

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A1
	447679	
(13)	(14) FECHA DE PRESENTACION	
	MAYO 1976	

PATENTE DE INVENCION

(15) PRIORIDADES: (16) NUMERO	(17) FECHA	(18) PAIS
P 25 20 635.3	9 de Mayo de 1.975	Alemania
(19) FECHA DE PUBLICIDAD	(20) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(21) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E08F	
(22) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS DE ESTIRENO EXPANDIBLE, CONTENIENDO COMPUESTOS DE HALOGENO.		
(23) SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
(24) INVENTOR (ES)		
Dr. ECKHARD NINTZ, Dr. RUPERT SCHICK, Dr. KARL SEEGMUELLER, y Dr. ERHARD STAHNECKER.		
(25) TITULAR (ES)		
(26) REPRESENTANTE		
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.		

Cuerpos de moldeo de plástico celular se obtienen en la técnica expandiendo polimerizados de estireno finamente particulados, expandibles. En este procedimiento se calientan los polimerizados de estireno de partículas finas primero con vapor de agua
5 o gases calientes a temperaturas por encima de su punto de plastificación de manera que tiene lugar un espumado dando partículas discretas. Este proceso en el que las partículas disponen de espacio suficiente para expandirse libremente se denomina preexpansión. Los polimerizados de estireno preexpandidos
10 se almacenan después por algún tiempo (aprox. 24 horas) y luego se expanden ulteriormente en un molde resistente a la presión calentándolos nuevamente con vapor, por lo que se sinterizan las partículas debido a la limitación de espacio formando un cuerpo de moldeo que corresponde a la cavidad interior
15 del molde empleado. Este segundo paso se denomina expansión ulterior. Para evitar una deformación el cuerpo de moldeo puede sacarse del molde solo cuando su interior se haya enfriado a temperaturas por debajo del punto de plastificación.

Ya que las sustancias plásticas espumadas son buenos aislantes
20 térmicos se necesitan tiempos relativamente prolongados para enfriarlos. El período que transcurre hasta que se puede sacar un cuerpo de moldeo del molde sin que siga hinchándose se denomina generalmente "estancia en el molde". De criterio para

la desmoldeabilidad también puede servir la reducción de la presión interior a aproximadamente presión atmosférica.

Después de sacar el cuerpo de moldeo del molde se almacena en la mayoría de los casos todavía por algún tiempo hasta enfriarse completamente y, en caso de tratarse de p.ej. un bloque, se puede cortar, luego, en láminas que se utilizan para el aislamiento térmico.

Polimerizados de estireno expandibles que se obtienen en el procedimiento económicamente favorable de la polimerización corta, a saber a temperaturas de polimerización de 80 a 85°C, y que contienen un compuesto de halógeno orgánico, ignífugo forman al espumarlos unos plásticos con estructura celular fina de 12 a 15 células/mm. Los bloques de plástico que poseen tal estructura celular no solamente tienden a hundirse más fuertemente en las superficies laterales durante algún tiempo después de desmoldeados, sino también se hallan menos fuertemente soldados en el interior del bloque. Una estructura con células finas produce, además, un coeficiente de conductividad calorífica menos favorable (conductividad calorífica λ) $> 0,0322$ kcal/m · h · °C (según la norma DIN 52 612 esto representa el valor máximo aun permitido).

Plásticos celulares a partir de poliestireno expandible con un número de células de aprox. 3 a 6/mm quedan por debajo de este valor máximo permitido. Por lo tanto, son mejores aislantes

térmicos.

De la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 104 867 se sabe que los polimerizados de estireno expandibles obtenidos por encima de 80°C y que contienen un compuesto de halógeno como agente ignífugo, se pueden elaborar en bloques plásticos bien soldados y cuyas superficies laterales no tienden a hundirse, si contienen un producto de oxalquilación del amoníaco o de una amina alifática primaria o secundaria solubles en estireno. Los productos de oxalquilación mencionados se denominan también alcanolaminas.

