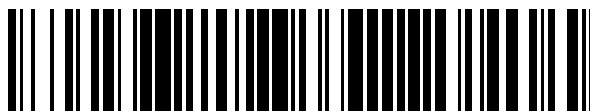


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 407**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/16 (2006.01)

C08J 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2004 PCT/GB2004/003077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2005 WO05019319**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2004 E 04743417 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1656417**

54 Título: **Composición de poliestireno expansible**

30 Prioridad:

21.08.2003 FR 0310073

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2018

73 Titular/es:

**SYNTHOS STYRENICS SYNTHOS DWORY 2
SPOLKA Z OGRANICZONA
ODPOWIEDZIALNOSCIA SP. K. (100.0%)
Ul. Chemikow 1
32-600 Oswiecim, PL**

72 Inventor/es:

**BRES, PHILIPPE-LUC;
CARLIER, CHRISTOPHE;
GALLICE, ALEXANDRE y
WAECKERLE, UWE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 660 407 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

Composición de poliestireno expansible

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media que utilizan una composición de poliestireno expansible en forma de perlas, y a perlas pre-expandidas que se pueden obtener durante la fabricación de los objetos.

Se sabe desde hace tiempo que las perlas de poliestireno se pueden expandir incorporando en ellas un agente de soplado (o agente de expansión) tal como un hidrocarburo líquido volátil, por ejemplo pentano, y que las perlas así obtenidas se pueden usar en la fabricación de objetos de poliestireno moldeado expandido. El poliestireno moldeado expandido es un material celular relativamente rígido y no muy denso, sus propiedades dependen principalmente de la cantidad de agente de soplado presente en las perlas de poliestireno expansibles y de la estructura celular del poliestireno moldeado expandido.

Los objetos de poliestireno moldeado expandido más comunes en el mercado están destinados al aislamiento térmico de edificios y al envasado de artículos industriales o alimenticios. Habitualmente forman parte del denominado poliestireno moldeado expandido de grado de baja densidad, que presenta en particular una densidad de 10 a 30 g/l aproximadamente. Para dicho tipo de grado de poliestireno moldeado expandido, la cantidad de agente de soplado presente en las perlas de poliestireno expansibles, antes de cualquier expansión, generalmente se selecciona de un intervalo del 6 al 9 % en peso en comparación con el peso total de las perlas.

El procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido generalmente comprende las siguientes etapas: (i) una etapa de pre-expansión calentando las perlas de poliestireno expansibles para formar perlas pre-expandidas que tienen una densidad deseada, (ii) una etapa de estabilización ("maduración" o "envejecimiento") de las perlas pre-expandidas durante un periodo específico y (iii) una etapa de moldeo de las perlas estabilizadas calentándolas en un molde para soldar las perlas entre sí.

Las patentes americanas US 5 086 078, US 5 110 836, US 5 110 837, US 5 114 640, US 5 115 066 y US 5 240 657 describen procedimientos para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de baja densidad, que generalmente tienen una densidad de 13 a 32 g/l, particularmente de 13 a 18 g/l. No se dice nada sobre la fabricación de objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media. El objetivo de estos procedimientos es reducir las emisiones a la atmósfera del agente de soplado orgánico volátil cuando se fabrican objetos de poliestireno moldeado expandido de baja densidad. Los procedimientos emplean composiciones de poliestireno expansibles en forma de perlas que contienen un poliestireno específico que tiene una polidispersidad estrecha, en particular de menos de 2,0, por ejemplo de 1,7 a 1,98, y que presenta un alto grado de expansibilidad. Se incorpora un agente de soplado en el poliestireno en una cantidad del 2 al 5,5 % en peso o del 2 al 4,4 % en peso. Además, las composiciones de poliestireno expansibles no comprenden ningún agente plastificante. Los procedimientos para fabricar los objetos de poliestireno moldeado expandido de baja densidad comprenden una pluralidad de etapas sucesivas de pre-expansión de las perlas antes de la etapa de moldeo, por ejemplo de 2 a 5 etapas, seguido de una etapa de estabilización que dura de 1 a 80 horas. Dichos procedimientos tienen la desventaja de emplear etapas de pre-expansión y estabilización múltiples, que hacen que los procedimientos sean relativamente complejos, costosos e improductivos.

Durante muchos años, se han desarrollado grados especiales de poliestireno expansible destinado a los denominados objetos de poliestireno moldeado expandido de alta o media densidad para aplicaciones específicas tales como el embalaje industrial de objetos pesados y/o sometidos a grandes fuerzas, por ejemplo a una fuerte presión, o bien se han desarrollado para aplicaciones mucho más específicas, como cascos o zapatos de plataforma.

La patente estadounidense US 3 973 884 describe un procedimiento para fabricar una espuma de poliestireno de densidad media o alta, más en particular con una densidad que oscila por ejemplo de 130 a 190 g/l o de 260 a 320 g/l. El procedimiento emplea perlas de poliestireno expansibles que tienen un contenido de pentano del 5,8 al 7,0 % en peso o del 5,6 al 6,8 % en peso, cuyo contenido se considera ligeramente menor que el del 6,0 al 7,2 % en peso aplicado convencionalmente para espumas de poliestireno de baja densidad. Se ha observado que en dicho procedimiento la etapa de estabilización de las perlas pre-expandidas debe realizarse durante un periodo excesivamente largo, del orden de una o más semanas.

La patente estadounidense US 4 032 609 describe un procedimiento para la pre-expansión y el moldeo de perlas de poliestireno expansibles, destinado a la posterior fabricación de objetos de poliestireno moldeado expandido, en particular de densidad relativamente alta, que puede oscilar, por ejemplo, de 128 a 240 g/l. El procedimiento comprende en particular una pre-expansión de las perlas expansibles durante un periodo específico al final del cual las perlas se someten a una presión superatmosférica por medio de un gas, para evitar cualquier expansión adicional de las perlas. De este modo se obtienen perlas pre-expandidas de densidad uniforme, que luego se moldean en objetos expandidos más en particular de alta densidad. Las perlas de poliestireno expansibles contienen un agente de soplado en una cantidad del 2 al 15 % en peso, más en particular del 3 al 10 % en peso. En particular, la patente estadounidense muestra el uso de perlas de poliestireno expansibles que contienen el 6 % en peso de

pentano que luego se pretenden pre-expandir y moldear en objetos de alta densidad, por ejemplo con una densidad de 192 g/l. Se observó que en este caso la etapa de estabilización de las perlas pre-expandidas debe realizarse durante un periodo excesivamente largo, más en particular de una o más semanas.

5 La solicitud de patente europea EP 0 987 293 describe un procedimiento para fabricar objetos de poliestireno
expandido de baja densidad que están destinados más en particular para el envasado. El procedimiento tiene como
objetivo resolver el problema de las pérdidas incontroladas a la atmósfera del agente de soplado durante el
transporte y el almacenamiento de las partículas de poliestireno expansibles, antes de la fabricación de los objetos
expandidos. El procedimiento propone el uso de partículas de poliestireno expansibles que tienen un bajo contenido
10 de agente de soplado, que puede ser del 0,5 al 4,0 % en peso en comparación con el poliestireno. Sin embargo, en
la práctica de acuerdo con los ejemplos, el contenido de agente de soplado específicamente es igual al 1,6 o al
2,1 % en peso. El procedimiento comprende una etapa de pre-expansión de las partículas de poliestireno
expansibles para formar partículas "porosas" (o espumadas) que tienen un contenido residual de agente de soplado
menor o igual al 2 % en peso y una densidad aparente muy alta de 600 a 200 g/l. Se enfatiza que, contrariamente a
15 los procedimientos convencionales, las partículas "porosas" son para fines prácticos no más expansibles. Por lo
tanto, el procedimiento comprende necesariamente una etapa adicional de impregnación de las partículas "porosas"
por medio de una nueva cantidad de agente de soplado, para hacer que dichas partículas se expandan una vez más
y a continuación moldearlas en objetos terminados expandidos. Sin embargo, el procedimiento tiene el
inconveniente de emplear una etapa adicional de impregnación mediante un agente de soplado después de la etapa
de pre-expansión. Además, la solicitud de patente no dice nada acerca de una posible etapa de estabilización de las
20 partículas pre-expandidas y de las condiciones operativas de dicha etapa. Además, no dice nada sobre la
fabricación de objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media.

