

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 335 401**

51 Int. Cl.:

C08J 9/224 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2003 E 03766128 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.01.2016 EP 1534773**

54 Título: **Perlas de polímeros vinil aromáticos expansibles y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

31.07.2002 IT MI20021711

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

12.04.2016

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**LANFREDI, ROBERTO y
GHIDONI, DARIO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 335 401 T5

DESCRIPCIÓN

Perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles y procedimiento para su preparación.

5 La presente invención se refiere a perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles y a un procedimiento para su preparación.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un poliestireno expansible en forma de perlas con una formación reducida de aglomerados y al procedimiento para su preparación.

10 Los polímeros vinilaromáticos, y entre éstos, el poliestireno en particular, son productos conocidos que han sido adoptados durante un periodo prolongado para preparar artículos compactos y/o expandidos que pueden utilizarse en varios sectores de aplicación, entre los que los más importantes son las aplicaciones domésticas, el transporte y las industrias de construcción, máquinas para oficinas, etc. Un sector particularmente interesante es el campo del aislamiento térmico, en el que los polímeros vinilaromáticos se utilizan esencialmente en forma expandida.

15 Estos productos expandidos se obtienen hinchando en un preexpansor, perlas de polímero expansibles previamente impregnadas con un agente de expansión y moldeando las partículas hinchadas dentro de un molde cerrado mediante un efecto simultáneo de presión y temperatura.

20 El esponjamiento, o preexpansión, de las partículas se efectúa generalmente con vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero. Durante esta fase, las partículas tienden a pegarse unas a otras y para evitar este inconveniente, se tratan con aditivos generalmente conocidos como aditivos antiaglomerantes.

25 La adición de estearatos metálicos, tal como el estearato de magnesio, es conocida, por ejemplo. Este aditivo es sumamente eficaz para evitar que las perlas se peguen durante la fase de preexpansión pero da como resultado escasa adhesión en la fase de moldeo durante la preparación de los productos finales.

30 La patente US nº 3.520.833 describe la utilización de lecitina, añadida con el agente de expansión durante la impregnación de las partículas, como aditivo antiaglomerante. Desgraciadamente, la lecitina comunica a los productos finales un olor inaceptable haciendo problemático su utilización.

35 La patente US nº 3.444.104 describe la utilización de aluminatos de calcio y silicio. Los aglomerados en este caso se eliminan y la adhesión continúa siendo aceptable. La densidad de las perlas en expansión, sin embargo, es escasa.

40 La patente US nº 3.462.293 describe la utilización de un látex polimérico, por ejemplo polietileno o copolímero SAN, depositado sobre las partículas. El tratamiento de secado ulterior de látex con aire, sin embargo, requiere periodos prolongados que desaconsejan el procedimiento de preparación para desarrollo industrial.

45 La patente US nº 5.124.365 describe partículas de espuma de polímero estileno que contienen un revestimiento sólido que comprende un sólido insoluble en agua seleccionado de entre carbonatos, sales del ácido carboxílico, óxidos y mezcla de óxidos de metales del grupo II, III y/o IV de la tabla periódica.

50 Por último, la patente europea 449.065 describe la utilización de óxidos tales como sílice, alúmina y óxido de titanio. Si bien estos productos presentan una buena capacidad frente a la formación de aglomerados, tienen la desventaja, como se especificó anteriormente de reducir la adhesión de las perlas expandidas durante la fase de moldeo.

Existen evidentes inconvenientes asociados a estos sistemas para impedir la formación de aglomerados ya que ponen en peligro la adhesión de las perlas expandidas, o la expansión de las propias perlas o requieren procesos, por ejemplo de secado, que son demasiado elaborados para ser utilizados convenientemente en el campo industrial.

55 El solicitante ha descubierto actualmente un sistema sencillo para eliminar la formación de aglomerados de perlas hinchadas de polímero vinilaromático sin poner en peligro la posterior adhesión y/o expansibilidad.

Un objeto de la presente invención se refiere por consiguiente a perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles que comprenden:

60 a) una matriz obtenida polimerizando del 50 al 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;

b) 1 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión englobado en la matriz polimérica;

65 c) 2 ppm-2% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un aditivo antiaglomerante, distribuido en la superficie de las perlas, seleccionado de entre polvos de óxidos de hierro y cobre, o de entre polvos de

óxidos de hierro, cobre y cinc, mezclado con el éster correspondiente de ácidos grasos seleccionados de entre ácido esteárico, ácido palmítico y ácido mirístico.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles que comprende:

- polimerizar del 50 al 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;
- englobar un agente de expansión en la matriz polimérica; y
- distribuir en la superficie de las perlas obtenidas 2 ppm - 2% en peso, calculado con respecto al polímero, de un aditivo antiaglomerante, seleccionado de entre polvos de óxidos de hierro y cobre, o de entre polvos de óxidos de hierro, cobre y cinc, mezclado con el éster correspondiente de ácidos grasos seleccionados de entre ácido esteárico, ácido palmítico y ácido mirístico.