Sorprendentemente se ha encontrado que aminas tanto primarias, secundarias como también terciarias, solubles en estireno que no contienen grupos hidroxilo influyen aún más favorablemente en las propiedades de elaboración más importantes de bloques plásticos a partir de poliestireno conteniendo compuestos de halógeno orgánicos, a saber la "calidad de soldadura" y la "estabilidad dimensional". Los productos así obtenidos se pueden elaborar especialmente en cuerpos de moldeo de plástico celular con soldadura aún mejorada. Además, existe una mejor proporcionalidad entre la cantidad de aditivo (amina) empleada y las propiedades de elaboración "calidad de soldadura" y "estabilidad dimensional", así como el número de células de la espuma que está comprendido entre 3 y 12 células/mm, significando una disminución del número de células al mismo tiempo un mejoramiento de la calidad de soldadura y la estabilidad di-

5 dimensional. Ya que, además, la estancia en el molde de cuerpos de moldeo de plástico celular (bloques) guarda una cierta relación con el número de células de la espuma - un número de células más elevado causa una reducción de la estancia en el molde - se puede lograr, adicionando cantidades variables en aminas, una modificación prácticamente continua de las propiedades de producto según los fines de aplicación. Los polimerizados de estireno conteniendo una amina pueden elaborarse, además, de diferentes modos variando la presión de vapor durante la expansión en el molde.

10

Un procedimiento apropiado para la obtención de los polimerizados de estireno expandibles, conteniendo un compuesto de halógeno, objeto de la invención consiste en polimerizar estireno y, en caso dado, comonomeros usuales en forma en sí conocida en suspensión acuosa mediante iniciadores formadores de radicales a temperaturas por encima de 80 a 85°C, y en adición antes o durante la polimerización una amina soluble en la fase orgánica de la suspensión.

15

Como aditivos según la invención se prestan aminas primarias, secundarias o terciarias que pueden contener radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos, así como en algunos casos aromáticos y que tienen la siguiente constitución:

20

$NR_1R_2R_3$, siendo R_1 = radical hidrocarburo alifático o cicloalifático con 4 a 20 átomos de C; en caso de ser $R_2 = R_3 =$

H, R₁ significa lo anterior con 6 a 20 átomos de carbono. R₂ = hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático o cicloalifático con 1 a 15 átomos de C. R₃ = hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático o aromático con 1 a 15 átomos de C.

- 5 El nitrógeno de amina puede estar incorporado conjuntamente con los radicales hidrocarburo mencionados en un anillo. La amina puede contener, con excepción del grupo hidroxilo, todavía otros grupos funcionales, de manera que la amina viene a ser p.ej. una diamina o un aminoácido o sus ésteres.
- 10 Para la eficiencia de las aminas reivindicadas junto con la buena solubilidad en la fase orgánica de la suspensión parece tener una cierta importancia la basicidad.
- 15 Las aminas reivindicadas se emplean en cantidades de 0,0001 a 1, preferentemente 0,01 a 0,1 por ciento en peso, referido a los polimerizados de estireno. En todo caso, la cantidad a utilizar es pequeña, comparado con la cantidad del compuesto de halógeno orgánico agregada. Las sustancias pueden adicionarse o bien a la fase orgánica o la fase acuosa o a la mezcla
- 20 de reacción antes, durante o hacia el final de la polimerización. Las cantidades de la amina más apropiadas en un caso dado vienen determinadas por la clase y cantidad del compuesto de halógeno incorporado, así como por la regulación de temperatura durante la polimerización lo que puede determinarse fácilmente mediante ensayos.

Sustancias de partida para la obtención de los polimerizados de estireno según la invención son mezclas monómeras que contienen, como mínimo, un 50 por ciento en estireno y, en caso
5 dado, como componentes de copolimerización p.ej. α -metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, compuestos de N-vinilo, tales como N-vinilcarbazol o también pequeñas cantidades de butadieno o divinilbenceno.

10 La polimerización se realiza convenientemente según los procedimientos de polimerización en suspensión en sí conocidos a temperaturas de 80 a 130°C. Se inicia en forma usual mediante una o varias sustancias formadoras de radicales, pudiéndose
15 mencionar como ejemplos el t-butilperbenzoato, el t-butilperoctoato, el peróxido de di-t-butilo, el peróxido de dibenzolilo o sus mezclas.

Como compuestos de halógeno orgánicos se utilizan especialmente compuestos de bromo, tales como los oligómeros bromados del butadieno o del isopreno con un grado de polimerización de 2
20 a 20. La bromación puede ser total o parcial.