La solicitud de patente internacional WO 02/46284 describe un procedimiento para fabricar objetos de poliestireno
moldeado expandido, en particular de baja densidad, que puede ser, por ejemplo, de 12 a 30 g/l. El procedimiento
propone reducir las pérdidas a la atmósfera del agente de soplado, como el pentano, en particular durante las etapas
25 de expansión y moldeo de los objetos expandidos. El procedimiento emplea una composición de poliestireno
expansible en forma de partículas o gránulos, que tiene un contenido en peso de agente de soplado de menos del
10,0 %, preferentemente menos del 9,0 %, y en particular de entre el 3,0 y el 9,0 %. Además, la composición de
poliestireno expansible no comprende ningún agente plastificante. El procedimiento comprende una etapa de pre-
espumación por calentamiento (entre 70 °C y 110 °C) de las partículas de poliestireno expansibles, bajo una presión
30 absoluta de 70 a 170 kPa, para formar "partículas celulares espumadas" que tienen una densidad aparente muy alta,
en particular de entre 550 y 200 g/l, y un contenido en peso de agente de soplado de menos del 6 %, en particular
de entre el 2,0 y el 5,0 %. La ventaja de dicho procedimiento en comparación con el descrito en la solicitud de
patente europea EP 0 987 293 proviene del hecho de que las "partículas celulares espumadas" tienen una cantidad
suficiente de agente de soplado de manera que dichas partículas todavía son expansibles y ya no necesitan ser
35 impregnadas por una nueva cantidad de agente de soplado. El procedimiento para fabricar objetos de poliestireno
moldeado expandido comprende además las otras etapas convencionales, es decir pre-expansión, estabilización y
moldeo. Sin embargo, el resultado es que la etapa de pre-espumación constituye una etapa adicional en
comparación con los procedimientos convencionales, lo que hace que el procedimiento sea complejo, costoso e
improductivo.

40 La solicitud de patente francesa FR 2 780 406 describe una composición de poliestireno expansible en forma de
perlas que comprende del 2 al 9 % en peso de un agente de soplado en comparación con el poliestireno. Sin
embargo, en la práctica, de acuerdo con los ejemplos, el contenido de agente de soplado es sustancialmente alto y
específicamente en el intervalo del 4,4 al 6,28 % en peso. Además, las perlas expansibles no se usan para fabricar
objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media, sino solo objetos de alta densidad, por ejemplo, de
45 13,3 a 26 g/l según los ejemplos. La solicitud de patente internacional WO 96/15182 describe perlas de poliestireno
expansibles que contienen del 3 al 4,9 % en peso de un agente de soplado y del 0,1 al 4 % en peso de un
plastificante. También se describe un procedimiento para preparar dichas perlas mediante la polimerización de
estireno en suspensión acuosa en presencia del plastificante y la adición del agente de soplado a la suspensión
antes, durante y/o después de la polimerización. Ahora se ha encontrado una composición de poliestireno
50 expansible en forma de perlas, que es particularmente adecuada para fabricar objetos de poliestireno moldeado
expandido de densidad media, junto con un procedimiento para fabricar dichos objetos que emplea la composición y
permite evitar en particular los problemas mencionados anteriormente. Los objetos de poliestireno moldeado
expandido de densidad media así obtenidos de acuerdo con la invención presentan en particular una densidad muy
uniforme y muy buenas propiedades mecánicas que son adecuadas en particular para las aplicaciones específicas
55 de los objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media. Presentan, por ejemplo, un excelente
compromiso entre una densidad media uniforme y muy buenas resistencias a la compresión, flexión y extracción
(que definen una buena cohesión del objeto). Además, el procedimiento para fabricar los objetos de poliestireno
moldeado expandido de densidad media presenta con ventaja una productividad muy alta en particular en
comparación con los procedimientos convencionales, debido al hecho de que puede realizarse en un tiempo mucho
60 más corto. Comprende en particular una etapa de estabilización de las perlas pre-expandidas que se puede realizar
en un periodo extremadamente corto, por ejemplo del orden de aproximadamente un día en lugar de una o más
semanas. La etapa de moldeo generalmente también se realiza en un tiempo más corto que en los procedimientos
convencionales.

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media, caracterizado porque emplea una composición de poliestireno expansible en forma de perlas expansibles, que contiene en peso (1) 100 partes de un polímero de estireno tal como que se ha descrito anteriormente, (2) de 2,2 a menos de 4,0 partes de al menos un agente de soplado tal como uno de los descritos anteriormente y (3) hasta 0,4 partes de al menos un agente plastificante tal como uno de los mencionados anteriormente, y porque comprende las siguientes etapas:

- (i) una etapa de pre-expansión realizada calentando las perlas expansibles, para formar perlas pre-expandidas con una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 40 a 190 g/l,
- (ii) una etapa de estabilización realizada poniendo en contacto las perlas pre-expandidas con un medio gaseoso, en particular aire o aire ambiente, a una temperatura de 0 a 40 °C, bajo una presión absoluta de 50 a 160 kPa, durante un periodo de 6 a 48 horas, y
- (iii) una etapa de moldeo introduciendo y calentando las perlas así estabilizadas en un molde, para soldar las perlas entre sí y formar los objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media.

La composición de poliestireno expansible utilizada en el procedimiento anterior tiene forma de perlas expansibles, adecuadas en particular para ser utilizadas para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media con una densidad seleccionada más en particular entre un intervalo de 40 a 190 g/l, cuya composición se caracteriza porque comprende, en peso:

- (1) 100 partes de un polímero de estireno que tiene en particular una masa molecular media en peso, M_w , seleccionada de un intervalo de 150.000 a 300.000 Dalton,
- (2) de 2,2 a menos de 4,0 partes de al menos un agente de soplado, preferentemente seleccionado entre (ciclo)alcanos lineales o ramificados que tienen en particular de 4 a 6 átomos de carbono, y
- (3) de 0,01 a 0,4 partes de al menos un agente plastificante, preferentemente seleccionado entre aceites minerales, aceites blancos, ceras de parafina y ceras Fischer-Tropsch.

Por "objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media" se entiende generalmente objetos que tienen una densidad seleccionada de un intervalo de 40 a 190 g/l, preferentemente de 45 a 180 g/l, particularmente de 60 a 150 g/l o de 50 a 150 g/l, y más en particular de 60 a 125 g/l o de 50 a 125 g/l. Debido a esta elección de la densidad, los objetos de poliestireno moldeado expandido se pueden usar en aplicaciones específicas tales como las mencionadas anteriormente.

La composición de poliestireno expansible se presenta en forma de perlas expansibles que contienen un agente de soplado y que generalmente no se han sometido a ninguna expansión previa. Las perlas se denominan "expansibles", es decir, capaces de expansión posterior, en particular sin la ayuda de la adición de agente de soplado adicional. Por "perlas" se entiende generalmente partículas esféricas o partículas esferoidales que poseen un diámetro grande y un diámetro pequeño y cuya relación entre el diámetro grande y el diámetro pequeño generalmente se encuentra en un intervalo de 1,0 a 1,3, preferentemente de 1,0 a 1,2, particularmente de 1,0 a 1,1.

