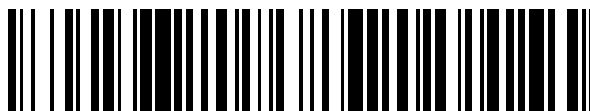


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 032**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2006 E 06806362 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 1945700**

54 Título: **Granulados expansibles basados en polímeros vinilaromáticos que tienen una expansibilidad mejorada y procedimiento para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

18.10.2005 IT MI20051963

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

30.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FELISARI, RICCARDO;
GHIDONI, DARIO;
PONTICIELLO, ANTONIO y
CASALINI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 565 032 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

Granulados expansibles basados en polímeros vinilaromáticos que tienen una expansibilidad mejorada y procedimiento para la preparación de los mismos

5 La presente invención se refiere a granulados expansibles, basados en polímeros vinilaromáticos, que tienen una expansibilidad mejorada, y al procedimiento para la preparación de los mismos.

Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones basadas en granulados de poliestireno expansibles (EPS, del inglés expandable polystyrene) con una expansibilidad mejorada, con propiedades de aislamiento térmico mejoradas y al procedimiento para la preparación de los mismos.

10 Los polímeros vinilaromáticos y, entre éstos, el poliestireno, en particular, son productos conocidos que se han utilizado durante mucho tiempo para preparar artículos compactos y/o expandidos que pueden adoptarse en diversos campos de aplicación, entre los cuales los más importantes son los electrodomésticos, la industria de la construcción, las máquinas para oficinas, etc. Un sector particularmente interesante es el campo del aislamiento térmico, en el que los polímeros vinilaromáticos se utilizan esencialmente en forma expandida.

15 Estos productos expandidos se obtienen hinchando en un preexpansor, perlas de polímero expansibles previamente impregnadas con un agente de expansión y moldeando las partículas hinchadas dentro de un molde cerrado por medio de un efecto simultáneo de presión y temperatura. El hinchamiento de las partículas se efectúa generalmente con vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero.

20 Es conocido que la capacidad de expansión de los polímeros vinilaromáticos, tales como EPS se puede mejorar al incorporar aditivos adecuados. Según la patente europea 217.516, por ejemplo, la expansibilidad de los polímeros vinilaromáticos se puede mejorar añadiendo plastificantes tales como cauchos y aceites al polímero. Los aditivos presentes en las resinas, de hecho, dan lugar a una buena e inmediata expansibilidad pero, puesto que se mantienen dentro de la matriz polimérica, son la causa de que el producto expandido colapse con un consecuente deterioro de la densidad.

25 El uso de oligómeros de olefinas alifáticas, como se describe en la patente de EE.UU. 5.783.612, también mejora la expansibilidad del poliestireno, pero reduce el intervalo de procesabilidad.

También se ha verificado que la reducción del peso molecular del polímero a valores inferiores a 50.000 también implica una excelente expansibilidad, pero en detrimento de la procesabilidad y de las características mecánicas del producto final.

30 En cualquier caso, ya sea que el EPS se produzca en presencia de aditivos potenciadores de la expansibilidad o sin estos, es necesario añadir una cantidad de agente de expansión, generalmente un hidrocarburo alifático o cicloalifático, el cual, con el fin de alcanzar las densidades deseadas, varía preferiblemente en el intervalo de 6 a 8%.

35 Según la solicitud de patente internacional WO 03/53651, los granulados EPS se pueden preparar mediante un procedimiento en masa continua, que comprende:

i) fundir el polímero en una extrusora de uno o de múltiples husillos;

ii) incorporar un agente de expansión al polímero en estado fundido;

iii) granular el polímero así obtenido en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte; y

40 iv) dejar enfriar los gránulos recalentados hasta alcanzar la temperatura ambiente, durante un intervalo de tiempo de al menos los primeros 30 minutos.

Según esta solicitud es necesario recalentar los gránulos para que tengan una buena estructura celular de los gránulos expandidos y, por lo tanto, una buena expansibilidad.

