



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 154**

51 Int. Cl.:
C08J 9/20 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08356055 .7**
96 Fecha de presentación : **27.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2105457**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.09.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un poliestireno expandible.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73 Titular/es: **Arkema France**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Nicol, Pascal y**
Cochet, Jacques

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 362 154 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 preparación de un poliestireno expandible

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un poliestireno expandible.

5 Un método conocido para producir polímeros de poliestireno expandibles, en lo sucesivo citados como EPS (acrónimo de expandable polystyrene polymers), se realiza mediante una polimerización en suspensión acuosa. Es típicamente un procedimiento discontinuo, en el que se usan dos o más agentes iniciadores de la polimerización solubles en los monómeros, con un perfil de temperaturas crecientes escalonadamente, continuo o combinado. Los agentes iniciadores para el procedimiento se seleccionan sobre la base de sus temperaturas de semivida para proporcionar un suministro medido de radicales a sitios seleccionados a lo largo del perfil de temperaturas, de manera tal que se produzca una conversión efectiva dentro de un período de tiempo aceptable. Para la polimerización de estireno, es conveniente describir el rendimiento de descomposición del agente iniciador en términos de una temperatura de semivida en una hora, que se define como la temperatura que es suficiente para causar la descomposición de la mitad de la concentración de partida del agente iniciador durante un período de tiempo de una hora.

15 Tradicionalmente, la polimerización en suspensión para preparar un EPS se realiza en un procedimiento que usa dos diferentes etapas de temperatura y dos agentes iniciadores, un agente iniciador de la primera etapa y un agente iniciador de la segunda etapa o "de acabado", con diferentes temperaturas de semivida, siendo cada una de ellas apropiada para la etapa de temperatura particular. En dicho procedimiento, se usa con frecuencia el peróxido de dibenzoílo (BPO) como el agente iniciador de la primera etapa a una temperatura de reacción de 82°C a 95°C. Otros agentes iniciadores de la primera etapa, que son útiles en este intervalo de temperaturas, pueden incluir peroxi-2-
20 etilhexanoato de butilo terciario, peroxi-2-etilhexanoato de amilo terciario y 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano. Unos agentes iniciadores tales como el peroxibenzoato de butilo terciario (TBP) o el peróxido de dicumilo (DCP) se usan ampliamente para la etapa de temperatura más alta, o segunda etapa, a 115°C hasta 135°C. La segunda etapa es usualmente un paso de acabado destinado a minimizar la cantidad del monómero residual en el EPS. En un tratamiento comercial, esta etapa se mantiene con frecuencia por encima de 125°C durante
25 prolongados intervalos de tiempo, para reducir el contenido del monómero hasta niveles aceptables.

Unos inconvenientes característicos del procedimiento tradicional son los largos períodos de tiempo de reacción, que son necesarios para obtener una conversión adecuada en la primera etapa, y las temperaturas de acabado relativamente altas que se requieren en la segunda etapa.

30 Con vistas a aliviar esta desventaja, el documento de patente de los EE.UU. US 6.608.150 ha propuesto un procedimiento mejorado para la preparación de un poliestireno expandible, en el que unos peróxidos de temperatura "intermedia", es decir unos peróxidos iniciadores la preparación de un poliestireno expandible, permiten reducir el período de tiempo de conversión en algunas horas.

35 Un poliestireno expandible, tal como se prepara en el procedimiento de suspensión, se encuentra en la forma de perlas esencialmente esféricas. En el documento US 6.608.150 se menciona que se puede usar en el procedimiento un cierto agente de expansión, tal como pentano, con el fin de hacer expandibles a las perlas de poliestireno.

Sin embargo, es conocido que el uso de pentano en un procedimiento de preparación de un poliestireno expandible conduce a una disminución en el peso molecular como un resultado del mecanismo de transferencia en el agente alcano (véase Principles of Polymerization-George Odian páginas 203-217, McGraw-Hill Book Company 1970).

40 Adicionalmente, se solicita en la industria cada vez más que las resinas de poliestireno comprendan unos aditivos retardadores de la llama (ignifugantes) por razones de seguridad. Por ejemplo, unas resinas ignifugadas se usan ampliamente en aplicaciones de aislamiento. La adición de tales aditivos puede conducir también a una disminución del peso molecular del resultante poliestireno.