Como representantes típicos sean mencionados: 1,2,5,6-tetrabromociclooctano, 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, polibutadieno bromado con un grado de polimerización de p.ej. 3 a 15, 1-(α , β -dibromoetil)-3,4-dibromociclohexano. Además son

activos en combinación con las aminas reivindicadas otros compuestos de halógeno de otra categoría: ésteres de ácido fosfórico bromados, fenilalquiléteres bromados en el núcleo, pentabromomonoclorociclohexano, así como 1,3,4-tribromo-4-fenilbutanona-(2). Los compuestos de halógeno orgánicos pueden estar contenidos en el polimerizado de estireno expandible en cantidades de 0,05 a 1 por ciento en peso, en caso de utilizarlos como agentes ignífugos, en cantidades de 0,4 a 3 por ciento en peso. Para el último caso puede ser ventajosa la presencia de sustancias sinérgicamente activas, tales como peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, poli-p-diisopropilbenceno etc.

Como estabilizadores de suspensión pueden emplearse coloides protectores orgánicos, tales como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona o copolimerizados de polivinilpirrolidona o agentes auxiliares de suspensión minerales, tales como fosfato tricálcico, sulfato de bario etc.

Como agentes expansivos se emplean para el procedimiento objeto de la invención compuestos orgánicos líquidos o gaseosos que no disuelven el polimerizado de estireno y cuyo punto de ebullición se halla por debajo del punto de plastificación del polimerizado p.ej. hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano o hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metílico, diclorodifluorometano, tricloromonofluorometano ó 1,2,2-trifluoro-1,1,2-tricloroetano. También se pueden utilizar mezclas de los agentes expansivos.

Los agentes expansivos se emplean usualmente en cantidades de 2 a 20 por ciento en peso, preferentemente 3 a 12 por ciento en peso, referido a los monómeros.

5 Los polimerizados de estireno expandibles pueden contener además aditivos, tales como colorantes, cargas y estabilizadores. Se obtienen en forma de partículas finas, p.ej. de perla, y tienen por lo general un diámetro de partícula de 0,1 a 6 mm, preferentemente 0,4 a 3 mm. Se expanden ulteriormente en estado preexpandido según los procedimientos usuales, calentándolos
10 en moldes que no cierran herméticamente para gases y sinterizándolos dando cuerpos de moldeo plásticos cuyas dimensiones corresponden a la cavidad interior de los moldes utilizados. Los polimerizados de estireno según la invención pueden elaborarse en cuerpos de moldeo con dimensiones sumamente
15 estables. Los bloques de plástico celular tienden muy poco a hundirse en los lados y los bloques o cuerpos de moldeo de plástico celular están además caracterizados porque las partículas individuales se hallan especialmente bien soldadas. Además poseen una estabilidad mecánica especialmente buena.

20

Ejemplo 1

Ensayo 1 a

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

454 kg de agua con una dureza de 15°DH (dureza alemana)
25 365 g de acetato sódico

	412	kg de estireno
	4,2	kg de acrilonitrilo
	1,07	kg de t-butilperbenzoato
	632	g de peróxido de dibenzoilo
5	825	g de peróxido de dicumilo
	2,7	kg de 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano
	21	g de n-dodecilamina.

La mezcla se polimeriza agitando por 3 horas en la caldera cerrada a 80°C, por 2 horas a 100°C y finalmente por 7 horas a 115°C. 15 kg de una solución acuosa al 10 % de polivinilpirrolidona con un valor K según Fikentscher (Cellulosechemie 13, 58 (1932)) de 85 - 90 se dosifican de tal forma que el tamaño de perla medio ascienda a 1,2 a 1,6 mm. 3 1/2 horas después de alcanzados los 80°C se dosifican en la caldera en el curso de 10 a 15 minutos 30 kg de una mezcla de 25 por ciento en peso de isopentano y 75 por ciento en peso de n-pentano.

Después de secar las partículas de poliestireno expandibles obtenidas a un contenido en agua de un 0,3 por ciento en peso se preexpanden éstas en un aparato de preexpansión comercial con una corriente de vapor a una densidad aparente de 15 g/l. El producto preespumado se almacena, a continuación, por aprox. 24 horas a temperatura ambiente bajo entrada de aire. Luego se expande dicho producto ulteriormente en un molde comercial dimensionado 100 x 50 x 100 cm bajo la acción de vapor dando bloques de plástico celular. Para evaluar el margen de

presión aplicable en la elaboración se emplearon sobrepresiones de 0,5 a 0,9 atmósferas de sobrepresión para la obtención de los bloques. En dicho margen de presión se obtienen bloques cuyos lados laterales, grandes tienden muy poco a hundirse ("estabilidad dimensional") y de excelente soldadura lo que indica un margen de elaboración relativamente amplio.

