



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 099**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07712339 .6**
96 Fecha de presentación : **27.02.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1994085**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles.**

30 Prioridad: **07.03.2006 EP 06110772**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.09.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.09.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Exner, Christian y**
Holoch, Jan

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 326 099 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles mediante polimerización de los monómeros en suspensión acuosa en presencia de un agente propulsor volátil, con una distribución acotada del tamaño de las perlas, que pueden ser transformadas para dar materiales espumados con una estructura celular más homogénea y con una menor conductibilidad térmica.

10 Los materiales espumados, a base de polímeros del estireno, han adquirido un gran significado industrial como material aislante del calor y como material para embalaje. Por lo tanto se fabrican a escala industrial de tal manera que, en primer lugar, se preparan polímeros del estireno expandibles mediante polimerización en suspensión del estireno en presencia de un agente propulsor, este polímero se espuma mediante calentamiento para dar partículas de material espumado y, a continuación, se sueldan en moldes para dar piezas moldeadas.

15 La polimerización en suspensión se lleva a cabo, en este caso, en presencia de estabilizantes de la suspensión y de catalizadores usuales para la polimerización, solubles en el estireno.

20 En este caso se emplean, como estabilizantes de la suspensión, de manera usual, además de los coloides moleculares tales como el alcohol polivinílico (PVA) y la polivinilpirrolidona (PVP), sales difícilmente solubles tal como el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (que se denomina sal de Pickering) en combinación con alquilsulfonatos alcalinos o alquilsulfonatos alcalinotérreos.

25 En la publicación EP-A 575 872 se ha descrito un procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles, en forma de perlas, mediante la polimerización del estireno en suspensión acuosa en presencia de agentes propulsores. Como sistema estabilizante de la suspensión se emplea, por ejemplo, una mezcla constituida por pirofosfato de magnesio, alquilsulfonatos de sodio y un acrilato de sodio. Sin embargo, el procedimiento tiene el inconveniente de que se obtiene una distribución del tamaño de las perlas relativamente amplio. Esto tiene como consecuencia que las fracciones de perlas deseadas no pueden ser preparadas sin la formación simultánea de la denominada fracción marginal.

30 La publicación EP-A 304 582 se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles con una distribución acotada del tamaño de grano mediante la polimerización del estireno en suspensión acuosa. Como sistema estabilizante se emplea una mezcla constituida por un coloide protector orgánico, por ejemplo la polivinilpirrolidona o la hidroxietilcelulosa, y por un estabilizante inorgánico, por ejemplo un fosfato o un sulfato de calcio o de bario. Para controlar el tamaño de grano y la distribución del tamaño de grano se aportan a la suspensión entre 50 y 500 ppm de un carbonato que preferentemente sea difícilmente soluble. El procedimiento tiene el inconveniente de que los coloides protectores orgánicos provocan una fuerte impurificación de las aguas residuales, que tienen que ser sometidas a un costoso proceso de clarificación.

40 La publicación DE-A 44 31 211 describe un procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles con estructura de la espuma más homogénea mediante el empleo de producto de reciclado de poliestireno, en el cual se aportan, en el transcurso de la polimerización, entre 50 y 1.000 ppm, referido a la carga total formada por el producto de reciclado y por los monómeros, de una alquil-di(2-hidroxi-etil)-amina.

45 La tarea de la presente invención consistía en remediar los inconvenientes citados y encontrar un procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles con una distribución acotada del tamaño de las perlas, que pudiesen transformarse para dar materiales espumados con una estructura celular más homogénea y con una menor conductibilidad térmica.

50 Por lo tanto, se encontró un procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles mediante la polimerización de monómeros en suspensión acuosa, en presencia de un agente propulsor volátil, llevándose a cabo la polimerización en presencia de 0,1 hasta 30 ppm, referido a la fase orgánica, de una hidroxialquilamina.