45 La solicitud de patente de EE.UU. 6.340.613 describe partículas expansibles de polímero de estireno que contienen de 2 a 8% en peso de partículas de grafito homogéneamente distribuidas, un agente de soplado y un compuesto de bromo orgánico como retardante de llamas. Las partículas de grafito se caracterizan por un tamaño medio de partículas de 1 a 50 micrómetros y una superficie específica de 5 a 20 m²/g. Las partículas de poliestireno se preparan mezclando las partículas de grafito con un fundido del polímero de estireno y del agente de soplado. A continuación, se extruye el fundido de poliestireno que contiene las partículas de grafito y agente de soplado para formar gránulos.

50 La solicitud de patente europea EP-A-372 343 describe espumas de resinas termoplásticas que contienen una resina termoplástica sintética (I) y de 0 a 25% en peso de negro de carbono caracterizado por un tamaño de

5 partículas de 10 a 100 nm y una superficie específica de 10 a 1.500 m²/g, en donde al menos 60% en peso de (I) es una resina aromática de alqueno polimerizada. Los granulados de poliestireno expandidos también pueden contener hasta 0,2% en peso de talco, hasta 0,1% en peso de óxido de magnesio, hasta 2,0% en peso de polietileno como agente nucleante, hasta 2,0% en peso de hexabromodecano como aditivo retardante de llamas y de 0,5 a 1,5% en peso de dióxido de carbono como agente de expansión.

10 La solicitud de patente internacional WO-A-94/13721 se refiere a un método para aislar una superficie que consiste en aplicar una estructura de espuma polimérica que contiene de 1 a 25% en peso, basado en el peso del material polimérico de partículas de negro de carbono dispersas en la espuma polimérica. El negro de carbono es un negro de carbono térmico con un tamaño de partículas superior a 150 nm. El polímero contiene, preferiblemente, al menos 95% en peso de poliestireno con un peso molecular medio ponderal de 195.000. El negro de carbono se mezcla con una resina polimérica que se funden junto con un agente de soplado durante la preparación de los gránulos expandidos. La mezcla de poliestireno también puede contener 0,3 partes por ciento (phr, del inglés parts per hundred) de polietileno de baja densidad como agente nucleante, 0,25 phr en peso de talco y 0,04 de óxido de magnesio.

15 Un objetivo de la presente invención, es proporcionar un granulado expansible basado en polímeros vinilaromáticos con una expansibilidad mejorada y que se puedan procesar con las tecnologías y condiciones de funcionamiento análogas a las de productos equivalentes disponibles en el mercado.

20 Otro objetivo de la presente invención, es proporcionar también un procedimiento en masa continua para la producción de granulados expansibles basados en polímeros vinilaromáticos que superen el inconveniente del tiempo de enfriamiento necesariamente largo tras el recocido, típico de los procedimientos en masa continua.

25 Un objetivo adicional de la presente invención, es proporcionar un procedimiento en masa continua para la producción de granulados expansibles basados en polímeros vinilaromáticos que permite obtener un polímero que contiene aditivos de expansibilidad que no influyen negativamente las propiedades físicas y mecánicas del producto final expandido y que también permite usar los agentes de expansión en cantidades reducidas con respecto a los polímeros vinilaromáticos expansibles tradicionales.

El solicitante ha descubierto actualmente que se pueden alcanzar estos y otros objetivos, que se harán evidentes partiendo de la siguiente descripción, a través de granulados expansibles con composiciones basadas en polímeros vinilaromáticos, preferiblemente, con un peso molecular medio ponderal Mw que varía de 50.000 a 300.000 y que consisten esencialmente en:

30 a) 65-99,8% en peso de un copolímero obtenido al polimerizar 85-100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general (I) y 0-15% en peso de un α -alquilestireno en el cual el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

b) 0,01-20% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un negro de carbono que tiene un diámetro medio que varía de 10 a 1.000 nm y una superficie específica que varía de 5 a 200 m²/g;

