ob-
tener partículas en forma de perlas o granza. Estas partículas
de polímero presentan un diámetro promedio de partícula de
10 0,2 a 6 mm, preferiblemente de 0,3 a 3 mm.

15 Los agentes expansivos empleados en esta invención in-
cluyen aquellos que no disuelven a las partículas de polímero
de estireno o que hinchan ligeramente las citadas partículas
y que tienen un punto de ebullición inferior al punto de
ablandamiento de las partículas de polímero. Entre los agen-
tes expansivos podemos citar los hidrocarburos alifáticos
como propano, butano, isobutano, pentano, neopentano, isopen-
tano, hexano y butadieno; hidrocarburos cíclicos alifáticos
como ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano e hidrocarburos
20 halogenados como cloruro de metilo, cloruro de metileno, di-
clorofluormetano, clorotrifluormetano, diclorodifluormetano,
clorodifluormetano y triclorofluormetano. Estos agentes expan-
sivos se impregnan en las partículas de polímeros en una pro-
porción de 1 a 20 % en peso de las partículas de polímero de
25 estireno.

30 Cuando se utilizan como agente expansivo el propano, el
butano o sus mezclas, se prefiere emplear una pequeña cantidad
de un disolvente orgánico que pueda disolver a las partículas
de polímero de estireno. Este disolvente orgánico puede ser
dicloruro de etileno, tricloroetileno, tetracloroetileno,

1 benceno, tolueno y xileno. Estos disolventes orgánicos se
utilizan en cantidades de 0,01 a 3 % en peso, preferiblemente
de 0,05 a 2 % del peso de las partículas de polímero.

5 Los compuestos que contienen azufre empleados en esta
invención están descritos en la fórmula general (I) antes
mencionada.

10 Los compuestos que contienen azufre incluyen los ésteres
del ácido tiodipropiónico y los ésteres del ácido tiodi-
butírico así como tiodipropionato de diestearilo, tiodipro-
pionato de dilaurilo, tiodipropionato de di-tridecilo, estea-
riltiodipropionato de laurilo, tio-di-isobutirato de diestea-
rilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de di-
palmitilo, etc. Estos compuestos se utilizan solos o en com-
binación de dos o más compuestos.

15 Después de diversas investigaciones, hemos encontrado
que el compuesto que contiene azufre de fórmula genérica (I)
es extraordinariamente eficaz para obtener partículas de polí-
mero pre-expandidas con un tamaño fino de celdilla y también
es eficaz para obtener los artículos configurados celulares
20 con un bello aspecto externo.;

25 De acuerdo con esta invención, las superficies de las
partículas de polímero de estireno expandidas no es brillante
aunque las partículas de polímero tienen celdillas finas. Co-
mo resultado de ello, se producen artículos configurados ce-
lulares que no tienen una superficie fundida por el mismo mé-
todo que los artículos de celdillas mayores.

30 Los compuestos que contienen azufre de fórmula general
(I) se emplean en una proporción de 0,001 a 0,05 % en peso,
preferiblemente de 0,005 a 0,025 % en peso, calculado sobre
las partículas de polímero de estireno. En el caso de emplear

1 una cantidad superior a la cantidad límite antes citada de
los compuestos que contienen azufre de fórmula general (I),
no se obtiene ninguna mejora sustancial y se deteriora la
calidad de las partículas de polímero de estireno y, en el
5 caso de emplear menos que la cantidad antes limitada y el com-
puesto que contiene azufre de fórmula general (I) no se con-
sigue el efecto que produce las celdillas finas. Ninguno de
estos casos es deseable.

10 Los preparados de polímero de estireno que contienen
compuestos de azufre de fórmula general (I) se producen por
los siguientes procedimientos:

15 El compuesto que contiene azufre de fórmula general (I)
se agrega a una suspensión acuosa de partículas de polímero
de estireno, con o sin disolvente orgánico. La mezcla resul-
tante se calienta a unos 70-120°C con agitación y se obtienen
partículas de polímero de estireno a las que se ha incorpora-
do el compuesto de azufre de fórmula general (I).

