



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 117 467**

51 Int. Cl.:

C08J 9/14 (2006.01)

C08J 9/20 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **96112612 .5**

86 Fecha de presentación : **05.08.1996**

87 Número de publicación de la solicitud: **0758667**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.02.1997**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de poliestireno expandible.**

30 Prioridad: **14.08.1995 US 514643**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.08.1998**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.04.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.04.2008**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
67063 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Scherzer, Dietrich;
Hahn, Klaus;
Schaefer, Anthony y
Schmied, Bernhard**

74 Agente: **Dávila Baz, Ángel**

ES 2 117 467 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de poliestireno expandible.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de poliestireno en forma de perlas expandible, mediante polimerización de estireno en suspensión acuosa en presencia de agentes propulsores, agentes auxiliares de expansión y reguladores del peso molecular.

10 Los materiales celulares a base de polímeros de estireno son conocidos desde hace tiempo y se describen frecuentemente en la literatura. En este caso, tienen especial significado las denominadas espumas en partículas de poliestireno, que se obtienen mediante espumado de partículas de poliestireno que contienen agentes propulsores, y su siguiente soldadura de estas partículas espumadas para dar bloques, piezas moldeadas y otros objetos espumados.

15 La obtención de partículas de poliestireno expandibles que contienen agentes propulsores se efectúa casi siempre mediante polimerización en suspensión. En este caso se suspende y polimeriza estireno monómero en una disolución acuosa. El agente propulsor se añade casi siempre en el desarrollo de la polimerización, pero también es posible añadir el agente propulsor a las partículas de poliestireno en un paso de procedimiento subsiguiente. Los agentes propulsores preferentes son hidrocarburos con 3 a 6 átomos de carbono, en especial pentanos.

20 La polimerización de estireno se efectúa en general en presencia de transmisores de cadenas, a través de los cuales se puede ajustar el peso molecular óptimo. Un regulador de peso molecular preferente es α -metilestireno dímero.

25 Estireno técnico que se emplea para la obtención de poliestireno expandible, debido al proceso de síntesis, contiene siempre impurezas en el orden de magnitud de aproximadamente 100 a algunos cientos de ppm, en especial etilbenceno y cumol. Una analogía es válida para α -metilestireno dímero, que contiene compuestos aromáticos alquilados en cantidades considerables como impurezas. Tales hidrocarburos pueden actuar por una parte como agentes auxiliares de expansión, y mejorar la capacidad de expansión de los polímeros de estireno, por otra parte, como plastificantes a concentraciones muy elevadas, pueden provocar una contracción indeseable de las partículas expandidas, sino se difunden desde las partículas de espuma. Se ha intentado ya influir sobre estos fenómenos mediante adición
30 de determinados hidrocarburos, pero hasta el momento no se ha conseguido obtener poliestireno expandible de modo reproducible con propiedades constantemente buenas, en especial grado de expansión elevado, tiempos de desmoldeo cortos en la obtención de pieza moldeada, y una buena calidad superficial de las piezas moldeadas.

Ahora era tarea de la invención conseguir estos objetivos de manera sencilla.

35 Este problema se soluciona si, antes, durante o tras la polimerización de estireno que contiene compuestos aromáticos alquilados como impurezas, en suspensión acuosa en presencia de un 0,05 a un 0,5% en peso, referido a estireno, de un α -metilestireno dímero que contiene compuestos aromáticos alquilados como impurezas, se añaden:

- 40 A. un 2 a un 8% en peso, referido a estireno, de un hidrocarburo con 3 a 6 átomos de carbono con un punto de ebullición por debajo de 70°C como agente propulsor y
- B. un 0,01 a un 1,0% en peso, referido a estireno, de un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición entre 70°C y 300°C como agente auxiliar de expansión, determinándose en primer lugar el contenido de estireno y de α -metilestireno dímero en compuestos aromáticos alquilados impurificados con un punto de ebullición por encima de 70°C, y añadiéndose después, durante o tras la polimerización, una cantidad tal de agente auxiliar de expansión B que el contenido total en agente auxiliar de expansión B más compuesto aromático alquilado en la suspensión asciende a un 0,1 hasta un 1,5% en peso, referido a estireno.

50 El poliestireno expandible se obtiene mediante polimerización de estireno, junto con un 0,05 a un 0,5% en peso, preferentemente a un 0,08 a un 0,4% en peso, referido a estireno, de un α -metilestireno dímero técnico, en suspensión acuosa.

55 La polimerización en suspensión se efectúa en presencia de estabilizadores de suspensión en catalizadores de polimerización solubles en estireno habituales. En este caso se emplean como estabilizadores de suspensión habitualmente, además de coloides moleculares, como alcohol polivinílico (PVA) y polivinilpirrolidona (PVP), sales poco solubles, como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (las denominadas sales Pickering) en combinación con un diluyente, como sulfonato de dodecibenceno.