35 (c1) 0,01-5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de grafito seleccionado de grafito natural o sintético, que tiene un diámetro que varía de 0,5 a 50 μ m y una superficie específica de 5 a 20 m²/g, o grafito expansible; y al menos uno de los siguientes aditivos (c2)-(c3)

(c2) 0,01-5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de óxidos y/o sulfatos y/o dicalcogénidos laminares de metales de grupos IIA, IIIA, IIB, IVB, VIB o VIIIB,

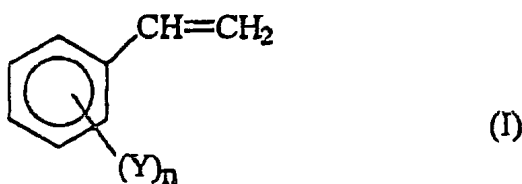
40 c3) 0,01-5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de derivados inorgánicos de silicio de tipo laminar;

d) 0,01-4,5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente nucleante; y

e) 1-6% en peso, calculado con respecto a 100 partes del total de (a)-(d), de uno o más agentes de expansión.

45 La expresión "granulado expansible", como se usa en la presente descripción y reivindicaciones, se refiere a un gránulo de una naturaleza esencialmente polimérica producido estirando el polímero en estado fundido, al que se han añadido previamente los aditivos (b)-(d) antes de la alimentación a la extrusora o después de la fusión. En consecuencia, se excluyen los gránulos esencialmente esféricos, producidos por suspensión.

Según la presente invención, el polímero vinilaromático tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal que varía de 70.000 a 200.000 y se puede obtener polimerizando al menos un monómero vinilaromático que corresponde a la siguiente fórmula general:



en donde n es cero o un número entero que varía de 1 to 5 e Y es un halógeno, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 to 4 átomos de carbono.

5 Ejemplos de monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general definida previamente son: estireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromo-estireno, metoxi-estireno, acetoxi-estireno, etc. El estireno es el monómero vinilaromático preferido.

10 La expresión "monómero vinilaromático", según la presente invención, también implica que los monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general (I) se pueden usar solos o en una mezcla de hasta 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Ejemplos de estos monómeros son ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos C₁-C₄ de ácido (met)acrílico, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico tales como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maléico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

15 Los monómeros vinilaromáticos, y otros monómeros copolimerizables posibles, también se copolimerizan con un α -alquilestireno en cantidades que varían preferiblemente de 2 a 10%, para proporcionar el copolímero (a). El α -alquilestireno preferido según la presente invención, es α -metilestireno, α -etilestireno o α -propilestireno. El α -metilestireno es particularmente preferido.

20 Cualquier agente de expansión capaz de incorporarse en una matriz polimérica se puede usar en combinación con los polímeros vinilaromáticos usados para producir los granulados expansibles, objeto de la presente invención. En general, se pueden usar sustancias líquidas, con un punto de ebullición que varía de 10 a 100°C, preferiblemente de 20 a 80°C. Los ejemplos típicos son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono tales como n-pentano, iso-pentano, ciclopentano o sus mezclas; derivados halogenados de hidrocarburos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono tales como, por ejemplo, diclorodifluorometano, 1, 2, 2-trifluoroetano, 1, 1, 2-trifluoroetano; dióxido de carbono y agua. Con el fin de potenciar la retención del agente de expansión en la matriz polimérica, pueden utilizarse aditivos capaces de formar enlaces tanto de tipo débil (por ejemplo, puentes de hidrógeno) como de tipo fuerte (por ejemplo, aductos de ácido-base) con el agente de expansión. Ejemplos de estos aditivos son alcohol metílico, alcohol isopropílico, ftalato de dioctilo, carbonato de dimetilo, derivados que contienen un grupo amino, etc.