45 Se manifiesta, entonces, que varios factores pueden conducir, en el procedimiento de preparación de un poliestireno expandible, a una disminución importante del peso molecular de dicho poliestireno expandible.

Por el concepto de "peso molecular" se entiende, de acuerdo con la presente solicitud, el peso molecular medio ponderado (Mw). De acuerdo con el presente invento, el peso molecular se mide de acuerdo con el método SEC (acrónimo de Size Exclusion Chromatography = cromatografía de exclusión de tamaños), usando patrones de poliestireno.

50 Es importante que el poliestireno expandible tenga un alto peso molecular, con el fin de garantizar las propiedades mecánicas de los materiales finales.

La Solicitante ha descubierto ahora que, mediante el uso de un específico peróxido iniciador, era posible acelerar la preparación de un poliestireno expandible mientras que se usaba un agente de expansión, y obtener todavía un poliestireno que tuviese un peso molecular particularmente alto.

Un primer aspecto del invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un poliestireno expandible, que comprende los siguientes pasos:

- iº) calentar una suspensión acuosa que comprende un monómero de estireno y por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I) 1-alcoxi-1-t-alquil-peroxiciclohexano, en la que el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, el grupo t-alquilo contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y el anillo de ciclohexano puede estar sustituido opcionalmente con 1 a 3 grupos alquilo, cada uno de los cuales, independientemente, tiene de 1 a 3 átomos de carbono, a una temperatura que fluctúa entre 100°C y 120°C, el anillo puede estar opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos alquilo, cada uno de los cuales, independientemente, tiene de 1 a 3 átomos de carbono, a una temperatura que fluctúa entre 100°C y 120°C,

- iiº) añadir un agente de expansión seleccionado entre el conjunto que consiste en alcanos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

El procedimiento de acuerdo con el invento permite obtener un poliestireno expandible que presenta un alto peso molecular. Preferiblemente, el poliestireno expandible presenta un peso molecular (Mw) de por lo menos 170.000 g/mol, preferiblemente de por lo menos 175.000 g/mol, y más preferiblemente de por lo menos 190.000 g/mol.

A causa de su alto peso molecular, el poliestireno expandible se puede usar de una manera eficiente en aplicaciones de aislamiento o envasado.

Además, el procedimiento del invento tiene un período de tiempo de conversión reducido en comparación con los de la técnica anterior.

El procedimiento del invento usa por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I), es decir 1-alcoxi-1-t-alquil-peroxiciclohexano, en la que el grupo alcoxi contiene de 1 a 4 átomos de carbono, el grupo t-alquilo contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y el anillo de ciclohexano puede estar sustituido opcionalmente con 1 a 3 grupos alquilo, cada uno de los cuales, independientemente, tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

De acuerdo con el presente invento, se ha encontrado que el uso de dicho específico peróxido orgánico de fórmula (I), en combinación con un agente de expansión, tal como uno de los alcanos que tiene de 4 a 6 átomos de carbono y mezclas de los mismos, permitía obtener un poliestireno expandible que tenía un alto peso molecular, en un breve período de tiempo. Tal resultado no se podría obtener con otros peróxidos orgánicos, que tienen una temperatura de semivida en una hora, que es similar a la de los compuestos de fórmula (I), pero que tienen una fórmula química diferente de la fórmula (I).

Como peróxidos orgánicos de fórmula (I) se pueden citar un 1-alcoxi-1-t-amil-peroxiciclohexano y un 1-alcoxi-1-t-hexil-peroxiciclohexano, en los que el grupo alcoxi contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y el anillo de ciclohexano puede estar sustituido opcionalmente con 1 a 3 grupos alquilo, cada uno de los cuales, independientemente, tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

En una forma de realización del invento, el por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico es el 1-metoxi-1-t-amil-peroxiciclohexano (también citado en lo sucesivo como TAPMC).

El agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I) se usa en un primer paso iº) del procedimiento del invento, durante el cual dicho agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico calentado a una temperatura]

Dicha temperatura está próxima a la temperatura de semivida en una hora de los peróxidos orgánicos de fórmula (I), como se mide de acuerdo con la técnica bien conocida de medir la velocidad de descomposición del agente iniciador en el disolvente aromático cumeno. Desde luego, en una forma de realización preferida del invento, los peróxidos orgánicos de fórmula (I) se usan como agentes iniciadores de la primera etapa. En dicho caso, preferiblemente, los peróxidos orgánicos de fórmula (I) se calientan a dicha temperatura de 100°C a 120°C, de manera preferible de 105°C a 115°C, y de manera más preferible de 110°C, durante un período de tiempo suficiente para efectuar una descomposición por lo menos parcial de dicho agente iniciador, e iniciar la polimerización del monómero de estireno. Este período de tiempo puede fluctuar entre aproximadamente 1,5 horas y aproximadamente 3 horas.

En una forma de realización del invento, la suspensión acuosa del paso iº) comprende además por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico adicional, que es diferente de dicho agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I).

Preferiblemente, dicho agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico adicional desempeña el cometido del agente iniciador de la segunda etapa. Cuando la suspensión acuosa del paso iº) comprende un agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I) como el agente iniciador de la primera etapa y por lo menos otro agente iniciador

del tipo de un peróxido orgánico adicional como el agente iniciador de la segunda etapa, el paso i^o) comprende una primera etapa, durante la cual dicha suspensión es calentada a una temperatura que fluctúa entre 100°C y 120°C, de manera preferible entre 105°C y 115°C, y que de manera más preferible es de 110°C, y una segunda etapa, durante la cual dicha suspensión es calentada a una temperatura que corresponde a una temperatura de semivida en una hora del por lo menos otro peróxido orgánico adicional.

Dicho agente iniciador del tipo de un peróxido adicional se puede seleccionar entre cualquier agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico diferente de la fórmula (I) y que tiene una temperatura de semivida en una hora, medida de acuerdo con la técnica bien conocida de medir la velocidad de descomposición del agente iniciador en el disolvente de cumeno aromático, por encima de 110°C. En una forma de realización del invento, el agente iniciador del tipo de un peróxido adicional se selecciona entre el conjunto que consiste en unos compuestos que tienen la fórmula (II), es decir unos monoperoxycarbonatos de OO-t-alquilo y O-alquilo, en los que el t-alquilo contiene de 4 a 12 átomos de carbono, de manera preferible de 4 a 5 átomos de carbono, y el alquilo contiene de 3 a 12 átomos de carbono, y de manera preferible 8 átomos de carbono, y sus mezclas.

En una forma de realización del procedimiento del invento, el por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido adicional es el monoperoxycarbonato de OO-t-amilo y O-2-etilhexilo (también citado en lo sucesivo como TAEC).

En otra forma de realización del procedimiento del invento, el por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido adicional es el monoperoxycarbonato de OO-t-butilo y O-2-etilhexilo (también citado en lo sucesivo como TBEC).

Estos productos están disponibles respectivamente a escala comercial de la compañía ARKEMA bajo las marcas registradas "Luperox® TAEC" y "Luperox® TBEC".

En una forma de realización del procedimiento del invento, en particular cuando el monoperoxycarbonato de OO-t-amilo y O-2-etilhexilo o de OO-t-butilo y O-2-etilhexilo se usa como el agente iniciador de la segunda etapa, la suspensión acuosa es calentada, durante dicha segunda etapa, a una temperatura que fluctúa entre 120°C y 140°C, de manera preferible a una temperatura de aproximadamente 130°C. Dicha segunda etapa puede durar de 1 a 3 horas.

En una forma de realización del procedimiento del invento, dicha primera etapa dura alrededor de 2 a 3 horas y dicha segunda etapa dura alrededor de 2 horas.

En otra forma de realización del procedimiento del invento, el peróxido orgánico de fórmula (I) desempeña el cometido del agente iniciador de la segunda etapa y dicho agente iniciador del tipo de un peróxido adicional desempeña el cometido del agente iniciador de la primera etapa.

En una forma de realización del invento, dicho agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I) se usa en la suspensión acuosa del paso i^o) en unas cantidades de desde 4 hasta 25 mili equivalentes del agente iniciador por litro de estireno, más preferiblemente de desde 12 hasta 20 mili equivalentes del agente iniciador por litro de estireno.