Las perlas expansibles pueden tener un tamaño o un diámetro seleccionados de un intervalo de 0,3 a 3,0 mm, preferentemente de 0,3 a 2,0 mm, particularmente de 0,4 a 1,5 mm, más en particular de 0,4 a 1,2 mm. Se descubrió que seleccionando perlas de un tamaño relativamente pequeño, generalmente es posible obtener perlas pre-expandidas y objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media que tienen en particular una densidad uniforme y que presentan un compromiso mejorado en sus propiedades, concretamente un compromiso entre una densidad media muy uniforme y muy buenas propiedades mecánicas como las mencionadas anteriormente.

Las perlas expansibles pueden tener una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 560 a 700 g/l, preferentemente de 580 a 700 g/l, y en particular de 600 a 680 g/l.

El polímero de estireno presente en las perlas expansibles puede ser un homo-poliestireno o un copolímero de estireno que contiene al menos el 50 %, preferentemente al menos el 80 %, más en particular al menos el 90 % en peso de estireno. El comonomero o comonomeros presentes en el copolímero de estireno se pueden seleccionar entre alfa-metilestireno, un estireno halogenado en el anillo aromático, un estireno alquilado en el anillo aromático, acrílo-nitrilo y un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico o un alcohol que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, N-vinilcarbazol y ácido maleico o cualquier otro ácido. Se prefiere usar homo-poliestireno. La masa molecular media en peso, M_w , del polímero de estireno se puede seleccionar de un intervalo de 150.000 a 300.000, preferentemente de 170.000 a 270.000, más en particular de 180.000 a 250.000 Dalton. La distribución del peso molecular del polímero de estireno, calculado por la relación de M_w a la masa molecular media en número, M_n , del polímero, puede ser de 1,8 a 2,6, preferentemente de más de 2,0 a menos de 2,6, más en particular de 2,1 a 2,5. El polímero de estireno puede tener un contenido de monómero residual relativamente bajo, preferentemente menos de 2000 o 1000 partes en peso por millón (ppm), particularmente menos de 800 ppm, en particular menos de 600 ppm, y más en particular menos de 400 ppm.

La composición contiene, por 100 partes en peso de polímero de estireno, de 2,2 a menos de 4,0 partes, preferentemente de 2,3 a 3,9 partes, más en particular de 2,4 a 3,8 partes, en particular de 2,5 a 3,5 partes en peso de al menos un agente de soplado. Si la cantidad de agente de soplado en la composición es excesiva, pueden

encontrarse los problemas mencionados anteriormente, particularmente en las etapas de pre-expansión y moldeo del procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media. En particular, puede encontrarse una heterogeneidad de densidad en las perlas pre-expandidas y en los objetos moldeados expandidos. Además, la duración de la etapa de estabilización de las perlas pre-expandidas generalmente puede ser muy larga y puede llegar a una o más semanas. Además, la duración de la etapa de moldeo también puede ser relativamente larga, de modo que, en general, la productividad del procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media es muy baja. Una cantidad excesivamente pequeña de agente de soplado puede hacer que las perlas no sean suficientemente expansibles para alcanzar la densidad deseada.

El agente de soplado se puede seleccionar entre (ciclo)alcanos lineales o ramificados que tienen más en particular de 4 a 6 átomos de carbono, preferentemente entre (ciclo)alcanos lineales o ramificados que tienen 5 átomos de carbono, en particular entre n-pentano, isopentano y mezclas de este último, por ejemplo una mezcla de 75/25 u 85/15 en peso, respectivamente, de n-pentano e isopentano. El agente de soplado puede contener n-pentano, o puede ser una mezcla que contiene del 50 al 100 % en peso de n-pentano y del 0 al 50 % en peso de isopentano, preferentemente del 60 al 95 % en peso de n-pentano y del 5 al 40 % en peso de isopentano, más en particular del 70 al 90 % en peso de n-pentano y del 10 al 30 % en peso de isopentano.

La composición contiene, por 100 partes en peso de polímero de estireno, de 0,01 a 0,4 partes, preferentemente de 0,01 a 0,35 partes, particularmente de 0,01 a 0,3 partes, en particular de 0,01 a 0,25 partes en peso de al menos un agente plastificante. Se descubrió que los problemas mencionados anteriormente en la fabricación de objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media se pueden resolver si la composición contiene simultáneamente el agente de soplado en una cantidad específica y un agente plastificante en las cantidades mencionadas. Un exceso de agente plastificante en la composición puede dar lugar, de hecho, a una etapa de estabilización de las perlas pre-expandidas y/o a una etapa de moldeo que tiene una duración particularmente larga. Una deficiencia de agente plastificante puede dar lugar a perlas pre-expandidas y objetos de densidad media no uniforme. El agente plastificante se puede seleccionar entre aceites minerales, aceites blancos, ceras de parafina y ceras Fischer-Tropsch. Se prefiere usar aceites minerales, aceites blancos o ceras de parafina, y más en particular aceites minerales o aceites blancos. Las ceras de parafina o las ceras de Fischer-Tropsch se pueden usar en particular cuando la composición contiene un agente resistente al fuego o retardante de llama, en particular seleccionado entre compuestos hidrocarbonados bromados.

Los aceites minerales y los aceites blancos generalmente son sustancias líquidas a temperatura ambiente (20 °C). Se pueden seleccionar entre hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados, preferentemente saturados, que tienen en particular de 18 a 50, en particular de 18 a 40 átomos de carbono, o que tienen en promedio por molécula de 20 a 40, preferentemente de 25 a 38 átomos de carbono. Los aceites minerales y los aceites blancos pueden tener una viscosidad dinámica a 25 °C de 100 a 200, notablemente de 110 a 170 mPa·s, y una densidad de 0,8 a 0,9. Se puede seleccionar el aceite mineral conocido con el nombre comercial "PRIMOL 352"® vendido por Esso France.

Las ceras de parafina son ceras naturales, en particular ceras de petróleo. Generalmente son sustancias sólidas a temperatura ambiente (20 °C). Generalmente se componen de una mezcla de alcanos lineales o ramificados que oscilan de C18 a C80, preferentemente de C20 a C70, más en particular de C20 a C50. La distribución de los alcanos en la mezcla puede ser tal que el constituyente principal en peso sea uno o más alcanos lineales o ramificados de C24 a C40, preferentemente de C25 a C38, y en particular cuyo contenido en peso para cada uno de los alcanos en la mezcla puede ser del 2 al 25 %, preferentemente del 3 al 20 %. Es posible utilizar una cera de parafina recomendada por la European Wax Federation (EWF), en particular en el documento titulado "Resúmenes de las reglamentaciones nacionales que afectan al uso de ceras, Bruselas, 1991": está involucrada una cera de parafina en particular que tiene una distribución del número de átomos de carbono de los n-alcanos de 18 a 45, preferentemente de 20 a 45, y tiene un contenido de isoalcanos y cicloalcanos del 0 al 40 % en peso y un contenido de n-alcanos desde el 100 al 60 % en peso. La medición de los contenidos de n- e iso-alcanos y la determinación de la distribución del número de átomos de carbono y del alcano preponderante en peso en la mezcla se puede realizar mediante cromatografía en fase gaseosa a alta temperatura, tal como se recomienda en los procedimientos convencionales "M-V9" de la "Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften" (DGF) (véase también A. Case, Adhes. Age, 33 (1990), 28 - 31; A. Aduan et al., J. Pet. Res., 6 (1987), 63-76), o también mediante el procedimiento EWF convencional para el análisis de ceras de hidrocarburos mediante cromatografía en fase gaseosa (de acuerdo con la norma ASTM D 4626). Las ceras de parafina también pueden ser mezclas del 45 al 100 % en peso de n-alcanos y del 0 al 55 % en peso de isoalcoholes y/o cicloalcanos, más en particular del 50 al 95 % en peso de n-alcanos y del 5 al 50 % en peso de iso y/o cicloalcanos. En particular, el contenido de n-alcanos en las ceras de parafina puede ser del 45 al 85 % en peso, o del 50 al 75 % en peso. Las ceras de parafina se pueden seleccionar entre ceras de parafina semi-refinadas, refinadas y desaceitadas. En particular, se prefieren ceras de parafina que tienen un contenido de aceite (según la norma ASTM D 721 o la norma NFT 60-120) menor que o igual al 1,5 % en peso, preferentemente menor que o igual al 1,0 % en peso, más en particular menor que o igual al 0,5 % en peso. Es posible seleccionar una cera de parafina que tenga una viscosidad dinámica a 100 °C (de acuerdo con la norma ASTM D 445 o la norma NFT 60-100) de 1 a 17 mm²/s, preferentemente de 1 a 15 mm²/s, más en particular de 2 a 9 mm²/s. Las ceras de parafina pueden tener una densidad a 15 °C (según la norma ASTM D 1298 o NFT 60-101) de 770 a 915 kg/m³, preferentemente de 780 a 910 kg/m³, y una penetración de la aguja a 25 °C (de acuerdo con la norma ASTM D 1321 o con la norma NFT 60-123) de 10 a 60, preferentemente de 12 a 55 (1/10 mm). También pueden tener un punto de fusión (de acuerdo con la norma ASTM D 87 o con la norma NFT 60-114) de más de 50 °C a