20 Las partículas de polímero de estireno conteniendo el
compuesto de azufre de fórmula general (I) también se obtienen
agregando el compuesto sulfurado al proceso de polimerización
del estireno. Por ejemplo, las partículas de polímero de esti-
reno conteniendo el compuesto de azufre de fórmula general
(I) se obtienen formando un medio acuoso de suspensión que
25 contiene un agente suspensor, formando una solución de un com-
puesto de azufre y un catalizador de polimerización disuelto
en un disolvente orgánico seleccionado entre el grupo formado
por benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y estireno, agregan-
do la solución anterior a la suspensión acuosa antes citada,
30 calentando el medio anterior a unos 75-130°C en presencia de
un agente expansivo para polimerizar el monómero y enfriando

1 el medio por debajo de unos 40°C y recuperando las partículas
de polímero de estireno expansibles resultantes o formando
un medio acuoso de suspensión que contiene un agente suspen-
5 sor, añadiendo una solución de un catalizador de polimeriza-
ción disuelto en estireno monómero al medio de suspensión
anterior, calentando dicha suspensión por encima de la tempe-
ratura de descomposición del catalizador para polimerizar el
monómero, agregando un compuesto que contiene azufre y un
agente expansivo al medio anterior antes de completar la poli-
10 merización, continuado la polimerización y enfriando el me-
dio por debajo de unos 40°C y recuperando las partículas re-
sultantes expansibles de polímero de estireno. En este caso,
los compuestos que contienen azufre deben agregarse en una
proporción no superior al 0,05 % del peso de las partículas
15 resultantes de polímero de estireno, con objeto de que los
compuestos que contienen azufre no actúen como agentes de
transferencia de cadena o como retardantes de la polimeriza-
ción.

20 En el procedimiento de polimerización de estireno monó-
mero, se utilizan catalizadores de polimerización. Los cata-
lizadores de polimerización son los peróxidos orgánicos como
peróxido de benzofilo, peróxido de laurofilo, perbenzoato de
terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, etc y los compues-
tos azo como azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-dimetilvalero-
25 nitrilo, etc.

30 Con objeto de suspender suficientemente las partículas
de polímero de estireno en un medio acuoso, se utilizan agen-
tes suspensores. Los agentes suspensores son polvos finos li-
geramente solubles en agua tales como fosfato cálcico, piro-
fosfato cálcico, pirofosfato magnésico, pirofosfato sódico,

1 carbonato cálcico, silicato cálcico, cloruro magnésico, ben-
tonita, hidróxido cálcico, óxido magnésico, etc y compuestos
poliméricos solubles en agua como alcohol polivinílico, me-
5 tilcelulosa, poliacrilamida, etc. Estos agentes se utilizan
en general en una proporción de 0,2 a 3 % del peso de agua.
Junto con los agentes suspensores citados pueden utilizarse
auxiliares de suspensión, por ejemplo sales metálicas de
ácidos grasos como estearato cálcico, estearato de cinc, etc,
10 bi-amidas de ácidos grasos como etilen-bi-estearoamida, etc y
un agente tensoactivo como dodecilbencenosulfonato sódico,
etc. Para obtener el efecto de suspensión preferido, se uti-
lizan partículas de polímero de estireno en una proporción
de alrededor del 50 al 140 % del peso del agua.

15 Las partículas expansibles de polímeros de estireno de
esta invención producen partículas pre-expandidas de políme-
ro de estireno al calentarlas y presentan un tamaño de celdi-
lla fino y uniforme, en comparación con las partículas pre-
expandidas indeseables de polímero de estireno que no con-
20 tienen los compuestos de azufre de fórmula general (I). Las
partículas pre-expandidas de polímero de estireno producidas
por esta invención, por lo tanto, son especialmente útiles
para obtener artículos configurados celulares con un bello
aspecto y proporcionar periodos de enfriamiento esencialmente
25 más cortos que los conocidos en la técnica al sacarlos del
molde.