Según la presente invención, los polímeros vinilaromáticos pueden obtenerse mediante un procedimiento de polimerización en suspensión acuosa o masa continua. En particular, la polimerización en suspensión del monómero vinilaromático se lleva a cabo en condiciones y en presencia de aditivos bien conocidos en la técnica. Además del agente de suspensión, seleccionado de entre sales inorgánicas insolubles, por ejemplo de calcio o magnesio tal como el fosfato tricálcico o el fosfato de magnesio, o de agentes orgánicos de suspensión tal como la polividona, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un sistema de iniciación o de un sistema de expansión.

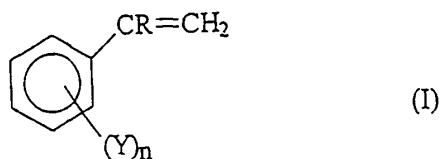
El sistema de iniciación comprende generalmente dos peróxidos, uno con una vida media de una hora entre 85 y 95°C y el otro con una vida media de una hora entre 110 y 120°C. Los ejemplos de estos iniciadores son el peróxido de benzoílo y el perbenzoato de terbutilo.

Cualquier agente de expansión que puede ser englobado en la matriz polimérica puede utilizarse en una combinación con los polímeros vinilaromáticos objeto 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, freón, dióxido de carbono, agua, etc.

El agente de expansión puede añadirse al polímero durante la fase de polimerización en suspensión, o, alternativamente, por impregnación de las perlas producidas al final de la polimerización o por inyección en el polímero fundido según el procedimiento de preparación de masa continua. Al final de la adición se obtiene un polímero en forma de perlas, que puede transformarse para producir artículos expandidos con una densidad comprendida entre 5 y 50 g/l, preferentemente entre 8 y 25 g/l, con una capacidad de aislamiento térmico excelente. Con el fin de favorecer la retención del agente de expansión en la matriz polimérica, pueden utilizarse aditivos capaces de formar enlaces tanto de tipo débil (por ejemplo puentes de hidrógeno) o de tipo fuerte (por ejemplo aductos de ácido-base) con el agente de expansión. Los ejemplos de estos aditivos son el alcohol metílico, el alcohol isopropílico, el ftalato de dioctilo, el carbonato de dimetilo, compuestos que contienen un grupo amino, etc. Estos aditivos se añaden generalmente durante la polimerización y/o están englobados 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, isopentano, ciclopentano o sus mezclas; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, tales como, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono y agua.

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



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

Los ejemplos de monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general definida anteriormente son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno,

bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc. El estireno y el α -metilestireno son los monómeros vinilaromáticos preferidos.

Los monómeros vinilaromáticos con fórmula general (I) pueden utilizarse solos o en una mezcla de hasta el 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Los ejemplos de estos monómeros son el ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C₁-C₄ del ácido (met)acrílico, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico tales como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo.

El polímero o copolímero vinilaromático que se obtiene tiene un peso molecular P_m comprendido entre 50.000 y 250.000, preferentemente entre 70.000 y 200.000. En general, mayores detalles de un procedimiento para la preparación de monómeros vinilaromáticos expansibles en solución acuosa, o, más generalmente, sobre la polimerización en suspensión, pueden encontrarse 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, agentes retardadores de la llama, agentes antiestáticos, agentes antidesprendimiento, agentes resistentes al choque, etc., pueden añadirse a los monómeros vinilaromáticos expansibles obtenidos en el procedimiento, objeto de la presente invención. En particular, resulta preferido añadir cargas minerales de materiales atórmicos durante la polimerización, tal como grafito o agentes refractarios tal como dióxido de titanio, en una cantidad comprendida entre 0,05 y 25% en peso, calculado con respecto al polímero resultante.

Al final de la polimerización, se obtienen perlas de polímero sustancialmente esféricas, con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm dentro de las cuales el agente de expansión está dispersado de manera homogénea.

