

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 351**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2010 E 10771308 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2480598**

54 Título: **Polímeros de estireno expandibles**

30 Prioridad:

**24.09.2009 AT 15052009**

**24.09.2009 AT 15062009**

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

**25.11.2014**

73 Titular/es:

**SUNPOR KUNSTSTOFF GMBH (100.0%)**  
**Stattersdorfer Hauptstrasse 48**  
**3100 St. Pölten, AT**

72 Inventor/es:

**EBERSTALLER, ROMAN y**  
**HINTERMEIER, GERHARD**

74 Agente/Representante:

**SANZ-BERMELL MARTÍNEZ, Alejandro**

**ES 2 523 351 T3**

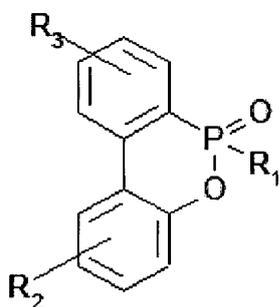
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

5 La presente invención se refiere según un primer aspecto a polímeros de estireno expandibles (*EPS*) ignífugos con al menos un agente expansor, que contienen como sistema de agentes retardantes de llama una combinación de al menos un compuesto de fósforo como agente retardante de llama y al menos un compuesto de azufre como agente adicional o sinergista retardante de llama.

La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de estos polímeros de estireno, además de a espumas de polímero de estireno protegidas con estos sistemas de agentes retardantes de llama y a un procedimiento para su producción, así como al uso especial de los sistemas de agentes retardantes de llama arriba indicados en polímeros de estireno expandibles y espumas de polímero de *estireno*.

10 La invención se refiere en un segundo aspecto especialmente ventajoso a polímeros de *estireno* expandibles (*EPS*) ignífugos con al menos un agente expansor, que contienen como agentes retardantes de llama al menos un compuesto de fósforo con la fórmula general (I) o hidrolizados o sales de este:



(I)

15 en la que los radicales R representan, independientemente entre sí: -H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> sustituido o no sustituido, alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquiloarilo C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alquiltio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o bien -OH o -SH así como sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de amonio o de fosfonio.

20 La invención, conforme al segundo aspecto, se refiere además a un procedimiento para la fabricación de estos polímeros de *estireno*, además de a espumas de polímero de *estireno* protegidas con estos agentes retardantes de llama y a un procedimiento para su fabricación, así como al uso especial de los agentes retardantes de llama arriba indicados en polímeros de *estireno* expandibles y en espumas de polímero de *estireno*.

Primer aspecto de la invención (reivindicaciones 1 a 12):

25 El equipamiento de las espumas de polímero con agentes retardantes de llama es importante o un requisito imprescindible en muchos campos. La reglamentación sobre el uso de espumas de partículas de poliestireno a partir de poliestireno expandible (EPS) o de placas de espuma de poliestireno extruidas (XPS) como material aislante para edificios exige en la mayoría de los casos una protección contra las llamas. Los polímeros, homopolímeros o copolímeros de poliestireno se suelen hacer fuertemente piroretardantes con compuestos con contenido en halógenos, en particular compuestos orgánicos bromados como el hexabromociclododecano (HBCD). Estos y una serie de otras sustancias bromadas están siendo cuestionados o ya prohibidos debido a su potencial peligro para el medio ambiente y para la salud.

Como alternativa existen numerosos agentes retardantes de llama exentos de halógenos. Sin embargo, para lograr el mismo efecto retardante de llama, los agentes retardantes de llama exentos de halógenos suelen tener que emplearse, por lo general, en cantidades más elevadas que los agentes retardantes de llama que llevan halógenos.

35 Por este motivo, entre otros, los agentes retardantes de llama exentos de halógenos, que se pueden emplear en polímeros termoplásticos compactos, a menudo no se pueden emplear del mismo modo en espumas de polímero, ya que o bien perturban el proceso de espumado o bien afectan negativamente a las propiedades mecánicas y térmicas de la espuma de polímero. En la producción de poliestireno expandible mediante polimerización en suspensión, las elevadas cantidades de agentes retardantes de llama también pueden reducir la estabilidad de la suspensión y, con ello, perturbar o afectar negativamente al proceso de producción.

40 El efecto de los agentes retardantes de llama empleados en polímeros compactos en espumas de polímero a menudo no es predecible debido a las particularidades de dicho tipo de espumas y a las distintas reacciones al fuego o bien debido a las distintas pruebas de comportamiento en fuego.

Del estado de la técnica se conoce básicamente el uso de sustancias fosforadas en polímeros expandibles:

5 En EP-A 834 529 se describen polímeros de estireno expandibles que, como agente retardante de llama exento de halógenos, contienen una mezcla de un compuesto de fósforo y un hidróxido metálico deshidratante. Preferentemente, se incorpora entre un 5 y un 10 % en peso de Mg(OH) y entre un 5 y un 10 % en peso de fosfato de trifenilo (TPP) en poliestireno fundido en un extrusor y se granula, y el granulado se impregna posteriormente con una suspensión acuosa con agente expansor. En WO 00/34342 se describe un procedimiento para la producción de poliestireno expandible por polimerización en suspensión de estireno con presencia de entre un 5 y un 50 % en peso de grafito expandible y posiblemente con entre el 2 y el 20 % en peso de un compuesto de fósforo como agente retardante de llama.

10 Además, por ejemplo en WO 2006/027241, se describe un agente retardante de llama exento de halógenos para espumas de polímero, en concreto el compuesto de fósforo 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (6H-dibenzo(c,e)-oxafosforin-6-óxido, DOP-O, CAS [35948-25-5]).

15 Este agente retardante de llama se puede emplear razonablemente bien, pero aún existe la necesidad de hacer estos polímeros o espumas de polímero más resistentes al fuego y aumentar esta resistencia con el menor contenido posible de agentes retardantes de llama o sin elevar el contenido de agentes retardantes de llama.

El cometido de este primer aspecto de la presente invención es, por tanto, crear un polímero de *estireno* expandible (*EPS*) ignífugo y con buena resistencia al fuego, con un contenido bajo de agentes retardantes de llama, y de buena calidad.

20 Aquí es especialmente conveniente que el polímero pueda cumplir los estrictos requisitos de resistencia al fuego para, por ejemplo, el ámbito de la construcción, como por ejemplo el ensayo de resistencia al fuego B2 según DIN 4102-2 o el ensayo de reacción al fuego según EN 11925-2.

Además, también es cometido del primer aspecto de la invención crear un procedimiento ventajoso para la producción de dicho tipo de polímeros de *estireno*.

25 Otro objetivo del primer aspecto de la invención consiste en crear una espuma de polímero de *estireno* ignífuga y exenta de halógenos, pero de la calidad correspondiente, con una buena reacción al fuego así como buenas propiedades mecánicas, así como un procedimiento de producción ventajoso para ello.

Estos cometidos se resuelven mediante las reivindicaciones independientes 1, 5, 8 y 12 del primer aspecto de la invención.

30 El objetivo se resuelve con un polímero de *estireno* o una espuma de polímero de *estireno* del tipo mencionado al principio que contiene en el sistema de agentes retardantes de llama un compuesto de fósforo, que actúa como agente retardante de llama y que es

- fósforo elemental, en particular fósforo rojo, y/o
- al menos un compuesto inorgánico de fósforo o hidrolizados o sales de este y/o
- al menos un compuesto orgánico de fósforo de la fórmula general (I) o (II) o hidrolizados o sales de este



35 en el que los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son radicales orgánicos o inorgánicos independientes entre sí, y en el que el compuesto de azufre que actúa como agente o sinergista retardante de llama

- es un azufre elemental y/o
- al menos un compuesto inorgánico u orgánico de azufre o un compuesto que contiene azufre.

40 Sorprendentemente, se ha comprobado que los polímeros de *estireno* o espumas de polímero de *estireno* protegidos contra las llamas de este modo presentan un efecto mejorado en un grado inesperado como agente retardante de llama. Esto permite reducir la cantidad total de agentes retardantes de llama, lo que conlleva numerosas ventajas, entre otras en el proceso de producción, en cuanto a costes, propiedades mecánicas del producto, etc. En particular, no afecta considerablemente al proceso de espumado ni a las propiedades mecánicas de la espuma, con lo

45 que se consigue un producto de alta calidad.

Bajo el término compuestos de fósforo, se entienden o subsumen en el presente texto tanto fósforo elemental como también compuestos de fósforo, orgánicos e inorgánicos, y/o compuestos que contienen fósforo, así como hidrolizados o sales de éste.

5 El fósforo elemental se da en cuatro modificaciones alotrópicas como fósforo blanco, rojo, negro y violeta. Cada uno de estos grupos básicos forma distintas estructuras cristalinas, con lo que también se producen diferencias en las propiedades físicas y en la reactividad. Como agente retardante de llama, la aplicación de fósforo rojo es la más ventajosa.

Como compuestos de fósforo inorgánicos, los más ventajosos a considerar son los (poli)fosfatos, así como las sales no condensadas del ácido fosforoso o sales condensadas, como el fosfato de amonio y el polifosfato de amonio.

10 Los compuestos de fósforo orgánicos empleados según la invención de la fórmula general (I) o (II)



se pueden seleccionar de entre los compuestos fosforoorgánicos, como compuestos orgánicos monómeros o compuestos orgánicos polímeros, de los compuestos de fósforo inorgánicos, etc., representando  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  radicales orgánicos o inorgánicos independientes entre sí, conocidos por el experto del estado de la técnica.

15 Los sustituyentes o radicales R son independientes entre sí y pueden ser iguales o distintos, o incluso no aparecer en absoluto. Los radicales R pueden representar, independientemente entre sí, respectivamente: -H, alquilo  $C_1$ - $C_{15}$  sustituido o no sustituido, alqueno  $C_1$ - $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_8$ , arilo  $C_6$ - $C_{18}$ , alquiloarilo  $C_7$ - $C_{30}$ , alcoxi- $C_1$ - $C_8$  o alquiltio- $C_1$ - $C_8$ , o bien -OH o -SH, así como sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de amonio o de fosfonio.