Los resultados numéricos figuran en la tabla.

De una sección delgada de plástico celular (espesor $\sim 0,3$ mm) que se corta del interior del bloque se determina el número de células/mm contándolas debajo del microscopio. Ascendió a 4,9 células/mm. Examinando la capacidad de aislamiento térmico de esta espuma se obtiene el coeficiente de conductividad calorífica = $0,0308 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$.

Ensayo 1 b

La misma mezcla se polimeriza en la forma descrita bajo a), pero en presencia de la doble cantidad (42 g) de n-dodecilamina. El pretratamiento y la elaboración del producto obtenido según el método del ejemplo 1 a proporcionó bloques de plástico celular que presentaron solamente una ligera depresión de los superficies laterales, grandes al estar expuestos a una presión de vapor relativamente elevada de 0,9 atmósferas de sobrepresión. Los bloques preparados bajo condiciones más ligeras muestran una depresión superficial en los lados = 0. Los resultados en términos numéricos se indican en la tabla.

Análogamente al ensayo 1 a se determina el número de células de una sección delgada del bloque cortada de la mitad del mismo; ascendió a 3,9 células/mm y presentó un coeficiente de conductividad calorífica = 0,0296 kcal/m . h . °C.

5 Ensayo 1 c

En un tercer ensayo se polimeriza la misma mezcla bajo las mismas condiciones descritas en 1 a, pero en presencia de 21 g de N,N-diciclohexilamina. Las partículas de poliestireno expandible, obtenidas se pudieron elaborar en bloques de buena estabilidad dimensional y calidad de soldadura, tal y como puede dependerse de la tabla. Una sección delgada cortada de la mitad del bloque tuvo 4,8 células/mm y prometió un coeficiente de conductividad calorífica favorable, comparado con los ensayos 1 a y 1 b.

15 Ensayo 1 d

Con 42 g de N,N-diciclohexilamina se polimeriza la mezcla análogamente al ensayo 1 a o bien 1 c. De este modo se obtiene un producto que se puede elaborar en bloques con muy buena estabilidad dimensional y excelente calidad de soldadura. Aun aplicando la presión de vapor máxima de 0,9 atm. de sobrepresión se constató solamente una ligera depresión superficial de los lados grandes. Los resultados de elaboración en términos numéricos se aprecian en la tabla.

El número de células = 3,4/mm de una sección delgada cortada

del bloque indica un coeficiente de conductividad calorífica $< 0,0322 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$.

Ejemplo 2

Ensayo 2 a

5 Se parte de la siguiente mezcla:

454 kg de agua de 15°DH (dureza alemana)

330 g de acetato sódico

387 kg de estireno

1,0 kg de t-butilperbenzoato

10 0,59 kg de peróxido de dibenzoilo

0,25 kg de 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano

8,5 g de n-tetradecilamina.

La mezcla se polimeriza bajo agitación por 4 horas a 90°C ,
2 horas a 105°C y finalmente por 3 horas a 120°C en una cal-
dera cerrada. 15 kg de una solución acuosa al 10 % de polivi-
nilpirrolidona con el valor K_{225} /se dosifican de tal forma que se obtenga un
tamaño de perla medio de 1,2 a 1,6 mm. 3 horas después de alcan-
zados los 90°C se introducen en la caldera 30 kg de una mezcla
de 25 por ciento en peso de isopentano y 75 por ciento en peso
de n-pentano en el curso de 10 a 15 minutos. La preparación y
el ensayo de elaboración del polimerizado de estireno expan-
dible, terminado se lleva a cabo análogamente a los métodos
indicados en el ejemplo 1 a. Los bloques de plástico celular
obtenidos en el margen de presión de vapor de 0,5 a 0,9 atm.
25 de sobrepresión tendían, debido a que se utilizó una cantidad

de amina considerablemente más pequeña que en los ensayos anteriores, un poco más a hundirse en los lados. Resultó ventajoso, sin embargo, el más corto tiempo de estancia en el molde. La calidad de soldadura fue igual de buena.