55 De manera sorprendente, se ha encontrado que son suficientes entre 0,1 y 30 ppm, de manera preferente entre 1 y 10 ppm, referido a la fase orgánica, de una hidroxialquilamina para obtener una estructura de espuma suficientemente homogénea y, en relación con la misma, una conductibilidad térmica disminuida hasta 2 mW/mK inclusive.

60 De manera preferente, la hidroxialquilamina es aportada en el momento de la obtención de la suspensión acuosa o durante la fase de calentamiento antes de alcanzarse una temperatura de 100°C. De manera especialmente preferente, la hidroxilamina se dispone inicialmente en la fase orgánica.

65 De manera preferente, se emplean a título de hidroxialquilaminas las alquil-di(2-hidroxietil)aminas, de manera especialmente preferente se emplean las alquil-di(2-hidroxietil)-aminas con 12/14 átomos de carbono, que pueden ser adquiridas en el comercio bajo la denominación Armostat® 400 de la firma Akzo.

Los polímeros del estireno, en el sentido de la invención, son el poliestireno y los polímeros mixtos del estireno con otros compuestos α,β -olefínicamente insaturados, que contengan incorporadas por polimerización, al menos, 50 partes

en peso de estireno. Por consiguiente, en el procedimiento de conformidad con la invención entran en consideración, a título de comonómeros, por ejemplo: el α -metilestireno, los estirenos halogenados en el núcleo, los estirenos alquilados en el núcleo, el acrilonitrilo, los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico de los alcoholes con 1 hasta 12 átomos de carbono, los compuestos N-vinílicos, tal como el vinilcarbazol o incluso pequeñas cantidades de compuestos que contengan dos dobles enlaces polimerizables, tales como el butadieno, el divinilbenceno o el diacrilato de butanodiol.

En el procedimiento, de conformidad con la invención, se emplea a título de agente propulsor volátil, preferente, entre un 1 y un 10% en peso, de manera preferente entre un 3 y un 8% en peso, de un hidrocarburo con 3 hasta 7 átomos de carbono, tal como el propano, el butano, el isobutano, el n-pentano, el i-pentano, el neopentano y/o el hexano. Básicamente pueden emplearse también otras sustancias volátiles.

La polimerización se inicia por medio de los catalizadores usuales, solubles en el estireno, por ejemplo el peróxido de dibenzoilo, el perbenzoato de terc.-butilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de diterc.-butilo y sus mezclas, preferentemente en cantidades comprendidas entre un 0,05 y un 1% en peso, referido a los monómeros.

Los polímeros del estireno pueden contener así mismo aportes usuales de otros productos, que proporcionen determinadas propiedades a los productos expandibles. A título de ejemplo, pueden citarse los agentes protectores contra la llama a base de compuestos orgánicos de bromo o de cloro, tales como el fosfato de trisdibromopropilo, el hexabromociclododecano, los derivados de tetrabromobisfenol-A, el difeniletano bromado, la cloroparafina, así como sinérgicos para los agentes protectores contra la llama, tal como el dicumilo y los peróxidos orgánicos que se descomponen en elevada proporción; además los antiestáticos, los estabilizantes, los colorantes, los agentes lubricantes, los materiales de carga y los productos de acción antiadhesiva activa en el momento de la espumación previa, tales como el estearato de cinc, los condensados de melaminaformaldehído o el ácido silícico, así como agentes para reducir el tiempo para el desmoldeo durante la espumación final, tales como, por ejemplo, los ésteres de glicerina o los ésteres de los ácidos hidroxicarboxílicos. Los aditivos pueden estar distribuidos de manera homogénea en las partículas de conformidad con la acción prevista o pueden estar presentes en forma de un recubrimiento superficial.