20 Bajo el contenido de "alquilo" de los sustituyentes opcionales R de los compuestos de fósforo según la fórmula (I) deben entenderse tanto alifáticos saturados como insaturados, que pueden ser lineales o ramificados, dándose preferencia a los grupos insaturados. Los sustituyentes R comprenden preferentemente grupos alquilo de cadena corta con no más de 6 átomos de carbono, preferentemente no más de 4 o de 3, aún mejor no más de 2, o bien fenilo como grupo arilo. Se prefieren los radicales de cadena corta porque los radicales de cadena más larga, un grado más elevado de saturación y una cantidad mayor de sustituyentes pueden influir negativamente en el efecto ignífugo. Se da preferencia a los compuestos de fósforo especialmente eficaces, a ser posible no sustituidos.

25 En caso de que haya sustituyentes R, estos presentan preferentemente un sustituyente con contenido en azufre, como por ejemplo, -SH,  $-SO_3NH_4$ , -SO o  $-SO_2-$ , o un sustituyente con contenido en fósforo, como por ejemplo  $-PO(OH)_2$  o similares, para mejorar así aún más el efecto ignífugo.

30 De las sales óptimas de los posibles grupos SH u OH de los compuestos de fósforo, se emplean preferentemente las sales de amonio o de fosfonio, ya que también estas pueden contribuir al efecto ignífugo. Los iones de amonio y de fosfonio pueden presentar en vez de átomos de hidrógeno respectivamente hasta cuatro radicales orgánicos, por ejemplo los sustituyentes R arriba indicados (es decir,  $NR_4^+$  o bien  $PR_4^+$ ), si bien en el caso del amonio se da preferencia al hidrógeno como sustituyente.

35 Ejemplos de dicho tipo de compuestos de fósforo de la fórmula general (I) o (II) son los compuestos de fósforo orgánicos y sus sales, tales como los compuestos de fósforo orgánicos monómeros, compuestos que incluyen ésteres de ácido fosfórico, de éster-amida de ácido fosfórico y de fosfonitrilo, compuestos orgánicos del ácido fosforoso, como por ejemplo ésteres de ácido fosforoso, compuestos del ácido hipofosforoso, de fosfina y de óxido de fosfina, como por ejemplo trifenilfosfina, óxido de trifenilfosfina y óxido de tricresilfosfina, etc.

40 A excepción de los compuestos de fósforo halogenados, los compuestos de fósforo tienen la desventaja, como se ha mencionado antes, de que por lo general se tienen que emplear grandes concentraciones de estos para lograr un efecto retardador de las llamas. En las espumas de polímero, estas elevadas concentraciones provocan por lo general un colapso de la estructura de la espuma. Por ese motivo, el cometido de la presente invención es reducir estas concentraciones lo máximo posible. Esto se ha podido lograr añadiendo adicionalmente compuestos con contenido de azufre que, sorprendentemente, mostraron una mejora del efecto retardador de las llamas por encima de la media.

45 Una forma de ejecución ventajosa del polímero de estireno expandible consiste en que el/los compuesto(s) de fósforo a modo de agente retardante de llama esté(n) contenido(s) en una cantidad de entre el 0,5 y el 25 % en peso, en particular entre el 3 y el 15 % en peso, en relación con el peso total del polímero.

En el análisis realizado por gravimetría (TGA) por debajo de los 115 °C han demostrado ser ventajosos los compuestos de fósforo que presentan una reducción de peso menor al 10 % en peso.

5 Bajo el término compuestos de azufre se entienden o subsumen en el presente texto tanto azufre elemental como también compuestos de azufre orgánicos e inorgánicos y/o compuestos que contienen azufre, así como hidrolizados o sales de estos.

Una forma de ejecución ventajosa de los polímeros de estireno expandibles consiste en que el/los compuesto(s) de azufre esté(n) contenido(s) a modo de agente retardante de llama en una cantidad de entre el 0,5 y el 25 % en peso, en particular entre el 3 y el 15 % en peso, en relación con el peso total del polímero.

10 Es especialmente apto el azufre elemental o ciclooctaazufre (S<sub>8</sub>), que ventajosamente se añade en una cantidad de entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 5 % en peso, preferentemente de aprox. un 2 % en peso, en relación con el granulado obtenido de EPS.

Como compuestos de azufre se pueden emplear ventajosamente, por ejemplo, sulfuros, sulfitos, sulfatos, sulfanos, sulfoxilatos, sulfonas, sulfonatos, tiosulfatos, tionitas, tionatos, bisulfatos, sulfóxidos, nitruros de azufre, halogenuros de azufre y/o compuestos de organoazufre como tioles, tioéteres, tiofenos, etc.

15 Además, también han resultado ser ventajosos en el análisis realizado por gravimetría (TGA) por debajo de los 115 °C los compuestos de azufre, que presentan una reducción de peso menor al 10 % en peso, como por ejemplo tiosulfato de amonio, disulfuro de dicaprolactam, sulfuro de cinc, polisulfuro de fenileno, etc.

20 Resulta especialmente ventajoso que el compuesto con contenido de azufre o compuesto de azufre presente al menos un enlace disulfuro, en el que al menos uno de átomos de azufre esté presente en una forma bivalente, por ejemplo, bisulfitos, bitionitas, cisteína, bisulfuro de amilfenol, bisulfuro de poli-tert-butilfenol, etc.

Las combinaciones especialmente preferentes de compuestos de fósforo y compuestos de azufre son:

- polifosfato de amonio con azufre amarillo (S<sub>8</sub>),
- polifosfato de amonio con tiosulfato de amonio,
- polifosfato de amonio con sulfuro de cinc,
- 25 - trifenilfosfina con cisteína y
- trifenilfosfina con polisulfuro de fenileno.

30 Los polímeros expandibles según la invención son polímeros de estireno expandibles (EPS) o bien granulados de polímero de estireno expandible (EPS), compuestos en particular de homopolímeros y copolímeros de estireno, preferentemente poliestireno cristal blanco (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), poliestireno de polimerización aniónica o poliestireno de alto impacto de polimerización aniónica (A-IPS), copolímeros de estireno alfa-metilestireno, polímeros de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), acriléster estireno acrilonitrilo (ASA), metacrilato de metilo butadieno estireno (MBS), metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), polímeros o mezclas de estos, o con poliéter de fenilo (PPE) o polisulfuro de fenilo (PPS). En particular en el poliestireno son especialmente necesarios los productos de alta calidad.

35 Los polímeros de estireno mencionados se pueden mezclar para mejorar las propiedades mecánicas o la resistencia a la temperatura, posiblemente empleando compatibilizadores, con polímeros termoplásticos tales como poliamidas (PA), poliolefinas tales como polipropileno (PP) o polietileno (PE), poliacrilatos tales como el polimetacrilato de metilo (PMMA), policarbonato (PC), poliésteres tales como el teraflato de polietileno (PET) o tereftalato de polibutileno (PBT), poliétersulfonas (PES), poliétercetona o poliétersulfuros (PES) o mezclas de estos, por regla general en cantidades de en total un máximo de hasta el 30 % en peso, preferentemente en un rango del 1 al 10 % en peso, en relación con la masa fundida de polímero.

40 Además, también son posibles las mezclas, dentro del rango de cantidades mencionadas, con por ejemplo polímeros hidrófobos modificados o funcionalizados u oligómeros, cauchos tales como los poliacrilatos o polidienos, por ejemplo los copolímeros en bloque de estireno-butadieno o copoliésteres biodegradables alifáticos o alifático/aromáticos.

45 Como compatibilizadores pueden emplearse, por ejemplo, copolímeros de estireno modificados con anhídrido maleico, polímeros con grupos epóxido u organosilanos.

50 La efectividad del sistema retardante de llama se puede mejorar aún más con la adición de sinergistas retardantes de llama apropiados, como el generador de radicales térmico peróxido de dicumilo, peróxido de diterbutilo o dicumilo.

También se pueden emplear adicionalmente otros agentes retardantes de llama como la melamina, cianuratos de melamina, óxidos de metal, hidróxidos de metal o sinérgicos como  $Sb_2O_3$  o compuestos de cinc.

5 Cuando se puede prescindir de la exención total de halógenos del polímero o de la espuma de polímero, pueden producirse espumas con bajo contenido en halógenos mediante el uso de compuestos de fósforo y la adición de cantidades menores de agentes retardantes de llama que contienen halógenos, en particular bromados, como el hexabromociclododecano (HBCD), preferentemente en cantidades en el un rango del 0,05 al 1, en particular de 0,1 a 0,5 % en peso.

10 Otro aspecto de la invención se refiere a la producción de dicho tipo de polímeros de *estireno*. Según la invención, los polímeros de *estireno* expandibles ignífugos mencionados al principio se pueden producir mezclando los compuestos de fósforo y azufre arriba indicados y/o al menos un compuesto con contenido de azufre o un compuesto de azufre del modo ya conocido.

En una forma de realización ventajosa del proceso, está previsto que uno o varios compuestos de fósforo, el/los compuesto(s) de azufre y un agente expansor se mezclen con una masa fundida de polímero de estireno con la ayuda de un mezclador dinámico o estático y que a continuación se granulen.

15 Como alternativa, puede estar previsto que se fundan uno o varios compuestos de fósforo, así como el/los compuesto(s) de azufre se mezclen con la ayuda de un mezclador dinámico o estático con el polímero de poliestireno aún en forma de gránulos, y a continuación la masa fundida se mezcle con agente expansor y se granule.

20 Como alternativa, puede estar previsto además que se mezclen con la ayuda de un mezclador dinámico o estático uno o varios compuestos de fósforo y el/los compuesto(s) de azufre con el EPS aún en forma de gránulos y que la mezcla se funda a continuación y se granule.

Como alternativa, puede estar previsto también que se realice la producción de granulado mediante la polimerización en suspensión de estireno en una suspensión acuosa en presencia de uno o varios compuestos de fósforo, el/los compuesto(s) de azufre y un agente expansor.

25 Otro procedimiento según la invención para la producción de los polímeros expandibles ignífugos (EPS) comprende los siguientes pasos:

- Dosificación conjunta en un extrusor de granulado de PS o EPS con un peso molecular de  $M_w > 120.000$  g/mol, preferentemente entre 150.000 y 250.000 g/mol, más preferentemente entre 180.000 y 220.000 g/mol, así como de uno o varios compuestos de fósforo, el/los compuesto(s) de azufre y posiblemente de uno o más aditivos,
- 30 - Fundición conjunta de todos los componentes en el extrusor
- Adición opcional de al menos un agente expansor
- Mezcla de todos los componentes a una temperatura  $> 120$  °C
- 35 - Granulación mediante granulación sumergida a presión, por ejemplo a entre 1 y 20 bar, hasta una tamaño de gránulo  $< 5$  mm, preferentemente entre 0,2 y 2,5 mm, a una temperatura del agua de entre 30 y 100 °C, en particular de entre 50 y 80 °C,
- Posiblemente un revestimiento superficial con agentes de recubrimiento, por ejemplo silicatos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos.

