



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI 0212355-0 B1**

(22) Data de Depósito: 05/09/2002  
(45) Data da Concessão: 11/12/2012  
(RPI 2188)



(51) *Int.Cl.:*  
C08J 9/20

---

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL EM FORMA DE CONTAS (EPS).**

(30) Prioridade Unionista: 19/09/2001 DE 101 46 078.3

(73) Titular(es): BASF Aktiengesellschaft

(72) Inventor(es): Achim Datko, Harald Larbig, Klaus Hahn, Larl-Heinz Batscheider

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL EM FORMA DE CONTAS (EPS)”.

A invenção refere-se a um processo para a produção de poliestireno expansível, em forma de contas, através da polimerização de estireno em suspensão aquosa, na presença de agentes de sopro e agentes auxiliares de expansão.

Espumas à base de polímeros de estireno são, há muito, conhecidas e são descritas abundantemente na literatura. Possuem significado especial neste caso as assim denominadas espumas de partículas de poliestireno, que são produzidas através da expansão de partículas de poliestireno contendo agentes de sopro e subsequente fusão destas partículas espumadas, de modo a fornecer blocos, moldes e outros objetos espumados.

A produção de partículas de poliestireno expansíveis contendo agentes de sopro ocorre, na maioria das vezes, através de polimerização em suspensão. Neste caso, o monômero estireno é suspenso e polimerizado em uma solução aquosa. O agente de sopro é adicionado, na maioria das vezes, no decorrer da polimerização, sendo no entanto também possível adicionar o agente de sopro às partículas de poliestireno em um estágio do processo subsequente. Agentes de sopro preferidos são hidrocarbonetos  $C_4$ - $C_6$ , em especial pentano. Em processos industriais, estes são usados em quantidades de 6 a 7%, em peso, em relação aos monômeros. Devido a razões de proteção ambiental, é desejado que a quantidade de pentano seja diminuída; no entanto, de acordo com a US-A 5 112 875, isto apenas é possível na presença de agentes de transferência de cadeia, por exemplo, mercaptanas, que reduzem o peso molecular do poliestireno formado. Foi efetivamente demonstrado que, quando da formação de espuma de poliestireno com peso molecular relativamente alto com menor quantidade de agente de sopro, a expansibilidade do poliestireno, isto é grau de expansão das partículas de

espuma torna-se muito baixo. Por outro lado, as partículas de EPS à base de poliestireno com baixo peso molecular apresentam, quando da formação de espuma, a tendência a aglutinar e a encolher. Este é também o caso, quando de acordo com a EP-A 758 667, de 0,01 a 1,0 %, em peso, de um

5 hidrocarboneto saturado com um ponto de ebulição acima de 70°C é adicionado como um agente auxiliar de expansão adicional é processado na presença de 0,05 a 0,5 %, em peso, de  $\alpha$ -metilestireno dimérico como agente de transferência de cadeia. A adição de quantidades maiores de agentes auxiliares de expansão é desaconselhada na EP-A 758 667, pois estes, como

10 plastificantes, podem causar um encolhimento indesejável da partícula expandida.

A WO 00/15703 descreve um processo para a produção de contas de EPS através de polimerização em suspensão de estireno na presença de 0,5 a 4 %, em peso de um agente de sopro de hidrocarboneto, assim como,

15 se requerido, de óleo branco e de um agente de transferência de cadeia. As contas de EPS são espumadas em um primeiro estágio a densidades de massa de entre 0,2 e 0,6 g/ m<sup>3</sup>, ou seja o seu grau de expansão é muito baixo.

É um objeto da presente invenção, desenvolver um processo para a produção de partículas de EPS com um teor de agente de sopro

20 relativamente baixo e boa expansibilidade, que possam, apesar disso, ser processadas com menor aglutinação e baixo encolhimento.