Los aditivos adecuados para reducir la conductibilidad térmica son partículas de carbono, tales como el hollín y el grafito. Son adecuadas todas las formas de hollín usuales, siendo preferente el negro de lámpara, con un tamaño de las partículas comprendido entre 80 y 120 nm. El hollín es empleado, de manera preferente, en cantidades comprendidas entre un 2 y un 10% en peso. Sin embargo es adecuado de una manera especialmente buena el grafito, siendo preferente un tamaño medio de las partículas comprendido entre 0,5 y 200 μm , de manera preferente comprendido entre 1 y 25 μm y, de manera especial, comprendido entre 2 y 20 μm , un peso a granel comprendido entre 100 y 500 g/l y una superficie específica comprendida entre 5 y 20 m^2/g . Puede ser empleado grafito natural o grafito sintético molido. Las partículas de grafito están contenidas en el polímero de estireno en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 25% en peso, de manera especial en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 8% en peso.

De manera correspondiente, los aditivos son aportados en el procedimiento, de conformidad con la invención, o son aplicados después sobre los polímeros del estireno expandibles, preparados de conformidad con la invención.

La polimerización en suspensión del estireno es en sí conocida. Ésta ha sido descrita detalladamente en la publicación *Kunststoff-Handbuch*, tomo V, "Polystyrol", Carl Hanser-Verlag, 1969, páginas 679 hasta 688. En este caso se suspende en agua, en general, el estireno, en caso dado junto con los comonómeros que han sido citados precedentemente, y se polimerizan completamente en presencia de estabilizantes de la suspensión, orgánicos o inorgánicos.

En el procedimiento, de conformidad con la invención, se preparan polímeros del estireno expandibles en forma de perlas mediante la polimerización del estireno, en caso dado junto con hasta un 50% en peso inclusive de los comonómeros que han sido citados precedentemente, en suspensión acuosa, añadiéndose antes, durante o después de la polimerización los agentes propulsores que han sido descritos precedentemente y, en caso dado, los aditivos usuales en cantidades activas. La relación en volumen entre el agua y la fase orgánica está comprendida, de manera preferente, entre 0,5 y 1,6, de manera especial está comprendida entre 1,0 y 1,4.

De la misma manera, puede llevarse a cabo la polimerización en presencia de un agente para la transferencia de las cadenas usual, que regule el peso molecular. De manera preferente, se utiliza el terc.-dodecilmercaptano o el DMS (α -metilestireno dímero). El regulador es empleado, en general, en una cantidad comprendida entre un 0,0001 hasta un 0,5% en peso, con relación a los monómeros.

Para la estabilización de la suspensión acuosa es empleado, de manera preferente, un fosfato, de manera especialmente preferente el pirofosfato de magnesio o el fosfato tricálcico.

Es preferente utilizar para el procedimiento, de conformidad con la invención, una mezcla constituida por pirofosfato de magnesio, un alquilsulfonato alcalino o alcalinotérreo secundario y, en caso dado, un carboxilato que porte un doble enlace, a título de sistema estabilizador de la suspensión. El carboxilato mejora la capacidad estabilizadora e impide la formación de depósitos sobre las paredes de la cuba. Por otra parte quedan influenciadas también favorablemente las propiedades del producto, tales como la capacidad de expansión y la capacidad de carga electrostática.

ES 2 326 099 T3

El pirofosfato de magnesio se dispone inicialmente por regla general al inicio de la polimerización y, en general, es utilizado en una concentración comprendida entre un 0,03 y un 2,0, de manera preferente comprendida entre un 0,05 y un 0,5 y, de manera especialmente preferente, comprendida entre un 0,1 y un 0,2% en peso, referido a la fase acuosa.

5 El pirofosfato de magnesio es preparado, de manera preferente, inmediatamente antes de la polimerización por medio de la combinación de soluciones, tan concentradas como sea posible, de pirofosfato y de iones magnesio, empleándose la cantidad estequiométricamente necesaria de una sal de magnesio para la precipitación del $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. La sal de magnesio puede estar presente en forma sólida o en solución acuosa. En una forma preferente de realización se prepara el pirofosfato de magnesio mediante la combinación de soluciones acuosas de pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
10 y de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$). La sal de magnesio es aportada, al menos, en la cantidad estequiométricamente necesaria, de manera preferente es aportada en la cantidad estequiométrica. Para el procedimiento de conformidad con la invención es conveniente que no esté presente cualquier tipo de exceso de pirofosfato alcalino.