El estireno es el monómero preferido para el procedimiento del invento. Sin embargo hasta un 15 % del peso del estireno puede ser reemplazado por otros monómeros copolimerizables insaturados etilénicamente, tales como alquil-estirenos, alfa metil-estireno, ésteres del ácido acrílico y acrilonitrilo. Por ejemplo, el monómero de estireno que se ha de polimerizar puede contener también hasta 15 % en peso, con respecto al peso total de estireno, de unos monómeros copolimerizables distintos de los monómeros de estireno.

En una forma de realización del invento, dicho agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico adicional se usa en la suspensión acuosa del paso i^o) en unas cantidades de 1 a 20 mili equivalentes del agente iniciador por litro de estireno, más preferiblemente 2 a 10 mili equivalentes del agente iniciador por litro de estireno.

El procedimiento del invento comprende también un paso, el paso ii^o), de añadir un agente de expansión seleccionado entre el conjunto que consiste en alcanos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

El agente de expansión se puede añadir a la suspensión acuosa en cualquier momento durante el paso i^o) o después de que se haya completado el paso i^o).

En una forma de realización del invento, el agente de expansión se añade durante el paso i^o), es decir durante la polimerización del monómero de estireno. En dicho caso, cuando el paso i^o) comprende unas etapas primera y

segunda, el agente de expansión se puede añadir durante la primera etapa del paso i°). Por ejemplo, el agente de expansión se puede añadir al final de la primera etapa del paso i°).

5 En otra forma de realización del invento, las perlas esféricas de poliestireno, obtenidas al final del paso i°), son segregadas por tamaños y el agente de expansión se añade a las perlas esféricas segregadas. Esta forma de realización del procedimiento permite el realizar un control más exacto de los tamaños de las perlas.

En una forma de realización del invento, dicho agente de expansión se selecciona entre el conjunto que consiste en butano, 2-metil-butano, pentano, ciclohexano y mezclas de los mismos. Dichos agentes de expansión son unos productos bien conocidos, que están disponibles a escala comercial.

Preferiblemente, dicho agente de expansión es pentano.

10 En una forma de realización del invento, el agente de expansión se añade en unas proporciones que fluctúan entre 5 y 10 % en peso, con respecto al peso del estireno.

15 En una forma de realización del invento, un aditivo seleccionado entre el conjunto que comprende agentes ignífugantes, estabilizadores de la suspensión de carácter inorgánico, tales como fosfato de calcio o pirofosfato de magnesio, agentes estabilizadores de la suspensión de carácter orgánico, tales como una poli(vinilpirrolidona), un poli(alcohol vinílico) o una hidroxietil-celulosa, agentes tensioactivos, agentes de transferencia de cadenas, agentes nucleadores, agentes auxiliares de expansión, lubricantes, plastificantes y mezclas de los mismos, se añade a la suspensión acuosa en el paso i°) o en el paso ii°).

20 El agente retardador de la llama (ignífugante) se puede seleccionar entre el conjunto que comprende un hexabromo-ciclododecano (HBCD), un tetrabromo-bisfenol A (TBBPA), decabromo-difenil éter (Deca - BDE), un pentabromo-difenil éter (Penta - BDE), un octabromo-difenil éter (Octa - BDE), fosfato de tris-(dibromo-propilo), tetrabromuro de carbono, un beta-dibromo-propionato, un tetrabromo-etileno, 1,2-dibromo-1,1,2,2-tetracloro-etano, 1,1,2,2-tetrabromo-etano, un dibromo-dicloro-etano, 1,2-dibromo-1,1-dicloro-etano, 1,2-dibromo-1,2,2-tricloro-etano, 1,2,3,4-tetrabromo-butano, 1,2,3-tribromo-propano, un pentabromo-etano, tribromo-tricloro-ciclohexano, 1,2,4-tribromo-butano, un tetrabromo-pentano, hexabromo-etano, tetrabromo-dicloro-ciclohexano, pentabromo-monocloro-ciclohexano, 1,2-di-(dibromo-metil)benzeno, alfa,beta-dibromo-etil-benzeno, un alfa,beta-dibromo-propionato y mezclas de los mismos.

25

Preferiblemente, el agente ignífugante es hexabromo-ciclododecano.

El presente invento será ilustrado adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos:

EJEMPLOS:

30 En todos los ejemplos que se presentan aquí seguidamente, el peso molecular del producto obtenido se mide de acuerdo con el método dado aquí anteriormente en la descripción de la presente solicitud.