30 La carga de negro de carbono tiene un diámetro medio que varía de 10 a 1.000 nm, preferiblemente de 100 a 1.000, una superficie específica que varía de 5 a 200 m²/g, preferiblemente de 10 a 100 m²/g, (medida según la norma ASTM D-6556), un contenido de azufre que varía de 0,1 a 2.000 ppm, preferiblemente de 1 a 500 ppm, un residuo de cenizas que varía de 0,001 a 1%, preferiblemente de 0,01 a 0,3% (medido según la norma ASTM D-1506), una pérdida por calor (medida según la norma ASTM D-1509) que varía de 0,001 a 1%, preferiblemente de 0,01 a 0,5%, una DBPA (medida según la norma ASTM D-2414) de 5-100 ml/ (100 g), preferiblemente 20-80 ml/ (100 g) y un índice de yodo (medido según la norma ASTM D-1510) que varía de 0,01 a 20 g/kg, preferiblemente de 0,1 a 10 g/kg.

La carga de negro de carbono se puede añadir al polímero vinilaromático en tales cantidades como para proporcionar una concentración final en el polímero de 0,01 a 20% en peso, aún más preferiblemente de 0,1 a 5%.

El negro de carbono usado en la presente invención se puede preparar según las siguientes tecnologías principales:

- 40
- procedimiento de negro de horno (combustión parcial de un líquido que contiene hidrocarburos aromáticos);
 - procedimiento de negro térmico (método basado en la descomposición de gas natural o hidrocarburos líquidos en ausencia de aire o llama);
 - procedimiento de negro de acetileno (procedimiento de descomposición térmica, 800-1.000°C, a presión atmosférica);
- 45
- procedimiento de negro de lámpara (combustión de diversos líquidos o materias primas en ausencia de aire).

Se pueden encontrar mayores detalles, por ejemplo, en *the Kirk-Othmer enciclopedia*, edición 4, volumen 4.

El grafito natural o sintético puede tener un tamaño que varía de 0,5 a 50 μ m, preferiblemente de 1 a 13 μ m, con una superficie específica de 5-20 m²/g. Un ejemplo es el producto UF 2 de Kropfmuhl que tiene un diámetro de 4,5 μ m. El grafito también puede ser de tipo expansible.

Los óxidos y/o sulfatos y/o dicalcogénidos laminares de metales de grupos IIA, IIIA, IIB, IVB, VIB o VIIIB, son preferiblemente los de Ca, Mg, Ba, para el grupo IIA, los de aluminio, para el grupo IIIA, los de Fe, para el grupo VIIIB, los de Mo, para el grupo VIB, y los de cinc y titanio para el grupo IIB y IVB, respectivamente. Los dicalcogénidos son preferiblemente los de azufre, selenio o telurio.

- 5 El derivado de silicio inorgánico es un producto de la familia de las arcillas, tales como caolinita y talco, micas, arcillas y montmorillonitas, con un tamaño que varía de 0,5 a 50 μm . El derivado de silicio es preferiblemente talco. Un ejemplo es el producto Minstron R10 de Luzenac con un tamaño de 3,4 μm .

- 10 El agente nucleante se selecciona, ceras de polietileno y de poliamida, con un peso molecular que varía de 500 a 10.000 o de copolímeros de bloque S-B, S-B-S, SIS, SEBS, SEP, tanto de tipo lineal como ramificado, en donde: S = Estireno; B = Butadieno; I = Isopreno; E = Etileno; P = Propileno. La concentración varía de 0,01 a 4,5% en peso.

Al final de la adición del agente de expansión y otros aditivos, se obtiene una composición polimérica que se puede transformar para producir artículos expandidos que tienen una densidad que varía de 5 a 50 g/l, preferiblemente de 8 a 25 g/l, obtenidos después de la expansión, a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea del polímero y durante el tiempo necesario, del granulado expansible objeto de la presente invención.

- 15 Estos materiales también tienen una cierta capacidad de aislamiento térmico expresada por una conductividad térmica que varía de 27 a 50 mW/mK, medida a 10°C según la norma ISO 8301, preferiblemente de 30 a 45 mW/mK, que es generalmente inferior a la de materiales expandidos no cargados equivalentes que se encuentran actualmente en el mercado, por ejemplo EXTIR A-5000 de Polimeri Europa S. p. A.