60 En este caso se entiende por diluyentes compuestos que aumentan la capacidad de estabilizar suspensiones de los compuestos inorgánicos poco solubles. Los diluyentes ocasionan un hidrofobizado parcial de la sal de Pickering inorgánica hidrófila en sí. Por consiguiente, esto se fuerza selectivamente en la superficie de las gotitas de estireno a polimerizar.

65 En la polimerización se añaden a estos dos catalizadores de polimerización a través de radicales habituales, a modo de ejemplo peróxido de dibenzilo, perbenzoato de terc-butilo o peróxido de dicumilo.

ES 2 117 467 T5

Según la invención, antes, durante o tras la polimerización se añaden las siguientes sustancias auxiliares:

- A. un 2 a un 8% en peso, preferentemente un 3 a 5% en peso de un hidrocarburo con 3 a 6 átomos de carbono con un punto de ebullición por debajo de 70°C como agente propulsor. Los agentes propulsores apropiados son, por ejemplo, propano, butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano y hexano, así como sus mezclas. Es preferente n-pentano.
- B. un 0,01 a un 1,0% en peso, preferentemente un 0,05 a un 0,5% en peso, referido a estireno, de un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición entre 70°C y 300, preferentemente entre 90 y 300°C, y en especial entre 100 y 170°C. Si el punto de ebullición es muy reducido -en especial en cantidades reducidas- el agente auxiliar de expansión se difunde muy rápidamente a partir de las perlas de poliestireno expandibles, y ya no se consigue la alta aptitud para expansión deseada. Los hidrocarburos apropiados son heptanos, octanos, nonanos, xilenos, etilbenceno, cumol, etiltolueno, ciclohexano, así como aceites minerales y éteres de petróleo. Los agentes auxiliares de expansión preferentes son hidrocarburos saturados con puntos de ebullición entre 100 y 145°C, en especial n-octano y aceites minerales ligeros con un intervalo de ebullición de 250 a 300°C.

Según la invención se determina en primer lugar -convenientemente mediante análisis- el contenido de monómero estireno y de α -metilestireno dímero en compuestos aromáticos alquilados impurificantes con punto de ebullición por encima de 70°C, después se añade la cantidad de agente auxiliar de expansión calculada sobre el contenido total óptimo. Este contenido total óptimo se ajusta al tipo de impurezas, o bien de agente auxiliar de expansión añadido, así como a las propiedades deseadas (por ejemplo grado de expansión, velocidad de espumado, aptitud para desmoldeo, tiempos de desmoldeo, calidad superficial, propiedades mecánicas). En general se sitúa entre un 0,1 y un 1,5% en peso, preferentemente entre un 0,15 y un 0,5% en peso, y en especial entre un 0,15 y un 0,3% en peso, referido a estireno. El agente auxiliar de expansión se puede añadir ya al estireno antes del comienzo de la polimerización, o durante o después de la polimerización junto con el agente propulsor.

Los polímeros de estireno pueden contener también adiciones habituales de otras sustancias, que conceden determinadas propiedades a los productos expandibles. A modo de ejemplo citense agentes ignífugos a base de bromo orgánico, o compuestos de cloro, como trisdibromopropilfosfato, hexabromociclododecano, cloroparafina, así como sinergistas para ignífugos, como dicumilo, y peróxidos orgánicos altamente susceptibles de descomposición; además de antiestáticos, estabilizadores, colorantes, agentes deslizantes, cargas, y sustancias activas antiadherentes en el espumado, como estearato de cinc, condensados de melamina-formaldehído o ácido silícico, así como agentes para la reducción del tiempo de desmoldeo en el espumado, por ejemplo ésteres de glicerina o hidroxicarboxilatos. Los aditivos, según acción deseada, se pueden distribuir de manera homogénea en las partículas, o presentar como revestimiento superficial.

Correspondientemente se añaden los aditivos en el procedimiento según la invención, o se aplican a continuación sobre los polímeros de estireno expandibles.

Los polímeros de estireno expandibles en forma de perlas contenidos en el procedimiento según la invención se separan de la fase acuosa de modo conocido una vez concluida la polimerización, se lavan y se secan.

Las partículas de polímero de estireno que contienen agente propulsor obtenidas según la invención tienen generalmente un diámetro entre 0,2 y 4 mm. Se pueden espumar previamente según métodos habituales, por ejemplo con vapor de agua, para dar partículas de material celular con un diámetro entre 0,1 y 2 cm, y una densidad aparente entre 0,005 y 0,1 g/cm³.

Las partículas espumadas previamente se pueden espumar entonces según procedimientos habituales para dar piezas moldeadas de material celular con una densidad de 0,005 a 0,1 g/cm³.