EJEMPLO 1: Preparación del 1-metoxi-1-t-amil-peroxiciclohexano (TAPMC)

35 Una mezcla del hidroperóxido de t-amilo (TAHP), de ciclohexanona y de metanol es tratada con ácido sulfúrico al 70 % a -6° hasta -4°C. En el transcurso de quince minutos, se forma una mezcla en equilibrio del 1-metoxi-1-t-amil-peroxiciclohexano, del 1,1-di-(t-amil-peroxi)-ciclohexano y de los materiales de partida sin reaccionar ciclohexanona y TAHP. Se producen también en la mezcla de reacción unas pequeñas cantidades (≈2 %) del ciclohexano-1,1-dimetoxi-cetal (CDMK). La mezcla de reacción es extinguida con agua fría y la fase acuosa es separada desde la fase orgánica, que se purifica por lavado.

EJEMPLO 2: (del invento)

40 Dentro de un recipiente a presión con una capacidad de 2 litros del tipo Büchi, equipado con una doble envoltura y un específico medio de agitación (un agitador de 4 paletas) se añadieron a 20°C y mediando agitación 680 g de agua desionizada con 0,64 g de un poli(alcohol vinílico) (Alcotex® 72.5 disponible de la compañía HARCO). Se añadieron adicionalmente 320 g de un monómero de estireno con 1,02 g del 1-metoxi-1-t-amil-peroxiciclohexano (TAPMC) como se obtuvo en el Ejemplo 1 anterior, y con 0,42 g del monoperoxicarbonato de OO-t-amilo y O-2-etilhexilo (TAEC disponible bajo la marca registrada Luperox® TAEC de la compañía ARKEMA). Esta suspensión acuosa se calentó a 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2,5 horas durante la primera etapa de polimerización. En este ejemplo, el 1-metoxi-1-t-amil-peroxiciclohexano se usa como el agente iniciador de la primera etapa.

45

Después de 2,5 horas, se añadieron adicionalmente 21,1 g de pentano en el transcurso de dos minutos, usando una bomba de alta presión. El medio de reacción se calentó luego a 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. En este ejemplo, se usa el monoperoxicarbonato de OO-t-amilo y O-2-etilhexilo como el agente iniciador de la segunda etapa.

5 Luego, el medio de reacción se enfrió. Las perlas de poliestireno obtenidas se recogen por filtración y se secan.

El producto obtenido tiene un peso molecular (Mw) de 226.000 g/mol con 700 ppm (partes por millón) del monómero de estireno residual.

10 El alto valor del peso molecular del poliestireno expandible obtenido en el presente ejemplo, es útil para asegurar unas propiedades mecánicas adicionales para el material final que comprende dicho poliestireno expandible, tales como resistencia bajo carga, a la flexión y a la tracción en la rotura.

EJEMPLO 3: (del invento)

Se repite el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, con las mismas cantidades, excepto que los 0,42 g del TAEC se reemplazan por 0,42 g del monoperoxicarbonato de OO-t-butilo y O-2-etilhexilo (Luperox® TBEC disponible de la compañía ARKEMA).

15 En este ejemplo, el 1-metoxi-1-t-amil-peroxiciclohexano se usa como el agente iniciador de la primera etapa y el monoperoxicarbonato de OO-t-butilo y O-2-etilhexilo se usa como el agente iniciador de la segunda etapa.

El producto obtenido tiene un peso molecular (Mw) de 220.000 g/mol con 500 ppm del monómero de estireno residual.

20 El alto valor del peso molecular del poliestireno expandible obtenido en el presente ejemplo, es útil para asegurar unas propiedades mecánicas adicionales para el material final que comprende dicho poliestireno expandible, tales como resistencia bajo carga, a la flexión y a la tracción en la rotura.

EJEMPLO 4: (del invento)

Se repite el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 con las mismas cantidades, excepto que se añaden 2,1 g de un hexabromo-ciclododecano a la suspensión acuosa del monómero de estireno.