- 20 Los aditivos convencionales, generalmente usados con materiales comerciales, tales como pigmentos, estabilizantes, retardantes de llamas, cargas minerales, aditivos refractarios y/o reflectantes tales como dióxido de titanio, agentes antiestáticos, agentes antiadherentes, agentes antichoque, etc., se pueden añadir a los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos, objeto de la presente invención. En particular, entre los aditivos, los agentes retardantes de llamas son preferidos en una cantidad que varía de 0,1 a 8% en peso, con respecto al peso de la composición polimérica resultante. Los agentes retardantes de llamas particularmente adecuados para los
25 granulados expansibles, basados en polímeros vinilaromáticos, objeto de la presente invención, son compuestos aromáticos alifáticos, ciclo-alifáticos, bromados tales como hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano y éter alílico de pentabromofenilo.

Un objeto adicional de la presente invención, se refiere a un procedimiento para la preparación en masa continua de granulados expansibles, basados en polímeros vinilaromáticos, que consisten en las siguientes etapas en series:

- 30 i) mezclar un polímero vinilaromático en forma de gránulos o ya en estado fundido, obtenido al polimerizar 85-100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos que tienen fórmula general (I) y 0,15% en peso de un α -alquilestireno, en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, con los aditivos (b)-(d) indicados previamente;
- ii) incorporar uno o más agentes de expansión en la composición polimérica llevada al punto de fusión;
- 35 iii) granular la composición así obtenida en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.

- 40 Según la presente invención, la etapa (i) se puede llevar a cabo alimentando el granulado polimérico ya formado, opcionalmente mezclado con productos residuales de procesamiento, y los aditivos (b)-(d), en una extrusora. Los componentes individuales se mezclan en la misma, posteriormente se funde la parte polimérica y a continuación se añade el agente de expansión.

- 45 Alternativamente, el polímero se puede usar en estado fundido procedente directamente de la planta de polimerización (en disolución), en particular de la unidad de desvolatilización. El polímero fundido se alimenta a dispositivos adecuados, por ejemplo a una extrusora o mezclador estático, donde se mezcla con los aditivos y a continuación con el agente de expansión y posteriormente se extruye para proporcionar el granulado expansible, objeto de la presente invención.

- 50 El polímero vinilaromático según la presente invención, puede consistir en un copolímero que contiene de 50 a 100% en peso de un polímero vinilaromático y 0-15% en peso de un α -alquilestireno en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, el posible complemento a 100 que consiste en uno o más monómeros copolimerizables seleccionados entre los indicados previamente. Alternativamente, el polímero vinilaromático puede consistir en una
55 mezcla de dos (co)polímeros, consistiendo el primero en 50-100% en peso de monómero vinilaromático y 0-50% en peso de monómero copolimerizable y el segundo en un copolímero de monómero vinilaromático y monómero α -alquilestireno, en una relación como para proporcionar una concentración final de α -alquilestireno preferiblemente igual a 2-10% en peso. Aunque no sea necesario, los gránulos de la composición polimérica pueden opcionalmente pueden recalentarse a una temperatura inferior o igual a la temperatura de transición vítrea (T_g) o incluso ligeramente superior, por ejemplo la T_g incrementada en hasta 8°C, opcionalmente bajo presión.

En la solicitud de patente internacional WO 03/53651, se pueden encontrar detalles de la preparación en masa de polímeros y composiciones vinilaromáticas según la presente invención.

5 Los granulados obtenidos mediante el procedimiento, objeto de la presente invención, no están sujetos necesariamente a un recalentamiento, pero si están sujetos a un pre-tratamiento generalmente aplicado a los materiales expansibles tradicionales y que consiste esencialmente en:

1. cubrir los granulados con un agente líquido antiestático tal como aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, ésteres de sorbitol, glicerina, etc. Este agente se usa esencialmente para la adhesión del revestimiento y para reducir la estática;

10 2. aplicar el revestimiento a dichos granulados, que consiste esencialmente en una mezcla de mono, di- y triésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos, y estearatos metálicos tales como estearato de cinc y/o magnesio.

