

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 244**

51 Int. Cl.:

C08F 292/00 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2008 E 08010135 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2013 EP 2025691**

54 Título: **Método para producir cuentas de poliestireno expandibles que tienen excelentes propiedades termoaislantes**

30 Prioridad:

26.07.2007 KR 20070074967

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

08.04.2013

73 Titular/es:

**KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.
(100.0%)
KUMHO-ASIANA BLDG., 57 SHINMUNRO 1-GA
JONGRO-GU, SEOUL 110-061, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, JIN HEE;
BANG, HAN-BAE y
LEE, HAE-RI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 244 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

Método para producir cuentas de poliestireno expandibles que tienen excelentes propiedades termoaislantes

Campo Técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir cuentas de poliestireno expandibles que tienen excelentes propiedades termoaislantes, y más particularmente a un método de producción de cuentas de poliestireno expandibles que es un procedimiento en dos etapas que comprende extrusión y polimerización por siembra.

Técnica Precedente

10 Se conocen diversos métodos para producir poliestireno, que utilizan generalmente polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en dispersión, etc. Por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa No Examinada nº Hei 2-14222 enseña un método de producción de poliestireno que utiliza polimerización en emulsión. Métodos para producir poliestireno expandible que utilizan polimerización en suspensión se divulgan en diversas bibliografías patentadas, incluyendo la Publicación de Patente Japonesa No Examinada nº Showa 46-15112, la Publicación de Patente Japonesa No Examinada nº Hei 5-317688, la Patente de EE. UU. nº 5559202, la
15 Patente de EE. UU. nº 2652392, la Patente del Reino Unido nº 1188252 y la Publicación de Patente Coreana 10-1999-0024927.

20 Sin embargo, los métodos conocidos para producir cuentas de poliestireno expandibles que utilizan polimerización en suspensión presentan varias desventajas, tales como una gran distribución del tamaño de las partículas, una calidad no deseada, creación de lodo o residuos, requiriendo un número de etapas de clasificación que utilizan aparatos de tamizado a fin de dar productos puros.

25 Otros métodos para producir partículas de poliestireno extruidas y cuentas de poliestireno expandibles es utilizar extrusión añadiendo partículas de poliestireno granuladas con un agente soplante. Sin embargo, en el transcurso de la adición del agente soplante al poliestireno, es necesario controlar la dispersión de productos fundidos y el calor generado. Además, durante la extrusión, el peso molecular de las cuentas de poliestireno se puede reducir y los aditivos utilizados se pueden descomponer. En particular, las cuentas de poliestireno producidas mediante extrusión y expansión no pueden fabricar artículos moldeados que tengan una densidad baja de 20 kg/m³ o menos.

La Publicación de Patente Coreana 10-2005-0111820 describe un método para preparar cuentas de poliestireno expandibles que contienen grafito, que comprende suspender gránulos producidos al reextruir gránulos de poliestireno generales junto con grafito en un reactor e impregnar añadiendo un agente soplante.

30 Según este método, puesto que los gránulos extruidos se extruyen adicionalmente y los gránulos reextruidos resultantes se someten a suspensión e impregnación, los costes del procesamiento de extrusión de los microgránulos se incrementan considerablemente. Además, es bastante difícil adoptar medidas de tratamiento adicionales para conseguir una gran funcionalidad, tal como gran expansibilidad, resistencia o estabilidad térmica.

35 En la expansión de las cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito obtenidas, se pueden emplear condiciones de expansión convencionales sin ninguna limitación particular.

Las cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito se pueden expandir para tener un tamaño de las celdillas de aproximadamente 70-300 micras, y tienen diversos beneficios y ventajas, incluyendo gran expansibilidad, excelentes propiedades termoaislantes, resistencia y absortividad.

40 DE 198 28 250 A1 se dirige a cuentas de espuma de poliestireno expandido y su producción y describe que la polimerización se realiza en una suspensión acuosa bajo condiciones comúnmente conocidas. Sin embargo, no se menciona un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

45 JP 62 015238 A describe un método para la preparación de cuentas de resina basada en olefina expandibles modificadas con estireno que comprende la polimerización en suspensión de un monómero de tipo estireno que contiene estireno como componente principal en presencia de cuentas de resina basada en olefina que contienen carbono usando un iniciador de la polimerización que produce un radical alcoxi terciario, en un medio acuoso, y añadir al sistema un agente espumante orgánico que tiene un punto de ebullición inferior que la resina basada en estireno durante o después de la reacción de polimerización para impregnar las cuentas de resina basada en olefina modificadas con estireno. Se describe que se usan como disolvente tolueno, xileno o ciclohexano. Sin embargo, en la presente invención el hidrocarburo aromático no se usa como disolvente.