menos de 70 °C, más en particular de 52 °C a 68 °C, o bien tienen un punto de congelación (según la norma ASTM D 938) de 48 °C a 68 °C, más en particular de 50 °C a 66 °C. Por ejemplo, es posible seleccionar una cera de parafina a partir de las ceras conocidas con los nombres comerciales: "MOBILWAX 130"®, "MOBILWAX 135"® o "MOBILWAX 145"® vendidas por Mobil Oil France, o "CERA 5860"® vendida por Repsol France, o "PARAFFINE 58/60"® vendida por Total (Francia), u "OKERIN 5399"® u "OKERIN 5400"® vendidas por Allied Signal Specialty Chemicals, Astor Limited (Inglaterra).

La composición preferentemente es una composición homogénea, en particular una composición tal que el agente de soplado y más en particular el agente de plastificación se distribuyan a través de la composición y más en particular dentro de las perlas de una manera uniforme.

La composición, además, puede contener uno o más agentes de revestimiento seleccionados entre las sales y ésteres de ácido carboxílico, preferentemente las sales y los ésteres de ácido graso que contienen más en particular de 4 a 22 átomos de carbono. Se prefiere seleccionar el agente o agentes de revestimiento de las sales y los ésteres del ácido esteárico, en particular de mono-, di- y tri-estearatos de glicerol y estearatos de zinc, calcio y magnesio. La cantidad de agente o agentes de revestimiento en la composición puede ser de 0,2 a 0,6 partes, preferentemente de 0,3 a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de estireno. Se prefiere una composición que contiene una pluralidad de agentes de revestimiento, en particular monoestearato de glicerol (GMS), diestearato de glicerol (GDS) y/o triestearato de glicerol (GTS) y estearato de zinc. El GDS y GTS son compuestos relativamente no polares y generalmente tienen el efecto de promover la penetración de aire y vapor en el interior de las perlas durante la pre-expansión y el moldeo. El GMS y el estearato de zinc son compuestos anfífilos (es decir, compuestos que tienen tanto un carácter hidrófilo como un carácter lipófilo) y tienen el efecto de mejorar las propiedades de flujo de las perlas. También pueden actuar como agentes antiestáticos. Así, para 100 partes en peso de polímero de estireno, la composición puede contener (i) de 0,02 a menos de 0,1 partes, preferentemente de 0,03 a 0,08 partes, más en particular de 0,05 partes a 0,07 partes en peso de GMS, (ii) de más de 0,2 a 0,5 partes, preferentemente de 0,25 a 0,4 partes, más en particular de 0,25 a 0,35 partes en peso de GDS y/o GTS, y (iii) de 0,02 a menos de 0,06 partes, preferentemente de 0,03 a 0,05 partes en peso de estearato de zinc.

La composición puede contener uno o más de otros aditivos, en particular seleccionados entre agentes ignífugos o pirorretardantes, preferentemente seleccionados entre hidrocarburos halogenados, en particular hidrocarburos bromados, por ejemplo hexabromociclododecano, en una cantidad de 0,1 a 2 partes, preferentemente de 0,5 a 1 parte, más en particular de 0,6 a 0,9 partes en peso por 100 partes del polímero de estireno. La composición también puede contener uno o más aditivos, seleccionados entre cargas, en particular cargas minerales, compuestos absorbentes de infrarrojos tales como negro humo, óxido de titanio, alúmina, grafito, grafito expansible o grafito expandido, agentes de transferencia de cadena tales como mercaptanos o dímero de alfa-metilestireno, agentes de reticulación tales como butadieno o divinilbenceno, y agentes de nucleación tales como ceras, en particular ceras sintéticas, por ejemplo ceras de poliolefina, en particular ceras de polietileno.

La composición se puede preparar de acuerdo con un procedimiento realizado en una o más etapas, que comprende en particular una etapa de (co)polimerización del estireno en suspensión acuosa. El procedimiento en una etapa puede comprender una (co)polimerización del estireno en suspensión acuosa realizada en presencia del agente de soplado y el agente plastificante. La composición generalmente se obtiene en forma de perlas expansibles al final de la polimerización y se recupera después de haber separado las perlas del medio de polimerización acuoso y opcionalmente después de haber recubierto las perlas con el agente o agentes de revestimiento mencionados anteriormente.

El procedimiento de preparación en dos etapas puede comprender una primera etapa de (co)polimerización del estireno en suspensión acuosa realizada en presencia del agente plastificante para formar perlas de polímero de estireno, y una segunda etapa de impregnación de las perlas mediante el agente de soplado, más en particular en un medio acuoso. La composición se obtiene entonces en forma de perlas expansibles y se recupera después de haber separado las perlas del medio acuoso y opcionalmente después de haber recubierto las perlas con el agente o agentes de revestimiento.

Independientemente de cuál sea el procedimiento para preparar la composición, las cantidades de agente de soplado y agente plastificante utilizadas en la preparación se pueden seleccionar en particular de modo que produzcan, en el análisis final, las cantidades deseadas en la composición de acuerdo con la invención.

La (co)polimerización del estireno en suspensión acuosa se puede realizar a una temperatura de 80 a 150 °C, generalmente en presencia de uno o más iniciadores de radicales libres seleccionados en particular entre peróxidos, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peracetales y perésteres, en una cantidad que oscila del 0,1 al 1,0 % en peso en comparación con el monómero de estireno. Los iniciadores se pueden seleccionar en particular entre peróxidos, como peróxido de dibenzoilo, peróxido de dicumilo o peróxido de di-terc-butilo, peroxicarbonatos, como terc-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato, terc-amilperoxi-2-etilhexil-carbonato, terc-amilperoxi-isopropil-carbonato o terc-butilperoxi-estearil-carbonato, peracetales, tales como 2,2-bis (terc-butilperoxi)-butano o 1,1-bis (terc-butil-peroxi)-ciclohexano, y perésteres, tales como perbenzoato de terc-butilo.

La (co)polimerización generalmente se realiza en presencia de uno o más agentes de estabilización en suspensión,

en particular agentes orgánicos tales como poli (alcoholes vinílicos), hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, dodecibencenosulfonato de sodio, poli(acrilamidas y polivinilpirrolidonas, o agentes de estabilización de suspensión inorgánicos tales como alúmina, bentonita, silicato de magnesio, óxido de magnesio, fosfato tricálcico, fosfato de bario o pirofosfato de magnesio. La (co)polimerización también se puede realizar en presencia de uno o más aditivos adicionales, tales como los mencionados anteriormente.