En el procedimiento, de conformidad con la invención, se emplean, de manera preferente, emulsionantes que contengan grupos sulfonato, denominados extendedores. A estos extendedores pertenecen, por ejemplo, el dodecilbencenosulfonato de sodio, los alquilsulfonatos de cadena larga, el sulfonato de vinilo, el sulfonato de diisobutilnaftalina. Como extendedores son empleados, de manera preferente, las sales alcalinas del ácido dodecilbencenosulfónico y/o las sales alcalinas de una mezcla de ácidos alquilsulfónicos con 12 hasta 17 átomos de carbono. Una mezcla de sulfonatos de alquilo con 12 a 17 átomos de carbono, que es especialmente adecuada, está constituida por alquilsulfonatos
20 de sodio, preponderantemente secundarios, con una longitud de la cadena de 15 átomos de carbono. Una mezcla de este tipo es comercializada bajo la denominación Mersolat® K 30 por la firma Bayer AG. Los extendedores aumentan la capacidad de los compuestos inorgánicos difícilmente solubles para estabilizar la suspensión.

Los extendedores son empleados, por regla general, en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 15, de manera
25 preferente entre un 2 y un 10% en peso, referido al pirofosfato de magnesio.

Mediante la adaptación de los tiempos de dosificación del extendedor puede regularse de manera específica el diámetro deseado de las perlas d' dentro de amplios límites (por ejemplo en el intervalo comprendido entre 0,5 y 3 mm). Se consigue el influjo sobre la distribución del tamaño de las perlas preferentemente mediante la adición de
30 carbonato/hidrógenocarbonato.

De manera preferente, se aportan a la polimerización entre 1 y 1.000, de manera preferente entre 50 y 500 ppm, referido a la fase acuosa, de un carbonato y/o de un hidrógenocarbonato soluble en agua. Cuando el carboxilato sea empleado en forma de ácido, por ejemplo de ácido acrílico, entonces éste forma con los iones carbonato una cantidad
35 equivalente de hidrógenocarbonato. Esto debe ser tenido en cuenta para la consideración cuantitativa subsiguiente. Se ha observado, que es óptima una relación molar entre iones carbonato:iones hidrógenocarbonato comprendida entre 3:1 y 1:5, de manera preferente comprendida entre 1:0 y 1:2 en la suspensión. Los carbonatos o bien los hidrógenocarbonatos adecuados son aquellos de sodio, de potasio y de amonio. Es conveniente aportar el carbonato o bien el hidrógenocarbonato, en el transcurso de la polimerización, con una conversión del estireno de, al menos, el 5%, de
40 manera preferente de, al menos, el 20%. Si se aporta el carbonato ya al inicio de la polimerización, entonces existe el peligro de que se coagule la carga.

Se ha observado que es conveniente para la estabilidad de la suspensión, que esté presente al inicio de la polimerización en suspensión una solución de poliestireno (o bien de un copolímero del estireno correspondiente) en estireno
45 (o bien de la mezcla de estireno con comonómeros). De manera preferente, se parte en este caso de una solución de poliestireno en estireno entre el 0,5 y el 30, de manera especial entre el 3 y el 20% en peso. En este caso puede disolverse poliestireno fresco en los monómeros, convenientemente se emplean, sin embargo, las denominadas fracciones marginales, que son separadas por tamizado como perlas demasiado grandes o demasiado pequeñas en el momento de la separación del espectro de perlas, que se forma durante la obtención del poliestireno expandible.

50 Las partículas de polímero de estireno, que contienen agentes propulsores, preparadas de conformidad con la invención, tienen, en general, un diámetro comprendido entre 0,2 y 4 mm. Éstas pueden ser sometidas a una espumación previa según los métodos usuales, por ejemplo con vapor de agua, para dar partículas de material espumado con un diámetro comprendido entre 0,1 y 2 cm y con un peso a granel comprendido entre 5 y 100 kg/m³.

