



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

10 ES

11

NUMERO

463437

12

A 1

21

FECHA DE PRESENTACION

21.10.77

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
43.757/76	21 Octubre 1.976	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

64 TITULO DE LA INVENCION

" PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE POLIMEROS DE ESTIRENO "

71 SOLICITANTE (S)

LABOFINA, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

B 1040 BRUSELAS (Bélgica) - Rue de la Loi, nº 33.-

72 INVENTOR (ES)

Monsieur Ph. CAMERMAN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

Don Pedro Feliú Mañá

El presente invento se refiere a un procedimiento de purificación de polímeros de estireno. La misma concierne más particularmente a un procedimiento de producción de polímeros de estireno teniendo un contenido muy reducido de monómero o monómeros residuales. Por comparación con los homopolímeros de estireno, los copolímeros, que contienen estireno, presentan numerosas ventajas, en particular propiedades mecánicas mejoradas, menor deformación térmica y un mejor envejecimiento. Los copolímeros, que contienen estireno, más generalmente utilizados, son los siguientes:

- Las resinas SAN, que resultan de la copolimerización del estireno y del acrilonitrilo.
- Las resinas HIPS, que se preparan por polimerización del estireno en presencia de un elastómero, generalmente un caucho polibutadieno.
- Las resinas ABS, que son producidas a partir del estireno, del acrilonitrilo y de un elastómero.

La preparación de estas resinas se efectúa según los procedimientos convencionales de polimerización, es decir, por polimerización en masa, en suspensión o en emulsión.

En la práctica comercial, sin embargo, se utiliza más frecuentemente un procedimiento en dos etapas, comprendiendo este procedimiento una prepolimerización en masa a una temperatura comprendida aproximadamente entre 75 y 125°C, seguida de una polimerización en suspensión a una temperatura comprendida aproximadamente entre 75 y 150°C.

Estos polímeros de estireno son materiales termoplás-

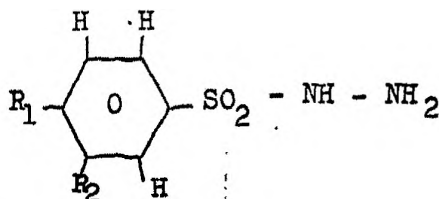
ticos y pueden ser modelados según un procedimiento convencional. Son utilizados en particular para la fabricación de varios tipos de contenedores de productos líquidos y sólidos.

5 Sin embargo, si se utiliza alguno de los procedimientos de polimerización arriba citados, permanece monómero residual en la resina. Además, técnicamente no es posible efectuar la polimerización completamente con el fin de --
evitar la presencia de monómero residual. Por ejemplo, las
10 resinas HIPS, SAN y ABS contienen generalmente de 0,1 a 0,5% de peso de monómero de estireno residual.

Para ciertos usos, especialmente cuando estas resinas son utilizadas como materiales de empaque de productos co-
mestibles, este contenido es demasiado elevado; el monómero
15 residual emigra lentamente desde el contenedor hacia el pro-
ducto contenido y la cantidad de monómero, que haya emigra-
do, depende de la cantidad de monómero residual en la resina.

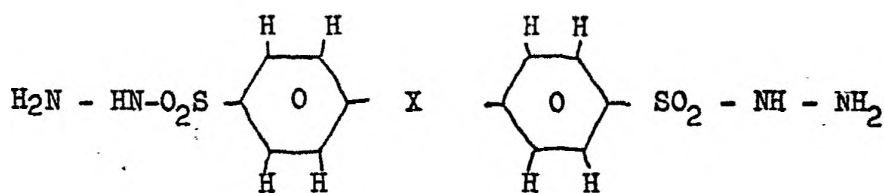
El presente invento tiene por objeto un procedimiento de producción de polímeros de estireno teniendo un contenido
20 fuertemente reducido de monómeros residuales.