- 5 De acuerdo con la estancia más corta en el molde, la estructura celular de una sección delgada cortada de la mitad del bloque de plástico celular fue más fina. El número de células ascendió a 7,4 células/mm.

Ensayo 2 b

- 10 Aumentando la cantidad de la n-tetradecilamina a 21 g se polimeriza la misma mezcla por lo demás en la forma descrita bajo 2 a. Preparando y elaborando la mezcla análogamente se obtienen bloques de plástico celular de estabilidad dimensional considerablemente mejorada, comparado con el producto del ejemplo 15 2 a, (menor depresión superficial de los lados grandes). También se observa que la estructura celular es más gruesa, es decir se contaron 5,3 células/mm bajo el microscopio. El coeficiente de conductividad calorífica ascendió a 0,0314 kcal/m · h · °C.

20 Ensayo 2 c

- En un tercer ensayo se polimeriza de misma mezcla y bajo las mismas condiciones de 2 a pero en presencia de 42 g de N-butil-N-2-etilhexilamina. Las partículas de poliestireno expandibles 25 obtenidas se pudieron elaborar en bloques con buena estabilidad dimensional y excelente calidad de soldadura.

Una sección delgada cortada de la mitad del bloque tuvo 3,7 células/mm y prometió un coeficiente de conductividad calorífica favorable, en comparación con los ensayos 2 a y 2 b.

Ejemplo 3

8 En otro ensayo se polimeriza la siguiente mezcla:

480 kg agua de 15^oDH (dureza alemana)
360 g de acetato sódico
410 kg de estireno
1,2 kg de t-butilperbenzoato
10 0,33 kg de peróxido de dibenzilo
0,82 kg de peróxido de dicumilo
3,5 kg de pentabromomonoclorociclohexano
21 g de N,N-dihexilamina.

15 La mezcla se mantiene agitando en la caldera cerrada por 3 horas a 90^oC, 1 hora a 100^oC, 1 hora a 110^oC y finalmente por 5 horas a 115^oC. El momento de dosificar la solución acuosa al 10% de polivinilpirrolidona (13 kg) se elige de tal forma que el tamaño de partícula medio sea de 1,4 a 1,6 mm. 2 1/2 horas después de alcanzados los 90^oC se introducen 31 kg de n-pentano
20 en el curso de 15 minutos.

El polimerizado de estireno expandible preparado se somete al ensayo de elaboración según el ejemplo 1 a. Se obtienen bloques en cuya obtención se podían emplear presiones de vapor en el molde de 0,5 a 0,9 atm. de sobrepresión sin que se presentó una

notable depresión superficial de los lados grandes.

Análogamente a los ensayos anteriores se determina el número de células de una sección delgada cortada de la mitad del bloque; ascendió a 4,2 células/mm y el coeficiente de conductividad calorífica era = 0,0298 kcal/m . h . °C.

Ejemplo 4

En otro ensayo se polimeriza la siguiente mezcla en presencia del compuesto de halógeno pentabromofenilaliléter:

- 450 kg de agua de 5°DII (dureza alemana)
- 10 330 g de acetato sódico
- 420 kg de estireno
- 4,5 kg de acrilonitrilo
- 1,3 kg de t-butilperbenzoato
- 0,5 kg de t-butilperoxoato
- 15 0,76 kg de peróxido de dicumilo
- 4,2 kg de pentabromofenilaliléter
- 21 g de N,N-diciclohexilamina.

La mezcla se polimeriza en la caldera cerrada agitando por 2 horas a 85°C, 2 horas a 105°C y luego 10 horas a 115°C. El momento de adicionar la solución acuosa al 10 % de polivinilpirrolidona se elige de tal forma que el tamaño de partícula medio sea de 1,4 a 1,6 mm. 3 1/2 horas después de alcanzados los 85°C se introducen en la caldera 26 kg de una mezcla de 75 por ciento en peso de n-pentano y 25 por ciento en peso de iso-

pentano en el curso de 15 minutos.

Se obtiene un producto que se puede elaborar en bloques de plástico celular con dimensiones estables y excelente soldadura.

5 De una sección delgada que se corta de la mitad del bloque se determina el número de células que ascendió a 4,2 células/mm. Examinando la capacidad de aislamiento térmico de la espuma se obtiene el coeficiente de conductividad calorífica = 0,0302 kcal/m · h · °C.