A continuación, se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos, aunque no limitativos, para una mejor comprensión de la presente invención y como realización de la misma.

Ejemplo 1

15 Los siguientes productos se alimentaron a una extrusora, directamente desde la sección de desvolatilización de la planta de polimerización: 95,1 partes de poliestireno fundido Edistir N1782 con un MFI, medido a 200°C/5 kg de 8 g/10', con un Mw de 180.000, 4 partes de negro de carbono T990 (con un diámetro medio de 362 nm, un área BET de 10 m²/g) de Cancarb de Houston, 0,5 partes de grafito, también se añadieron 0,4% de SIS Europreno SOLT 9326 con 31,3% de PS y 68,7% de caucho PB+PI, comercializado por la compañía Polimeri Europa.

20 Después de llevar el poliestireno a 200°C, se inyectó 4% de una mezcla de n/i-pentano 80/20, como agente de expansión, a través de una tubería específica.

El polímero que contenía el agente de expansión se extruyó a través de los agujeros de la boquilla, se cortó con cuchilla, se secó, posteriormente se añadieron 200 ppm de glicerina y la mezcla se lubricó con 0,1% en peso de estearato de magnesio y 0,3% en peso de monoestearato de glicerilo.

25 A continuación, los gránulos se expandieron mediante vapor de agua durante 3 a 7 minutos, y al día siguiente se evaluó la densidad para garantizar un correcto secado. El resultado de expansibilidad se indica en la tabla, a continuación.

Ejemplo 2

30 Se repitió el Ejemplo 1 alimentando 95,35 partes de poliestireno N1782 fundido, 4 partes de negro de carbono T990, 0,25 partes de grafito y también se añadió 0,4% de SIS.

Se alimentó 4% de una mezcla de n/i-pentano 80/20 a la extrusora como agente de expansión. El resultado de expansibilidad se indica en la tabla, a continuación.

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el Ejemplo 1 pero sin añadir grafito.

35 Como se puede observar en la tabla a continuación, el producto sólo se expande un poco.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el Ejemplo comparativo 1, pero recalentando los gránulos a una temperatura 5°C superior a la Tg.

Como se puede observar en la tabla a continuación, recalentar los gránulos mejora la expansibilidad sin alcanzar el valor del Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3

40 Se repitió el Ejemplo comparativo 1, pero alimentando 6% de una mezcla de n/i-pentano 80/20 y recalentando los gránulos a una temperatura 5°C superior a la Tg

Como se puede observar en la tabla a continuación, el producto se expande como en el Ejemplo 1 pero con 6% de pentano.

Ejemplo comparativo 4

Se repitió el Ejemplo comparativo 2, pero excluyendo el negro de carbono.

Como se puede observar en la tabla a continuación, el producto sólo se expande un poco.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1, alimentando a la extrusora 94,6 partes de poliestireno N1782 fundido, 4 partes de negro de carbono T990, 1 parte de grafito y también se añadió 0,4% de SIS.

5 También se alimentó 4% de una mezcla de n/i-pentano 80/20 a la extrusora como agente de expansión. Los resultados de expansibilidad se indican en la tabla, a continuación.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 1, pero sustituyendo el SIS por 0,4% de cera de polietileno con un peso molecular de 1.000 (tal como Polywax 1000 de Clariant). Los resultados de expansibilidad se indican en la tabla, a continuación.

10 **Ejemplo 5**

Se repitió el Ejemplo 1, pero sustituyendo el poliestireno Edistir N1782 por un copolímero con 4% en peso de alfa-metilestireno y con un MFI de 20 g/10' medido a 200°C/5 kg. Los resultados de expansibilidad se indican en la tabla, a continuación: la densidad alcanzó 13 g/l después de 7 minutos.

Ejemplo 6

15 Los siguientes productos se alimentaron a una extrusora: 93,9 partes de poliestireno Edistir N1782 fundido, 4 partes de negro de carbono T990, 0,5 partes de grafito, 1,2 partes de hexabromociclododecano estabilizado (EBCD) , comercializado por Great Lakes como BRE 5300, 0,4 partes de difenilbutano, y también se añadió 0,4% de SIS Europreno SOLT 9326.