40 Los polímeros de estireno expandibles (EPS) exentos de halógenos e ignífugos y las espumas de poliestireno extruido (XPS) según la invención pueden fabricarse con la incorporación de un agente expansor, uno o varios compuestos de fósforo, así como azufre elemental y/o un compuesto que contiene azufre o un compuesto de azufre en la masa fundida de polímero y la posterior extrusión para formar placas de espuma extruidas, barras de espuma o granulados expandibles.

45 Preferentemente, el polímero de estireno expandible presenta un peso molecular  $> 120.000$ , preferentemente en un rango de 180.000 a 220.000 g/mol. Debido a la reducción del peso molecular por la distorsión y/o el efecto de la temperatura, el peso molecular del poliestireno expandible suele estar por lo general unos 10.000 g/mol por debajo del peso molecular del poliestireno empleado.

50 A la masa fundida de polímero de estireno se le pueden mezclar también reciclados de polímero de entre los polímeros termoplásticos mencionados, en particular polímeros de estireno y polímeros de estireno expandibles (EPS) en cantidades que no empeoran significativamente sus propiedades, por lo general en cantidades de como máximo el 50 % en peso, en particular en cantidades de entre el 1 y el 20 % en peso.

5 La masa fundida de polímero de estireno que contiene agentes expansores incluye por lo general uno o varios agentes expansores distribuidos homogéneamente en una cantidad total de entre el 2 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 7 % en peso, en relación con la masa fundida de polímero de estireno que contiene agentes expansores. Como agentes expansores son aptos los agentes expansores físicos empleados habitualmente en el EPS, como los hidrocarburos alifáticos con entre 2 y 7 átomos de carbono, alcoholes, cetonas, éteres o hidrocarburos halogenados. Preferentemente, se emplean isobutano, n-butano, isopentano y n-pentano. Para la XPS se emplean preferentemente CO<sub>2</sub> o mezclas con alcoholes o cetonas.

La cantidad añadida de agente expansor se selecciona de tal modo que los polímeros de estireno expandibles (EPS) presenten una capacidad de expansión de entre 7 y 200 g/l, preferentemente de entre 10 y 50 g/l.

10 Los granulados de polímero de estireno expandible (EPS) según la invención presentan por lo general una densidad aparente a granel de máximo 700 g/l, preferentemente en un rango de 590 a 660 g/l.

15 Además, se pueden añadir a la masa fundida de polímero de estireno aditivos, agentes nucleantes, materiales de relleno, plastificantes, colorantes y pigmentos solubles e insolubles, orgánicos y/o inorgánicos, por ejemplo absorbentes IR como el negro de carbono, grafito o polvo de aluminio, juntos o por separado, por ejemplo mediante un mezclador o un extrusor lateral. Por lo general, los colorantes y pigmentos se añaden en cantidades en un rango del 0,01 al 30, preferentemente en un rango del 1 al 10% en peso. Para una distribución homogénea y microdispersa de los pigmentos en el polímero de estireno, puede ser conveniente, en especial en pigmentos polares, aplicar un agente dispersante, por ejemplo organosilanos, polímeros con contenido en grupos epóxido o polímeros de estireno injertados con anhídrido maleico. Los plastificantes más convenientes son los aceites minerales y ftalatos, que pueden añadirse en cantidades de entre el 0,05 y el 10 % en peso, en relación con el polímero de estireno.

Otro aspecto de la invención se refiere a una espuma de polímero de *estireno*, en particular una espuma de partículas de polímero de estireno o una espuma rígida de poliestireno extruido (XPS), que contiene como agente retardante de llama al menos uno de los compuestos de fósforo descritos al principio, así como azufre elemental y/o al menos un compuesto con contenido en azufre o un compuesto de azufre.

25 Se puede conseguir ventajosamente una espuma de polímero de *estireno* de los polímeros de *estireno* expandibles ignífugos (EPS) según la invención, en particular mediante la espumación y sinterización de bolitas de polímero o mediante la extrusión del granulado.

30 Las espumas de polímero de *estireno* expandible exentas de halógenos e ignífugas presentan preferentemente una densidad en un rango de 8 a 200 g/l, preferentemente en un rango de 10 a 50 g/l, y son preferentemente en más del 80 %, preferentemente entre el 95 y el 100 %, celdillas cerradas o bien poseen una estructura celular predominantemente de celdillas cerradas con más de 0,5 celdillas por mm<sup>3</sup>.

35 Según la invención, se emplea al menos uno de los compuestos de fósforo, en combinación con azufre y/o un compuesto con contenido en azufre o un compuesto de azufre a modo de agente o sinergista retardante de llama en polímeros de estireno expandibles (EPS) o granulados de polímero de estireno expandibles (EPS) o en espumas de polímero de *estireno*, en particular en espumas de partículas de polímero de estireno, obtenibles mediante la espumación de polímeros expandibles, o en espumas rígidas de poliestireno extruido (XPS).

40 Para la producción de espuma rígida de poliestireno extruido (XPS) ignífugo, se mezclan los compuestos de fósforo, los compuestos de azufre y un agente expansor con una masa fundida de polímero de estireno con ayuda de un mezclador dinámico o estático y, a continuación, se espuman, o los compuestos de fósforo y los compuestos de azufre se añaden mediante un mezclador dinámico o estático al polímero de poliestireno aún en forma de granulado y se funden, y a la masa fundida se le añade finalmente el agente expansor y se espuma.

Los compuestos de fósforo y los compuestos de azufre aplicables son como tales conocidos por el experto, así como procedimientos para su fabricación conforme a las prácticas especializadas habituales.

45 Los procedimientos para la fabricación de polímeros de *estireno* expandibles protegidos contra las llamas, por ejemplo de EPS en forma de granulados o perlas, también son conocidos para el experto. La fabricación de los polímeros de *estireno* según la invención con los compuestos de fósforo y los compuestos de azufre arriba indicados funciona básicamente de forma análoga. Por lo tanto, se pueden aplicar, por ejemplo, los ejemplos de ejecución de WO 2006/027241. Lo mismo es aplicable para las espumas de polímero de *estireno* o para la XPS.

50 También se conoce la forma en que se puede efectuar la adición del azufre o de los compuestos de azufre. Se puede incorporar azufre elemental, por ejemplo, en forma encapsulada o como gránulos o partículas recubiertos.

La presente invención describe detalladamente a continuación conforme a su primer aspecto a modo de ejemplo, sobre la base de cinco ejemplos de ejecución concretos, 1 a 5, sin carácter restrictivo. En los ejemplos 6 a 10, se trata de ejemplos comparativos para mostrar el efecto sinérgico del sistema de agentes retardantes de llama:

55 de Los ejemplos de ejecución concretos y ventajosos muestran combinaciones de agentes retardantes de llama

- polifosfato de amonio (APP) con azufre amarillo (S<sub>8</sub>),
  - polifosfato de amonio (APP) con tiosulfato de amonio (ATS),
  - polifosfato de amonio (APP) con sulfuro de cinc (ZnS),
  - trifenilfosfina con cisteína y
- 5 - trifenilfosfina con polisulfuro de fenileno (PPS).

Ejemplo 1 (ejemplo de ejecución de APP + S):

10 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena Mw = 200.000 g/mol, inhomogeneidad Mw/Mn = 2,5), se le añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo un 12 % en peso de polifosfato de amonio (APP) y un 2 % en peso de azufre amarillo (S<sub>8</sub>), en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 190 °C. La masa fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

Ejemplo 2 (ejemplo de ejecución de APP + ATS):

15 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena Mw = 200.000 g/mol, inhomogeneidad Mw/Mn = 2,5), se le añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo un 12 % en peso de polifosfato de amonio (APP) y un 5 % en peso de tiosulfato de amonio (ATS), en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 150 °C. La masa fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

20 Ejemplo 3 (ejemplo de ejecución de APP + ZnS):

25 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena Mw = 200.000 g/mol, inhomogeneidad Mw/Mn = 2,5), se le añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo un 12 % en peso de polifosfato de amonio (APP) y un 5 % en peso de sulfuro de cinc (ZnS), en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 190 °C. La masa fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

Ejemplo 4 (ejemplo de ejecución de trifenilfosfina + cisteína):

30 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena Mw = 200.000 g/mol, inhomogeneidad Mw/Mn = 2,5), se añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo, un 12 % en peso de trifenilfosfina y un 5 % en peso de cisteína, en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 190 °C. La masa fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

Ejemplo 5 (ejemplo de ejecución de trifenilfosfina + PPS):

35 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena Mw = 200.000 g/mol, inhomogeneidad Mw/Mn = 2,5), se le añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo un 12 % en peso de trifenilfosfina y un 5 % en peso de polisulfuro de fenileno (PPS), en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 190 °C. La masa fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo con los ejemplos 1, 2 y 3, solo APP):

El ejemplo 1 fue repetido con la diferencia de que no se añadió ningún azufre o compuesto de azufre.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo con los ejemplos 4 y 5, solo trifenilfosfina):

El ejemplo 4 fue repetido con la diferencia de que no se añadió ningún azufre o compuesto de azufre.

45 Ejemplo 8 (ejemplo comparativo con el ejemplo 3, solo ZnS):

El ejemplo 3 fue repetido con la diferencia de que no se añadió ningún compuesto de fósforo.

Ejemplo 9 (ejemplo comparativo con el ejemplo 5, solo PPS):

El ejemplo 5 fue repetido con la diferencia de que no se añadió ningún compuesto de fósforo.

Ejemplo 10 (ejemplo de referencia, HBCD):

5 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena Mw = 200.000 g/mol, inhomogeneidad Mw/Mn = 2,5), se le añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo un 2 % en peso de HBCD (hexabromociclododecano), en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 190 °C. La masa fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

10 La siguiente tabla 1 muestra los resultados de forma clara unos junto a otros, habiéndose comprobado la reacción al fuego de probetas de ensayo definidas así como el tiempo hasta el colapso de las perlas de espuma espumadas o bien la estabilidad.