Para mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible aumentar la viscosidad de la solución del reactivo disolviendo el polímero vinilaromático en ésta, en una concentración comprendida entre 1 y 30% en peso, preferentemente entre 5 y 20%, calculada con respecto al monómero solo. La solución puede obtenerse ya sea disolviendo un polímero preformado (por ejemplo polímero reciente o los productos residuales de polimerizaciones y/o expansiones anteriores) en la mezcla de reactivo o prepolimerizando el monómero, o la mezcla de monómeros, en masa, con objeto de obtener las concentraciones anteriores, y a continuación continuando la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los aditivos restantes.

Al final de la polimerización, las perlas se descargan del reactor de polimerización, se lavan y se secan.

Las perlas producidas se someten a pretratamiento aplicado generalmente a materiales tradicionales y que esencialmente consiste en:

1. Revestir las perlas con un agente antiestático líquido tales como aminas, alquilaminas terciarias, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno, etc. El objeto de este agente es facilitar tanto la adhesión del revestimiento como también la identificación de las perlas preparadas en suspensión;
2. Aplicar el revestimiento a las perlas anteriores, consistiendo dicho revestimiento esencialmente de una mezcla de mono-, di-, triésteres de glicerina (o de otros alcoholes) con ácidos grasos; y
3. Distribuir en la superficie de las perlas, el aditivo antiaglomerante seleccionado de entre polvos de óxidos de hierro (Fe₂O₃), y cobre (CuO) o de entre polvos de hierro (Fe₂O₃), cobre (CuO) y óxido de cinc (ZnO), mezclado con el correspondiente éster de ácidos grasos seleccionados de entre ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico.

El aditivo antiaglomerante se utiliza generalmente en forma de polvos con un tamaño de partícula medio comprendido entre 0,1 y 50 μ m

Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos pero no limitativos para poner más claramente de manifiesto la presente invención y para su forma de realización.

Ejemplo comparativo 1

Se cargaron 100 partes de monómero de estireno, 0,30 partes de peróxido de benzoílo, 0,15 partes de perbenzoato de terbutilo, 100 partes de agua desmineralizada, 0,2 partes de fosfato tricálcico y 20 ppm de dodecilmencenosulfonato sódico, en un reactor de 2 litros provisto de un agitador.

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

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

Al final de la polimerización, las perlas se centrifugaron, se lavaron con agua y se secaron con aire a temperatura ambiente.

5 Se añadió 0,02% de dietanol-alkilamina a las perlas de polímero expansibles producidas de este modo, que se tamizaron a continuación, separándose la fracción con un diámetro comprendido entre 0,4 y 0,6 mm.

10 Se añadieron a continuación 0,25% de monoestearato de glicerilo y 0,1% de estearato de magnesio a la fracción.

El producto se expande previamente al día siguiente con vapor a una temperatura de 100°C a una densidad de 20 g/l, evaluando la cantidad de aglomerados, que se demostró que era prácticamente cero.

15 Las perlas expandidas se envejecieron a continuación durante un día y se utilizaron al día siguiente para el moldeo de cajas (20 mm de espesor) a una presión de 0,5 bares. Se demostró que la adhesión de las perlas era del 5%.

Ejemplo comparativo 2

20 Las perlas polimerizadas según el ejemplo comparativo 1 se lubricaron con 0,02% de dietanol-alkilamina y se tamizaron, separándose la fracción con un diámetro comprendido entre 0,4 y 0,6 mm.

Se añadieron a continuación a la fracción 0,25% de monoestearato de glicerilo y 0,1% de estearato de cinc.

25 El producto se expande previamente al día siguiente con vapor a una temperatura de 100°C a una densidad de 20 g/l, evaluando la cantidad de aglomerados, que se demostró que era igual al 3%.

Las perlas expandidas se envejecieron a continuación durante un día y se utilizaron al día siguiente para el moldeo de cajas (20 mm de espesor) a una presión de 0,5 bares. Se demostró que la adhesión de las perlas era del 40%.

30 Ejemplo comparativo 3

Las perlas polimerizadas según el ejemplo comparativo 1 se lubricaron con 0,02% de dietanol-alkilamina y se tamizaron, separándose la fracción con un diámetro comprendido entre 0,4 y 0,6 mm.

35 Se añadieron a continuación a la fracción 0,25% de monoestearato de glicerilo y 0,1% de sílice Sipernat D 17 (diámetro de 10 µm) de Degussa.

40 El producto se expande previamente al día siguiente con vapor a una temperatura de 100°C a una densidad de 20 g/l, evaluando la cantidad de finos, que se demostró que no existía.

Las perlas expandidas se envejecieron a continuación durante un día y se utilizaron al día siguiente para el moldeo de cajas (20 mm de espesor) a una presión de 0,5 bares. Se demostró que la adhesión de las perlas era del 5%.

