



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 499**

51 Int. Cl.:  
**C08J 9/20** (2006.01)  
**C08F 12/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03762476 .4**  
86 Fecha de presentación : **19.03.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1525253**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2005**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros vinil aromáticos expansibles.**

30 Prioridad: **02.07.2002 IT MI02A1448**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.02.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2008**

73 Titular/es: **Polimeri Europa S.p.A.**  
**Via E. Fermi, 4**  
**72100 Brindisi, IT**

72 Inventor/es: **Lanfredi, Roberto y**  
**Zamperlin, Loris**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 290 499 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).

# ES 2 290 499 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polímeros vinilaromáticos expansibles.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento destinado a la preparación de polímeros vinilaromáticos expansibles.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento destinado a la preparación de poliestireno expansible.

10 Los polímeros vinilaromáticos, y de entre éstos, en particular el poliestireno, son productos conocidos adoptados durante un largo tiempo con el fin de preparar artículos compactos y/o expandidos utilizables en una multiplicidad de sectores de aplicación, de entre los cuales los más importantes son los aparatos domésticos, las industrias del transporte, la construcción y las máquinas de oficina, etc. Un sector de particular interés es el del aislamiento térmico, en el que los polímeros vinilaromáticos se utilizan esencialmente en forma expandida.

20 Estos productos expandidos se obtienen mediante el hinchamiento, en un pre-expansor, de cuentas de polímero expansible previamente impregnadas de un agente de expansión y moldeando las partículas expandidas dentro de un molde cerrado, mediante la aplicación simultánea de presión y temperatura. El hinchamiento de las partículas se induce generalmente mediante vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero.

25 En la preparación de partículas expandidas, también se conocen tratamientos tales como en el lavado y secado al final de la polimerización con el fin de eliminar todo producto químico posible presente en la superficie de las partículas. En particular, las cuentas expansibles obtenidas mediante un procedimiento en suspensión acuosa se pueden tratar al final de la polimerización con el fin de eliminar la presencia del agente de suspensión que estropea la superficie de las partículas, generando problemas. La presencia del agente de suspensión, de hecho, produce tiempos de secado prolongados y también en una mala procesabilidad (por ejemplo limitando la adhesión en la fase de moldeo) durante la preparación del producto expandido.

30 El secado, que generalmente se realiza en aire caliente, necesita tiempos prolongados, debido a que se realiza a temperaturas bajas, inferiores a los 40°C, con el fin de evitar pérdidas de agente de expansión.

35 En la patente US n° 5.041.465 la polimerización de las partículas se realiza con un fosfato cálcico finamente dividido (TCP) como agente de suspensión. La eliminación del TCP se realiza mediante un tratamiento de lavado con productos ácidos, en particular con ácido clorhídrico.

40 Además, en la patente US n° 4.793.406, la eliminación del agente de suspensión inorgánico se realiza con ácidos fuertes.

45 La patente US n° 4.286.069 describe asimismo un procedimiento destinado a la preparación de una suspensión acuosa de cuentas expansibles de polímeros de estireno en el que, cuando el agente de suspensión es una sal inorgánica del ácido fosfórico, por ejemplo fosfato tricálcico, las cuentas obtenidas al final de la polimerización se lavan con ácido nítrico.

En estos casos, los tiempos de lavado son breves pero la utilización de ácidos fuertes genera serios problemas de seguridad para los operarios y en las plantas, con considerables costes adicionales en la producción de cuentas expansibles.

50 Con el fin de superar las desventajas asociadas con el tratamiento/lavado con ácidos, se ha propuesto la utilización de agentes de suspensión orgánicos. En la patente US n° 4.560.705, por ejemplo, no se utilizan agentes de suspensión inorgánicos, evitando así la utilización de ácidos en el lavado de las partículas. El secado se realiza en tiempos cortos pero aunque el agente de suspensión, por ejemplo, el dodecilsulfonato sódico, no necesita una fase de lavado, produce espuma en el agua residual.