50 JP 2005-248098 A divulga un método para fabricar partículas de resina de estireno expandibles que comprenden suministrar un monómero de estireno a un líquido de dispersión obtenido al dispersar partículas seminales de resina de estireno expandibles que contienen un silicato escamoso en agua, impregnar y polimerizar el monómero estirénico con las partículas seminales de resina de estireno, e impregnar las partículas de resina de estireno resultantes con un agente espumante después de hacer crecer las partículas de resina de estireno para producir las

partículas de resina de estireno. Según el párrafo [0048], se describe que se pueden añadir un disolvente y un plastificante a las partículas de resina de estireno. Como tal disolvente, se puede utilizar un hidrocarburo alifático cíclico, tal como materiales orgánicos aromáticos.

5 KR 2007 0053953 A describe un agente soplante que se añade a los gránulos sin una etapa de polimerización por siembra.

Divulgación

Problema Técnico

10 La presente invención se ha elaborado a la vista de los problemas precedentes, y un objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo método para producir cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito, mediante el cual se puede reducir la conductividad térmica de las cuentas de poliestireno expandibles y se puede compensar el envejecimiento de la conductividad térmica.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo método para producir cuentas de poliestireno expandibles de alto rendimiento que contienen partículas de grafito que tienen una distribución del tamaño de las partículas deseada, que no se puede alcanzar mediante polimerización en suspensión normal.

15 Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un nuevo método para producir cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito, mediante el cual se pueden resolver los problemas asociados con los productos que utilizan grafito en la polimerización en suspensión, p. ej., un tamaño de las celdillas grande, falta de uniformidad del tamaño de las celdillas.

20 Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un nuevo método para producir cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito, un nuevo método para producir cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito, que se pueden utilizar en diversas aplicaciones, incluyendo materiales de aislamiento de alta calidad y bajo coste, al resolver el problema de los costes de procesamiento de extrusión incrementados asociados con el procedimiento para producir microgránulos que contienen grafito al añadir grafito a gránulos de poliestireno extruidos, fundir, reextruir e impregnar el producto resultante.

25 Solución Técnica

Los objetivos anteriores se resuelven mediante la materia reivindicada según la reivindicación 1.

30 A fin de alcanzar los objetivos anteriores, en un aspecto de la presente invención se proporciona un método para producir cuentas de poliestireno expandibles a través de polimerización por siembra utilizando microgránulos que contienen grafito, que tienen una conductividad térmica reducida y que exhiben diversas propiedades físicas al añadir aditivos y ajustar los pesos moleculares durante la polimerización por siembra.

Efectos Ventajosos

35 Las cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito así obtenidas tienen una conductividad térmica considerablemente baja en comparación con poliestireno expandible convencional, y pueden mantener propiedades termoaislantes durante un período de tiempo prolongado debido a un ligero cambio en la conductividad térmica a lo largo del tiempo, que está provocado por la adición de las partículas de grafito.

Mejor Modo

40 La presente invención se consigue mediante un método para producir cuentas de poliestireno expandibles que incluyen microgránulos homogéneos suspendibles procedentes de una composición mixta preparada al mezclar partículas de grafito con una resina basada en estireno y extruir la composición, y llevar a cabo polimerización por siembra al suspender microgránulos que contienen grafito en agua y añadir un monómero basado en estireno y un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, que se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno, etilbenceno, propilbenceno e i-propilbenceno, e impregnación al añadir un agente soplante, en donde el hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono se utiliza en una cantidad de 0,1 a 5% en peso con relación al peso total de las cuentas de poliestireno expandibles que contienen grafito.