Ejemplo 5 (ensayo comparativo)

10 El ensayo se realiza análogamente al ejemplo 1 a pero en ausencia de una amina reguladora de espuma. El producto obtenido no solamente se pudo elaborar en bloques de estabilidad térmica y soldadura insatisfactoria.

15 De acuerdo con el número de células de 12 células/mm, el plástico celular no poseyó una capacidad de aislamiento térmico satisfactoria (coeficiente de conductividad calorífica = 0,0356 kcal/m · h · °C).

Tabla

20 La depresión superficial de los lados y la calidad de soldadura de bloques a partir de los polimerizados de estireno expansibles objeto de la invención.

Ejemplo	presión de vapor en el molde atm.	tiempo de exposición al vapor sec. 1)	grado de soldadura en % 2)	dopresión superficial de los lados grandes en % 3)
1a	0,9	0	95	- 0,6
	0,8	20	85	- 0,4
1b	0,9	0	95	± 0,4
	0,8	20	90	± 0,0
1c	0,8	20	80	± 0,4
	0,5	50	75	± 0,0
1d	0,8	20	95	± 0,0
	0,5	50	90	± 0,0
2a	0,8	20	80	- 1,4
	0,5	50	75	- 0,8
2b	0,8	20	85	- 0,6
	0,5	50	85	- 0,2
2c	0,8	20	95	± 0,0
	0,5	50	90	± 0,0
3	0,8	20	85	± 0,3
	0,5	50	80	± 0,0
4	0,8	20	80	± 0,4
	0,5	50	75	± 0,0
5 (ejem- plo compa- rativo)	0,8	20	30	- 4,8
	0,5	50	15	- 3,6

- 1) Como tiempo de exposición al vapor se calcula el tiempo que transcurre desde el momento en que se alcanza la presión de vapor indicada en el molde hasta cerrar la válvula de entrada de vapor.

- 5 2) Por grado de soldadura se entiende la relación entre el número de partículas rotas y el número total de partículas x 100 (= por ciento) que se encuentran en una superficie de rotura causada por una quebradura violenta. Como objeto de ensayo se utiliza una placa de plástico celular de las dimensiones 100 x 100 x 5 cm.

- 10 3) La depresión superficial de los lados grandes se mide 24 horas después de desmoldear el bloque. Se determina midiendo el espesor del bloque perpendicularmente desde la mitad de una superficie lateral grande hacia el lado de enfrente. La diferencia entre la dimensión interior del molde en este lugar y el espesor de bloque en este lugar calculada en % de la dimensión interior del molde da la "depresión superficial".

- 20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

18.- Procedimiento para la obtención de polimerizados de estireno expandibles conteniendo compuestos de halógeno caracterizado porque comprende polimerizar estireno y, en caso dado, comonomeros usuales en suspensión acuosa mediante iniciadores de radicales y a temperaturas por encima de 80° C, y por que antes ó durante la polimerización se adiciona una amina soluble en la fase orgánica de la suspensión y que no contiene grupos hidroxilo.

19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene adicionalmente un 0,0001 a 0,1, preferentemente un 0,001 a 0,1 por ciento en peso, referido a los polimerizados de estireno, de una amina soluble en estireno y libre de grupos hidroxilo.

20.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la amina soluble en estireno es una amina primaria.

21.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la amina soluble en estireno es una amina secundaria que presenta radicales alquilo lineales, ramificados ó cíclicos como cadenas laterales, pudiendo el nitrógeno de amina también hallarse incorporado en un anillo.

22.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la amina soluble en estireno es una amina terciaria que presenta radicales alquilo lineales, ramificados ó cíclicos como cadenas laterales, pudiendo el nitrógeno

de amina también hallarse incorporado en un anillo.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las cadenas laterales contienen además grupos aromáticos.

5 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la amina soluble en estireno contiene dos ó varios grupos amina.

10 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la amina soluble en estireno contiene grupos funcionales, con excepción de grupos hidroxilo, en las cadenas laterales de alquilo.

9ª.- Procedimiento para la obtención de polimerizados de estireno expandibles, conteniendo compuestos de halógeno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid -7 MAYO 1976

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEVEDO Y MUÑOZ
p. p. Firmados L. García Fernández