Tabla 1: evaluación de los polímeros expandibles o de las espumas de polímero

	Ensayo de fuego	Estabilidad
Ensayo 1 (según ejemplo 1)	2	1
Ensayo 2 (según ejemplo 2)	2	1
Ensayo 3 (según ejemplo 3)	3	1
Ensayo 4 (según ejemplo 4)	1	3
Ensayo 5 (según ejemplo 5)	2	2
Ensayo 6 (según ejemplo 6)	5	1
Ensayo 7 (según ejemplo 7)	4	3
Ensayo 8 (según ejemplo 8)	5	1
Ensayo 9 (según ejemplo 9)	4	1
Ensayo de referencia (según ejemplo 10)	1	1

Los resultados de los ensayos en las dos columnas de la derecha se obtuvieron mediante ensayos con productos de los ejemplos 1 a 10 antes descritos.

15 Los ejemplos 6 a 9 representan los puntos de referencia para los ejemplos 1 a 5. Como referencia para el estado de la técnica, se aplica el ejemplo 10.

En este ensayo de referencia 10, se tienen en cuenta todas las evaluaciones de los ensayos, en el sentido de que los resultados están expresados mediante valores numéricos del 1 al 5, tendiendo las cifras menores, en especial el 1, a ser más ventajosas y las cifras mayores, en particular el 5, más desfavorables.

20 En concreto:

Ensayo de fuego (columna 2 de la tabla 1):

Los granulados de EPS obtenidos con los ejemplos se preespumaron con vapor de agua saturado formando perlas de espuma con una densidad aparente de entre 15 y 25 kg/m<sup>3</sup>, se almacenaron temporalmente durante 24 horas y se conformaron en una máquina de moldeo para obtener placas de espuma.

25 De las placas de espuma, se cortaron probetas de ensayo de 2 cm de espesor que, tras 72 horas de acondicionamiento a 70 °C, se sometieron a un ensayo de fuego según DIN 4102-2 (ensayo de resistencia al fuego B2).

30 Los resultados evaluados con las cifras del 1 a 5 se evaluaron en contraposición con EPS protegido contra las llamas con hexabromociclododecano (HBCD) (ejemplo 8). En la columna "ensayo de fuego", los valores 1 significan aquí que la sustancia de ensayo se comporta en cuanto a su reacción al fuego igual de bien que EPS protegido con HBCD. Los valores 5 significan que la reacción al fuego es muy mala y que no se corresponde con la del EPS ignífugo.

Estabilidad (columna 3 de la tabla 1) de las estructuras de espuma:

Los granulados de EPS obtenidos con los ejemplos fueron sometidos a vapor de agua saturado y se determinó el tiempo hasta que se produjo un hundimiento de las perlas. Este tiempo se evaluó en el resumen de los resultados en contraposición con partículas de EPS sin agente retardante de llama. Debido al efecto plastificante del agente retardante de llama a base de fosfato, las partículas de EPS mostraron distintos grados de estabilidad en la preespumación.

5 Aquí, los valores 1 de la columna 3 significan que las perlas presentan una estabilidad normal. Los valores 5 significan que las perlas se hundieron inmediatamente sin que se crease una estructura de espuma que fuese apropiada para la fabricación de la pieza moldeada.

10 Como puede verse claramente por los resultados, los materiales de los ejemplos del 1 al 5 presentan resultados sorprendente y claramente mejorados en el ensayo de fuego en comparación con los materiales de los ejemplos 6 a 9, que no eran de esperar, sobre todo a este nivel.

Ni con la adición de únicamente compuestos de fósforo (ejemplos 6 y 7) ni con la adición de únicamente compuestos de azufre (ejemplos 8 y 9) pudieron alcanzarse resultados comparables.

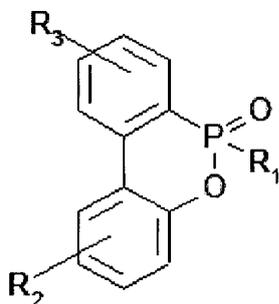
El comportamiento de protección ignífuga ha aumentado sinérgicamente con la adición simultánea de los compuestos de fósforo y los compuestos de azufre.

15 Los polímeros de estireno y espumas según la invención o bien protegidos de este modo son, por lo tanto, considerablemente más ventajosos en cuanto a su reacción al fuego que los polímeros protegidos únicamente con compuestos de fósforo o compuestos de azufre.

También sorprendentemente, únicamente se incidió de forma irrelevante en la estabilidad o bien incluso se aumentó.

20 Segundo aspecto de la invención (reivindicaciones 13 a 24):

Según un segundo aspecto especialmente ventajoso, la presente invención se refiere a polímeros de *estireno* expandibles ignífugos con al menos un agente expansor, que contienen como agente retardante de llama al menos un compuesto de fósforo con la fórmula general (I) o hidrolizados o sales de este:



25 (I)

en la que los radicales R representan, independientemente entre sí:

30 -H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> sustituido o no sustituido, alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquiloarilo C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alquiltio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o bien -OH o -SH, así como sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de amonio o de fosfonio.

La invención, conforme al segundo aspecto, se refiere además a un procedimiento para la fabricación de estos polímeros de *estireno*, además de a espumas de polímero de *estireno* protegidas con estos agentes retardantes de llama y a un procedimiento para su fabricación, así como al uso especial de los agentes retardantes de llama arriba indicados en polímeros de estireno expandibles y en espumas de polímero de estireno.

35 El equipamiento de las espumas de polímero con agentes retardantes de llama es importante o es un requisito imprescindible en muchos campos. La reglamentación sobre el uso de espumas de partículas de poliestireno a partir de poliestireno expandible (EPS) o de placas extruidas de espuma de poliestireno (XPS) como material aislante para edificios exige en la mayoría de los casos una protección contra las llamas. Los polímeros, homopolímeros o copolímeros de poliestireno se suelen hacer fuertemente piroretardantes con compuestos con contenido en halógenos, 40 en particular compuestos orgánicos bromados como el hexabromociclododecano (HBCD). Estos y una serie de otras

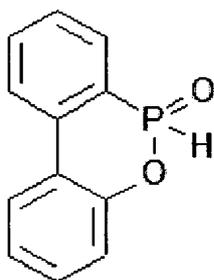
sustancias bromadas están siendo cuestionados o ya prohibidos debido a su potencial peligro para el medio ambiente y para la salud.

5 Como alternativa existen numerosos agentes retardantes de llama exentos de halógenos. Sin embargo, los agentes retardantes de llama exentos de halógenos, para lograr el mismo efecto retardante de llama que los agentes retardantes de llama que llevan halógenos suelen tener que emplearse, por lo general, en cantidades más elevadas.

10 Por este motivo, entre otros, los agentes retardantes de llama exentos de halógenos, que se pueden emplear en polímeros termoplásticos compactos, a menudo no se pueden emplear del mismo modo en espumas de polímero, ya que o bien perturban el proceso de espumado o bien afectan negativamente a las propiedades mecánicas y térmicas de la espuma de polímero. En la producción de poliestireno expandible mediante polimerización en suspensión, las elevadas cantidades de agentes retardantes de llama también pueden reducir la estabilidad de la suspensión y, con ello, perturbar o afectar negativamente al proceso de producción.

El efecto de los agentes retardantes de llama empleados en polímeros compactos en espumas de polímero a menudo no es predecible debido a las particularidades de dicho tipo de espumas y a las distintas reacciones al fuego o bien debido a las distintas pruebas de comportamiento en fuego.

15 Del estado de la técnica, en este sentido, en WO 2006/027241 se describe un agente retardante de llama exento de halógenos para espumas de polímero que no influye significativamente en el proceso de espumación ni en las propiedades mecánicas y también permite la producción de espumas de polímero predominantemente de celdillas cerradas. En este agente retardante de llama se trata de un compuesto de fósforo conocido y común desde principios de los años 70, que se puede fabricar, por ejemplo, según JP-A 2004-035495, JP-A 2002-069313 o JP-A 2001-115047. Se menciona como especialmente preferente, pero no restrictivamente, el compuesto de fósforo 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (6H-dibenzo(c, e)-oxafosforin-6-óxido, DOP-O, CAS [35948-25-5]):



DOPO

25 Este agente retardante de llama ya se puede emplear razonablemente bien, pero aún existe la necesidad de hacer estos polímeros o espumas de polímero más resistentes al fuego y aumentar esta resistencia con el menor contenido posible de agentes retardantes de llama o sin incrementar el contenido de agentes retardantes de llama.

El cometido del segundo aspecto de la presente invención es, por lo tanto, crear un polímero de estireno expandible ignífugo y con buena resistencia al fuego, con un contenido bajo en agentes retardantes de llama y de buena calidad.

30 Además, también es cometido del segundo aspecto de la invención crear un procedimiento ventajoso para la producción de dicho tipo de polímeros de *estireno*.

Otro objetivo del segundo aspecto de la invención consiste en crear una espuma de polímero de *estireno* ignífuga y exenta de halógenos, pero de la calidad correspondiente, con una buena reacción al fuego así como buenas propiedades mecánicas, y también un procedimiento de producción ventajoso para ello.

35 Es especialmente conveniente que el polímero de *estireno* o la espuma de polímero de *estireno* cumpla también los estrictos requisitos de resistencia al fuego para, por ejemplo, el ámbito de la construcción, como por ejemplo el ensayo de resistencia al fuego B2 según DIN 4102-2 o el ensayo de reacción al fuego según EN 11925-2.

Estos cometidos se resuelven mediante las reivindicaciones independientes 13, 17, 20 o 24.

40 El objetivo del segundo aspecto de la invención se resuelve con el polímero de *estireno* mediante las características distintivas de la reivindicación 13, añadiendo adicionalmente como agente o sinergista retardante de llama azufre y/o al menos un compuesto con contenido en azufre o un compuesto de azufre.

Sorprendentemente, se ha comprobado que este tipo de polímeros de *estireno* o espumas de polímero de *estireno* ignífugos presentan un efecto mejorado en un grado inesperado como agente retardante de llama. Esto permite reducir la cantidad total de agentes retardantes de llama, lo que conlleva numerosas ventajas, entre otras en el proceso de producción, en cuanto a costes, propiedades mecánicas del producto, etc. En particular, no afecta tampoco

considerablemente al proceso de espumado ni a las propiedades mecánicas de la espuma, con lo que se consigue un producto de alta calidad.