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media, usando en particular la composición de poliestireno expansible descrita anteriormente.

La presente invención también se refiere a un uso de la composición de poliestireno expansible descrita anteriormente para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media.

10 La presente invención también se refiere a productos intermedios en forma de perlas pre-expandidas que se pueden obtener al final de la etapa de pre-expansión descrita anteriormente, y más en particular antes de la etapa de estabilización. Las perlas, pre-expandidas como se ha descrito anteriormente, pueden prepararse más en particular de acuerdo con un procedimiento que comprende una etapa de pre-expansión realizada calentando perlas expansibles tales como las utilizadas en el procedimiento descrito anteriormente para fabricar objetos de poliestireno
15 moldeado expandido de densidad media, hasta la obtención de perlas pre-expandidas con una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 40 a 190 g/l, preferentemente de 45 a 180 g/l, más en particular de 50 o 60 a 150 g/l, en particular de 50 o 60 a 125 g/l. Generalmente se pierde una porción del agente de soplado contenido inicialmente en las perlas expansibles durante la etapa de pre-expansión. Por lo tanto, el contenido de agente de soplado en las perlas pre-expandidas generalmente es más bajo que en las perlas expansibles.

20 Más en particular, la invención se refiere a perlas pre-expandidas, preferentemente obtenibles al final de la etapa de pre-expansión del procedimiento descrito anteriormente para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media, que tienen una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 40 a 190 g/l y contienen en peso:

- 25 (a) 100 partes de un polímero de estireno, que tiene preferentemente una masa molecular media en peso, Mw, seleccionada de un intervalo de 150.000 a 300.000 Dalton,
- (b) de 0,5 a menos de 3,0 partes de al menos un agente de expansión, preferentemente seleccionado entre (ciclo)alcanos lineales o ramificados que tienen más en particular de 4 a 6 átomos de carbono, y
- (c) desde hasta 0,4 partes de al menos un agente plastificante, preferentemente seleccionado entre aceites minerales, aceites blancos, ceras de parafina y ceras Fischer-Tropsch.

30 Las perlas pre-expandidas de acuerdo con la invención, preferentemente, son expansibles y en particular capaces de una expansión posterior sin la asistencia de una adición de una nueva cantidad de agente de soplado. Las perlas pre-expandidas tienen una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 40 a 190 g/l, preferentemente de 45 a 180 g/l, particularmente de 50 o 60 a 150 g/l, más en particular de 50 o 60 a 125 g/l. Además, preferentemente tienen un tamaño o un diámetro seleccionados de un intervalo de 0,5 a 3,5 mm, particularmente de 0,6 a 3,0 mm, en particular de 0,6 a 2,5 mm. Por "perlas" se entiende generalmente las partículas esféricas o esferoidales que tienen una definición idéntica a la dada anteriormente. Debido en particular a la selección del tamaño de las perlas pre-expandidas, en el análisis final es posible obtener objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media que tengan en particular una densidad aparente muy uniforme y propiedades mecánicas mejoradas tales como las mencionadas anteriormente que son específicamente adecuadas para objetos de densidad media. Las perlas pre-expandidas pueden tener una densidad muy uniforme de manera que la densidad aparente no varíe en más del 10 %, preferentemente en más del 5 %, en función del tamaño de las perlas.

El polímero de estireno presente en las perlas pre-expandidas generalmente es idéntico o sustancialmente idéntico al descrito anteriormente para la composición de poliestireno expansible. En particular, puede tener un peso Mw de 150.000 a 300.000, preferentemente de 170.000 a 270.000, en particular de 180.000 a 250.000 Dalton, y una
45 distribución del peso molecular, calculada por la relación de Mw a Mn, de 1,8 a 2,6, preferentemente de más de 2,0 a menos de 2,6, en particular de 2,1 a 2,5.

Las perlas pre-expandidas contienen, por 100 partes en peso de polímero de estireno, de 0,5 a menos de 3,0 partes, preferentemente de 0,7 a 2,9 partes, particularmente de 0,9 a 2,8 partes, en particular de 1,0 a 2,7 partes en peso de al menos un agente de soplado, tal como uno de los mencionados anteriormente. Más en particular, se prefiere que las perlas pre-expandidas contengan, por 100 partes en peso de polímero de estireno, de 1,6 a menos de 3,0 partes, preferentemente de 1,7 a 2,9 partes, particularmente de 1,8 a 2,8 partes, en particular de 1,9 a 2,7 partes en peso de al menos un agente de soplado tal como uno de los mencionados anteriormente. La cantidad de agente de soplado en las perlas pre-expandidas generalmente es suficiente para realizar adecuadamente y en muy buenas condiciones la etapa de estabilización y la etapa de moldeo. Además, no debe estar en exceso, si se desea realizar la etapa de estabilización en un periodo corto, en particular un periodo de menos de una o más semanas. Las perlas pre-expandidas también contienen, por 100 partes en peso de polímero de estireno, hasta 0,4 partes, preferentemente hasta 0,35 partes, particularmente más de 0 a 0,3 partes, en particular hasta 0,25 partes, y más en particular hasta 0,20 partes en peso de al menos un agente plastificante. El agente plastificante generalmente es idéntico al descrito anteriormente para la composición de poliestireno expansible. Un exceso del agente plastificante en las perlas pre-

55

expandidas generalmente puede dar lugar a una etapa de estabilización de las perlas pre-expandidas de una duración excesiva.

Las perlas pre-expandidas, además, pueden contener otros aditivos, en particular uno o más agentes seleccionados entre agentes de revestimiento, agentes de estabilización de suspensión, agentes antiestáticos, agentes ignífugos o retardantes de llama, agentes de transferencia de cadena, agentes de reticulación, agentes de nucleación, cargas y agentes de absorción de infrarrojos, tales como los mencionados anteriormente para la composición de poliestireno expansible.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media, usando en particular la composición de poliestireno expansible descrita anteriormente y que emplea, como productos intermedios, en particular las perlas previamente expandidas descritas anteriormente. El procedimiento comprende en primer lugar una etapa de pre-expansión calentando la composición de poliestireno expansible en forma de perlas, para formar perlas pre-expandidas con una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 40 a 190 g/l, preferentemente de 45 a 180 g/l, particularmente de 50 o 60 a 150 g/l, y más en particular de 50 o 60 a 125 g/l. Las perlas así pre-expandidas, preferentemente, pueden ser idénticas a las descritas anteriormente. Es particularmente ventajoso observar que el procedimiento puede comprender, preferentemente, una sola etapa de pre-expansión, seguido de la etapa de estabilización y la etapa de moldeo. De este modo, el procedimiento permite evitar el empleo de una pluralidad de etapas de pre-expansión sucesivas, o también una etapa adicional de impregnación de las perlas por medio de una nueva cantidad de agente de soplado. Se observó que, de una manera ventajosa, las perlas pre-expandidas obtenidas durante la etapa de pre-expansión no tienen tendencia a aglomerarse entre sí o a formar un bloque.