30 Esta invención puede ser aplicada a partículas expansi-
bles de polímeros de estireno que no producen artículos con-
figurados celulares de buena calidad ya que se forman grandes
celdillas, para comunicarles las propiedades preferidas. Esta
invención también puede ser aplicada a partículas expansibles

1 de polímero de estireno que producen partículas pre-expandi-
das de polímero de estireno con células de gran diámetro,
para formar mediante un tratamiento posterior partículas ex-
pansibles de polímero de estireno de buena calidad.

5 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de esta inven-
ción pero no se pretende que limiten el alcance de la misma.

EJEMPLO 1

10 En un autoclave de 5,6 litros, provisto de un agitador
mecánico, se introducen 2200 g de estireno monómero, 6 g de
peróxido de benzóilo, 1,2 g de perbenzoato de terc-butilo y
0,11 g (0,005 % en peso, calculado sobre las partículas re-
sultantes de polímero de estireno) del compuesto que contiene
15 azufre descrito en la Tabla I. Sobre la mezcla anterior se
añaden 2200 g de agua pura, 9,0 g de decahidrato de pirofos-
fato sódico y 0,44 g de dodecilmecenosulfonato sódico. La
mezcla resultante se calienta a 80°C con agitación y se añ-
den 10 g de hexahidrato de cloruro magnésico. Después de
reaccionar durante 15 horas manteniendo una temperatura de
20 80°C, la mezcla se calienta a 100°C y se añaden 66 g de pro-
pano y 200 g de pentano. La reacción se prosigue durante 6 ho-
ras más. Después el autoclave se enfría a 30°C y las partí-
culas expansibles de polímero de estireno producidas se dese-
can y secan.

25 Después de envejecer durante una semana a 15°C, las
partículas expansibles de polímero de estireno, que han pasa-
do por un tamiz de 10-14 mallas ASTM (9-12 mallas de las nor-
mas Tyler, apertura de malla 1,41-2,00 mm) se expanden por la
acción del vapor para formar partículas pre-expandidas de polí-
mero de estireno que tienen un volumen igual a 70 veces el vo-
30 lumen original.

1 Después de envejecer durante 24 horas, las partículas
pre-expandidas de polímero de estireno se introducen en la
cavidad de un molde con un tamaño de 300 x 400 x 100 mm y
se calienta a vapor para producir los artículos configurados
5 celulares. En la Tabla I se encuentran los tiempos de perma-
nencia mínimos, la distribución del tamaño de celdilla y el
tamaño de celdilla promedio. Los resultados de las partículas
expansibles de polímero de estireno preparados en la misma
forma descrita en el Ejemplo 1, sin utilizar ningún compuesto
10 de azufre, se incluyen como datos de comparación con esta
invención.

TABLA I

	<u>Compuesto de azufre de fórmula general(I)</u>	<u>Tiempo de permanencia mínimo(segundos)</u>	<u>Distribución del tamaño de celdillas (ma)</u>	<u>Tamaño de celdilla promedio (ma)</u>
15	ninguno	420	0,05-0,20	0,18
	tiodipropionato de di- laurilo	350	0,04-0,12	0,09
	tiodipropionato de di- estearilo	330	0,04-0,10	0,07
20	tiodipropionato de lau- rilo y estearilo	340	0,03-0,15	0,09
	tiodi-isobutirato de diestearilo	370	0,05-0,12	0,10
	tiodipropionato de dimiristilo	350	0,04-0,12	0,09

EJEMPLO 2

25 Se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1
cambiando la cantidad de tiodipropionato de dilaurilo y el
tiempo de reacción de 80°C en consecuencia. Los resultados
obtenidos se encuentran en la Tabla II.