55 La presencia de espuma en el agua residual hace necesario disponer de una planta específica de separación o se producirán serios problemas en las plantas biológicas ya que los lodos activos pueden ser arrastrados por la espuma sin que se descompongan los residuos orgánicos.

60 Los inconvenientes asociados con estos dos sistemas de tratamiento de las cuentas expansibles son evidentes. En el primer caso, el tratamiento con ácidos necesita la utilización de tecnologías adecuadas que influyen los costes de producción, en el segundo caso, la presencia de espuma dificulta todos los tratamientos de las aguas residuales en las plantas biológicas normales.

65 El solicitante ha descubierto un sistema destinado a garantizar un tiempo de secado corto de las cuentas expansibles de polímeros vinilaromáticos obtenidos en suspensión acuosa con sales inorgánicas de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato tricálcico o fosfato magnésico, sin tener las desventajas observadas en la materia. Estas sales se pueden añadir

## ES 2 290 499 T3

a la mezcla de polimerización en forma finamente dividida o se pueden sintetizar *in situ* median la reacción de, por ejemplo, pirofosfato sódico y sulfato magnésico.

Un objetivo de la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento destinado a la preparación de polímeros vinilaromáticos expansibles que comprende:

- a) polimerizar en suspensión acuosa por lo menos un monómero vinilaromático en presencia de un agente de suspensión seleccionado de entre las sales inorgánicas del ácido fosfórico;
- b) recuperar las cuentas expansibles del recipiente de reacción;
- c) lavar las cuentas obtenidas de este modo con una disolución acuosa que comprende entre 0,005 y 2% en peso de un agente surfactante no iónico;
- d) recuperar las cuentas lavadas sustancialmente desprovistas de sal inorgánica de ácido fosfórico, en la superficie, y secarlas en una corriente de aire.

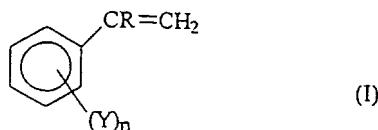
Según la presente invención, el procedimiento de polimerización en suspensión acuosa del monómero vinilaromático se realiza en las condiciones y en la presencia de aditivos, junto con un agente de suspensión, bien conocido en la materia. Por ejemplo, la polimerización se puede realizar en presencia de un sistema iniciador y un sistema de expansión. El sistema iniciador comprende dos peróxidos, uno con una vida media de una hora a entre 85 y 95°C y el otro con una vida media de una hora a entre 110 y 120°C.

Todo agente de expansión capaz de ser englobado en la matriz polimérica se puede utilizar en combinación con los polímeros vinilaromáticos de la presente invención. En general, se utilizan sustancias líquidas, con un punto de ebullición comprendido entre 10 y 100°C, preferentemente entre 20 y 80°C. Los ejemplos típicos son los hidrocarburos alifáticos, freones, dióxido de carbono, agua, etc.

El agente de expansión se puede añadir al polímero durante la fase de polimerización o por el contrario, mediante la impregnación de las cuentas producidas al final de la polimerización o mediante la inyección en el producto fundido. Al final de la adición, se obtiene un producto en forma de cuentas, que se puede transformar con el fin de producir artículos expandidos con una densidad comprendida entre 5 y 50 g/l, preferentemente entre 8 y 25 g/l, con una excelente capacidad de aislamiento térmico. Con el fin de favorecer la retención del agente de expansión en la matriz polimérica, se pueden utilizar, con el agente de expansión, aditivos capaces de formar enlaces de tipo débil (por ejemplo puentes de hidrógeno) o de tipo fuerte (por ejemplo aductos ácido-base). Los ejemplos de tales aditivos son alcohol metílico, alcohol isopropílico, dioctilftalato, dimetilcarbonato, compuestos que comprenden un grupo amino. Tales aditivos se añaden generalmente durante la polimerización y/o se incorporan en el polímero junto con el agente de expansión.