La etapa de pre-expansión puede realizarse, en particular, poniendo en contacto las perlas expansibles con cualquier medio capaz de calentar las perlas, en particular con vapor de agua, a una temperatura suficiente para ablandar el poliestireno expansible y vaporizar el agente de soplado dentro de las perlas, en particular a una temperatura de 80 a 110 °C, preferentemente de 85 a 105 °C, y bajo una presión absoluta que se extiende de 50 a 160 kPa, preferentemente de 80 a 150 kPa, o bajo una presión absoluta que se extiende desde la presión atmosférica hasta 160 kPa o hasta 140 kPa. El calentamiento de las perlas generalmente tiene el efecto de reducir la densidad (en masa) de las perlas, que puede alcanzar un mínimo más allá del cual generalmente se observa un colapso de la estructura celular de las perlas y una pérdida del agente de soplado. El calentamiento de las perlas generalmente se detiene antes de alcanzar dicho mínimo, en particular en el momento en que se alcanza la densidad aparente deseada. La etapa de pre-expansión se puede realizar durante un periodo de 0,1 a 10 minutos, preferentemente de 0,2 a 7 minutos, más en particular de 0,3 a 5 minutos. Se puede realizar de forma discontinua o continua, en particular en una zona de pre-expansión provista en particular con al menos un medio de agitación para mejorar el contacto entre las perlas y el vapor. En una etapa de pre-expansión continua, es posible calcular el tiempo medio de residencia de las perlas en la zona de pre-expansión de tal manera que al final de dicho tiempo se haya alcanzado la densidad aparente deseada. En particular, el ajuste de la densidad aparente de las perlas generalmente se efectúa actuando sobre la velocidad de introducción de las perlas en la zona de pre-expansión, sobre la presión del vapor y en ciertos casos sobre la adición de aire al vapor. Al final de dicha etapa, las perlas pre-expandidas pueden enfriarse a temperatura ambiente (generalmente 20 °C) y secarse, por ejemplo, en un lecho fluidizado que contiene las perlas pre-expandidas y a través del cual fluye una corriente de aire ambiente.

El procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media comprende entonces una etapa de estabilización realizada poniendo en contacto las perlas pre-expandidas con un agente gaseoso, que comprende particularmente aire, en particular aire ambiente, a una temperatura de 0 a 40 °C, bajo una presión absoluta de 50 a 130 kPa, preferentemente de 80 a 120 kPa, y durante un periodo de 6 a 48 horas. La estabilización puede realizarse, preferentemente, a temperatura ambiente, por ejemplo a aproximadamente 20 °C, y bajo presión de la atmósfera ambiente. Es notable observar que la etapa de estabilización se realiza en un tiempo extremadamente corto, de 6 a 48 horas, preferentemente de 10 a 30 horas, más en particular de 12 a 26 horas. La etapa de estabilización generalmente se realiza para alcanzar un equilibrio entre la presión interna que prevalece en las células de las perlas y la presión externa o ambiental, y sin modificar las estructuras celulares de las perlas pre-expandidas. La etapa puede realizarse en una zona de estabilización abierta al aire (ambiente), por ejemplo, un tanque, una torre o un búnker equipado en particular con un paño de fibra metálica o artificial que permita que el aire (ambiente) pase a través de las perlas.

Finalmente, el procedimiento comprende la etapa de moldeo por introducción de las perlas así estabilizadas en un molde y por calentamiento de las perlas, para soldar las perlas entre sí y formar así los objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media. La etapa de moldeo puede realizarse de una manera relativamente convencional, excepto por que los objetos expandidos obtenidos de esta manera tienen una densidad en particular de 40 a 190 g/l, preferentemente de 45 a 180 g/l, en particular de 50 o 60 a 150 g/l y más en particular de 50 o 60 a 125 g/l. Los objetos expandidos de esta manera generalmente tienen una densidad sustancialmente idéntica a la densidad aparente de las perlas pre-expandidas, particularmente cuando el molde está completamente lleno con las perlas pre-expandidas. Se observa que debido a dicho procedimiento, la etapa de moldeo se realiza en un tiempo más corto que en los procedimientos convencionales, y que los objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media se fabrican con una productividad mejorada.

La presente invención también se refiere a objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media, caracterizados porque se obtienen por medio de la composición de poliestireno expansible descrita anteriormente, o por medio de las perlas pre-expandidas descritas anteriormente, o bien que resultan del procedimiento para fabricar objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media descritos anteriormente. Los objetos de poliestireno moldeado expandido tienen en particular una densidad de 40 a 190 g/l, preferentemente de 45 a 180 g/l, en particular de 50 o 60 a 150 g/l y más en particular de 50 o 60 a 125 g/l. Tienen la ventaja de poseer una densidad media muy uniforme, junto con un compromiso atractivo de las propiedades como se ha descrito anteriormente.

La densidad aparente de las perlas expansibles o de las perlas pre-expandidas se puede medir mediante el procedimiento conocido de acuerdo con la norma europea "EN 1602".

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

Ejemplo 1

(a) Preparación de una composición de poliestireno expansible en forma de perlas.

En un reactor equipado con medios de calentamiento, presurización y agitación, y calentado a 90 °C con agitación, se introdujeron 100 partes en peso de estireno, 167 partes en peso de agua desmineralizada, 0,8 partes en peso de fosfato tricálcico, 2,5 partes en peso de poli (alcohol vinílico), 0,3 partes en peso de peróxido de dibenzoilo, 0,18 partes en peso de terc-butilperoxi-2-etilhexil-carbonato (TBPEHC) y 0,25 partes en peso de un aceite mineral vendido con el nombre comercial "PRIMOL 352"® por Esso (Francia), que era una mezcla de hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados saturados y con 34 átomos de carbono en promedio por molécula, un peso molecular promedio de 480, una densidad de 0,86 y una viscosidad dinámica a 25 °C de 140 mPa·s. El reactor agitado se calentó de 90 °C a 100 °C durante 1 hora, y a continuación de 100 °C a 110 °C durante 2 horas y 50 minutos. Al final de dicho tiempo, se introdujeron en el reactor durante 1 hora y 45 minutos 3,9 partes en peso de una mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano, mientras que en el mismo periodo el reactor se calentó de 110 °C a 113 °C. Seguidamente, el reactor continuó calentándose desde 113 °C hasta 140 °C durante un periodo tal que el contenido en peso del monómero residual fue igual a 200 ppm. Al final de dicho tiempo, el reactor se enfrió a temperatura ambiente (20 °C). De este modo se obtuvo, después de la separación del medio acuoso, el secado y el cribado, una composición de poliestireno expansible en forma de perlas expansibles. Las perlas expansibles se recubrieron a continuación por medio de una mezcla que contenía, por 100 partes en peso de poliestireno, 0,06 partes en peso de GMS, 0,3 partes en peso de GTS y 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas expansibles así obtenidas contenían (1) 100 partes en peso de un poliestireno que tenía un peso Mw igual a 210.000 Dalton, una distribución del peso molecular, Mw/Mn, igual a 2,3 y un contenido de monómero residual igual a 200 ppm, (2) 3,3 partes en peso de una mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano, (3) 0,25 partes en peso del aceite mineral "PRIMOL 352"®, (4) 0,06 partes en peso de GMS, (5) 0,3 parte en peso de GTS y (6) 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas expansibles eran esféricas y tenían un diámetro de 0,6 a 1,0 mm y una densidad aparente de 650 g/l.

(b) Preparación de objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media (50 g/l).

Las perlas expansibles obtenidas anteriormente se sometieron en primer lugar a una etapa de pre-expansión discontinua. Se introdujeron en un pre-expansor vendido por Kurtz (Alemania). Luego, se introdujo vapor a la temperatura bajo una presión absoluta de 145 kPa en este último a un caudal de 102 kg/h durante 70 segundos. Al final de dicho tiempo, las perlas pre-expandidas se enfriaron a temperatura ambiente (20 °C) por medio de aire ambiente. Las perlas pre-expandidas así obtenidas eran expansibles, es decir, capaces de su expansión posterior sin la ayuda de la adición de una nueva cantidad de agente de soplado. Eran esféricas y tenían una densidad aparente de 50 g/l y un diámetro de 1,0 a 1,65 mm. Contenían (a) 100 partes en peso de poliestireno que tenía las características mencionadas anteriormente, (b) 2,5 partes en peso de una mezcla de n-pentano e isopentano, (c) 0,25 partes en peso del aceite mineral "PRIMOL 352"®, (d) 0,06 partes en peso de GMS, (e) 0,3 partes en peso de GTS y (f) 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas pre-expandidas fueron el producto de una expansión muy homogénea y, por lo tanto, tenían una densidad aparente muy uniforme: en función del tamaño de las perlas, la densidad aparente estaba en un intervalo igual a 50 g/l ± 3 g/l.