30

1

TABLA II

Cantidad añadida(%)	Tiempo de permanencia mínimo (segundos)	Distribución del tamaño de celdilla (mm)	Tamaño de celdilla promedio (mm)	Tiempo de reacción a 80°C (horas)
0,05	340	0,03-0,12	0,08	48
0,025	340	0,04-0,12	0,09	22
0,01	350	0,04-0,12	0,09	15
0,001	380	0,05-0,15	0,10	15
0.0001	400	0.05-0.15	0.15	15

10

EJEMPLO 3

15

20

25

30

En un autoclave de 5,6 litros, provisto de un agitador mecánico, se introducen 2000 g de agua pura, 800 g de partículas de polímero de estireno pasadas por 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 dodecibencenosulfonato sódico. Después de calentar a 85°C, se añaden a la mezcla anterior 10 g de hexahidrato de cloruro magnésico. Después se añade una solución mixta de 0,22 g de tiodipropionato de dilaurilo disueltos en 200 g de estireno y 30 g de tolueno. Se agregan gota a gota continuamente, a lo largo de un periodo de 3 horas, una solución de 1000 g de estireno monómero, 4,8 g de peróxido de benzofilo y 1,2 g de perbenzoato de terc-butilo, mientras se mantiene una temperatura de 85°C. Después de calentar la mezcla a 100°C, se lleva a cabo la reacción durante 6 horas. Después se añaden bajo presión 80 g de propano y 140 g de butano y la reacción se prosigue durante 6 horas más para obtener partículas expansibles de polímero de estireno. Cuando las partículas expansibles de polímero de estireno obtenidas se expanden para formar artículos configurados celulares, el tiempo de permanencia mínimo durante el moldeo es de 340 segundos, la

1 distribución del tamaño de celdilla es 0,02-0,10 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,08 mm. El aspecto externo de los artículos configurados celulares obtenidos es muy agradable.

5 Como ejemplo comparativo, se repite esencialmente el procedimiento del ejemplo anterior a excepción de que se omite el tiodipropionato de dilaurilo. En este caso, el tiempo de permanencia mínimo es de 160 segundos, la distribución de tamaño de celdilla es 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 un agitador mecánico, se introducen 2200 g de agua pura, 2200 g de partículas de polímero de estireno pasadas por un tamiz de 10-14 mallas ASTM (9-12 mallas Tyler, apertura de malla 1,41-2,00 mm), 6 g de pirofosfato magnésico preparado por doble descomposición, 0,4 g de dodecilmecenosulfonato sódico y 0,44 g de tiodipropionato de diestearilo. A esta mezcla se añaden 44 g de propano y 176 g de pentano con agitación, se eleva la temperatura a 100°C y se realiza la impregnación durante 5 horas para obtener partículas expansibles de polímero de estireno. Cuando las partículas expansibles de polímero de estireno obtenidas se expanden hasta formar artículos configurados celulares como se ha descrito en el Ejemplo 1, el tiempo de permanencia mínimo durante el moldeo es de 310 segundos. La distribución de los tamaños de celdilla de las partículas de polímero pre-expandidas es de 0,05-0,15 mm y el tamaño de celdilla promedio es 0,08 mm. El aspecto externo del artículo configurado celular obtenido es muy agradable.

EJEMPLO 5

1
5
10
15
En un autoclave de 5,6 litros, equipado con un agitador mecánico, se introducen 2200 g de agua pura, 2200 g de partículas de polímero de estireno pasadas por un tamiz de 30-40 mallas ASTM (28-35 mallas Tyler, apertura de malla 0,59-0,42 mm), 7 g de óxido magnésico y 0,22 g de tiodipropionato de dilaurilo. A esta mezcla se añaden 44 g de propano y 176 g de pentano, se eleva la temperatura hasta 110°C mientras se agita y se realiza la impregnación durante hora y media. Después de enfriar a 30°C, se obtienen partículas expansibles de polímero de estireno. Las partículas expansibles de polímero de estireno son pre-expandidas hasta 12 veces su volumen por calentamiento con vapor de agua. Después de secar y madurar, las partículas pre-expandidas de polímero de estireno se introducen en la cavidad de un molde configurada en forma de taza, con un espesor de 2,0 mm y se calienta con vapor de agua para producir un artículo configurado celular expandido en forma de taza.