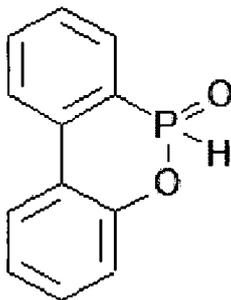
5 Los sustituyentes o radicales R de la fórmula (I) son independientes entre sí y puede ser iguales o distintos, o incluso no aparecer en absoluto. Por ejemplo, en ambos anillos de benceno del compuesto (I) pueden estar formados respectivamente entre 0 y 4 radicales iguales o distintos entre sí, que a su vez pueden ser iguales o distintos a los radicales del otro anillo de benceno.

10 Bajo el contenido de "alquilo" de los sustituyentes opcionales R de los compuestos de fósforo según la fórmula (I) deben entenderse tanto alifáticos saturados como insaturados, que pueden ser lineales o ramificados, siendo preferentemente grupos insaturados. Los sustituyentes R comprenden preferentemente grupos alquilo de cadena corta con no más de 6 átomos de carbono, preferentemente no más de 4 o de 3, aún mejor no más de 2, o bien fenilo como grupo arilo. Se prefieren los radicales de cadena corta porque los radicales de cadena más larga, un grado más elevado de saturación y una cantidad mayor de sustituyentes pueden influir negativamente en el efecto ignífugo. Se da preferencia a los compuestos de fósforo especialmente eficaces, preferentemente no sustituidos, por ejemplo DOPO.

15 En caso de que haya sustituyentes R, estos presentan preferentemente un sustituyente con contenido en azufre, como por ejemplo, -SH,  $\text{SO}_3\text{NH}_4$ , -SO o  $-\text{SO}_2-$ , o un sustituyente con contenido en fósforo, como por ejemplo  $-\text{PO}(\text{ONH}_4)_2$  o similares, para mejorar así aún más el efecto ignífugo.

20 De las sales óptimas de los posibles grupos SH u OH de los compuestos de fósforo, se emplean preferentemente las sales de amonio o de fosfonio, ya que también estas pueden contribuir al efecto ignífugo. Los iones de amonio y de fosfonio se pueden presentar en vez de átomos de hidrógeno respectivamente hasta cuatro radicales orgánicos, por ejemplo los sustituyentes R arriba definidos (es decir,  $\text{NR}_4^+$  o bien  $\text{PR}_4^+$ ), si bien en el caso del amonio se da preferencia al hidrógeno como sustituyente.

El representante especialmente preferente de los compuestos de fósforo es el compuesto 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO):



25 así como hidrolizados de anillo abierto de este.

30 En otros compuestos de fósforo preferentes, el radical R1 es un -OH,  $-\text{ONH}_4$ , -SH, -S-DOPO, o -S-DOPS. De esto resultan los siguientes compuestos de fósforo: 9,10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO-OH), 9,10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido-sal de amonio (DOPO- $\text{ONH}_4$ ), 9,10-dihidro-10-mecapto-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO-SH), Bis(9,10-dihidro-9-oxa-10-oxo-10-fosfafenantreno-10-il)óxido (DOPO-S-DOPO) o 9, 10-dihidro-10-(9, 10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-fosfa-10-tioxo-fenantreno-10-iltio)-9-oxa-10-fofafenantreno-10-óxido (DOPO-S-DOPS).

Una forma de ejecución ventajosa de los polímeros de estireno expandibles consiste en que los compuestos de fósforo estén contenidos a modo de agentes retardantes de llama en una cantidad de entre el 0,5 y el 25 % en peso, en particular entre el 3 y el 15 % en peso, en relación con el peso total del polímero.

35 Como compuestos de azufre se pueden emplear, por ejemplo, sulfuros, sulfitos, sulfatos, sulfanos, sulfoxilatos, sulfonas, sulfonatos, tiosulfatos, tionitas, tionatos, bisulfatos, sulfóxidos, nitruros de azufre, halogenuros de azufre y/o compuestos de organoazufre como tioles, tioéteres, tiofenos, etc.

40 Es especialmente apto el azufre elemental o el ciclooctaazufre ( $\text{S}_8$ ) amarillo, que se añade ventajosamente en una cantidad de entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 5% en peso, más preferentemente aproximadamente el 2 % en peso, en relación con el granulado de EPS obtenido.

Resulta ventajoso que los compuestos con contenido de azufre o los compuestos de azufre como por ejemplo, tiosulfato de amonio, disulfuro de dicaprolactam, polisulfuro de fenileno, sulfuro de cinc, etc presenten una reducción de peso menor al 10 % en peso en un análisis realizado por gravimetría (TGA), por debajo de los 115 °C.

Es especialmente ventajoso que el compuesto con contenido de azufre o compuesto de azufre presente al menos un enlace disulfuro, en el que al menos uno de los átomos de azufre esté presente en una forma bivalente, por ejemplo, bisulfitos, bitionitas, cisteína, bisulfuro de amilfenol, bisulfuro de poli-tert-butilfenol, etc.

5 Los polímeros expandibles según la invención son polímeros de estireno expandibles (EPS) o bien granulados de polímero de estireno expandible (EPS), compuestos en particular de homopolímeros y copolímeros de estireno, preferentemente poliestireno cristal blanco (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), poliestireno de polimerización aniónica o poliestireno de alto impacto de polimerización aniónica (A-IPS), copolímeros de estireno alfa-metilestireno, polímeros de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), acriléster estireno acrilonitrilo (ASA), metacrilato de metilo butadieno estireno (MBS), metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), polímeros o mezclas de estos, o con poliéter de fenilo (PPE). En particular en el poliestireno, son especialmente necesarios los productos de alta calidad.

15 Los polímeros de estireno mencionados se pueden mezclar para mejorar las propiedades mecánicas o la resistencia a la temperatura, posiblemente empleando compatibilizadores, con polímeros termoplásticos como poliamidas (PA), poliolefinas como polipropileno (PP) o polietileno (PE), poliacrilatos como el polimetacrilato de metilo (PMMA), policarbonato (PC), poliésteres como el teraflato de polietileno (PET) o tereftalato de polibutileno (PBT), poliétersulfonas (PES), poliétercetona o poliétersulfuros (PES) o mezclas de estos, por regla general en cantidades de en total un máximo de hasta el 30 % en peso, preferentemente en un rango del 1 al 10 % en peso, en relación con la masa fundida de polímero.

20 Además, también son posibles las mezclas, dentro del rango de cantidades mencionadas, con por ejemplo polímeros hidrófobos modificados o funcionalizados u oligómeros, cauchos como los poliacrilatos o polidienos, como por ejemplo los copolímeros en bloque de estireno-butadieno o copoliésteres biodegradables alifáticos o alifático/aromáticos.

Como compatibilizadores pueden emplearse copolímeros de estireno modificados con anhídrido maleico, polímeros con grupos epóxido u organosilanos.

25 La efectividad de los compuestos de fósforo se puede mejorar aún más con la adición de sinergistas retardantes de llama apropiados, como el generador de radicales térmico peróxido de dicumilo, peróxido de diterbutilo o dicumilo.

30 También se pueden emplear adicionalmente otros agentes retardantes de llama como la melamina, cianuratos de melamina, óxidos de metal, hidróxidos de metal, fosfatos, fosfinatos o sinergistas como  $Sb_2O_3$  o compuestos de cinc.

35 Cuando se puede prescindir de la exención total de halógenos del polímero o de la espuma de polímero, pueden producirse espumas con bajo contenido en halógenos mediante el uso de compuestos de fósforo y la adición de cantidades menores de agentes retardantes de llama que contienen halógenos, en particular bromados, como el hexabromociclododecano (HBCD), preferentemente en cantidades en un rango del 0,05 al 1, en particular del 0,1 al 0,5 % en peso.

Otro aspecto de la invención se refiere a la producción de dicho tipo de polímeros de *estireno*. Según la invención, los polímeros de estireno expandibles ignífugos mencionados al principio se pueden producir mezclando los agentes retardantes de llama arriba indicados, así como azufre y/o al menos un compuesto con contenido de azufre o un compuesto de azufre, del modo de por sí ya conocido.

40 En una forma ventajosa de realización del proceso, está previsto que el agente retardante de llama, por ejemplo DOPO, el/los compuesto(s) de azufre y un agente expansor se mezclen con una masa fundida de polímero de estireno con la ayuda de un mezclador dinámico o estático y que a continuación se granule.

45 Como alternativa, puede estar previsto que el agente retardante de llama, por ejemplo DOPO, así como el/los compuesto(s) de azufre se mezclen con la ayuda de un mezclador dinámico o estático con el polímero de poliestireno aún en forma de gránulos, se fundan y a continuación la masa fundida se mezcle con agente expansor y se granule.

Como alternativa, puede estar previsto además que el agente retardante de llama, por ejemplo DOPO, y el/los compuesto(s) de azufre se mezclen con la ayuda de un mezclador dinámico o estático con el EPS aún en forma de gránulos y que la mezcla se funda a continuación y se granule.

50 Como alternativa, puede estar previsto también que la producción de granulado mediante la polimerización en suspensión de estireno en una suspensión acuosa se realice en presencia del agente retardante de llama, por ejemplo DOPO, el/los compuesto(s) de azufre y un agente expansor.

Otro procedimiento para la producción de los polímeros de estireno expandibles (EPS) ignífugos, según la invención, comprende las siguientes etapas:

- Dosificación conjunta en un extrusor de granulado de PS o EPS con un peso molecular de  $M_w > 120.000$  g/mol, preferentemente entre 150.000 y 250.000 g/mol, más entre 180.000 y 220.000 g/mol, así como del agente retardante de llama, en particular DOPO, el compuesto de azufre y posiblemente de uno o varios aditivos más,
- 5 - Fundición conjunta de todos los componentes en el extrusor
- Adición opcional de al menos un agente expansor
- Mezcla de todos los componentes a una temperatura  $> 120$  °C
- 10 - Granulación mediante granulación sumergida a presión, por ejemplo a entre 1 y 20 bar, hasta una tamaño de gránulo  $< 5$  mm, preferentemente entre 0,2 y 2,5 mm, a una temperatura del agua de entre 30 y 100 °C, en particular de entre 50 y 80 °C,
- Posiblemente revestimiento superficial con agentes de recubrimiento, por ejemplo silicatos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos.

15 Los polímeros de estireno expandibles (EPS) exentos de halógenos e ignífugos y las espumas de poliestireno extruido (XPS) según la invención pueden fabricarse con la incorporación de un agente expansor, un compuesto de fósforo con la fórmula general (I) o del producto hidrolizado o una sal de éste, así como azufre elemental y/o un compuesto que contiene azufre o un compuesto de azufre en la masa fundida de polímero y la posterior extrusión para formar placas de espuma extruidas, barras de espuma o granulados expandibles.