45 En una realización de la presente invención, en la obtención de los microgránulos homogéneos suspendibles, la extrusión se lleva a cabo utilizando una extrusora simple o una extrusora de doble tornillo con una granuladora de corte subacuático o una granuladora de fresa plana enfriada por agua a una temperatura de extrusión que varía de aproximadamente 200 a aproximadamente 250°C, obteniendo de ese modo microgránulos homogéneos suspendibles. Sin embargo, los microgránulos producidos mediante la granuladora de fresa plana enfriada por agua exhiben una escasa uniformidad en la distribución de los tamaños de las partículas. Según esto, a fin de obtener partículas que tengan tamaños uniformes, preferiblemente se utiliza una granuladora de corte subacuático al llevar a cabo la extrusión. Los microgránulos homogéneos suspendibles producidos mediante la etapa de extrusión tienen

preferiblemente un volumen medio de 2 mm³ o menos a fin de hacerse suspendibles usando un sistema de suspensión empleado en un procedimiento de producción de poliestireno expandible general.

5 En una realización de la presente invención, los microgránulos que contienen grafito que resultan después de la etapa de extrusión se producen utilizando la granuladora de corte subacuático, y tienen partículas de conformación circular u ovalada que tienen volúmenes medios de aproximadamente 2 mm³ o menos.

10 En una realización de la presente invención, la resina basada en estireno es un polímero y/o copolímero de un monómero basado en estireno seleccionado del grupo que consiste en estirenos; alquilestirenos ejemplificados por etilestireno, dimetilestireno y para-metilestireno; α -alquilestirenos ejemplificados por α -metilestireno, α -etilestireno, α -propilestireno y α -butilestireno; estirenos halogenados ejemplificados por cloroestireno y bromoestireno; y viniltolueno, o un copolímero de un monómero que es copolimerizable con el monómero basado en estireno, incluyendo acrilonitrilo, butadieno, un acrilato de alquilo tal como acrilato de metilo, un metacrilato de alquilo tal como metacrilato de metilo, isobutileno, cloruro de vinilo, isopreno, y sus mezclas.

En una realización preferida de la presente invención, el peso molecular medio en peso de la resina basada en estireno varía de 180.000 a 300.000 g/mol.

15 En una realización de la presente invención, las partículas de grafito utilizadas tienen un tamaño de las partículas que varía de 0,1 a 20 μ m y están presentes en una cantidad que varía de 0,1 a 30% en peso con relación al peso total de la resina basada en estireno.

20 En una realización de la presente invención, mientras se lleva a cabo la polimerización por siembra al suspender microgránulos que contienen grafito en agua y añadir un monómero basado en estireno, un iniciador y un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, se lleva a cabo impregnación al añadir un agente soplante. Aquí, se pueden utilizar cualquier agente de suspensión e iniciador con tal de que se utilicen generalmente en la polimerización de poliestirenos expandibles. En la presente invención, se utilizó un dispersante inorgánico como el agente de suspensión y se utilizaron dos tipos de iniciadores que tienen diferentes temperaturas de iniciación para iniciar la polimerización por siembra.

25 Además, a fin de impartir características versátiles a un polímero, se pueden añadir aditivos durante la polimerización por siembra. En detalle, se pueden utilizar como los aditivos un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un agente de ajuste de las celdillas, un pirorretardante.

30 El dispersante puede ser cualquier dispersante que se pueda utilizar en la polimerización de poliestireno expandible convencional, y ejemplos del mismo incluyen un dispersante inorgánico; fosfato tricálcico, pirofosfato magnésico, un dispersante orgánico; poli(alcohol vinílico), metilcelulosa, polivinilpirrolidona. En una realización de la presente invención, se utiliza fosfato tricálcico en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0% en peso, con relación al 100% en peso de agua ultrapura.

35 Ejemplos utilizables del monómero basado en estireno incluyen estirenos; alquilestirenos ejemplificados por etilestireno, dimetilestireno y para-metilestireno; un α -alquilestireno ejemplificado por α -metilestireno, α -etilestireno, α -propilestireno y α -butilestireno. El monómero se utiliza preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en peso con relación al peso total de las cuentas de poliestireno expandibles que contienen grafito. Se puede fabricar una variedad de tipos de productos físicamente versátiles muy funcionales según el tipo y la cantidad de monómero utilizados.