Verificamos que este objeto é resolvido, de acordo com a. invenção, pelo fato de que a polimerização é executada na presença:

- A. de 1 a 5 %, em peso, de um hidrocarboneto alifático saturado tendo
- 25 de 4 a 6 átomos de carbono e um ponto de ebulição abaixo de 70°C como agente de sopro, e
- B. de 0,5 a 3,5 %, em peso, de um hidrocarboneto alifático saturado com um ponto de ebulição acima de 70°C como agente auxiliar de expansão,

mas na ausência de um agente de transferência de cadeia, que causa uma redução do peso molecular do poliestireno.

5 O EPS de acordo com a invenção contém, como matriz de polímero, homopoliestireno ou copolímeros de estireno com até 20 %,em peso, em relação ao peso do polímero, em comonômeros etilenicamente insaturados, em especial alquilestirenos, divinilbenzeno, acrilonitrila ou  $\alpha$ -metilestireno.

10 Conforme descrito na EP-A 758 667, o estireno disponível comercialmente contém, como impurezas, etilbenzeno e cumeno. Como estas substâncias não são reconhecidas como seguras, deve ser empregado, possivelmente, um estireno que não contenha mais do que 1000 ppm, de modo preferido que não contenha mais do que 500 ppm de etilbenzeno e de cumeno.

15 A polimerização em suspensão é executada na presença de estabilizadores de suspensão e de iniciadores de polimerização solúveis em estireno convencionais. Como estabilizadores de suspensão podem ser usados, neste caso, de modo usual, além de colóides moleculares, tais como álcool polivinílico (PVA) e polivinil pirrolidona (PVP), sai dificilmente solúveis, tais como  $Mg_2P_2O_7$  e  $Ca_3(PO_4)_2$  (os assim denominados sais de Pickering) em  
20 combinação com um extensor, tal que sulfonato de dodecil benzeno. Para o controle do tamanho das contas, podem ser ainda acrescentadas, de modo adicional, pequenas quantidades de sais alcalinos inorgânicos, por exemplo, sulfatos, cloretos, carbonatos ou hidrogenocarbonatos. Quando da polimerização, são adicionados os iniciadores de polimerização por adição de  
25 radical livre convencionais, por exemplo, peróxido de dibenzoíla, terc-butilperbenzoato, terc butil-peróxi-2- etilexanoato ou peróxido de dicumila.

De acordo com a invenção, são adicionados antes, durante ou após a polimerização, os seguintes auxiliares:

A. de 1 a 5 % em peso, de modo preferido de 2 a 4 %, em peso, de um

hidrocarboneto  $C_4-C_6$  tendo um ponto de ebulição abaixo de  $70^{\circ}C$  como agente de sopro. Agentes de sopro apropriados são, por exemplo, butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano e hexano, assim como as suas misturas. É preferido o n-pentano.

- B. de 0,5 a 3,5 % em peso, de modo preferido de 1,1 a 3,0 % em peso, e em particular de 1,6 a 3,0 % em peso, com base em estireno, de um hidrocarboneto saturado tendo um ponto de ebulição acima de  $70^{\circ}C$ , de modo preferido acima de  $150^{\circ}C$ , e em especial acima de  $200^{\circ}C$ . Se o ponto de ebulição for muito baixo, então o agente de expansão é difundido muito rapidamente a partir das contas de poliestireno expansíveis e pode igualmente causar poluição ambiental. Foi demonstrado, contrariamente ao exposto na EP-A 758 667, que também grandes quantidades de agentes auxiliares de expansão não conduzem ao encolhimento das partículas expandidas, quando, de acordo com a invenção, são usadas pequenas quantidades de agentes de sopro. Agentes de expansão especialmente preferidos são óleos minerais com um ponto de ebulição na faixa de  $250^{\circ}C$  a  $300^{\circ}C$  e óleos brancos com um ponto de ebulição na faixa de  $430$  a  $540^{\circ}C$ .

É essencial que a polimerização seja executada na ausência de um agente de transferência de cadeia, o qual causa uma redução do peso molecular. Sob o termo redução do peso molecular, deve ser compreendida uma redução do índice de viscosidade de mais do que 2, de modo preferido de mais do que 1 ml/g.