45 Ejemplo comparativo 4

Las perlas polimerizadas según el ejemplo comparativo 1 se lubricaron con 0,02% de dietanol-alkilamina y se tamizaron, separándose la fracción con un diámetro comprendido entre 0,4 y 0,6 mm.

50 Se añadieron a continuación a la fracción 0,25% de monoestearato de glicerilo y 0,1% de alúmina, con un diámetro <10 µm, comercializada por Aldrich.

El producto se expande previamente al día siguiente con vapor a una temperatura de 100°C a una densidad de 20 g/l, evaluando la cantidad de aglomerados, que se demostró que no había.

55 Las perlas expandidas se envejecieron a continuación durante un día y se utilizaron al día siguiente para el moldeo de cajas (20 mm de espesor) a una presión de 0,5 bares. Se demostró que la adhesión de las perlas era del 5%.

Ejemplo 1

60 El ejemplo comparativo 2 se repite, reduciendo el estearato de cinc al 0,05% y añadiendo 0,05% de óxido de cinc. No se produjeron aglomerados y la adhesión era excelente, igual al 70%.

Ejemplo 2

65 Se repite el ejemplo comparativo 1, sustituyendo el estearato de magnesio por 5 ppm de óxido férrico en forma de polvo, producido por Aldrich, con un diámetro de partícula medio de aproximadamente 1 µm. No se produjeron

aglomerados y la adhesión era excelente, igual al 80%.

Ejemplo 3

- 5 Se repite el ejemplo comparativo 1, sustituyendo el estearato de magnesio por 5 ppm de óxido de cobre (CuO) en forma de polvo, producido por Aldrich, con un diámetro de partícula medio < 5 µm. No se produjeron aglomerados y la adhesión era excelente, igual al 70%.

REIVINDICACIONES

1. Perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles que comprenden:
 - 5 a) una matriz obtenida polimerizando 50 a 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;
 - b) 1 a 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión englobado en la matriz polimérica;
 - 10 c) 2 ppm-2% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un aditivo antiaglomerante, distribuido sobre la superficie de las perlas, seleccionado de entre polvos de óxidos de hierro y cobre, o de entre polvos de óxidos de hierro, cobre y cinc, mezclados con el éster correspondiente de ácidos grasos seleccionados de entre ácido esteárico, ácido palmítico y ácido mirístico.
- 15 2. Perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles según la reivindicación 1, que presentan un peso molecular Pm medio comprendido entre 50.000 y 250.000.
- 20 3. Perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles según la reivindicación 1 o 2, en las que las perlas son sustancialmente esféricas con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm.
4. Perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que las perlas comprenden cargas de materiales atóxicos en una cantidad comprendida entre 0,05 y 25% en peso.
- 25 5. Procedimiento para la preparación de perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles que comprende:
 - polimerizar 50 a 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;
 - 30 - englobar un agente de expansión en la matriz polimérica; y
 - distribuir sobre la superficie de las perlas obtenidas 2 ppm-2% en peso, calculado con respecto al polímero, de un aditivo antiaglomerante seleccionado de entre polvos de óxidos de hierro y cobre, o de entre polvos de óxidos de hierro, cobre y cinc, mezclados con el éster correspondiente de ácidos grasos seleccionados de entre ácido esteárico, ácido palmítico y ácido mirístico.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la polimerización se lleva a cabo en suspensión acuosa o en masa continua.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que la polimerización se lleva a cabo en suspensión en presencia de un agente de suspensión, de un sistema de iniciación y de un sistema de expansión.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el sistema de expansión consiste en sustancias líquidas con un punto de ebullición comprendido entre 10 y 100°C.
- 45 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 anteriores, que comprende:
 1. Revestir las perlas con un agente antiestático líquido tal como aminas, alquilaminas terciarias, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno;
 - 50 2. Aplicar el revestimiento a las perlas anteriores, consistiendo dicho revestimiento esencialmente en una mezcla de mono-, di-, y triésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos; y
 3. Distribuir sobre la superficie de las perlas, el aditivo antiaglomerante seleccionado preferentemente de entre polvos de óxidos de hierro y cobre, o de entre polvos de óxidos de hierro, cobre y cinc, mezclados con el éster correspondiente de ácidos grasos seleccionados de entre ácido esteárico, ácido palmítico y ácido mirístico.
- 55 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que el aditivo antiaglomerante se utiliza en forma de polvos con un tamaño de partícula medio comprendido entre 0,1 y 50 µm.
- 60