El procedimiento del presente invento para tratar los polímeros de estireno de manera que se reduzca su contenido en monómeros residuales, se caracteriza porque consiste esen-
cialmente en añadir a la resina una sulfonil-hidrazida, ele-
25 gida entre el grupo comprendiendo las sulfonil-hidrazidas --
asimétricas con la fórmula general:



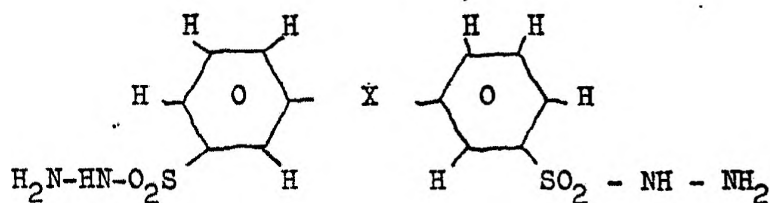
en la que R_1 es H o un radical alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono y R_2 es H o un radical $-SO_2 - NH - NH_2$ y en este caso R_1 es H; y las sulfonil-hidrazidas simétricas, con la fórmula general:

5



6

10



15

en las que X es $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$ ó $-SO_2-$; y sus mezclas, en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2 moles por mol de monómero residual en la resina y en entremezclar la mezcla a una temperatura comprendida entre 150 y 250°C.

20

Las sulfonil-hidrazidas son sólidos inodoros y no tóxicos, que son compatibles con los polímeros. Además, se descomponen bajo la acción del calor y los residuos de descomposición no son tóxicos y en general son incoloros. Las sulfonil-hidrazidas, así como sus residuos de descomposición, no tienen ningún efecto nefasto sobre las propiedades de las resinas estirénicas. Además, estas sulfonil-hidrazidas aromáticas son productos fácilmente disponibles, contrariamente a las alquil-sufonil-hidrazidas.

25

La cantidad de sulfonil-hidrazidas a utilizar depende de la cantidad de monómeros residuales que, por una parte, están presentes antes del tratamiento y que, por otra parte, son tolerados en la resina tratada. De esta manera, la cantidad de sulfonil-hidrazida puede ser tan pequeña como 0,5 mol por cada mol de monómero residual presente en la resina antes del tratamiento.

Generalmente, se utiliza la sulfonil-hidrazida en una cantidad correspondiente a la cantidad estequiométrica, basada en los monómeros residuales. Aunque pueda utilizarse una cantidad de agente de tratamiento superior a esta cantidad estequiométrica, la utilización de cantidades superiores a alrededor de dos veces la cantidad estequiométrica, no aporta ninguna mejora en los resultados.

Se incorpora la sulfonil-hidrazida en la resina estirénica por mezcla física de estos componentes en un mezclador o aparato análogo. Según un modo de ejecución del presente invento, se efectúa la incorporación en una máquina exprimidora de tornillo simple o doble.

Se efectúa el tratamiento a una temperatura, que depende de la temperatura de descomposición de la sulfonil-hidrazida utilizada, que es, por ejemplo:

Bencenosulfonilhidrazida : 104°C para el producto puro

1,3-bencenodisulfonilhidrazida: 163°C para el producto puro

145°C para el producto comercial

p-tolilsulfonilhidrazida : 110°C

4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida): 164°C para el produc-

to puro.

130°C para el producto comercial

3,3'-sulfobis(bencenosulfonilhidrazida): 153-158°C.

5 Generalmente, la temperatura en la exprimidora es de 50 a 100°C más elevada que la temperatura de descomposición de la sulfonil-hidrazida utilizada. El tiempo de permanencia puede variar entre 30 y 180 segundos y - está generalmente comprendido entre 60 y 150 segundos,
10 dependiendo este tiempo de permanencia de la temperatura elegida en la exprimidora.

 Se ha encontrado que el contenido de monómeros resi
duales en la resina, que ha sido tratada según el procedi
miento del presente invento, se reduce considerablemente
15 y que la resina tratada puede ser utilizada como material de embalaje de productos comestibles. Los ejemplos siguien
tes son citados con el fin de ilustrar mejor el presente in
vento, debiéndose entender que no constituyen en ningún
caso una limitación.

20 Ejemplo 1.

 Se introducen los materiales siguientes en una expri-
midora de tornillo simple: HIPS conteniendo 0,10% de peso
de monómero de estireno residual,
estearato de zinc: 0,06% de peso de HIPS
25 cal : 0,01% de peso de HIPS
butil-paracresol-di-terciario (DBPC): 0,14% de peso de HIPS.

 Se exprime la mezcla a una temperatura de 220°C con un
tiempo de residencia de 110 segundos.

Después de la extrusión, el contenido de monómero residual en el HIPS es de 0,08%.

5 Se repite la misma experiencia, excepto que se añade a la mezcla 0,2% de peso de p-toluenosulfonilhidrazida (o alrededor de un mol de hidrazida por mol de monómero residual) antes de la extrusión. Después de haber efectuado la extrusión de una manera idéntica, el contenido de monómero residual era de 0,03%.