Os polímeros de estireno podem também conter adições convencionais de outras substâncias, que conferem determinadas propriedades aos produtos expansíveis. São, por exemplo, conhecidos agentes de proteção contra a chama, à base de compostos de boro ou de cloro orgânicos, tais como

fosfato de trisdibromopropila, tal como dicumila; agentes para a redução da condutividade térmica de espumas, tais como grafita, negro-de-fumo ou alumínio; além de agentes antiestáticos, estabilizadores, corantes, agentes lubrificantes, cargas e substâncias que possuem uma ação anti adesiva quando da formação de espuma prévia, tais como estearato de zinco, condensados de melaminaformaldeído ou ácidos silícicos, assim como agentes para a redução do tempo de retirada do molde quando da formação da espuma final, por exemplo, ésteres de glicerol ou ésteres de ácido hidroxicarboxílicos. Os aditivos podem, de acordo com o efeito desejado, ser divididos, de modo homogêneo, nas partículas, ou estar presentes sob a forma de um revestimento superficial.

De modo correspondente, os aditivos são adicionados no processo de acordo com a invenção ou são aplicados subsequenteamente aos polímeros de estireno expansíveis.

Os polímeros de estireno expansíveis, em forma de contas, obtidos no processo de acordo com a invenção, após terminada polimerização, são separados da fase aquosa, lavados e secados, de modo em si conhecido.

Constitui ainda um objeto da invenção um poliestireno expansível, em forma de conta, tendo um teor,

- A. de 0,5 a 3,0 %, em peso, de um hidrocarboneto alifático, saturado, com de 4 a 6 átomos de carbono e um ponto de ebulição abaixo de 70°C,
- B. de 0,5 a 3,5 %, em peso, preferivelmente de 1,1 a 3,0 %, em peso, de um hidrocarboneto alifático, saturado, com um ponto de ebulição acima de 70°C, de modo preferido acima de 200°C, assim como
- C. menos do que 0,02 %, em peso, de modo preferido menos do que 0,002 %, em peso, de um agente de transferência de cadeia, o qual causa uma redução do peso molecular  $M_w$  do poliestireno.

As contas de EPS de acordo com a invenção possuem, em

5 geral, um diâmetro de entre 2 e 4 mm. Elas pode ser previamente espumadas de acordo com métodos convencionais, por exemplo, com vapor d'água, em um estágio único, de modo a produzir partículas de espuma com um diâmetro de entre 0,1 e 2 cm e uma densidade em massa de entre 0,1 g/cm<sup>3</sup>; no caso de formação de espuma em dois estágios, são alcançadas densidades em massa de 0,005 a 0,05 g/cm<sup>3</sup>.

As partículas previamente espumadas podem ser então espumadas, de acordo com processos convencionais, para produzir moldes de espuma com uma densidade de 0,005 a 0,1 g/cm<sup>3</sup>.

10 As contas de EPS produzidas de acordo com a invenção são caracterizadas por uma boa constância de processamento, ou seja por meio de um alto grau de expansão uniforme, por meio de uma alta velocidade de formação de espuma uniforme, assim como por baixos tempos de retirada de molde uniformes, quando da produção de moldes. Além disso, a tendência para o aglutinação durante o processo prévio de formação de espuma é baixa.

15 Em particular, no entanto, as contas de EPS contêm, de modo correspondente, hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição menos problemáticos.

Os percentuais citados nos exemplos referem-se ao peso.

20 Exemplo 1

Em um vaso agitado de 1 m<sup>3</sup> vedado contra pressão, foram colocados 482 l de água totalmente dessalinizada e 45 kg de uma suspensão precipitada fresca de pirofosfato de magnésio, produzida a partir de uma solução de 1,852 kg de sulfato de magnésio MgSO<sub>4</sub> em 9,0 l de água desmineralizada e uma solução de 0,988 kg de pirofosfato de sódio Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em 33,1 l de água desmineralizada.