40 Como el iniciador, se puede utilizar cualquier iniciador con tal de que se pueda utilizar generalmente en la polimerización de poliestirenos expandibles. En una realización de la presente invención, se utilizan dos tipos de iniciador, esto es, peróxido de benzoilo (BPO), peroxibenzoato de butilo terciario (TBPB), cada uno en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% en peso con relación a 100% en peso del monómero basado en estireno añadido.

45 Ejemplos del agente de ajuste de las celdillas incluyen cera de polietileno, etilenbisestearamida, carbonato cálcico, talco, arcilla, sílice, diatomita, ácido cítrico y bicarbonato sódico, y el agente de ajuste de las celdillas se utiliza preferiblemente en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso con relación a 100% en peso de las cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito. La utilización del agente de ajuste de las celdillas reduce los tamaños de las celdillas, mejorando de ese modo las propiedades de termoaislamiento y las propiedades físicas de los artículos moldeados.

50 Ejemplos del pirorretardante incluyen pirorretardantes basados en bromo tales como hexabromociclodecano, tetrabromociclooctano, tetrabromovinilciclohexano, 2,2'(4-aliloxi-3,5-dibromofenil)propano o tribromofenil-alil-éter, pirorretardantes basados en cloro o fósforo generales, y se prefiere el hexabromociclodecano. El pirorretardante se utiliza preferiblemente en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0% en peso, con relación a 100% en peso de las cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito.

55 El hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono se utiliza en una cantidad que varía de 0,1 a 5,0% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso, con relación a 100% en peso de las cuentas de poliestireno

expandibles que contienen partículas de grafito.

Si la cantidad del hidrocarburo aromático utilizada es demasiado pequeña, la escasez da lugar al deterioro en la expansibilidad de las cuentas de poliestireno expandibles y hace difícil conseguir cuentas de poliestireno esféricas a partir de los microgránulos. Por otra parte, si la cantidad del hidrocarburo aromático utilizada es demasiado excesiva, el exceso puede disminuir de forma no deseable la estabilidad térmica de los artículos moldeados finales. Hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno, etilbenceno, propilbenceno e i-propilbenceno, se utiliza preferiblemente tolueno o etilbenceno.

Como el agente soplante, se puede utilizar un agente soplante C4~C6 utilizado en la fabricación de poliestireno expandible normal, y ejemplos utilizables del mismo incluyen butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, neo-pentano, ciclopentano e hidrocarburos halogenados. En una realización preferida, ejemplos del agente soplante incluyen n-pentano, i-pentano, ciclopentano, etc., y se pueden utilizar en una cantidad de aproximadamente 4 a aproximadamente 15% en peso.

En una realización de la presente invención, los microgránulos que contienen grafito se someten a polimerización por siembra e impregnación al mismo tiempo del siguiente modo.

Con más detalle, agua ultrapura, microgránulos que contienen grafito, y un dispersante se inyectaron en un reactor para mantener la dispersión. Cuando se completa este procedimiento, la temperatura del reactor se eleva hasta/se mantiene a una temperatura que varía de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C, seguido por añadir lentamente al reactor un monómero basado en estireno, un iniciador, un agente de ajuste de las celdillas, un piroretardante y un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono durante más de 2 a 3 horas. Posteriormente, se cierra una entrada del reactor y el resto del monómero basado en estireno se añade lentamente al reactor, lo que se realiza mientras se eleva la temperatura del reactor mantenida a la temperatura que varía de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C hasta una temperatura que varía de aproximadamente 100°C a aproximadamente 130°C durante más de 3 a 6 horas, completando de ese modo la polimerización. En esta fase, se añade al reactor un agente soplante para llevar a cabo la impregnación. Después de la adición del agente soplante, la impregnación se mantiene a una temperatura que varía de aproximadamente 100°C a aproximadamente 130°C durante más de 3 a 6 horas, completando de ese modo un nuevo procedimiento de polimerización por siembra de cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito.

Según la presente invención, el método para producir cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito se consigue al obtener microgránulos homogéneos suspendibles a partir de una composición mixta preparada al mezclar partículas de grafito con una resina basada en estireno y extruir la composición; y llevar a cabo la polimerización por siembra al suspender microgránulos que contienen grafito en agua y añadir un monómero basado en estireno, un iniciador y un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, que se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno, etilbenceno, propilbenceno e i-propilbenceno, e impregnación al añadir un agente soplante, en donde el hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono se utiliza en una cantidad de 0,1 a 5% en peso con relación al peso total de las cuentas de poliestireno expandibles que contienen grafito.