20 Después de mezclar los aditivos, se alimentó 4% de una mezcla de n/i- pentano 80/20 a la extrusora, como agente de expansión, a través de una tubería específica.

El polímero que contenía el agente de expansión se extruyó a través de los agujeros de la boquilla, se cortó con cuchilla, se secó, posteriormente se añadieron 200 ppm de glicerina y la mezcla se lubricó con 0,1% en peso de estearatos metálicos y 0,3% en peso de monoestearato de glicerilo.

25 A continuación, los gránulos se expandieron mediante vapor de agua durante 3 a 7 minutos, y al día siguiente se evaluó la densidad para garantizar un correcto secado. El resultado de expansibilidad se indica en la tabla, a continuación.

Posteriormente, los gránulos se expandieron y moldearon para obtener muestras de ensayo para el ensayo de incendio según la norma DIN 4102. El ensayo se llevó a cabo tras acondicionamiento en un horno: el producto superó el ensayo B2.

30 **Ejemplo 7**

Se repitió el Ejemplo 1 alimentando a la extrusora: 99,2 partes de poliestireno N1782 fundido y 0,8 partes de talco Minstron R10 producido por Luzenac con un tamaño de partículas de 3,4 µm.

Se alimentó 4% de una mezcla de n/i-pentano 80/20 a la extrusora, como agente de expansión. El resultado de expansibilidad se indica en la tabla, a continuación.

35 **Tabla**

	Tiempo de vaporización (min)	Densidad tras 24 horas (g/l)
Ejemplo 1	3	15,5
Ejemplo 1	7	17
Ejemplo 2	3	16
Ejemplo 3	3	14,5
Ejemplo 4	3	16,1
Ejemplo 5	7	15,7
Ejemplo 6	3	13

ES 2 565 032 T3

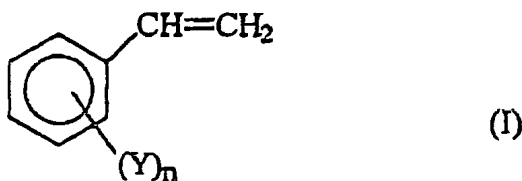
	Tiempo de vaporización (min)	Densidad tras 24 horas (g/l)
Ejemplo 7	3	14,8
Ejemplo comparativo 1	3	20
Ejemplo comparativo 2	3	18
Ejemplo comparativo 3	3	15,6
Ejemplo comparativo 4	3	27

REIVINDICACIONES

1. Granulados expansibles, que tienen composiciones basadas en polímeros vinilaromáticos, que consisten esencialmente en:

- 5 a) 65-99,8% en peso de un copolímero obtenido al polimerizar 85-100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos, que tienen la fórmula general (I) y 0-15% en peso de un α -alquilestireno en el cual el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono;
- b) 0-25% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un negro de carbono que tiene un diámetro medio que varía de 10 a 1.000 nm y una superficie específica que varía de 5 a 200 m²/g;
- 10 c1) 0,01-5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de grafito que tiene un diámetro medio que varía de 0,5 a 50 μ m y una superficie específica de 5-20 m²/g, o grafito expansible;
- y al menos uno de los siguientes aditivos (c2) – (C3):
- c2) 0,01-5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de óxidos y/o sulfatos y/o dicalcogénidos laminares de grupos de metales IIA, IIIA, IIB, IVB, VIB o VIIIB,
- 15 c3) 0,01-5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de derivados inorgánicos de silicio de tipo laminar;
- d) 0,01-4,5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente nucleante; y
- e) 1-6% en peso, calculado con respecto a 100 partes del total de (a)-(d), de uno o más agentes de expansión;

en donde la Fórmula (I) es:



20 en donde n es cero o un número entero que varía de 1 to 5 e Y es un halógeno, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 to 4 átomos de carbono.

2. Los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según la reivindicación 1, que tienen un peso molecular medio ponderal Mw que varía de 50.000 a 300.000.