20 Preferentemente, el polímero de estireno expandible presenta un peso molecular  $> 120.000$ , preferentemente en un rango de 180.000 a 220.000 g/mol. Debido a la reducción del peso molecular por la distorsión y/o el efecto de la temperatura, el peso molecular del poliestireno expandible suele estar por lo general unos 10.000 g/mol por debajo del peso molecular del poliestireno empleado.

25 A la masa fundida de polímero de estireno se le pueden mezclar también reciclados de polímero de entre los polímeros termoplásticos mencionados, en particular polímeros de estireno y polímeros de estireno expandibles (EPS) en cantidades que no empeoran significativamente sus propiedades, por lo general en cantidades de como máximo el 50 % en peso, en particular en cantidades de entre el 1 y el 20 % en peso.

30 La masa fundida de polímero de estireno que contiene agentes expansores incluye por lo general uno o varios agentes expansores distribuidos homogéneamente en una cantidad total de entre el 2 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 7 % en peso, en relación con la masa fundida de polímero de estireno que contiene agentes expansores. Como agentes expansores son aptos los agentes expansores físicos empleados habitualmente en el EPS, como los hidrocarburos alifáticos con entre 2 y 7 átomos de carbono, alcoholes, cetonas, éteres o hidrocarburos halogenados. Preferentemente, se emplean isobutano, n-butano, isopentano y n-pentano. Para la XPS se emplean preferentemente  $CO_2$  o mezclas con alcoholes o cetonas.

La cantidad añadida de agente expansor se selecciona de tal modo que los polímeros de estireno expandibles (EPS) presenten una capacidad de expansión de entre 7 y 200 g/l, preferentemente de entre 10 y 50 g/l.

35 Los granulados de polímero de estireno expandible (EPS) según la invención presentan por lo general una densidad aparente a granel de como máximo 700 g/l, preferentemente en el rango de 590 a 660 g/l.

40 Además, se pueden añadir a la masa fundida de polímero de estireno aditivos, agentes nucleantes, materiales de relleno, plastificantes, colorantes y pigmentos soluble e insolubles, orgánicos y/o inorgánicos, por ejemplo absorbentes IR como el negro de carbono, grafito o polvo de aluminio, juntos o por separado, por ejemplo mediante un mezclador o un extrusor lateral. Por lo general, los colorantes y pigmentos se añaden en cantidades en el rango de entre el 0,01 y el 30, preferentemente en el rango entre el 1 y el 10 % en peso. Para una distribución homogénea y microdispersa de los pigmentos en el polímero de estireno, puede ser conveniente, en especial en pigmentos polares, aplicar un agente dispersante, por ejemplo organosilanos, polímeros con contenido en grupos epóxido o polímeros de estireno injertados con anhídrido maleico. Los plastificantes más convenientes son los aceites minerales y ftalatos, que pueden añadirse en cantidades de entre el 0,05 y el 10 % en peso, en relación con el polímero de estireno.

45 Otro aspecto de la invención se refiere a una espuma de polímero de *estireno*, en particular una espuma de partículas de polímero de estireno o una espuma rígida de poliestireno extruido (XPS), que contiene como agente retardante de llama al menos uno de los compuestos de fósforo mencionados al principio de la fórmula general (I) o bien hidrolizados de anillo abierto o sales de esto, así como azufre elemental y/o al menos un compuesto con contenido en azufre o un compuesto de azufre.

50 Se puede conseguir ventajosamente una espuma de polímero de *estireno* de los polímeros de *estireno* expandibles (EPS) ignífugos según la invención, en particular mediante la espumación y sinterización de bolitas de polímero o mediante la extrusión del granulado.

Las espumas de polímero de *estireno* expandible exentas de halógenos e ignífugas presentan preferentemente una densidad en un rango de 8 a 200 g/l, preferentemente en un rango de 10 a 50 g/l, y son preferentemente en más del 80 %, preferentemente entre el 95 y el 100 %, celdillas cerradas o bien poseen una estructura celular predominantemente de celdillas cerradas con más de 0,5 celdillas por mm<sup>3</sup>.

5 Según la invención, se emplea al menos uno de los compuestos de fósforo de la fórmula general (I) o hidrolizados de anillo abierto o sales de estos, en combinación con azufre y/o un compuesto con contenido en azufre o un compuesto de azufre a modo de agente o sinergista retardante de llama en polímeros de estireno expandibles (EPS) o granulados de polímero de estireno expandibles (EPS) o en espumas de polímero de *estireno*, en particular en espumas de partículas de polímero de estireno, obtenibles mediante la espumación de polímeros expandibles, o en espumas rígidas de poliestireno extruido (XPS).

15 Para la producción de espuma rígida de poliestireno extruido (XPS) ignífuga, se mezclan los compuestos de fósforo, los compuestos de azufre y un agente expansor con una masa fundida de polímero de estireno con ayuda de un mezclador dinámico o estático y, a continuación se espuma, o bien se añaden los compuestos de fósforo y los compuestos de azufre mediante un mezclador dinámico o estático al polímero de poliestireno aún en forma de granulado y se funden, y a la masa fundida se le añade finalmente el agente expansor y se espuma.

20 Los compuestos de fósforo utilizables en la invención según (I) y su fabricación son suficientemente conocidos por el experto. La fabricación de polímeros de *estireno* expandibles protegidos contra las llamas de este modo, por ejemplo de EPS en forma de granulados o perlas, también es en sí conocida para el experto. La fabricación de los polímeros según la invención, con los agentes retardantes de llama arriba indicados y azufre o un compuesto de azufre, funciona básicamente de forma análoga. Por lo tanto, se pueden aplicar, por ejemplo, los ejemplos de ejecución de WO 2006/027241. Lo mismo es aplicable para las espumas de polímero o para la XPS.

También se conoce la forma en que se puede efectuar la adición del azufre o de los compuestos de azufre. Se puede incorporar azufre elemental, por ejemplo, en forma encapsulada o como gránulos o partículas recubiertos.

25 La presente invención se describe detalladamente a continuación conforme a su segundo aspecto a modo de ejemplo sobre la base de cuatro ejemplos de ejecución concretos, 1 a 4, pero no restrictivos. En los ejemplos 5 a 8, se trata de ejemplos comparativos para mostrar el efecto sinérgico del DOPO y azufre:

Ejemplo 1 (ejemplo de ejecución de DOPO 7,5 % + S):

30 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena MW = 200.000 g/mol, inhomogeneidad MW/Mn = 2,5), se le añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo un 7,5 % en peso de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y un 2 % en peso de azufre amarillo (S<sub>8</sub>), en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 190 °C. La masa fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

Ejemplo 2 (ejemplo de ejecución de DOPO 15 % + S):

35 El ejemplo 1 fue repetido con la diferencia de que se añadió el 15 % en peso de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO), en relación con el granulado de EPS obtenido.

Ejemplo 3 (ejemplo de ejecución de DOPO 15 % + ATS):

El ejemplo 2 fue repetido con la diferencia de que se añadió el 6 % en peso de tiosulfato de amonio (ATS), en relación con el granulado de EPS obtenido.

40 Ejemplo 4 (ejemplo de ejecución de DOPO 15 % + DCDS):

El ejemplo 2 fue repetido con la diferencia de que se añadió el 7 % en peso de disulfuro de dicaprolactam (DCDS), en relación con el granulado de EPS obtenido.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo con el ejemplo 1, solo DOPO 7,5 %, sin S):

El ejemplo 1 fue repetido con la diferencia de que no se añadió ningún azufre.

45 Ejemplo 6 (ejemplo comparativo con el ejemplo 2, solo DOPO 15 %, sin S):

El ejemplo 2 fue repetido con la diferencia de que no se añadió ningún azufre.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo, solo S, sin DOPO):

50 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena MW = 200.000 g/mol, inhomogeneidad MW/Mn = 2,5), se le añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo un 2 % en peso de azufre amarillo (S<sub>8</sub>), en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 190 °C. La masa

fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

Ejemplo 8 (ejemplo comparativo, solo HBCD, sin S, sin DOPO):

5 A un polímero de estireno (SUNPOR EPS-STD: 6 % en peso de pentano, longitud de cadena MW = 200.000 g/mol, inhomogeneidad MW/Mn = 2,5), se le añadió en la zona de entrada de un extrusor de doble husillo un 2 % en peso de HBCD (hexabromociclododecano), en relación con el granulado EPS obtenido, y se fundió en el extrusor a 190 °C. La masa fundida de polímero así conseguida se transportó a través de una placa de inyección con un caudal de paso de 20 kg/h y se granuló con un granulador sumergido a presión hasta formar gránulos compactos de EPS.

10 La siguiente tabla 1 muestra los resultados de forma clara unos junto a otros, habiéndose comprobado la reacción al fuego de probetas de ensayo definidas, así como la estabilidad y el tiempo hasta el colapso de las perlas de espuma espumadas, al igual que el olor.

Tabla 1: evaluación de los polímeros expandibles o de las espumas de polímero

	Ensayo de fuego	Estabilidad	Olor
Ensayo 1 (según el ejemplo 1)	3	3	4
Ensayo 2 (según el ejemplo 2)	1	4	4
Ensayo 3 (según el ejemplo 3)	1	2	3
Ensayo 4 (según el ejemplo 4)	1	3	2
Ensayo 5 (según el ejemplo 5)	5	2	1
Ensayo 6 (según el ejemplo 6)	4	4	1
Ensayo 7 (según el ejemplo 7)	5	1	4
Ensayo 8 (según el ejemplo 8)	1	1	1

15 Los resultados de los ensayos de las columnas de la derecha se obtuvieron mediante ensayos con productos de los ejemplos 1 a 8 antes descritos.

Aquí, por ejemplo, el ejemplo 6 representa, conforme a un polímero o espuma protegido/a contra las llamas únicamente con DOPO y sin azufre, un punto de referencia con respecto a los ejemplos 2, 3 y 4, ya que las cantidades de DOPO son las mismas.

20 Como referencia adicional para el estado de la técnica se aplica el ejemplo 8. En este ensayo de referencia 8, se tienen en cuenta todas las evaluaciones de los ensayos, en el sentido de que los resultados están expresados mediante valores numéricos del 1 al 5, tendiendo las cifras menores, en especial el 1, a ser más ventajosas y las cifras mayores, en particular el 5, más desfavorables.

