

ESPAÑA

30 ENE. 1978  
CONCEDIDA

459305  
FECHA DE PRESENTACION  
30-5-77

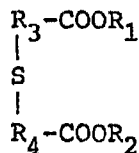
AT

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
51863/1975	28-4-75	JAPON
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J	No 447.170 del 20-4-76
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE PARTI CULAS EXPANSIBLES DE POLIMERO DE ESTIRENO.		
71 SOLICITANTE (S)		
SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
No, 25, Minami-Kyobatecho, 1-chome Nara-Shi. Japon.		
72 INVENTOR (ES)		
TOSHIKI IKEDA; MUTSUHIKO KAJIMURA, y YOSHITSUGU BEPPU, todos ellos de nacionalidad japonesa.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 RESUMEN DE LA INVENCION

5 Composiciones de partículas de polímero de estireno expansible, conteniendo un agente expansivo que es volatiliz-  
zable y que no se disuelve en las partículas de polímero  
de estireno o que puede hincharlas ligeramente y con un pun-  
to 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:



15 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  
alquileno inferiores, iguales o diferentes, de 1 a 4 áto-  
mos de carbono.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 Ya son conocidas las partículas de polímero de estire-  
no expansible que contienen de 1 a 20 % en peso de un agen-  
te expansivo volatilizable como propano, butano, pentano,  
cloruro de metilo o diclorofluormetano en las partículas de  
polímero de estireno. Estas partículas de polímero de esti-  
25 reno 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 obtie-  
nen artículos configurados celulares calentando, por ejemplo  
mediante la acción del vapor de agua, a una temperatura supe-  
rior al punto de ablandamiento de las partículas de polímero  
30 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 celulares 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 debido 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 finas 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 reducidas al mínimo. Por lo tanto, resulta posible reducir sustan-  
15 cialmente el periodo de refrigeración de los artículos configurados celulares y, además, obtener artículos configurados celulares con propiedades muy interesantes sobre una superficie cortada debido al tamaño muy fino de las celdillas.

20 Es difícil controlar el tamaño de celdilla de las partículas 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 polimerización del polímero, v.g. polímero de estireno, y otros factores desconocidos.

25 Después de investigar un procedimiento para la obtención 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  
5 artículos configurados celulares con celdillas grandes son  
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 agen-  
te 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.

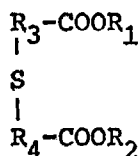
Por otra parte, un tamaño de celdilla inferior a 0,1 mm  
de diámetro se considera celdillas finas. Los artículos con-  
figurados celulares con celdillas finas proporcionan la ven-  
taja de periodos de refrigeración más cortos, ya que la pre-  
20 sión interna de las celdillas desciende rápidamente 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:



(I)

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,  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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, calculado 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 obtener 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.

Los agentes expansivos empleados en esta invención incluyen 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  
15 ablandamiento de las partículas de polímero. Entre los agentes expansivos podemos citar los hidrocarburos alifáticos como propano, butano, isobutano, pentano, neopentano, isopentano, hexano y butadieno; hidrocarburos cíclicos alifáticos como ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano e hidrocarburos  
20 halogenados como cloruro de metilo, cloruro de metileno, diclorofluormetano, clorotrifluormetano, diclorodifluormetano, clorodifluormetano y triclorofluormetano. Estos agentes expansivos se impregnan en las partículas de polímeros en una proporción 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.

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-  
25 lulares que no tienen una superficie fundida por el mismo mé-  
todo que los artículos de celdillas mayores.

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  
30 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 dodecylbencenosulfonato 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 benzofl, 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 dodecibencenosulfonato 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  
80°C, la mezcla se calienta a 100°C y se añaden 66 g de pro-  
20 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 poli-  
30 mero de estireno que tienen un volumen igual a 70 veces el vo-  
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 (mm)</u>	<u>Tamaño de celdilla promedio (mm)</u>
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.