Las perlas de poliestireno expandibles obtenidas según la invención se distinguen por una buena constancia de elaboración, esto es, por un grado de expansión uniformemente elevado, por una velocidad de espumado uniformemente elevada, así como tiempos de desmoldeo uniformemente reducidos en la obtención de piezas moldeadas. Además, la tendencia al pegado durante el proceso de espumado previo es reducida, y las piezas moldeadas de material celular se distinguen por una calidad superficial uniformemente buena, y por propiedades mecánicas uniformemente buenas.

Ejemplos

En una caldera de agitación de 50 litros resistente a presión constituida por acero inoxidable se dispuso una mezcla de 19,5 kg de agua completamente desalinizada 19,5 g de Na₄P207 y 52,7 g de MgSO₄. A esto se añadieron 17 kg de estireno, 17 g de peróxido de dibenzoilo, 51 g de peróxido de dicumilo, así como las cantidades indicadas en la tabla de α -metilestireno dímero (DMS) y n-octano, o bien un aceite mineral ligero con un punto de ebullición de aproximadamente 273°C. La cantidad de n-octano, o bien aceite mineral se adapta en este caso al grado de pureza de las cargas empleadas respectivamente. La mezcla se calentó en el intervalo de 2 horas de 25 a 100°C, y a continuación en el intervalo de 5 horas de 100 a 130°C. La mezcla se mantuvo a 130°C durante 3 horas más. 55 minutos después de alcanzar una temperatura de 80°C, a la mezcla se añadieron 478 g de una disolución acuosa de polivinilpirrolidona al 10% en peso (valor de K: 90), y 0,68 kg de n-pentano (4% referido a estireno) después de otros 125 minutos. Las

ES 2 117 467 T5

perlas obtenidas se centrifugaron, se secaron con aire frío, y se revistieron con un 0,1% en peso, referido al peso de perlas no revestidas, de amida de ácido etilen-bis-esteárico.

A continuación se tamizó la fracción de tamaños de perla 0,70 - 1,00 mm, y se revistió con un 0,5% en peso, referido al peso de perlas, de una mezcla de un 40% en peso de citrato de tricetearilo, un 50% en peso de monoestearato de glicerina, y un 10% en peso de ácido silícico FK 320 (firma Goldschmidt).

Se espumó previamente 10 minutos en una caja de espumado sin presión (sistema Rauscher) por medio de vapor de agua circulante. Las densidades libres alcanzadas de este modo se indican de manera tabular.

De la tabla se desprende que, mediante adición selectiva del agente auxiliar de expansión, se consigue mantener constante la densidad aparente de partículas de espuma obtenidas (es decir, el grado de expansión).

TABLA

Ejemplo	Estireno pureza en %	Impurezas con p.e. > 70°C en ppm	Cantidad de DMS en ppm	Impurezas con p.e. >70° en ppm	Agente auxiliar de expansión añadido en ppm	Densidad aparente g·l ⁻¹
1	99,99	100	2800 x	1000	3000 O	21,0
2	99,7	3000	2800 x	1000	100 O	20,7
3	99,99	100	2000 xx	200	3800 O	21,0
4	99,7	3000	2000 xx	200	900 O	20,4
5	99,99	100	2500 xx	250	3150 M	19,8
6	99,7	3000	2500 xx	250	250 M	19,4
x DMS aproximadamente 65 % puro xx DMS aproximadamente 90% puro O n-octano M aceite mineral						

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de poliestireno expandible en forma de perlas mediante polimerización de estireno que contiene compuestos aromáticos alquilados, impurezas en suspensión acuosa en presencia de estabilizadores de suspensión y catalizadores de polimerización solubles en estireno habituales, y de un 0,05 a un 0,5% en peso, referido a estireno, de un α -metilestireno dímero que contiene compuestos aromáticos alquilados, impurezas, añadiéndose la suspensión acuosa, antes, durante o tras la polimerización:

A. un 2 a un 8% en peso, referido a estireno, de un hidrocarburo con 3 a 6 átomos de carbono con un punto de ebullición por debajo de 70°C como agente propulsor y

B. un 0,01 a un 1,0% en peso, referido a estireno, de un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición entre 70°C y 300°C como agente auxiliar de expansión,

caracterizado porque se determina en primer lugar el contenido de estireno y de α -metilestireno dímero en compuestos aromáticos alquilados impurificados con un punto de ebullición por encima de 70°C, y entonces se añade, durante o tras la polimerización, una cantidad tal de agente auxiliar de expansión B que el contenido total en agente auxiliar de expansión B más compuesto aromático alquilado en la suspensión asciende a un 0,1 hasta un 1,5% en peso, referido a estireno.