10 Los resultados presentados en la tabla I siguiente, - muestran claramente que el tratamiento con una sulfonilhidrazida no tiene efectos desfavorables sobre las propiedades mecánicas de la resina. En esta tabla I la resina A representa la HIPS, que ha sido exprimida sin tratamiento con la p-toluenosulfonilhidrazida y la resina B, representa la misma --
15 HIPS que ha sido exprimida después del tratamiento con esta sulfonilhidrazida.

	<u>Resina A</u>	<u>Resina B</u>
Resistencia al choque Izod (envejecido) (kg cm/cm)	13,1	13,1
20 Índice de vertido (gr/10'a 200°C)	2,7	2,8
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	252,7	248,5
Módulo de tracción (kg/cm ²)	21.280	20.650
Alargamiento (%)	43	47
Flexión	26	25
25 Resistencia al choque por caída de peso (kg x cm)	41,5	41,5

Ejemplo 2

Se repite el ensayo descrito en el ejemplo 1, con la

mezcla siguiente:

HIPS conteniendo 0,12% de monómero residual.

estearato de zinc: . 0,06% de peso.

cal : 0,01% de peso.

5 DEPC : 0,14% de peso.

benceno-sulfonilhidrazida: 0,2% de peso.

Se calienta la exprimidora a una temperatura de 160°C y se adopta un tiempo de permanencia de 150 segundos. Después del tratamiento, la resina contenía 0,04% de monómero residual.

10

A título de comparación, se utilizaron las hidrazidas siguientes (que salen del alcance del invento), en lugar de la benceno-sulfonilhidrazida:

Hidrazida	Estireno residual después de tratamiento
15 Hidrazida p-tolúica	0,10%
Hidrazida glutárica	0,10%
Hidrazida salicílica	0,11%

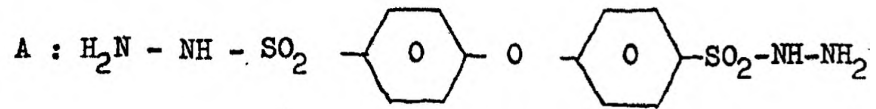
Estos ensayos comparativos demuestran que las hidrazidas que no son sulfonilhidrazidas, no son activas, no disminuyendo prácticamente el contenido de estireno residual.

20

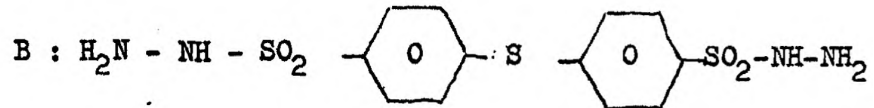
Ejemplo 3

Se mezcla una HIPS conteniendo 0,10% de monómero residual de estireno con estearato de zinc (0,06% de peso), cal (0,01% de peso), DEPC (0,14% de peso) y una de las sulfonilhidrazidas siguientes:

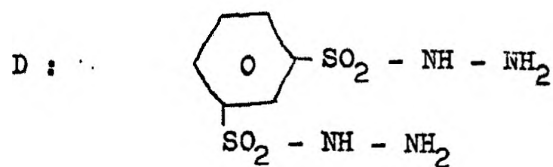
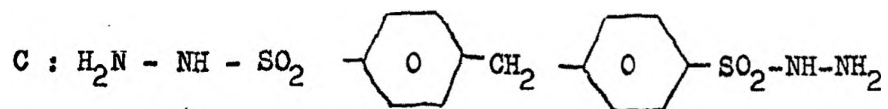
25



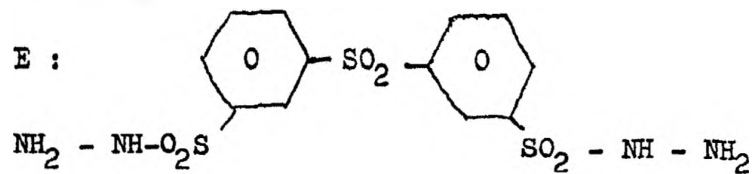
5



10



15



20

Se utilizaron estas sulfonilhidrazidas en una cantidad correspondiente a 1,5 veces la cantidad estequiométrica, basada en la cantidad de monómero de estireno residual en la resina HIPS.