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

5

EJEMPLO 3

10

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 dodecilbencenosulfonato 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

15

20

25

30

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 dodecibencenosulfonato 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 En un autoclave de 5,6 litros, equipado con un agitador  
mecánico, se introducen 2200 g de agua pura, 2200 g de partí-  
5 culas de polímero de estireno pasadas por un tamiz de 30-40  
6 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. Des-  
10 pués de enfriar a 30°C, se obtienen partículas expansibles  
de polímero de estireno. Las partículas expansibles de polí-  
mero de estireno son pre-expandidas hasta 12 veces su volumen  
por calentamiento con vapor de agua. Después de secar y madu-  
rar, las partículas pre-expandidas de polímero de estireno se  
15 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 El aspecto externo de la taza es muy agradable y su ta-  
maño 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 estire-  
no de esta invención proporcionan valiosos artículos configu-  
rados celulares muy útiles.

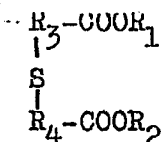
25 Cuando las partículas expansibles de polímero de estire-  
no se expanden hasta 70 veces su volumen original, la distri-  
bución de tamaño de celdilla es de 0,04-0,12 mm y el tamaño  
promedio de celdilla es 0,09 mm.

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

REIVINDICACIONES


1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

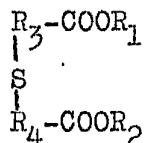
1a.- Un procedimiento para la preparación de una composición de partículas expansibles de polímero de estireno que contienen un agente expansivo que es volatizable y que no disuelve las partículas de polímero de estireno o que puede hincharlas ligeramente, en una proporción de 1 a 20% del peso de las 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 formar un medio acuoso de suspensión que contiene un agente suspensor, agregar una solución de un catalizador de polimerización disuelto en estireno monómero al medio de suspensión anterior, calentar el citado medio de suspensión a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del catalizador para polimerizar el monómero, agregar un agente expansivo al medio resultante antes de completar la polimerización y continuar polimerizando, agregar un compuesto de azufre a la suspensión acuosa antes de completar la polimerización teniendo el compuesto de azufre la formula general:

---






1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

donde  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y representan grupos alquilo superior de 12 a 18 átomos de carbono y  $R_3$  y  $R_4$  son iguales o diferentes y representan grupos alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, encontrándose el compuesto de azufre en una proporción de 0,001 a 0,05 % del peso de las partículas de polímero de estireno y utilizándose dicho compuesto de azufre para obtener un tiempo de residencia mínimo, un tamaño fino de poro y un enfriamiento rápido cuando la composición se moldea y espuma y enfriar el medio y recuperar las partículas expansibles resultantes de polímero de estireno.

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,  $\alpha$ -metilestireno, metilestireno nuclear, cloroestireno y terc-butilestireno.

3a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde las partículas de polímero de estireno son partículas de copolímero de un estireno monómero con monómeros copolimerizables seleccionados 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, acrilonitrilo, acetato de vinilo,  $\alpha$ -metiletileno, divinilbenceno, maleato de dimetilo y maleato de dietilo, estando presente el estireno



1 no monómero en una proporción del 50% en peso como mínimo  
calculada sobre el copolímero.

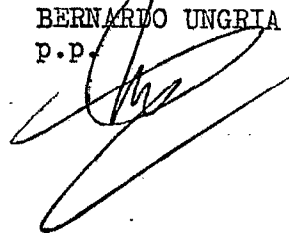
5 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1  
donde el agente expansivo está seleccionado entre el gru-  
po formado por propano, butano, isobutano, pentano, neo  
pentano, isopentano, hexano, butadieno, ciclobutano, ci-  
clopentano, ciclohexano, cloruro de metilo, diclorofluor  
metano, cloro-trifluormetano, diclorodifluormetano, cloro-  
difluormetano y triclorofluormetano.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde el compuesto de azufre está seleccionado entre el  
grupo formado por tiodipropionato de diestearilo, tiodi-  
propionato de dilaurilo, tiodipropionato de di-tridecilo,  
tiodipropionato de laurilo y estearilo y tio-di-isobutira  
15 to de diestearilo.

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

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente Memoria descriptiva, que consta de veinte pá-  
ginas mecanografiadas.

Madrid, 30 Mayo 1.977  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.



25

30