La presente invención se explicará más específicamente en los siguientes ejemplos. Sin embargo, se debe entender que los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la presente invención y no limitan de ningún modo el alcance de la presente invención.

<Ejemplo de Referencia 1>

Preparación de Cuentas de Poliestireno Expandibles que contienen Partículas de Grafito (Usando una granuladora de corte subacuático)

Se añadieron 10 kg de grafito (HCN-905, Hyundaicoma Ind, Co., Corea) a 100 kg de poliestireno (GP 150, Kumho Petrochemical, Corea) y se mezclaron, la composición mixta se fundió en una extrusora de doble tornillo a una temperatura de aproximadamente 230°C, y se sometió a granulación utilizando una granuladora de corte subacuático para dar microgránulos que contienen grafito de tamaño uniforme que tienen un volumen medio de 2,0 mm³ aproximadamente o menos. Se añadieron 0,2 kg de un dispersante (fosfato tricálcico; Dubon Yuhwa) a 40 kg de agua ultrapura en un reactor de 100 ml, y se agitaron, seguido por añadir 20 kg de los microgránulos que contienen grafito al reactor resultante. A continuación, la temperatura del reactor se elevó hasta 60°C, se añadió una solución que se obtiene al disolver 1 kg de un piroretardante (hexabromociclododecano disponible comercialmente con la marca CD75P™, GLC), 0,05 kg de un iniciador de baja temperatura (peróxido de benzoilo; Hansol Chemical, Corea) y 0,03 kg de un iniciador de alta temperatura (peroxibenzoato de t-butilo; Hosung Chemex, Corea) a 5 kg de un monómero basado en estireno (monómero de estireno; SK, Corea) durante 2 horas. Posteriormente, se cerró una entrada del reactor y se añadieron lentamente 15 kg de monómero basado en estireno al reactor mientras se elevaba la temperatura del reactor mantenida a la temperatura que variaba de aproximadamente 60°C a aproximadamente 125°C durante aproximadamente 3,5 horas, llevando a cabo de ese modo la polimerización. Después de completar la polimerización, 3 kg de un agente soplante (pentano; SK) se inyectaron en el reactor a 125°C bajo presión de nitrógeno y se llevó a cabo impregnación durante 5 horas mientras se mantenía la presión

final del reactor a 13 kgf/cm². A continuación, la temperatura se enfrió hasta 30°C o menos y el producto final se extrajo del reactor. El producto se enjuagó y se secó, seguido por revestimiento con un agente de combinación utilizado para poliestireno expandible convencional para la evaluación de las propiedades físicas.

<Ejemplo de Referencia 2>

- 5 Preparación de Cuentas de Poliestireno Expandibles que contienen Partículas de Grafito (Usando una granuladora de fresa plana enfriada por agua)

Se añadieron 10 kg de grafito (HCN-905, Hyundaicoma Ind, Co., Corea) a 100 kg de poliestireno (GP 150, Kumho Petrochemical, Corea) y se mezclaron. La composición mixta se fundió en una extrusora de doble tornillo a una temperatura de aproximadamente 230°C, y se sometió a granulación utilizando una granuladora de fresa plana enfriada por agua para dar microgránulos que contienen grafito de tamaño uniforme que tienen un volumen medio de 2,0 mm³ aproximadamente o menos.

- 10

Las etapas de polimerización por siembra/impregnación se llevan a cabo del mismo modo que en el Ejemplo de Referencia 1. El producto final producido se enjuagó y se secó, seguido por revestimiento con un agente de combinación utilizado para poliestireno expandible convencional para la evaluación de las propiedades físicas.

- 15 **<Ejemplo de Referencia 3>**

Preparación de Cuentas de Poliestireno Expandibles que contienen Partículas de Grafito (Adición de agente de ajuste de las celdillas)

Se produjeron microgránulos que contienen grafito del mismo modo que en el Ejemplo de Referencia 1. La etapa de polimerización del núcleo se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo de Referencia 1, excepto que se añadieron 0,05 kg de un agente de ajuste de las celdillas al reactor a 60°C (etilenbisestearamida; Sunkoo Chemical, Corea) para llevar a cabo la polimerización/impregnación. El producto final producido se enjuagó y se secó, seguido por revestimiento con un agente de combinación utilizado para poliestireno expandible convencional para la evaluación de las propiedades físicas.