En concreto:

Ensayo de fuego (columna 2 de la tabla 1):

25 Los granulados de EPS obtenidos con los ejemplos se preespumaron con vapor de agua saturado formando perlas de espuma con una densidad aparente de entre 15 y 25 kg/m<sup>3</sup>, se almacenaron temporalmente durante 24 horas y se conformaron en una máquina de moldeo para obtener placas de espuma.

30 De las placas de espuma, se cortaron probetas de ensayo de 2 cm de espesor que, tras 72 horas de acondicionamiento a 70 °C, se sometieron a un ensayo de fuego según la DIN 4102-2 (ensayo de resistencia al fuego B2).

Los resultados evaluados con las cifras 1 a 5 se evaluaron en contraposición con EPS protegido contra las llamas con hexabromociclododecano (HBCD) (ejemplo 8). En la columna "ensayo de fuego", los valores 1 significan aquí que la sustancia de ensayo se comporta en cuanto a su reacción al fuego igual de bien que el EPS protegido con HBCD. Los valores 5 significan que la reacción al fuego es muy mala y que no se corresponde con la del EPS ignífugo.

35 Estabilidad de las estructuras de espuma (columna 3 de la tabla 1):

5 Los granulados de EPS obtenidos con los ejemplos fueron sometidos a vapor de agua saturado y se determinó el tiempo hasta que se produjo un hundimiento de las perlas. Este tiempo se evaluó en el resumen de los resultados en contraposición con partículas de EPS sin agente retardante de llama. Debido al efecto plastificante de los agentes retardantes de llama a base de fosfato, las partículas de EPS mostraron distintos grados de estabilidad en la preespumación.

Aquí, los valores 1 de la columna 3 significan que las perlas presentan una estabilidad normal. Los valores 5 significan que las perlas se hundieron inmediatamente sin que se crease una estructura de espuma que fuese apropiada para la fabricación de la pieza moldeada.

Olor (columna 4 de la tabla 1):

10 Los granulados de EPS obtenidos con los ejemplos se preespumaron con vapor de agua saturado formando perlas de espuma con una densidad aparente de entre 15 y 25 kg/m<sup>3</sup>, se almacenaron temporalmente durante 24 horas y se conformaron en una máquina de moldeo para obtener placas de espuma.

15 De las placas de espuma, se cortaron probetas de ensayo de 2 cm de espesor, que se sometieron a pruebas sensoriales de olor realizadas por varios trabajadores de laboratorio. La evaluación se produjo subjetivamente según los criterios “no apreciable” con la puntuación 1 y “molesto y desagradable” con la puntuación 5.

20 Como puede verse claramente por los resultados, los materiales de los ejemplos 2, 3 y 4 presentan un ensayo de fuego claramente mejorado en comparación con el material del ejemplo 6. Aunque, como puede verse en el ejemplo 7, la adición de solo azufre conlleva una reacción al fuego comparativamente peor, en los ensayos 2, 3 y 4 se consiguieron resultados sorprendentemente buenos, que tampoco cabía esperar a este nivel. Por lo tanto, los polímeros de *estireno* y espumas según la invención o bien protegidos de este modo son considerablemente más ventajosos, al menos en cuanto a su reacción al fuego, que los polímeros protegidos únicamente con DOPO, al igual que los polímeros mezclados con azufre puramente.

Ya con pequeñas cantidades de DOPO se observó un claro e inesperado aumento o mejora de la resistencia al fuego (ejemplo 1 en comparación con el ejemplo 5).

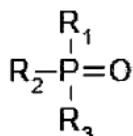
25 También sorprendentemente, únicamente se incidió de forma irrelevante en la estabilidad o bien incluso se aumentó.

Aunque la adición de sustancias con contenido de azufre produjo un efecto demostrable en el olor, este se mantuvo dentro de unos límites razonables por ejemplo en el ensayo 4 con disulfuro de dicaprolactam.

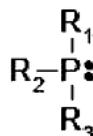
## REIVINDICACIONES

5 1. Polímeros de estireno expandibles (EPS) o granulados de polímero de estireno expandible (EPS) ignífugos, preferentemente con agentes retardantes de llama sin halógenos, con al menos un agente expansor, que como sistema de agentes retardantes de llama contienen una combinación de al menos un compuesto de fósforo como agente retardante de llama y al menos un compuesto de azufre, un compuesto con contenido de azufre y/o azufre como agente o sinergista de protección adicional contra las llamas, **caracterizados por que**

- 10 a) el compuesto de fósforo es
- fósforo elemental, en particular fósforo rojo, y/o
  - al menos un compuesto inorgánico de fósforo o hidrolizados o sales de este y/o
  - al menos un compuesto orgánico de fósforo de la fórmula general (I) o (II) o hidrolizados o sales de este



(I)



.(II)

en el que los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan respectivamente radicales orgánicos o inorgánicos, independientes entre sí,

y por que

- 15 b) el compuesto de azufre
- es un azufre elemental y/o
  - al menos un compuesto inorgánico u orgánico de azufre o un compuesto que contiene azufre.

20 2. Polímeros expandibles según la reivindicación 1, **caracterizados por que** el/los compuesto(s) de fósforo está(n) contenido(s) en una cantidad de entre un 0,5 y un 25 % en peso, en particular entre un 3 y un 15 % en peso, en relación con el peso total del polímero,

y/o

por que el/los compuesto(s) de fósforo presenta(n) una reducción de peso menor al 10 % en peso en un análisis realizado por gravimetría (TGA), por debajo de los 115 °C.

25 3. Polímeros expandibles según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** el/los compuesto(s) de azufre está(n) contenido(s) en una cantidad de entre el 0,5 y el 25 % en peso, en particular entre el 3 y el 15 % en peso, en relación con el peso total del polímero,

o

30 por que contienen ciclooctaazufre (S<sub>8</sub>) amarillo en una cantidad de entre el 0,1 y el 10 % en peso, en particular de entre aproximadamente el 0,5 y el 5 % en peso, más preferentemente aproximadamente el 2 % en peso, en relación con el peso total del polímero,

y/o

por que el/los compuesto(s) de azufre presenta(n) una reducción de peso menor al 10 % en peso en un análisis realizado por gravimetría (TGA) por debajo de los 115 °C

y/o

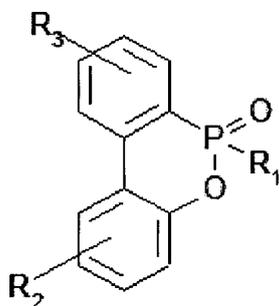
35 por que el/los compuesto(s) de azufre presenta(n) al menos un enlace disulfuro, en el que al menos uno de los átomos de azufre está presente en una forma bivalente, por ejemplo cisteína, bisulfuro de amilfenol y/o bisulfuro de poli-tert-butilfenol.

40 4. Polímeros expandibles según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los polímeros expandibles consisten en homopolímeros y copolímeros de estireno, preferentemente poliestireno cristal blanco (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), poliestireno de polimerización aniónica o poliestireno de alto impacto de polimerización aniónica (A-IPS), copolímeros de estireno alfa-metilestireno, polímeros de acrilonitrilo butadieno

estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), acriléster estireno acrilonitrilo (ASA), metacrilato de metilo butadieno estireno (MBS), metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), polímeros o mezclas de estos, o con poliéter de fenilo (PPE) o polisulfuro de fenilo (PPS).

- 5 5. Procedimiento para la producción de polímeros de estireno expandibles ignífugos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** como agente retardante de llama se emplea al menos un compuesto de fósforo según una de las reivindicaciones anteriores así como, a modo de agente o sinergista retardante de llama adicional, al menos un compuesto de azufre según una de las reivindicaciones anteriores.
- 10 6. Procedimiento para la producción de polímeros expandibles (EPS) ignífugos según la reivindicación 5,
- en el que se mezclan el/los compuesto(s) de fósforo y el/los compuesto(s) de azufre y un agente expansor con una masa fundida de polímero de estireno con la ayuda de un mezclador dinámico o estático y a continuación se granulan
- o
- en el que el/los compuesto(s) de fósforo y el/los compuesto(s) de azufre se mezclan con polímero de estireno aún en forma de gránulos con ayuda de un mezclador dinámico o estático y se funden y, a continuación, la masa fundida se mezcla con agente expansor y se granula
- 15 o
- en el que el/los compuesto(s) de fósforo y el/los compuesto(s) de azufre se mezclan con EPS aún en forma de gránulos con ayuda de un mezclador dinámico o estático y, a continuación, la mezcla se funde y se granula
- 20 o
- en el que la producción de granulado se efectúa mediante polimerización en suspensión de estireno en una suspensión acuosa en presencia del/de los compuesto(s) de fósforo y del/de los compuesto(s) de azufre y de un agente expansor.
- 25 7. Procedimiento para la producción de polímeros expandibles de estireno (EPS) ignífugos según la reivindicación 5 o 6 que comprende los siguientes pasos:
- Dosificación conjunta en un extrusor de granulado de PS o EPS con un peso molecular de  $M_w > 120.000$  g/mol, preferentemente entre 150.000 y 250.000 g/mol, más preferentemente entre 180.000 y 220.000 g/mol, así como del/de los compuesto(s) de fósforo y del/de los compuesto(s) de azufre y posiblemente de uno o varios aditivos más, en particular
- 30 a) sinergistas retardantes de llama, por ejemplo generadores de radicales térmicos como el peróxido de dicumilo, en una concentración de entre el 0,1 y el 20 % en peso,
- b) opacificantes de infrarrojos, por ejemplo grafito, negro de carbono, aluminio, dióxido de titanio, en una concentración de entre el 0,1 y el 1 % en peso,
- 35 c) estabilizadores, por ejemplo sustancias generadoras de radicales nitroxilo, como HTEMPO, en una concentración de entre el 0,1 y el 1 % en peso,
- d) otros agentes retardantes de llama halogenados o exentos de halógenos, por ejemplo HBCD, DOP-O, hidróxido de magnesio, en una concentración de entre el 0,1 y el 20 % en peso y/o
- e) materiales de relleno, por ejemplo creta, talco, silicatos, en una concentración de entre el 0,1 y el 20 % en peso.
- 40 - Fundición conjunta de todos los componentes en el extrusor
- Adición opcional de al menos un agente expansor
  - Mezcla de todos los componentes a una temperatura  $> 120$  °C
- 45 - Granulación mediante granulación sumergida a presión, por ejemplo a entre 1 y 20 bar, hasta un tamaño de gránulo  $< 5$  mm, preferentemente entre 0,2 y 2,5 mm, a una temperatura del agua de entre 30 y 100 °C, en particular de entre 50 y 80 °C,
- Posiblemente, revestimiento superficial con agentes de recubrimiento, por ejemplo silicatos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos.