55 Las partículas sometidas a una espumación previa pueden ser espumadas completamente a continuación según métodos usuales para dar piezas moldeadas de espuma con una densidad comprendida entre 5 y 100 kg/m³.

60 El procedimiento, de conformidad con la invención, presenta un gran número de ventajas. Los diámetros de las partículas de los polímeros del estireno en forma de perlas, expandibles, pueden ser bien regulados y manera precisa. Los polímeros en perlas expandibles, que contienen agentes propulsores, presentan bajos contenidos en agua interna, una elevada capacidad de expansión y buenas y constantes propiedades de transformación. Por otra parte es reducida la tendencia a la carga electrostática.

65 De igual modo, es posible emplear diversas fases monómeras orgánicas sin una nueva regulación del sistema estabilizante (por ejemplo para marcas protegidas contra la llama y para marcas no protegidas contra la llama).

Las aguas residuales, que se forman en el procedimiento, de conformidad con la invención, presentan una carga sólo ligera debida a compuestos orgánicos. Es posible sin problemas un clarificado biológico adicional. Por otra parte no se requiere para la transformación del producto un lavado con ácido o cualquiera otra operación de lavado complicada.

- 5 De acuerdo con el procedimiento, de conformidad con la invención, pueden obtenerse polímeros del estireno expandibles con una distribución acotada y controlable del tamaño de las perlas. De este modo, puede reaccionar de una manera flexible y económica a las exigencias fluctuantes del mercado relativas a determinados tamaños de las perlas. La estructura espumada homogénea, que se obtiene después de la espumación, tiene un efecto ventajoso sobre las propiedades mecánicas y térmicas del material espumado. Mediante la estructura espumada homogénea puede
10 mejorarse la propiedad de aislamiento térmico mediante la disminución de la conductibilidad térmica sin que queden influenciadas negativamente las propiedades mecánicas.

Ejemplos

15 Obtención de una suspensión de $Mg_2P_2O_7$

- Para la obtención de una suspensión de $Mg_2P_2O_7$ se disolvieron previamente, para cada uno de los ejemplos siguientes, respectivamente 1,20 kg de $Na_4P_2O_7$ en 50 kg de agua a la temperatura ambiente. Se añadió a esta solución, bajo agitación, una solución constituida por 2,22 kg de $MgSO_4 \times 7 H_2O$ en 8,00 kg de agua y a continuación se agitó
20 durante 5 minutos. Se formó una suspensión acuosa de pirofosfato de magnesio (MPP).

Ejemplo 1

- Se dispusieron inicialmente 550 litros de agua en una cuba con agitador, resistente a la presión, constituida de
25 acero fino resistente a la corrosión, con un agitador de paletas cruzadas y se aportó la suspensión de $Mg_2P_2O_7$ bajo agitación. A continuación se aportaron 590 kg de estireno junto con 2,99 kg de peróxido de dicumilo y de 0,04 kg de peróxido de benzoilo Lucidol® (al 75%), 3,90 kg de hexabromociclododecano, 3 ppm de alquil-di(2-hidroxietil)-amina con 12/14 átomos de carbono (Armostat® 400 de la firma Akzo) y 310 ppm de cera de polietileno (con relación a la fase orgánica).

- 30 La cuba con agitador se cerró, se reguló una presión de nitrógeno de 1 bar y se calentó durante 1,8 horas a 105°C. A continuación se calentó la mezcla durante 5,5 horas a 135°C. A continuación se agitó la mezcla durante otra 0,5 hora a 135°C.