Los agentes de expansión se añaden preferentemente durante la fase de polimerización y se seleccionan de entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono, tales como n-pentano, iso-pentano, ciclopentano o sus mezclas; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano, dióxido de carbono y agua.

El término "monómero vinilaromático", tal como se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones, se refiere esencialmente a un producto que corresponde a la siguiente fórmula general:



en la que n es cero o un número entero comprendido entre 1 y 5, R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo e Y es un halógeno, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcóxilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono.

Los ejemplos de monómeros vinilaromáticos de fórmula general definida anteriormente son: estireno,  $\alpha$ -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromoestireno, metoxi-estireno, acetoxi-estireno, etc. El estireno y el  $\alpha$ -metilestireno son los monómeros vinilaromáticos preferidos.

Los monómeros vinilaromáticos de fórmula general (I) se pueden utilizar solos o en una mezcla de hasta el 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Los ejemplos de tales monómeros son ácido (metil)acrílico,  $C_1$ - $C_4$  alquil ésteres del ácido (metil)acrílico, tales como metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, amidas y nitrilos del ácido (metil)acrílico tales como la acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maléico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son el acrilonitrilo y el metilmetacrilato.

## ES 2 290 499 T3

El polímero vinilaromático o el copolímero que se obtiene es de un peso molecular  $M_w$  comprendido entre 50.000 y 250.000, preferentemente entre 70.000 y 200.000. En general, se pueden encontrar más detalles sobre el procedimiento destinado a la preparación de polímeros vinilaromáticos en disolución acuosa o, más generalmente, sobre la polimerización en suspensión, en el *Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991)* o en la solicitud de patente internacional WO 98/51734.

Los aditivos convencionales, generalmente utilizados con materiales comerciales, tales como pigmentos, estabilizadores, retardantes del fuego, rellenos minerales de materiales "athermanous", agentes antiestáticos, agentes despegantes, agentes de resistencia a choques, etc., se pueden añadir a los polímeros vinilaromáticos expansibles obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención. En particular, resulta preferido añadir durante la polimerización los rellenos minerales de materiales "athermanous", tales como grafito o materiales refractarios tales como dióxido de titanio, en una cantidad comprendida entre 0,05 y 25% en peso, calculada con respecto al polímero resultante.

Al final de la polimerización, se obtienen cuentas de polímero sustancialmente esféricas, con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm, dentro de las cuales se encuentra homogéneamente disperso el agente de expansión.

Con el fin de mejorar la estabilidad de la suspensión es posible incrementar la viscosidad de la disolución de reactivo mediante la disolución en éste del polímero vinilaromático, a una concentración comprendida entre el 1 y el 30% en peso, preferentemente entre el 5 y el 20% en peso, calculado con respecto al monómero solamente. La disolución se puede obtener mediante la disolución de un polímero preformado (por ejemplo, un polímero reciente o el producto sobrante de polimerizaciones anteriores y/o expansiones) en la mezcla de reacción o mediante la prepolimerización del monómero, o mezcla de monómeros, en masa, con el fin de obtener las concentraciones anteriores, y a continuación continuado la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los aditivos restantes.

Al final de la polimerización, las cuentas se descargan del reactor de polimerización y se lavan, en continuo o en lote, con una disolución que contiene el agente surfactante. El agente surfactante no iónico se selecciona de entre alcoholes/ácidos grasos  $C_8-C_{18}$  etoxilados y/o propoxilados (Empilan KCL, KCX de Huntsmann), éteres de glicerina etoxilados y/o propoxilados de peso molecular PM medio comprendido entre 3.500 y 5.000 (Voranol 4555 de Dow), glicoles condensados con óxido de etileno y/u óxido de propileno, nonilfenoles etoxilados y/o propoxilados con entre 0 y 5 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno (Empilan NP de Huntsmann), sorbitol etoxilado y/o propoxilado con entre 5 y 20 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno (por ejemplo Armotan PN 020 de ICI), ácidos grasos de coco salificados con K, MEA (Nansa de Huntsmann).