25 El producto obtenido tiene un peso molecular (Mw) de 195.000 g/mol con 970 ppm del monómero de estireno residual.

30 De esta manera, gracias al procedimiento del invento, es posible obtener un poliestireno expandible ignifugado que tiene un alto peso molecular. Los materiales finales, que comprenden un poliestireno expandible tal como el obtenido en el presente ejemplo, muestran buenas propiedades de aislamiento y buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia bajo carga, a la flexión y a la tracción en la rotura.

EJEMPLO 5: (comparativo)

35 En un recipiente a presión con una capacidad de 2 litros del tipo Büchi, equipado con una doble envoltura y unos específicos medios de agitación (agitador de 3 paletas en dos niveles) se añadieron a 20°C y mediando agitación 680 g de agua desionizada con 0,64 g de un poli(alcohol vinílico) (Alcotex® 72.5 disponible de la compañía HARCO). Se añadieron adicionalmente 320 g de un monómero de estireno con 1,44 g del peróxido de dibenzoilo (Luperox® A75 disponible de la compañía ARKEMA), y con 0,42 g del monoperoxicarbonato de OO-t-amilo y O-2-etilhexilo (TAEC disponible bajo la marca registrada Luperox® TAEC de la compañía ARKEMA). Esta suspensión acuosa se calentó a 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas durante la primera etapa de polimerización. En este ejemplo, se usa el peróxido de dibenzoilo como el agente iniciador de la primera etapa.

40 Después de 4 horas, se añadieron adicionalmente 21,1 g de pentano en el transcurso de dos minutos usando una bomba de alta presión. El medio de reacción se calentó luego a 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. En este ejemplo, se usa el monoperoxicarbonato de OO-t-amilo y O-2-etilhexilo como el agente iniciador de la segunda etapa.

45 Luego el medio de reacción se enfrió. Las perlas de poliestireno que se obtuvieron se recogen por filtración y se secan.

- 5 El producto obtenido tiene un peso molecular (Mw) de 158.000 g/mol con 970 ppm del monómero de estireno residual. Este peso molecular se encuentra bien por debajo del que se obtuvo para el poliestireno expandible que se obtuvo de acuerdo con el Ejemplo 2 del invento. El poliestireno obtenido de acuerdo con el procedimiento del presente ejemplo comparativo presenta un peso molecular más bajo que el del Ejemplo 2 del invento, con una posible degradación en las propiedades mecánicas del material final.

EJEMPLO 6: (comparativo)

Se repite el mismo procedimiento que en el Ejemplo 5 con las mismas cantidades, excepto que los 0,42 g de TAEC se reemplazan por 0,42 g del monoperoxicarbonato de OO-t-butilo y O-2-etilhexilo (Luperox® TBEC disponible de la compañía ARKEMA).

- 10 El producto obtenido tiene un peso molecular (Mw) de 169.000 g/mol con 800 ppm del monómero de estireno residual. Este peso molecular está situado bien por debajo del que se obtuvo para el poliestireno expandible obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3 del invento y el poliestireno obtenido de acuerdo con el presente ejemplo comparativo muestra una posible degradación en las propiedades mecánicas del material final.

EJEMPLO 7: (comparativo)

- 15 El mismo procedimiento que en el Ejemplo 5 se repite con las mismas cantidades, excepto que se añaden 2,1 g de un hexabromo-ciclododecano a la suspensión acuosa del monómero de estireno.