- 35 Se aportaron 0,12 kg de una solución acuosa al 40% de Mersolat® K30 (firma Bayer, mezcla constituida por alquilsulfonatos de sodio con 12-17 átomos de carbono) aproximadamente 110 minutos después del momento en que se alcanzó una temperatura de 80°C. Se aportaron a la suspensión 0,24 kg de hidrógenocarbonato de sodio y 0,15 kg de carbonato de sodio, al cabo de 50 minutos desde el momento en que se alcanzó una temperatura de 80°C. Se aportaron, 120 minutos más tarde, 46,4 kg de pentano. Al cabo de 324 minutos se aportaron 0,98 kg de sal amarga.
40

Ejemplo 2

- 45 Se dispusieron inicialmente 550 litros de agua en una cuba con agitador, resistente a la presión, constituida de acero fino resistente a la corrosión, con agitador de paletas cruzadas y se aportó la suspensión de $Mg_2P_2O_7$ bajo agitación. A continuación se aportaron 590 kg de estireno junto con 2,99 kg de peróxido de dicumilo y 0,04 kg de Lucidol® (al 75%), 3,90 kg de hexabromociclododecano, 3 ppm de Armostat® 400 y 310 ppm de cera de polietileno (referido a la fase orgánica).

- 50 Se cerró la cuba con agitador, se reguló una presión de nitrógeno de 1 bar y se calentó durante 1,8 horas a 105°C. A continuación se calentó la mezcla durante 5,5 horas a 135°C. A continuación se agitó la mezcla durante otra 0,5 hora a 135°C.

- 55 Se aportaron 0,12 kg de una solución acuosa al 40% de Mersolat® K30 aproximadamente 110 minutos después del momento en que se alcanzó una temperatura de 80°C. Se aportaron a la suspensión 0,25 kg de carbonato de sodio 50 minutos después del momento en que se alcanzó una temperatura de 80°C. Se aportaron, 120 minutos más tarde, 46,4 kg de pentano. Al cabo de 324 minutos se aportaron 0,98 kg de sal amarga.

60 Ejemplo 3

- Se dispusieron inicialmente 550 litros de agua en una cuba con agitador, resistente a la presión, constituida de acero fino resistente a la corrosión, con agitador de paletas cruzadas y se aportó la suspensión de $Mg_2P_2O_7$ bajo agitación.
65 A continuación se aportaron 590 kg de estireno junto con 2,99 kg de peróxido de dicumilo y 0,04 kg de Lucidol® (al 75%), 3,90 kg de hexabromociclododecano, 3 ppm de Armostat® 400 y 310 ppm de cera de polietileno (referido a la fase orgánica).

ES 2 326 099 T3

Se cerró la cuba con agitador, se reguló una presión de nitrógeno de 1 bar y se calentó durante 1,8 horas a 105°C. A continuación se calentó la mezcla durante 5,5 horas a 135°C. A continuación se agitó la mezcla durante otra 0,5 hora a 135°C.

- 5 Se aportaron 0,12 kg de una solución acuosa al 40% de Mersolat® K30 aproximadamente 110 minutos después del momento en que se alcanzó una temperatura de 80°C. Se aportaron, al cabo de 244 minutos, 46,4 kg de pentano.

Ejemplo 4

- 10 Se dispusieron inicialmente 550 litros de agua en una cuba con agitador, resistente a la presión, constituida de acero fino, resistente a la corrosión, con agitador de paletas cruzadas y se aportó la suspensión de $Mg_2P_2O_7$ bajo agitación. A continuación se aportaron 590 kg de estireno junto con 2,99 kg de peróxido de dicumilo y 0,04 kg de Lucidol® (al 75%), 3,90 kg de hexabromociclododecano y 310 ppm de cera de polietileno (referido a la fase orgánica).

- 15 Se cerró la cuba con agitador, se reguló una presión de nitrógeno de 1 bar y se calentó durante 1,8 horas a 105°C. A continuación se calentó la mezcla durante 5,5 horas a 135°C. A continuación se agitó la mezcla durante otra 0,5 hora a 135°C.