- 20

<Ejemplo 4>

- 25 Preparación de Cuentas de Poliestireno Expandibles que contienen Partículas de Grafito (Adición de disolvente)

Se produjeron microgránulos que contienen grafito del mismo modo que en el Ejemplo de Referencia 1. La etapa de polimerización por siembra se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo de Referencia 1, excepto que se añadieron 0,05 kg de un disolvente (tolueno; Chemitech, Corea) al reactor a 60°C para llevar a cabo la polimerización por siembra/impregnación. El producto final producido se enjuagó y se secó, seguido por revestimiento con un agente de combinación utilizado para poliestireno expandible convencional para la evaluación de las propiedades físicas.

- 30

<Ejemplo Comparativo 1>

Preparación de Cuentas de Poliestireno Expandibles libres de Partículas de Grafito

Se fundió poliestireno (GP 150, Kumho Petrochemical, Corea) a 230°C en una extrusora de doble tornillo y se granuló utilizando una granuladora de corte subacuático para dar microgránulos que tienen un volumen medio de 2,0 mm³ aproximadamente o menos. La etapa de polimerización por siembra se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo de Referencia 1, y el producto final producido se enjuagó y se secó, seguido por revestimiento con un agente de combinación utilizado para poliestireno expandible convencional para la evaluación de las propiedades físicas.

- 35

- 40 **<Ejemplo Comparativo 2>**

Preparación de Cuentas de Poliestireno Expandibles que contienen Partículas de Grafito (Impregnación simple, en lugar de polimerización por siembra, de microgránulos)

Se añadieron 5 kg de grafito (HCN-905, Hyundaicoma Ind, Co., Corea) y 1 kg de un pirorretardante (HBCD HT, Albemarle Corp.) a 100 kg de poliestireno (GP 150, Kumho Petrochemical, Corea) y se mezclaron. La composición mixta se fundió en una extrusora de doble tornillo a una temperatura de aproximadamente 230°C, y se sometió a granulación utilizando una granuladora de fresa plana enfriada por agua para dar microgránulos de tamaño uniforme que contienen grafito que tienen un volumen medio de 2,0 mm³ aproximadamente o menos. Se añadieron 0,2 kg de un dispersante (fosfato tricálcico; Dubon Yuhwa) a 40 kg de agua ultrapura en un reactor de 100 l y se agitaron, seguido por añadir 40 kg de los microgránulos que contienen grafito al reactor resultante. Posteriormente, se cerró una entrada del reactor y la temperatura del reactor se elevó hasta 110°C. A continuación, se inyectaron 3 kg de un agente soplante (pentano; SK) en el reactor bajo presión de nitrógeno y se llevó a cabo impregnación durante 5 horas mientras se mantenía la presión final del reactor a 13 kgf/cm². Después la temperatura se enfrió hasta 30°C o menos y el producto final se extrajo del reactor. El producto se enjuagó y se secó, seguido por revestimiento con un

- 45

- 50

[Tabla 2]

Conductividad térmica (Unidad: W/mk) basada en el método de las cuentas de tablero de aislamiento térmico de EPS nº 1 (Densidad: 30 kg/m ³ o más)						
	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 2	Ejemplo de Referencia 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Conductividad térmica inicial	0,0279	0,0280	0,0278	0,0278	0,034	0,0280
Conductividad térmica después de 3 meses	0,0311	0,0311	0,0310	0,0312	0,0365	0,0312