Los principales tipos de agentes surfactantes se describen en "Dispersing Powders in Liquids" Ralph D., Nelson Jr. Ed. Elsevier, 1988.

El lavado generalmente tiene lugar a una temperatura comprendida entre 20 y 50°C, en recipientes con agitación que contienen el agente surfactante a una concentración comprendida entre el 0,01 y el 2% en peso, preferentemente entre el 0,02 y el 1%.

Al final de la polimerización y lavado con el agente surfactante, las cuentas producidas se someten a un pretratamiento generalmente aplicado a los materiales tradicionales y que consiste esencialmente en:

1. recubrir las cuentas con agentes antiestáticos líquidos tales como aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno-propileno, etc. El propósito de estos agentes es el de facilitar tanto la adhesión del recubrimiento como el tamizado de las cuentas preparadas en suspensión;
2. aplicar el recubrimiento a las cuentas anteriores, recubrimiento que consiste esencialmente en una mezcla de mono-, di- y tri-ésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos y o estearatos metálicos tales como estearato de zinc y/o magnesio.

Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos pero no limitativos para un mejor entendimiento de la presente invención y sus formas de realización.

### 55 Ejemplos

#### Ejemplo comparativo 1

Se cargaron en un reactor de 2 litros, equipado con un agitador, 100 partes de monómero de estireno, 0,30 partes de peróxido de benzoilo, 0,15 partes de terbutilperbenzoato, 100 partes de agua desmineralizada, 0,2 partes de fosfato tricálcico y 20 ppm de dodecilbencensulfonato sódico.

La mezcla se calentó a 90°C durante 4 horas y a 125°C durante 6 horas adicionales.

65 El agente de expansión (7 partes de n-pentano) se añadió durante la elevación de 90 a 125°C.

Al final de la polimerización, las cuentas se centrifugaron y después se lavaron con una parte igual de agua desmineralizada.

## ES 2 290 499 T3

A continuación, las cuentas se centrifugaron y colocaron en una columna de 10 cm de diámetro y 80 cm de altura con el fin de secarlas con aire a 23°C (velocidad de flujo = 3.000 l/hora). El tiempo necesario para el secado fue de 40'.

5 Se añadió un 0,02% de amina etoxilada a las cuentas del polímero expansible producido de este modo, que a continuación se tamizaron, con el fin de separar la fracción de diámetro comprendido entre 1 y 1,5 mm.

A continuación se añadió a la fracción un 025% de glicerilmonoestearato y 0,05% de estearato de magnesio.

10 Se preexpandió el producto mediante vapor a una temperatura de 100°C a una densidad de 15 g/l y se dejó envejecer durante un día.

Las cuentas expandidas se utilizaron al día siguiente con el fin de moldear bloques (con dimensiones de 1.040 x 1.030 x 550 mm) a una presión de 0,5 bar, midiendo el tiempo de enfriado que fue de 12 minutos).

15 A continuación se cortaron los bloques con el fin de preparar planchas planas sobre las que se midió la sinterización, que demostró ser igual al 15%.

20 En un vial de 200 g se cargaron 50 g de licor madre de polimerización y lavado y se agitó durante un minuto con el fin de valorar la presencia de espuma. Se observó la formación de espuma de 1 cm de altura, que desapareció completamente después de reposar durante 10 minutos.

### Ejemplo comparativo 2

25 Las cuentas polimerizadas según el Ejemplo Comparativo 1 se centrifugaron y a continuación se lavaron con una parte igual de agua desmineralizada con 0,05% de dodecibencensulfonato sódico.

30 A continuación las cuentas se centrifugaron y dispusieron en una columna de 10 cm de diámetro y 80 cm de altura con el fin de secarlas en aire a 23°C (velocidad de flujo 3.000 l/h). El tiempo necesario para el secado fue de 11 minutos.

Se añadió el aditivo a las cuentas producidas de este modo, que se tamizaron, se expandieron a 15 g/l, se moldearon según el mismo procedimiento utilizado en el Ejemplo Comparativo 1.