8. Polímeros de estireno expandible (EPS) ignífugos obtenibles mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7.
- 5 9. Espuma de polímero de estireno, en particular espuma de partículas de polímero de estireno o de placas de espuma rígida extruidas de poliestireno (XPS), que contiene como agente retardante de llama al menos un compuesto de fósforo según la reivindicación 1 o 2, así como, a modo de agente o sinergista retardante de llama adicional, al menos un compuesto de azufre según una de las reivindicaciones de 1 a 3.
- 10 10. Espuma de polímero de estireno según la reivindicación 9, obtenible a partir de polímeros expandibles ignífugos según una de las reivindicaciones 1 a 4, en particular mediante la espumación y sinterización de polímeros o mediante extrusión.
- 10 11. Espuma de polímero de estireno según la reivindicación 9 o 10 con una densidad de entre 7 y 200 g/l y/o una estructura celular predominantemente de celdillas cerradas con más de 0,5 celdillas por mm<sup>3</sup> o bien una estructura en la que más del 80 % de las celdillas son cerradas.
- 15 12. Uso de al menos un compuesto de fósforo como agente retardante de llama según la reivindicación 1 o 2, en combinación con al menos un compuestos de azufre a modo de agente o sinergista retardante de llama adicional según una de las reivindicaciones de la 1 a la 3,
- en polímeros de estireno expandibles (EPS) o granulados de polímero de estireno expandibles (EPS) según una de las reivindicaciones de la 1 a la 4,
- o
- en espumas de polímero de estireno, en particular en espumas de partículas de polímero de estireno, obtenibles mediante la espumación de polímeros expandibles, o en espumas rígidas extruidas de poliestireno (XPS).
- 20 13. *Polímeros de estireno expandibles (EPS) o granulados de polímero de estireno expandible* ignífugos, que contienen al menos un agente expansor, en los que está contenido como agente retardante de llama al menos un compuesto de fósforo de la siguiente fórmula general (I), o hidrolizados o sales de este:



(I)

en la que los radicales R representan, independientemente entre sí:

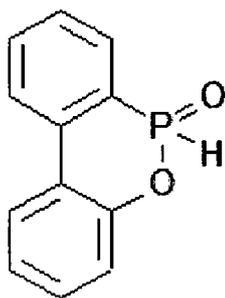
- 30 -H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> sustituido o no sustituido, alqueniilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquiloarilo C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alquiltio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o bien -OH o -SH así como sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de amonio o de fosfonio, **caracterizados por que** a modo de agente o sinergista de protección adicional contra las llamas contienen azufre y/o al menos un compuesto con contenido de azufre o un compuesto de azufre.

- 35 14. Polímeros expandibles según la reivindicación 13, **caracterizados por que** los radicales R representan grupos alquilo, grupos alcoxi o grupos alquiltio con entre 1 y 4 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 2 átomos de carbono,

y/o

por que los radicales R presentan un sustituyente que contiene azufre o fósforo, y/o

por que como compuesto de fósforo está contenido 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO),



su producto hidrolizado o sal metálica,

y/o

5

porque el/los compuesto(s) de fósforo está(n) contenido(s) a modo de agente retardante de llama en una cantidad de entre el 0,5 y el 25 % en peso, en particular entre el 3 y el 15 % en peso, en relación con el peso total del polímero.

10

15. Polímeros expandibles según la reivindicación 13 o 14, **caracterizados por que** contienen ciclooctaazufre (S<sub>8</sub>) amarillo, en una cantidad de entre el 0,1 y el 10 % en peso, en particular entre aproximadamente el 0,5 y el 5 % en peso, preferentemente aproximadamente el 2 % en peso, en relación con el peso total del polímero, y/o

por que los compuestos con contenido de azufre o los compuestos de azufre presentan una reducción de peso menor al 10 % en peso en un análisis realizado por gravimetría (TGA) por debajo de los 115 °C,

y/o

15

por que el compuesto con contenido de azufre o el compuesto de azufre presenta al menos un enlace disulfuro, en el que al menos uno de los átomos de azufre está presente en una forma bivalente, por ejemplo cisteína, bisulfuro de amilfenol y/o bisulfuro de poli-tert-butilfenol.

20

16. Polímeros expandibles según una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizados por que** los polímeros expandibles consisten en homopolímeros y copolímeros de estireno, preferentemente poliestireno cristal blanco (GPPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), poliestireno de polimerización aniónica o poliestireno de alto impacto de polimerización aniónica (A-IPS), copolímeros de estireno alfa-metilestireno, polímeros de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), acriléster estireno acrilonitrilo (ASA), metacrilato de metilo butadieno estireno (MBS), metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), polímeros o mezclas de estos, o con poliéter de fenilo (PPE).

25

17. Procedimiento para la producción de *polímeros de estireno* expandibles ignífugos según una de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizados por que** como agente retardante de llama se emplea al menos un compuesto de fósforo de la fórmula general (I) según la reivindicación 13 o 14, o bien hidrolizados de anillo abierto o sales de este, así como, a modo de agente o sinergista retardante de llama adicional, azufre y/o al menos un compuesto con contenido de azufre o un compuesto de azufre según una de las reivindicaciones 1, 3, 13 y/o 15.

30

18. Procedimiento para la producción de polímeros de estireno expandibles (EPS) ignífugos según la reivindicación 17,

- en el que el compuesto de fósforo, el azufre o el compuesto de azufre y un agente expansor se mezclan con una masa fundida de polímero de estireno con la ayuda de un mezclador dinámico o estático y, a continuación, se granulan

o

35

- en el que el compuesto de fósforo y el azufre o el compuesto de azufre se mezclan con ayuda de un mezclador dinámico o estático con polímero de estireno aún en forma de gránulos y se funden y, a continuación, la masa fundida se mezcla con agente expansor y se granula

o

40

- en el que el compuesto de fósforo y el azufre o el compuesto de azufre se mezclan con ayuda de un mezclador dinámico o estático con EPS aún en forma de gránulos y, a continuación, la mezcla se funde y se granula

o

- en el que la producción de granulado se efectúa mediante polimerización en suspensión de estireno en una suspensión acuosa en presencia del compuesto de fósforo, el azufre o el compuesto de azufre y de un agente expansor.
- 5 19. Procedimiento para la producción de polímeros de estireno expandibles (EPS) ignífugos según la reivindicación 17 o 18, que comprende los siguientes pasos:
- Dosificación conjunta en un extrusor de granulado de PS o EPS con un peso molecular de  $M_w > 120.000$  g/mol, preferentemente entre 150.000 y 250.000 g/mol, especialmente entre 180.000 y 220.000 g/mol, así como del compuesto de fósforo, el azufre o el compuesto de azufre y posiblemente de uno o varios aditivos más, en particular
- 10 a) sinergistas retardantes de llama, por ejemplo generadores de radicales térmicos como el peróxido de dicumilo, en una concentración de entre el 0,1 y el 20 % en peso,
- b) opacificantes de infrarrojos, por ejemplo grafito, negro de carbono, aluminio, dióxido de titanio, en una concentración de entre el 0,1 y el 1 % en peso,
- 15 c) estabilizadores, por ejemplo sustancias generadoras de radicales nitroxilo, como HTEMPO, en una concentración de entre el 0,1 y el 1 % en peso,
- d) otros agentes retardantes de llama halogenados o exentos de halógenos, por ejemplo HBCD, DOP-O, hidróxido de magnesio, en una concentración de entre el 0,1 y el 20 % en peso y/o
- e) materiales de relleno, por ejemplo creta, talco, silicatos, en una concentración de entre el 0,1 y el 20 % en peso.
- 20 - Fundición conjunta de todos los componentes en el extrusor
- Adición opcional de al menos un agente expansor
- Mezcla de todos los componentes a una temperatura  $> 120$  °C
- Granulación mediante granulación sumergida a presión, por ejemplo a entre 1 y 20 bar, hasta un tamaño de gránulo  $< 5$  mm, preferentemente entre 0,2 y 2,5 mm, a una temperatura del agua de entre 30 y 100 °C, en particular de entre 50 y 80 °C,
- 25 - Posiblemente, revestimiento superficial con agentes de recubrimiento, por ejemplo silicatos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos.
20. Polímeros de estireno expandible (EPS) ignífugos obtenibles conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 17 a 19.
- 30 21. Espuma de polímero de *estireno*, en particular espuma de partículas de polímero de estireno o de placas de espuma rígida extruidas de poliestireno (XPS), que contiene como agente retardante de llama al menos un compuesto de fósforo de la fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 13 o 14, o bien hidrolizados o sales de éste, así como, a modo de agente o sinergista retardante de llama adicional, azufre y/o al menos un compuesto con contenido de azufre o un compuesto de azufre según una de las reivindicaciones 1, 3, 13 y/o 15.
- 35 22. Espuma de polímero de *estireno* según la reivindicación 21, obtenible de polímeros expandibles ignífugos según una de las reivindicaciones 13 a 16, en particular de polímeros de estireno expandibles (EPS), en particular mediante la espumación y sinterización de los polímeros o mediante extrusión.
- 40 23. Espuma de polímero de *estireno* según la reivindicación 21 o 22, con una densidad de entre 7 y 200 g/l y/o una estructura celular predominantemente de celdillas cerradas con más de 0,5 celdillas por  $\text{mm}^3$  o bien una estructura en la que más del 80 % de las celdillas son cerradas.
24. Uso de al menos un compuesto de fósforo de la fórmula general (I) según la reivindicación 13 o 14, o bien hidrolizados o sales de éste, en combinación con azufre y/o un compuesto con contenido de azufre o un compuesto de azufre según una de las reivindicaciones 1, 3, 13 y/o 15 a modo de agente o sinergista retardante de llama,
- 45 - en polímeros de estireno expandibles (EPS) o granulados de polímero de estireno expandibles (EPS) según la reivindicación 16,
- o

- en espumas de polímero de *estireno*, en particular en espumas de partículas de polímero de estireno, obtenibles mediante la espumación de polímeros expandibles, o en espumas rígidas extruidas de poliestireno (XPS).