25 3. Los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según la reivindicación 1 o 2, en donde el alquilestireno está presente en una cantidad que varía de 2 a 10% en peso.

4. Los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según la reivindicación 1, 2 o 3, en donde el alquilestireno es α -metilestireno.

30 5. Los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el negro de carbono tiene un diámetro medio que varía de 10 a 1.000 nm, una superficie específica que varía de 5 a 200 m²/g, un contenido de azufre que varía de 0,1 a 2.000 ppm, un residuo de cenizas que varía de 0,001 a 1%, una pérdida de calor que varía de 0,001 a 1%, una DBPA de 5-100 ml/ (100 g), y un índice de yodo que varía de 0,01 a 20 g/kg.

35 6. Los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde óxidos y/o sulfatos y/o dicalcogénidos laminares de grupos de metales IIA, IIIA, IIB, IVB, VIB o VIIIB, son los de Ca, Mg, Ba, para el grupo HA, los de aluminio, para el grupo IHA, los de Fe, para el grupo VIIIB, los de Mo, para el grupo VIB, y los de cinc y titanio para el grupo HB y IVB, respectivamente y en donde los dicalcogénidos laminares son los de azufre, selenio o telurio.

40 7. Los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el derivado inorgánico de silicio es un producto del grupo de arcillas, micas, arcillas y montmorillonitas con un tamaño medio que varía de 0,5 a 50 μ m.

8. Los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente nucleante se selecciona de polietileno, ceras de poliamida que tienen un peso molecular que varía de 500 a 10.000 o de copolímeros de bloque S-B, S-B-S, SIS, SEBS, SEP tanto lineales como ramificados.

- 9.** Los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprenden agentes retardantes de llamas en una cantidad que varía de 0,1 a 8% en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica resultante.
- 10.** Artículos expandidos que tienen una densidad que varía de 5 to 50 g/l, que tienen una conductividad térmica que varía de 27 a 50 mW/mK obtenidos después de expansión, a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea del polímero, de los granulados expansibles de polímeros vinilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 11.** Un procedimiento para la preparación en masa continua de granulados expansibles de los polímeros vinilaromáticos que comprende esencialmente las siguientes etapas en series:
- 10** i) mezclar un polímero vinilaromático en forma de gránulos o ya en estado fundido, obtenido al polimerizar 85-100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general (I), y 0,15% en peso de un α -alquilestireno, en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, con los aditivos (b)-(d) según la reivindicación 1 en las cantidades previamente indicadas;
- ii) incorporar uno o más agentes de expansión en la composición polimérica llevada al estado fundido;
- 15** iii) granular la composición así obtenida en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.
- 12.** El procedimiento según la reivindicación 11, en donde los granulados expansibles se recalentaron a una temperatura inferior o igual a la temperatura de transición vítrea (T_g), o ligeramente superior a la T_g , opcionalmente bajo presión.
- 20** **13.** El procedimiento según la reivindicación 11 o 12, en donde el polímero vinilaromático comprende 2-10% en peso de monómero de α -alquilestireno.
- 14.** El procedimiento según la reivindicación 13, en donde el polímero vinilaromático consiste en una mezcla de dos (co)polímeros, el primero que consiste en 50-100% en peso de monómero vinilaromático y 0-50% en peso de monómero copolimerizable, y el segundo en un copolímero de monómero vinilaromático y monómero α -alquilestireno, en una relación tal como para proporcionar una concentración final de α -alquilestireno igual a 2-10% en peso.
- 25** **15.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes de 11 a 14, en donde el polímero vinilaromático ya en estado fundido viene desde la etapa de desvolatilización de una planta de polimerización
- 30** **16.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes de 11 a 14, en donde el polímero vinilaromático ya en estado fundido viene de una etapa de fusión previa de los gránulos poliméricos ya formados, posiblemente ya mezclados con productos residuales de procesamiento y/o con los aditivos (b)-(d) según la reivindicación 1, en las cantidades previamente indicadas.