- 20 El producto obtenido tiene un peso molecular (Mw) de 153.000 g/mol con 1.600 ppm del monómero de estireno residual. Este peso molecular está situado bien por debajo del que se obtuvo para el poliestireno expandible obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 del invento y el poliestireno obtenido de acuerdo con el presente ejemplo comparativo muestra una posible degradación en las propiedades mecánicas del material final.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un poliestireno expandible que comprende los siguientes pasos:
 - iº) calentar una suspensión acuosa que comprende un monómero de estireno y por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I) 1-alcoxi-1-t-alquil-peroxiciclohexano, en la que el grupo alcoxi contiene de 1 a 4 átomos de carbono, el grupo t-alquilo contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y el anillo de ciclohexano puede estar sustituido opcionalmente con 1 a 3 grupos alquilo, cada uno de los cuales, independientemente, tiene de 1 a 3 átomos de carbono, a una temperatura que fluctúa entre 100°C y 120°C,
 - iiº) añadir un agente de expansión seleccionado entre el conjunto que consiste en alcanos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, y mezclas de los mismos
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico es el 1-metoxi-1-t-amil-peroxiciclohexano (TAPMC).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho agente de expansión se selecciona entre el conjunto que consiste en butano, 2-metil-butano, pentano, ciclohexano y mezclas de los mismos.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que dicho agente de expansión es pentano.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que la temperatura del paso iº) fluctúa entre 105 y 115°C, y preferiblemente es de 110°C.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que la suspensión acuosa del paso iº) comprende además por lo menos un agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico adicional, que es diferente de dicho agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I).
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho agente iniciador del tipo de un peróxido adicional se selecciona entre el conjunto que consiste en compuestos que tienen la fórmula (II), es decir monoperoxicarbonatos de OO-t-alquilo y O-alquilo, en los que el t-alquilo contiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 5 átomos de carbono, y el alquilo contiene de 3 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente 8 átomos de carbono, y sus mezclas.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 7, en el que dicho agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I) se usa en la suspensión acuosa del paso iº) en unas cantidades que van desde 4 hasta 25 mili equivalentes del agente iniciador por litro de estireno, más preferiblemente desde 12 hasta 20 mili equivalentes del agente iniciador por litro de estireno.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que el monómero de estireno que se ha de polimerizar también contiene hasta 15 % en peso, con respecto al peso total de estireno, de los monómeros copolimerizables distintos de los monómeros de estireno.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que el agente de expansión se añade en unas proporciones que fluctúan entre 5 y 10 % en peso, con respecto al peso de estireno.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 10, en el que un aditivo seleccionado entre el conjunto que comprende agentes ignífugantes, agentes estabilizadores de la suspensión de carácter inorgánico, tales como fosfato de calcio o pirofosfato de magnesio, agentes estabilizadores de la suspensión de carácter orgánico, tales como una poli(vinilpirrolidona), un poli(alcohol vinílico) o una hidroxietil-celulosa, agentes tensioactivos, agentes de transferencia de cadenas, agentes nucleadores, agentes auxiliares de expansión, lubricantes, plastificantes y mezclas de los mismos, se añade a la suspensión acuosa en el paso iº) o en el paso iiº).
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el agente ignífugante se selecciona entre el conjunto que comprende un hexabromo-ciclododecano (HBCD), un tetrabromo-bisfenol (TBBPA), decabromo-difenil éter (Deca - BDE), un pentabromo-difenil éter (Penta - BDE), un octabromo-difenil éter (Octa - BDE), fosfato de tris-(dibromo-propilo), tetrabromuro de carbono, un beta-dibromo-propionato, un tetrabromo-etileno, 1,2-dibromo-1,1,2,2-tetracloro-etano, 1,1,2,2-tetrabromo-etano, un dibromo-dicloro-etano, 1,2-dibromo-1,1-dicloro-etano, 1,2-dibromo-1,2,2-tricloro-etano, 1,2,3,4-tetrabromo-butano, 1,2,3-tribromo-propano, un pentabromo-etano, tribromo-tricloro-ciclohexano, 1,2,4-tribromo-butano, un tetrabromo-pentano, hexabromo-etano, tetrabromo-dicloro-ciclohexano, pentabromo-monocloro-ciclohexano, 1,2-di-(dibromo-metil)benceno, un alfa,beta-dibromoetil-benceno, un alfa,beta-dibromo-propionato y mezclas de los mismos.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el agente ignifugante es un hexabromociclododecano.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 hasta 13, en el que dicha suspensión acuosa del paso iº) comprende unas etapas primera y segunda, siendo dicho agente iniciador del tipo de un peróxido orgánico de fórmula (I) el agente iniciador de la primera etapa y siendo dicho por lo menos otro peróxido orgánico adicional el agente iniciador de la segunda etapa, siendo calentada dicha suspensión a una temperatura que fluctúa entre 100°C y 120°C, de manera preferible entre 105°C y 115°C, y de manera más preferible es de 110°C, durante dicha primera etapa, y siendo calentada dicha suspensión a una temperatura que corresponde a la temperatura de semivida en una hora del por lo menos otro peróxido orgánico adicional durante la segunda etapa.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 14, en el que dicho agente de expansión se añade durante el paso iº).
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho agente de expansión se añade al final de la primera etapa del paso iº).