25

Las otras condiciones operatorias así como los resultados, se indican en la tabla II siguiente:

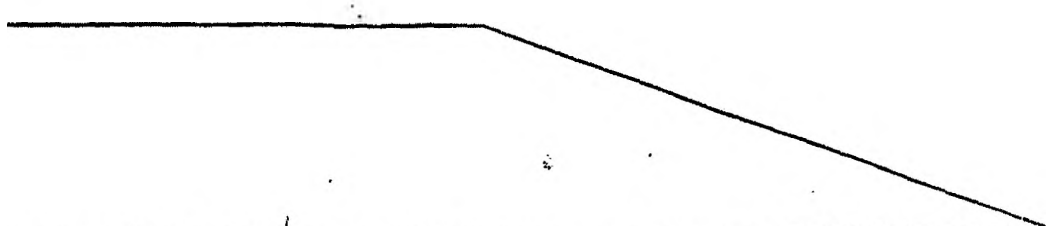


TABLA II

Sulfonil- hidrazida	Temperatura de ex- trusión (°C)	Tiempo de permanencia en la expri- midora (seg.)	Estireno residual después de extru- sión	
5	A	220	120	0,05%
	B	240	150	0,03%
	C	240	140	0,04%
	D	225	120	0,04%
10	E	240	150	0,05%

Ejemplo 4

Se introdujeron los materiales siguientes en una ex-primidora de tornillo simple:

- una resina SAN conteniendo 0,14% de peso de estireno residual y 0,08% de peso de acrilonitrilo residual.
- estearato de zinc : 0,07% de peso de resina SAN.
- p-toluenosulfonilhidrazida : 0,4% de peso de resina SAN.

Después de extrusión a una temperatura de 220°C con un tiempo de residencia de alrededor de 110 segundos, el contenido de estireno residual era de 0,05% y el contenido de acrilonitrilo residual era de 0,02%.

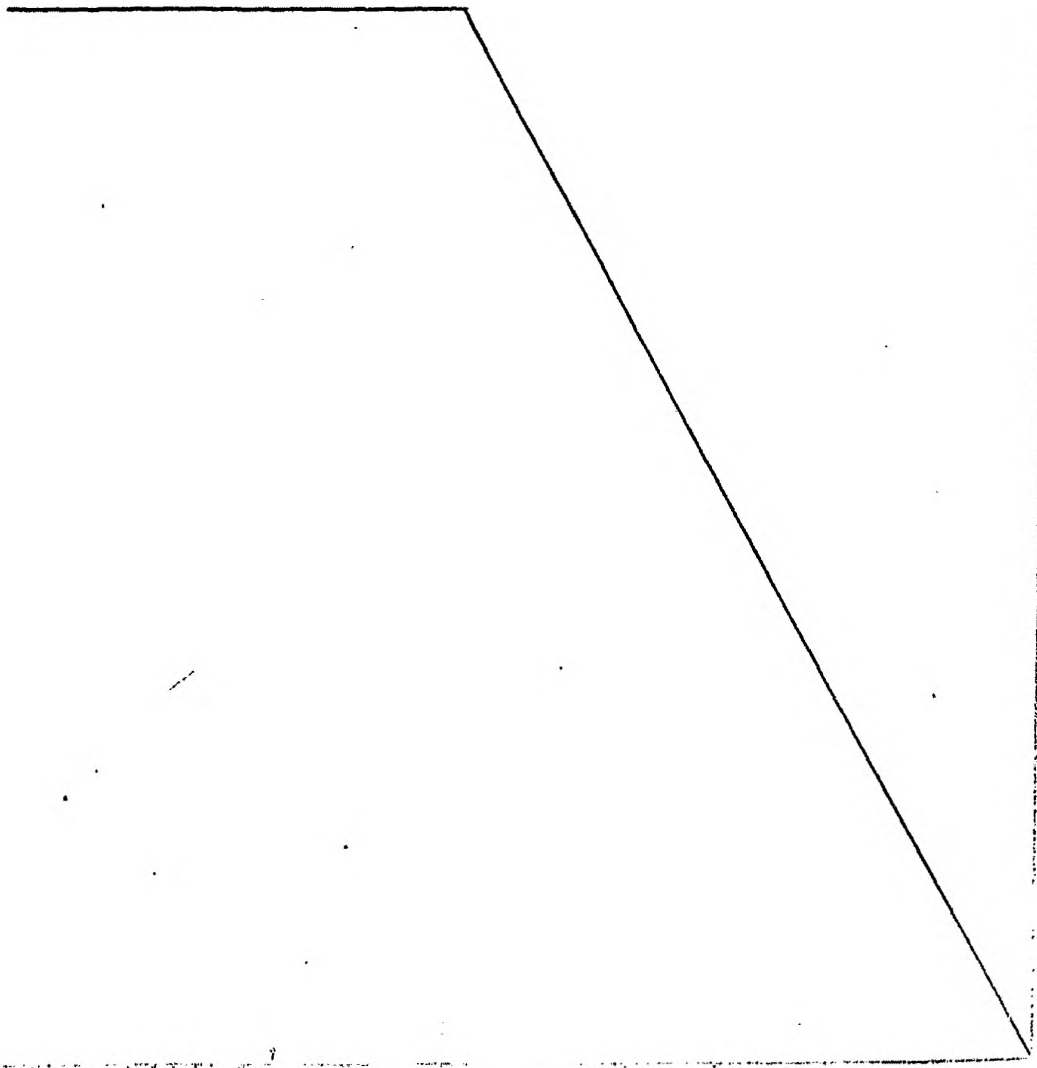
A título de comparación, se repitió el mismo ensayo, - pero sin añadir p-toluenosulfonilhidrazida. Después de extrusión, los contenidos de monómeros eran respectivamente - de 0,12% (para el estireno) y 0,07% (para el acrilonitrilo).