Las perlas así pre-expandidas se sometieron entonces a una etapa de estabilización. Se introdujeron en un búnker equipado con un paño metálico capaz de permitir el paso de una corriente de aire. Se pusieron en contacto con una corriente de aire ambiente, a temperatura ambiente (20 °C) y bajo presión atmosférica ambiente, durante un periodo de 18 horas. Al final de dicho tiempo, las perlas se estabilizaron y a continuación se sometieron a una etapa de moldeo.

Las perlas así estabilizadas se introdujeron en un molde de forma paralelepípedica para llenarlo completamente. El molde se calentó con vapor a una presión absoluta de 175 kPa durante 22 segundos. Al final de dicho tiempo, el molde se enfrió por medio de agua a temperatura ambiente (20 °C) hasta que la presión absoluta en el molde cayó a 103 kPa. La duración total de la etapa de moldeo fue aproximadamente un 20 % más corta que en los procedimientos convencionales. El objeto expandido se eliminó: tenía una densidad media de 50 g/l y una resistencia a la compresión de 440 kPa (según el procedimiento dado en la norma europea "EN 13163", más en particular "EN 826").

Ejemplo comparativo 1

(a) Preparación de una composición de poliestireno expansible en forma de perlas.

Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por que no se introdujo aceite mineral "PRIMOL 352"® en el reactor. Después de la polimerización, la separación del medio acuoso, el secado y el cribado, se obtuvo una composición de poliestireno expansible en forma de perlas expansibles, que comprende (1) 100 partes en peso de un poliestireno idéntico al obtenido en el Ejemplo 1, (2) 3,3 partes en peso de una mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano, (3) 0 partes en peso de aceite mineral, (4) 0,06 partes en peso de GMS, (5) 0,3 partes en peso de GTS y (6) 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas expansibles eran esféricas y tenían un diámetro y una densidad aparente idénticos a los de las perlas expansibles obtenidas en el Ejemplo 1.

(b) Preparación de objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media (50 g/l).

Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por que se usaron los objetos expansibles obtenidos anteriormente en el Ejemplo comparativo 1. Se obtuvieron así perlas pre-expandidas que eran esféricas y expansibles y que tenían una densidad aparente de 50 g/l y un tamaño idéntico al de las perlas pre-expandidas obtenidas en el Ejemplo 1. Contenían (a) 100 partes en peso de un poliestireno idéntico al obtenido en el Ejemplo 1, (b) 2,5 partes en peso de una mezcla de n-pentano e isopentano, (c) 0 partes en peso de aceite mineral, (d) 0,06 partes en peso de GMS, (e) 0,3 partes en peso de GTS y (f) 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas pre-expandidas fueron el resultado de una expansión menos homogénea que en el Ejemplo 1. Tenían una densidad aparente relativamente uniforme: en función del tamaño de las perlas, la densidad aparente se mantenía en un intervalo igual a $50 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$.

Las perlas pre-expandidas así obtenidas se sometieron después a una etapa de estabilización idéntica a la del Ejemplo 1.

Las perlas así estabilizadas se sometieron entonces a una etapa de moldeo idéntica a la del Ejemplo 1. Se obtuvo así un objeto de poliestireno moldeado expandido que tenía una densidad media de 50 g/l, que también tenía una resistencia a la compresión de 460 kPa (según al procedimiento dado en la norma europea "EN 13163", más en particular "EN 826").

Ejemplo 3

(a) Preparación de una composición de poliestireno expansible en forma de perlas.

Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por que se introdujeron en el reactor 3,5 partes en lugar de 3,9 partes en peso de la mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano. Después de la polimerización, la separación del medio acuoso, el secado y el cribado, se obtuvo una composición de poliestireno expansible en forma de perlas expansibles, que contenía (1) 100 partes en peso de un poliestireno idéntico al obtenido en el Ejemplo 1, (2) 2,9 partes en peso de una mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano, (3) 0,25 partes en peso del aceite mineral "PRIMOL 352"®, (4) 0,06 partes en peso de GMS, (5) 0,3 partes en peso de GTS y (6) 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas expansibles eran esféricas y tenían un diámetro idéntico al de las perlas expansibles del Ejemplo 1 y una densidad aparente de 660 g/l.

(b) Preparación de objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media (125 g/l).

Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por que se usaron las perlas expansibles obtenidas anteriormente en el Ejemplo 3, por que la etapa de pre-expansión se realizó en un pre-expansor de tipo "Polytech" vendido por Erlenbach (Alemania) y por que la introducción del vapor en el pre-expansor se realizó a una presión absoluta de 105 kPa durante un periodo de 243 segundos. Se obtuvieron así perlas pre-expandidas que eran esféricas y expansibles y que tenían una densidad aparente de 125 g/l y un diámetro de 0,69 a 1,20 mm. Contenían (a) 100 partes en peso de un poliestireno idéntico al del Ejemplo 1, (b) 2,2 partes en peso de una mezcla de n-pentano e isopentano, (c) 0,25 partes en peso del aceite mineral "PRIMOL 352"®, (d) 0,06 partes en peso de GMS, (e) 0,3 partes en peso de GTS y (f) 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas pre-expandidas fueron el resultado de una expansión muy homogénea y tenían una densidad aparente muy uniforme: en función del tamaño de las perlas, la densidad aparente se encontraba en un intervalo igual a $125 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$.

Las perlas pre-expandidas así obtenidas se sometieron después a una etapa de estabilización idéntica a la del Ejemplo 1, excepto por que la duración de la etapa de estabilización fue de 24 horas en lugar de 18 horas.

Las perlas así estabilizadas se sometieron después a una etapa de moldeo idéntica a la del Ejemplo 1, excepto por que el molde utilizado fue un molde vendido por Kurtz (Alemania) y por que los tiempos de calentamiento y enfriamiento del molde fueron de 194 segundos y de 480 segundos, respectivamente. Se obtuvo así un objeto de poliestireno moldeado expandido que tiene una densidad media de 125 g/l.

Ejemplo comparativo 2

(a). Preparación de una composición de poliestireno expansible en forma de perlas.

Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1, excepto por que se introdujeron en el reactor 3,4 partes en lugar de 3,9 partes en peso de la mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano. Después de la polimerización, la separación del medio acuoso, el secado y el cribado, se obtuvo una composición de poliestireno expansible en forma de perlas expansibles, que contenía (1) 100 partes en peso de un poliestireno idéntico al obtenido en el Ejemplo 1, (2) 2,8 partes en peso de una mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano, (3) 0 partes en peso de aceite mineral, (4) 0,06 partes en peso de GMS, (5) 0,3 partes en peso de GTS y (6) 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas expansibles eran esféricas y tenían un diámetro idéntico al de las perlas expansibles del Ejemplo 1 y una densidad aparente de 660 g/l.

(b) Preparación de objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media (125 g/l).

- 10 Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3, excepto por que se usaron las perlas expansibles obtenidas anteriormente en el Ejemplo comparativo 2. Se obtuvieron así perlas pre-expandidas que eran esféricas y expansibles y que tenían una densidad aparente de 125 g/l y un tamaño idéntico al de las perlas pre-expandidas del Ejemplo 3. Contenían (a) 100 partes en peso de un poliestireno idéntico al obtenido en el Ejemplo 1, (b) 2,1 partes en peso de una mezcla de n-pentano e isopentano, (c) 0 partes en peso de aceite mineral, (d) 0,06 partes en peso de GMS, (e) 0,03 partes en peso de GTS y (f) 0,04 partes en peso de estearato de zinc. Las perlas pre-expandidas fueron el resultado de una expansión menos homogénea que en el Ejemplo 3. Tenían una densidad aparente relativamente uniforme: en función del tamaño de las perlas, la densidad aparente estaba en un intervalo igual a $125 \text{ g/l} \pm 7 \text{ g/l}$.