- 20 Se aportaron 0,12 kg de una solución acuosa al 40% de Mersolat® K30 aproximadamente 110 minutos después del momento en que se alcanzó una temperatura de 80°C. Se aportaron a la suspensión 0,24 kg de hidrógenocarbonato de sodio y 0,15 kg de carbonato de sodio 50 minutos después del momento en que se alcanzó una temperatura de 80°C. Se aportaron 46,4 kg de pentano, 120 minutos más tarde. Al cabo de 324 minutos se aportaron 0,98 kg de sal amarga.

Ejemplo 5

- 25 Se dispusieron inicialmente 550 litros de agua en una cuba con agitador, resistente a la presión, constituida de acero fino resistente a la corrosión, con agitador de paletas cruzadas y se aportó la suspensión de $Mg_2P_2O_7$ bajo agitación. A continuación se aportaron 590 kg de estireno junto con 2,99 kg de peróxido de dicumilo y 0,04 kg de Lucidol® (al 75%), 3,90 kg de hexabromociclododecano y 310 ppm de cera de polietileno (referido a la fase orgánica).

- 30 Se cerró la cuba con agitador, se reguló una presión de nitrógeno de 1 bar y se calentó durante 1,8 horas a 105°C. A continuación se calentó la mezcla durante 5,5 horas a 135°C. A continuación se agitó la mezcla durante otra 0,5 hora a 135°C.

- 35 Se aportaron 0,12 kg de una solución acuosa al 40% de Mersolat® K30 aproximadamente 110 minutos después del momento en que se alcanzó una temperatura de 80°C. Al cabo de 244 minutos se aportaron 46,4 kg de pentano.

- 40 Tras enfriamiento se separó el polímero en perlas, obtenido en cada caso, de la fase acuosa, se lavó, se secó superficialmente y se recubrió con un 0,1% en peso (referido al peso de las perlas de EPS no recubiertas) de Mersolat® K30. El diámetro medio de las perlas d' y el espectro de distribución β , que constituyen una magnitud para la distribución del tamaño de las perlas, se determinaron según Rosin-Ramfmler-Sperling-Bennett de conformidad con la norma DIN 66 145.

- 45 Se recubrieron 100 partes del granulado de poliestireno expandible con la fracción con un tamaño de perlas comprendido entre 1,00 mm y 1,96 mm mediante revestimiento en tambor en el mezclador de paletas, respectivamente durante 4 minutos, con 0,45 partes de una mezcla constituida por 0,5 partes de triestearato de glicerina, 0,4 partes de monoestearato de glicerina y 0,1 partes de ácido silícico FK 320 (firma Goldschmidt). Las perlas de EPS recubiertas se sometieron a una espumación previa en una caja de espumación, en ausencia de presión (firma Rauscher) con vapor de agua pasante hasta un peso a granel comprendido entre 14 y 16 kg/m³. Se determinaron los parámetros de la estructura espumada de las partículas formadas por medio del sistema de medición BASS.

Ejemplo	d' [mm]	β [grado]	Desviación del número medio de celdillas [%]
1	1,09	8,6	18,5
2	1,12	8,3	20,1
3	0,81	16,3	17,9
4	1,04	8,7	39,6
5	0,79	17,2	36,4

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de polímeros del estireno expandibles mediante la polimerización de los monómeros en suspensión acuosa, en presencia de un agente propulsor volátil, **caracterizado** porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de 0,1 hasta 30 ppm, referido a la fase orgánica, de una hidroxialquilamina.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la hidroxialquilamina se aporta en el momento de la obtención de la suspensión acuosa o durante la fase de calentamiento antes de alcanzarse una temperatura de 100°C.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque como hidroxialquilamina se emplean alquildí(2-hidroxietil)aminas.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se emplea un fosfato para la estabilización de la suspensión acuosa.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como fosfato se emplea el pirofosfato de magnesio o el pirofosfato tricálcico.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se aporta durante la polimerización un carbonato o un hidrógenocarbonato soluble en agua en cantidades comprendidas entre 1 y 1.000 ppm, referido a la fase acuosa.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se emplea una mezcla constituida por carbonato y por hidrógenocarbonato en la relación molar comprendida entre 3:1 y 1:5.