5 Como se confirma a partir de las Tablas 1 y 2, las cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito producidas mediante el nuevo procedimiento de polimerización por siembra satisfacían todas las propiedades físicas que deseablemente son requeridas por el poliestireno expandible general. Desde el punto de vista de la conductividad térmica, en comparación con las cuentas de poliestireno expandibles libres de grafito, es decir, en el Ejemplo Comparativo 1, las cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito producidas del modo descrito en el Ejemplo de la presente invención mostraban niveles notablemente reducidos tanto en la conductividad térmica inicial como en la conductividad térmica después de 3 meses. Además, en el procedimiento de polimerización por siembra según la presente invención, como en el Ejemplo 4, se confirmaba que la adición de un disolvente mejoraba el grado esférico de los microgránulos. Por otra parte, aunque una diferencia en los métodos de extrusión no suponía una diferencia significativa entre las propiedades físicas de los productos finales del Ejemplo 1 y 2, es bastante difícil obtener microgránulos de tamaño uniforme que contienen grafito debido a una diferencia en el tipo de granulación en la extrusión, sugiriendo que los tamaños de las partículas de los productos finales estaban distribuidos a lo largo de un intervalo amplio. En el Ejemplo de Referencia 3, se confirmaba que la adición del agente de ajuste de las celdillas permitía que el tamaño de las cuentas fuera mucho menor y estuviera uniformemente distribuido. Finalmente, como se confirmaba a partir de los datos del Ejemplo Comparativo 2, cuando se añadía un pirorretardante durante la extrusión, se producía una descomposición intensiva del pirorretardante a una temperatura elevada, disminuyendo de ese modo la pirorretardancia del artículo moldeado final.

20 Aplicabilidad Industrial

La presente invención proporciona un nuevo método para producir cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito. Según el método de la presente invención, se pueden resolver varios problemas asociados con las cuentas de poliestireno expandibles que contienen partículas de grafito en la polimerización en suspensión, p. ej., un gran tamaño de las celdillas, falta de uniformidad en el tamaño de las celdillas, y proporcionar una distribución del tamaño de las partículas deseado, lo que no se puede obtener mediante polimerización en suspensión normal. Además, puesto que la cantidad de microgránulos para un lote de reacción se reduce y se lleva a cabo polimerización por siembra, en comparación con un caso de producción de microgránulos que contienen grafito mediante extrusión e impregnación, los costes de procesamiento se pueden reducir considerablemente. Además, las cuentas de poliestireno expandibles según la presente invención tienen excelentes propiedades de termoaislamiento y se utilizan en diversas aplicaciones incluyendo materiales de aislamiento para edificios y materiales de envasado.

Aunque esta invención se ha descrito en relación con lo que se considera actualmente que es la realización más práctica y preferida, se entiende que la invención no está limitada a la realización y los dibujos divulgados.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir cuentas de poliestireno expandibles que comprende:

obtener microgránulos homogéneos suspendibles a partir de una composición mixta preparada al mezclar partículas de grafito con una resina basada en estireno y extruir la composición; y

5 llevar a cabo polimerización por siembra al suspender microgránulos que contienen grafito en agua y añadir un monómero basado en estireno y un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono que se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno, etilbenceno, propilbenceno e i-propilbenceno, e impregnación al añadir un agente soplante, en donde el hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono se utiliza en una cantidad de 0,1 a 5% en peso con relación
10 al peso total de las cuentas de poliestireno expandibles que contienen grafito.

2. El método según la reivindicación 1, en el que la resina basada en estireno es un polímero de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, etilestireno, dimetilestireno, para-metilestireno, α -metilestireno, α -etilestireno, α -propilestireno, α -butilestireno, cloroestireno y bromoestireno, o un copolímero del al menos un monómero y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en viniltolueno, acrilonitrilo,
15 butadieno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, isobutileno, cloruro de vinilo e isopreno, y el peso molecular medio en peso de la resina basada en estireno varía de 180.000 a 300.000 g/mol.

3. El método según la reivindicación 1, en el que las partículas de grafito utilizadas tienen un tamaño de las partículas que varía de 0,1 a 20 μm y están presentes en una cantidad que varía de 0,1 a 30% en peso con relación al peso total de la resina basada en estireno.

20 4. El método según la reivindicación 1, en el que la relación en peso de los microgránulos que contienen grafito al monómero basado en estireno es 10~90:90~10.

5. El método según la reivindicación 1, en el que el monómero basado en estireno es al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, etilestireno, dimetilestireno, para-metilestireno, α -metilestireno, α -etilestireno, α -propilestireno y α -butilestireno.

25 6. El método según la reivindicación 1, en el que la impregnación se lleva a cabo mediante la adición del agente soplante y el agente soplante se añade en una cantidad de 4 a 15% en peso con relación al peso total de las cuentas de poliestireno expandibles que contienen grafito.