20
25
El aspecto externo de la taza es muy agradable y su tamaño de celdilla es uniforme y muy fino. Cuando la taza se imprime, la impresión es muy clara y fina; por lo tanto, las composiciones de partículas expansibles de polímero de estireno de esta invención proporcionan valiosos artículos configurados celulares muy útiles.

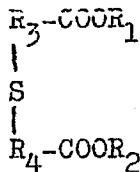
Cuando las partículas expansibles de polímero de estireno se expanden hasta 70 veces su volumen original, la distribución de tamaño de celdilla es de 0,04-0,12 mm y el tamaño promedio de celdilla es 0,09 mm.

30
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25

1ª.- Un procedimiento para la preparación de una composición de partículas expansibles de polímero de estireno que contienen un agente expansivo que es volatilizable y que no disuelve las partículas de polímero de estireno o que puede hincharlas ligeramente, en una proporción de 1 a 20 % del peso de las partículas de polímero de estireno, y un compuesto de azufre de fórmula general:



donde R_1 y R_2 son grupos alquilo superiores, iguales o diferentes, de 12 a 18 átomos de carbono y R_3 y R_4 son grupos alquileo inferiores, iguales o diferentes, de 1 a 4 átomos de carbono, en una proporción de 0,001 a 0,05 % del peso de las partículas de polímero de estireno; cuyo procedimiento consiste en suspender partículas de polímero de estireno en un medio acuoso de suspensión, agregar un compuesto de azufre al medio de suspensión anterior, elevar la temperatura del medio de suspensión mientras se agita en presencia de un agente expansivo para formar partículas expansibles de polímero de estireno y enfriar el medio y recuperar las partículas expansibles resultantes de polímero de estireno.

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde las partículas de polímero de estireno son partículas de polímero de un monómero vinílico aromático seleccionado entre el grupo formado por estireno, viniltolueno, isopropilestireno, ~~X~~-metilestireno, metilestireno nuclear,

1 cloroestireno y tere-butilestireno.

3a.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde las partículas de polímero de estireno son partí-
culas de copolímero de un estireno monómero con monómeros
5 copolimerizables seleccionados entre el grupo formado por
1,3-butadieno, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acri-
lato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato
de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilonitrilo, ace-
tato de vinilo, α -metiletileno, divinilbenceno, maleato de
10 dimetilo y maleato de dietilo, estando presente el estire-
no monómero en una proporción del 50% en peso como mínimo,
calculada sobre el copolímero.

4a.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde el agente expansivo está seleccionado entre el grupo
15 formado por propano, butano, isobutano, pentano, neopentano,
isopentano, hexano, butadieno, ciclobutano, ciclopentano,
ciclohexano, cloruro de metilo, diclorofluormetano, cloro
trifluormetano, diclorodifluormetano, clorodifluormetano
y triclorofluormetano.

20 5a.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde el compuesto de azufre está seleccionado entre el
grupo formado por tiodipropionato de diestearilo, tiodipro-
pionato de dilaurilo, tiodipropionato de di-tridecilo, tiodi-
propionato de laurilo y estearilo y tio-di-isobutirato de
25 diestearilo.

6a.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE
PARTICULAS EXPANSIBLES DE POLIMERO DE ESTIRENO.

1

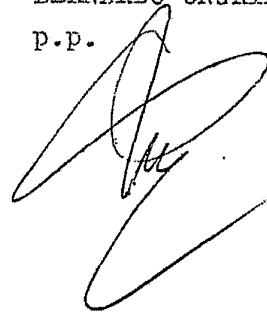
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veinte páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 20 Abril 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.

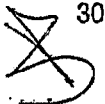


10

15

20

25

 30