35 El tiempo de enfriamiento demostró ser de 11 minutos, mientras que el sinterizado fue del 50%.

En un vial de 200 g se cargaron 50 g de licor madre de polimerización y lavados y se agitó durante un minuto con el fin de evaluar la presencia de espuma. Se observó la formación de espuma persistente, de 10 cm de altura. La altura de la espuma seguía siendo de 6 cm después de 10 minutos de reposo.

### 40 Ejemplo 1

45 Las cuentas polimerizadas según el Ejemplo Comparativo 1 se centrifugaron y a continuación se lavaron con una parte igual de agua desmineralizada con 0,05% de un agente surfactante no iónico consistente en alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, proporcionado por Huntsmann bajo la marca comercial Empilan 2638.

50 A continuación se centrifugaron las cuentas y se dispusieron en una columna de 10 cm de diámetro y 80 cm de altura con el fin de secarlas con aire a 23°C (velocidad de flujo = 3.000 l/h) el tiempo necesario para el secado fue de 10 minutos.

Se añadió el aditivo a las cuantas preparadas de este modo, que fueron tamizadas, etc., utilizando el mismo proceso adoptado en el Ejemplo Comparativo 1: el tiempo de enfriamiento del bloque demostró ser de 10 minutos, mientras que el sinterizado fue igual al 50%.

55 En un vial de 200 g se cargaron 50 g de licor madre de polimerización y lavado y se agitó durante un minuto con el fin de valorar la presencia de espuma. En este caso no se produjo espuma.

60

65

# ES 2 290 499 T3

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polímeros vinilaromáticos expansibles que comprende:

- a) polimerizar en una suspensión acuosa por lo menos un monómero vinilaromático en presencia de un agente de suspensión seleccionado de entre sales inorgánicas de ácido fosfórico;
- b) recuperar las cuentas expansibles del recipiente de reacción;
- c) lavar las cuentas así obtenidas con una disolución acuosa que contiene de 0,005 a 2% en peso de un agente surfactante no iónico.
- d) recuperar las cuentas lavadas sustancialmente sin ninguna sal orgánica de ácido fosfórico, en la superficie, y secarlas en una corriente de aire.

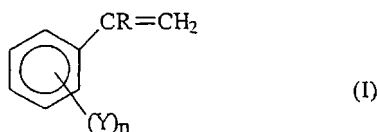
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la polimerización en suspensión acuosa del monómero vinilaromático se realiza en presencia de un sistema iniciador y un agente de expansión.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el sistema iniciador comprende dos peróxidos, uno con una vida media de una hora a entre 85 y 95°C y el otro con una vida media de una hora a entre 110 y 120°C.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el agente de expansión que puede ser englobado en la matriz del polímero está constituido por sustancias líquidas con un punto de ebullición comprendido entre 10 y 100°C.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de expansión se añade en cantidades suficientes para proporcionar un polímero en forma de cuentas que se pueden transformar con el fin de producir artículos expandidos que presentan una densidad comprendida entre 5 y 50 g/l.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero vinilaromático se selecciona de entre los que presentan la fórmula general:



en la que n es cero o un entero comprendido entre 1 y 5, R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo e Y es un halógeno, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que presenta de 1 a 4 átomos de carbono.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente surfactante no iónico se selecciona de entre alcoholes/ácidos grasos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados, etoxilados y/o propoxilados, éteres de glicerina etoxilados y/o propoxilados de peso molecular medio PM comprendido entre 3.500 y 5.000, glicoles condensados con óxido de etileno y/u óxido de propileno, nonil fenoles etoxilados y/o propoxilados con de 0 a 5 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno, sorbitol etoxilado y/o propoxilado con de 5 a 20 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno, ácidos grasos de coco salificados con K, MEA.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el lavado tiene lugar a una temperatura comprendida entre 20 y 50°C, en recipientes agitados que contienen el agente surfactante en una concentración comprendida entre el 0,005 y el 2% en peso, preferentemente entre el 0,02 y el 1%.