A este foi então adicionada uma fase orgânica com 562 kg de estireno, na qual 5,62 kg de poliestireno foram dissolvidos, 11,24 kg de óleo branco (2 %, com base em estireno) (Winog 70 do fabricante Wintershall),

0,562 kg de cera de polietileno (Polywachs 200 Micro da BASF), 2,25 kg de peróxido de dicumila e 0,6 kg de peróxido de dibenzoíla (75 % de concentração). A mistura da reação foi aquecida a 95°C dentro de 1,5 horas. A seguir dentro de 3,5 horas, foi aquecida a 137°C, sendo adicionados a esta, após 150 minutos, 5,06 kg (1,3 % de concentração) do emulsificante K30 (do fabricante Bayer) e após 175 minutos, durante um período de tempo de 40 minutos, 19,67 kg de pentano (3,5 %, com base em estireno). Finalmente, a mistura foi polimerizada até a finalização durante 2,5 horas a 137°C. As contas obtidas foram centrifugadas e secadas. Elas continham 2,9% de pentano, 130 ppm de estireno residual e 500 ppm de etilbenzeno.

O índice de viscosidade (medido de acordo com a DIN 51562, parte 2) foi de 77 ml/g. Quando da formação de espuma prévia com vapor d'água, apenas 7% das contas apresentaram aglutinação, o que em um experimento industrial é ainda tolerável.

#### Exemplo 2 (comparação)

O exemplo 1 foi repetido, mas com a adição de 0,25 % de  $\alpha$ -metil estireno dimérico e 0,315 % de óleo branco (de acordo com o Exemplo 5 da EP-A 758 667). As contas obtidas tinham um teor de pentano de 3,0 % e um índice de viscosidade de 58 ml/g; quando da formação de espuma prévia foi apresentado um aglutinação de 21 %.

#### Exemplo 3

O exemplo 1 foi repetido, mas contudo apenas 1% de óleo branco foi adicionado. O teor de pentano e o índice de viscosidade foram iguais aos do Exemplo 1, e a fusão das contas de espuma quando da produção dos moldes foi menor do que no Exemplo 1.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de poliestireno expansível em forma de contas (EPS) através da polimerização de estireno contendo não mais do que 1000 ppm de etilbenzeno e cumeno, opcionalmente junto com até 20%, em peso, de comonômeros usuais, em suspensão aquosa, na presença de estabilizadores de suspensão e de iniciadores de polimerização solúveis em estireno convencionais, assim como na presença de

A. 1 a 5% em peso, com base nos monômeros, de um hidrocarboneto alifático saturado tendo de 4 a 6 átomos de carbono e um ponto de ebulição abaixo de 70°C como agente de sopro, e

B. de 0,5 a 3,5% em peso, com base nos monômeros, de um hidrocarboneto alifático saturado com um ponto de ebulição acima de 70°C como agente auxiliar de expansão,

caracterizado pelo fato de que a polimerização é conduzida na ausência de um agente de transferência de cadeia, o que causa uma redução do peso molecular do poliestireno.

2. Processo para a produção de EPS de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a polimerização é conduzida na presença de 2 a 4%, em peso, do agente de sopro A e de 1,1 a 3,0%, em peso, do agente auxiliar de expansão B.

3. Processo para a produção de EPS de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente auxiliar de expansão B é um óleo mineral leve tendo um ponto de ebulição na faixa de 250°C a 300°C.

4. Processo para a produção de EPS de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente auxiliar de expansão é um óleo branco com um ponto de ebulição na faixa de 430°C a 540°C.

## RESUMO

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL EM FORMA DE CONTAS (EPS)”.

5 A invenção refere-se a um processo para a produção de poliestireno expansível em forma de contas através de polimerização em suspensão de estireno, na presença de 1 a 5 %, em peso, de um hidrocarboneto com de 4 a 6 átomos de carbono e de 0,5 a 3,5 %, em peso, de um hidrocarboneto alifático saturado com um ponto de ebulição acima de 70°C, mas na ausência de um agente de transferência de cadeia, o qual dá  
10 origem a uma redução do peso molecular do poliestireno.