Ejemplo 5

Se introdujeron los materiales siguientes en una exprimidora de tornillo simple:

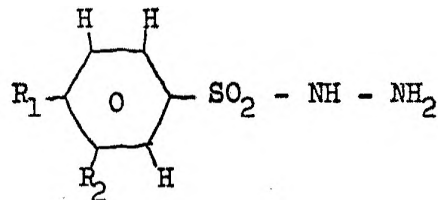
- una resina ABS conteniendo 0,3% de estireno residual y 0,2% de acrilonitrilo residual.
- estearato de zinc : 0,07% de peso de resina ABS.
- butil-paracresol-di-terciario : 0,1% de peso de resina ABS.
- p-toluenosulfonilhidrazida : 0,1% de peso de resina ABS.

Después de extrusión a 200°C y con un tiempo de permanencia de 110 segundos, los contenidos de monómeros residuales son respectivamente de 0,06% para el estireno y de 0,03% para el acrilonitrilo. La presente Patente de Invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

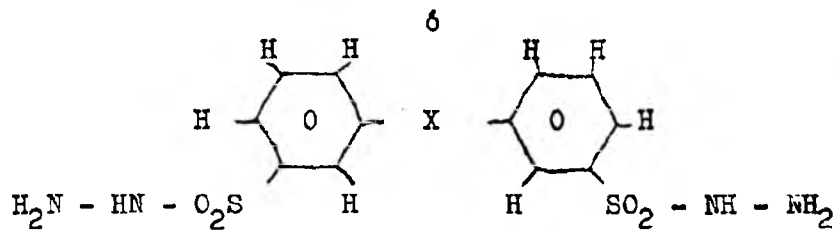
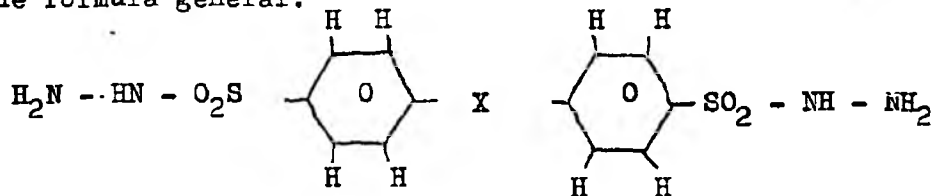


REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento de purificación de polímeros de estireno, caracterizado porque se añade a la resina estirénica una sulfonilhidrazida, elegida entre el grupo que comprende las sulfonilhidrazidas asimétricas de fórmula general:



en la que R_1 es H o un radical alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono y R_2 es H ó un radical $-\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{NH}_2$ en cuyo caso R_1 es H, y las sulfonilhidrazidas simétricas de fórmula general:



en que X es $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$ ó SO_2 ,

y sus mezclas, en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2 moles por cada mol de monómeros residuales en la resina, y porque se malaxa la mezcla a una temperatura comprendida entre 150 y 250°C.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la mezcla es malaxada en una exprimidora.

5 3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado porque el tiempo de permanencia está comprendido entre 30 y 180 segundos.

4a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a a 3a, caracterizado porque se aplica la sulfonilhidrazida en una cantidad correspondiente a la cantidad estequiométrica, basada en los monómeros residuales en la resina.

10 5a.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, -----

p o r

"PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE POLIMEROS DE ESTIRENO".

15 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 de Octubre de 1.977

P.A.,

PREMO FELIX VALLA

P.B.