20 Las perlas previamente expandidas así obtenidas se sometieron a continuación a una etapa de estabilización idéntica a la del Ejemplo 1, excepto por que el tiempo de la etapa de estabilización es de 22 horas en lugar de 18 horas.

Las perlas estabilizadas de esta manera se someten después a una etapa de moldeo idéntica a la del Ejemplo 3. Se obtuvo un objeto de poliestireno moldeado expandido que tiene una densidad media de 125 g/l.

Ejemplo comparativo 3

- 25 (a) Preparación de una composición de poliestireno expansible en forma de perlas.

Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1, excepto por que se añadieron 0,4 partes en peso de peróxido de dicumilo y 0,69 partes en peso de hexabromociclododecano (HBCD) en el reactor y por que se introdujeron en él 3,7 partes en lugar de 3,9 partes por peso de la mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano. Después de la polimerización, la separación del medio acuoso, el secado y el cribado, se obtuvo una composición de poliestireno expansible en forma de perlas expansibles, que contiene (1) 100 partes en peso de un poliestireno que tiene una masa Mw de 200.000 Dalton, una distribución del peso molecular, Mw/Mn, de 2,2 y un contenido de monómero residual de 200 ppm, (2) 3,1 partes en peso de una mezcla 75/25 de n-pentano e isopentano, (3) 0 partes en peso de aceite mineral, (4) 0,06 partes en peso de GMS, (5) 0,3 partes en peso de GTS y (6) 0,04 partes en peso de estearato de zinc y (7) 0,69 partes en peso de HBCD. Las perlas expansibles eran esféricas y tenían un diámetro y una densidad aparente idénticos a los de las perlas expansibles del Ejemplo 1.

(b) Preparación de objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media (70 g/l).

Se adoptó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por que se usaron las perlas expansibles obtenidas anteriormente en el Ejemplo comparativo 3 y por que la etapa de pre-expansión se realizó continuamente en un pre-expansor vendido por Wieser (Alemania) bajo una presión de vapor absoluta de 105 kPa.

- 40 Se obtuvieron así perlas pre-expandidas que eran esféricas y expansibles y que tenían una densidad aparente de 70 g/l y un diámetro de 1,24 a 2,07 mm. Contenían (a) 100 partes en peso de un poliestireno idéntico al descrito en la etapa (a), (b) 2,3 partes en peso de una mezcla de n-pentano e isopentano, (c) 0 partes en peso de aceite mineral, (d) 0,06 partes en peso de GMS, (e) 0,3 partes en peso de GTS, (f) 0,04 partes en peso de estearato de zinc y (g) 0,69 partes en peso de HBCD. Las perlas pre-expandidas tenían una densidad aparente relativamente uniforme.

- 45 Las perlas pre-expandidas así obtenidas se sometieron entonces a una etapa de estabilización idéntica a la del Ejemplo 1, excepto por que el tiempo de la etapa de estabilización fue de 20 horas en lugar de 18 horas.

Las perlas así estabilizadas se sometieron después a una etapa de moldeo idéntica a la del Ejemplo 3, excepto por que los tiempos de calentamiento y enfriamiento del molde fueron de 100 y 500 segundos, respectivamente. Se obtuvo así un objeto de poliestireno moldeado expandido que tenía una densidad media de 70 g/l, que también tenía una resistencia a la compresión de 630 kPa (según el procedimiento dado en la norma europea "EN 13163", más en particular "EN 826") y una buena resistencia al fuego.

- 50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de objetos de poliestireno moldeado expandido que tienen una densidad seleccionada entre 40 y 190 g/l, **caracterizado porque** emplea una composición de poliestireno expansible en forma de perlas expansibles, que contiene en peso (1) 100 partes de polímero de estireno, (2) de 2,2 a menos de 4,0 partes de al menos un agente de soplado y (3) hasta 0,4 partes de al menos un agente plastificante, y **porque** comprende las siguientes etapas:
- 5 (i) una etapa de pre-expansión realizada calentando las perlas expansibles, para formar perlas pre-expandidas con una densidad aparente medida de acuerdo con la norma europea "EN 1602" seleccionada entre 40 y 190 g/l,
- 10 (ii) una etapa de estabilización realizada poniendo en contacto las perlas pre-expandidas con un medio gaseoso a una temperatura de 0 a 40 °C, bajo una presión absoluta de 50 a 160 kPa, durante un periodo de 6 a 48 horas y
- 15 (iii) una etapa de moldeo introduciendo y calentando las perlas así estabilizadas en un molde, para soldar las perlas entre sí y formar los objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media, **caracterizado porque** comprende una sola etapa de pre-expansión seguida por la etapa de estabilización y por la etapa de moldeo.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa de pre-expansión, las perlas expansibles se calientan para formar perlas pre-expandidas con una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 45 a 180 g/l.
3. Perlas pre-expandidas que tienen una densidad aparente medida según la norma europea "EN 1602" seleccionada entre 40 y 190 g/l y que contienen en peso:
- 20 (a) 100 partes de un polímero de estireno,
- (b) de 0,5 a menos de 3,0 partes de al menos un agente de soplado y
- (c) de hasta 0,4 partes de al menos un agente plastificante, **caracterizado porque** las perlas son expansibles sin la adición de una nueva cantidad de agente de soplado.
- 25 4. Perlas pre-expandidas de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizadas porque** se pueden someter a una expansión posterior sin la adición de una nueva cantidad de agente de soplado.
5. Perlas pre-expandidas de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, **caracterizadas porque** el polímero de estireno tiene una masa molecular media en peso, Mw, seleccionada de un intervalo de 150.000 a 300.000 Dalton.
- 30 6. Perlas pre-expandidas de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizadas porque** el polímero de estireno tiene una distribución de pesos moleculares, calculada por la relación de Mw a la masa molecular media en número, Mn, del polímero, seleccionada de un intervalo de 1,8 a 2,6.
7. Perlas pre-expandidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizadas porque** el agente de soplado se selecciona entre (ciclo)alcanos lineales o ramificados.
- 35 8. Perlas pre-expandidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizadas porque** contienen de 0,7 a 2,9 partes en peso de al menos un agente de soplado.
9. Perlas pre-expandidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizadas porque** contienen de 1,6 a menos de 3,0 partes en peso de al menos un agente de soplado.
- 40 10. Perlas pre-expandidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, **caracterizadas porque** el agente plastificante se selecciona entre aceites minerales, aceites blancos, ceras de parafina y ceras Fischer-Tropsch.
11. Perlas pre-expandidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, **caracterizadas porque** contienen hasta 0,35 partes de al menos un agente plastificante.
12. Perlas pre-expandidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, **caracterizadas porque** tienen un tamaño o un diámetro seleccionados de un intervalo de 0,5 a 3,5 mm.
- 45 13. Perlas pre-expandidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, **caracterizadas porque** tienen una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 45 a 180 g/l.
14. Procedimiento de preparación de perlas pre-expandidas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 13, **caracterizado porque** comprende una etapa de pre-expansión realizada calentando las perlas expansibles como se describe en la reivindicación 1 hasta perlas pre-expandidas que tienen una densidad aparente seleccionada de un intervalo de 40 a 190 g/l.
- 50 15. Objetos de poliestireno moldeado expandido de densidad media, **caracterizados porque** pueden obtenerse mediante las perlas pre-expandidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, y que tienen una densidad seleccionada de un intervalo de 40 a 190 g/l.