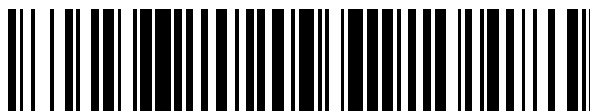


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 978**

51 Int. Cl.:

C08L 25/06 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2012 PCT/US2012/066508**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO2013081958**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2012 E 12795301 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2785789**

54 Título: **Composición para espuma polimérica que comprende polímero estirénico, cera de polietileno y copolímero vinil aromático/butadieno bromado**

30 Prioridad:

02.12.2011 JP 2011264399

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

22.06.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**MATSUE, KENJI y
NISHIOKA, NAGANORI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 978 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).

DESCRIPCION

Composición para espuma polimérica que comprende polímero estirénico, cera de polietileno y copolímero vinilaromático/butadieno bromado

Campo de la técnica

- 5 Esta invención se refiere a composiciones poliméricas estirénicas que comprenden cera de polietileno y un copolímero vinilaromático/butadieno bromado, espumas poliméricas que contienen tales composiciones y un procedimiento para preparar tal espuma.

Antecedentes

- 10 Para preparar una espuma de polímero estirénico, se usa típicamente un compuesto bromado de bajo peso molecular convencional como hexabromociclododecano (HBCD) como un retardante de llama. Sin embargo, el HBCD se enfrenta a la regulación gubernamental sobre medioambiente. Por lo tanto, se requiere un retardante de llama alternativo para su uso como espumas estirénicas.

- 15 La solicitud de aplicación de EE.UU. US2008/0287559A describe el uso de un copolímero vinilaromático/butadieno bromado como un retardante de llama alternativo al HBCD en espumas estirénicas. Una dificultad al usar el copolímero vinilaromático/butadieno bromado es que tiende a nuclear el crecimiento celular durante la espumación en mayor medida que el HBCD debido a la naturaleza de partícula dispersa del copolímero vinilaromático/butadieno bromado en la matriz de poliestireno. Como resultado puede ocurrir una cantidad no deseada de nucleación en la espuma de poliestireno, que produce un mayor número de celdas, celdas más pequeñas y una espuma de mayor densidad que la espuma preparada usando HBCD.

- 20 La patente de EE.UU. US4 229 396 describe ceras naturales y sintéticas como un aumentador del tamaño de celda de una resina alquénil-aromática. Sin embargo, no existen indicios de que la cera de polietileno sea capaz de funcionar eficazmente para producir celdas mayores en presencia de partículas al contrarrestar el efecto de nucleación de las partículas (tal como las partículas de copolímero vinilaromático/butadieno bromado) durante la formación de una espuma de polímero estirénico.

- 25 Los aditivos como los aumentadores del tamaño de celda no solo afectan al tamaño de celda y densidad de una espuma polimérica sino también a otras propiedades de una composición polimérica o una espuma polimérica. Genera una dificultad en la formación de una espuma polimérica. Por ejemplo, durante la formación de una espuma polimérica con extrusora, la velocidad de salida de una espuma se ve afectada por las propiedades de una composición polimérica como la uniformidad de la superficie de la composición. Una menor uniformidad conduce a dureza en la extrusión, pero una uniformidad extrema conduce a un deslizamiento de la composición y a un descenso en la velocidad de extrusión. El deslizamiento de la composición causa el descenso de la productividad y el deterioro de la espuma obtenida. Por lo tanto, la combinación del retardante de llama y los aditivos que muestre las propiedades requeridas para la composición polimérica y la espuma polimérica es importante.

- 35 Es deseable encontrar un aditivo que permita la preparación de una espuma de polímero estirénico libre de HBCD que comprenda copolímero vinilaromático/butadieno bromado que tenga un tamaño de celda mayor y una densidad menor que una espuma de polímero estirénico comparable preparada en ausencia del aditivo. Es particularmente deseable preparar tal espuma en la que el tamaño de celda es al menos tan grande como en la espuma de polímero estirénico que contiene HBCD y la densidad al menos tan baja como la de una espuma de polímero estirénico comparable que contiene HBCD, sin afectar a la uniformidad de la superficie de la composición polimérica.

40 Sumario de la invención

- La presente invención se lleva a cabo habida cuenta de los problemas mencionados anteriormente, y proporciona una solución al problema de hallar un aditivo que permitiera la preparación de una espuma de polímero estirénico libre de HBCD que comprenda copolímero vinilaromático/butadieno bromado que tiene un tamaño de celda mayor y menor densidad que una espuma de polímero estirénico comparable preparada en ausencia del aditivo, sin afectar a la uniformidad de una superficie de una composición polimérica.

- Un primer aspecto de la presente invención es una composición de polímero que comprende un componente de polímero que comprende polímero estirénico, un copolímero vinilaromático/butadieno bromado y una cera de polietileno en una concentración de 0,02 a 1,0 en tan por ciento en peso basado en el peso del componente polímero, en la que el peso molecular medio de la cera de polietileno es 10 000 gramos por mol (g/mol) o menos de 10 000 g/mol. Es una realización deseable, la composición de polímero es una espuma polimérica en la que el componente polímero tiene celdas definidas en ella.

- Un segundo aspecto de la presente invención es un procedimiento para preparar la espuma de la realización particularmente deseable del primer aspecto.

Efecto de la invención

La presente invención proporciona una solución al problema de hallar un aditivo que permitiera la preparación de espuma de polímero estirénico libre de HBCD que comprenda un copolímero vinilaromático/butadieno bromado que tenga un tamaño de celda mayor y menor densidad que una espuma de polímero estirénico comparable preparada en ausencia del aditivo. Además, la presente invención resuelve también los problemas de preparar tal espuma en la que el tamaño de celda es al menos igual al de una espuma comparativa de polímero estirénico que contiene HBCD sin afectar a la uniformidad de la superficie de la composición polimérica. La espuma del primer aspecto es útil para muchas aplicaciones de espumas incluyendo el aislamiento térmico.

Descripción de las realizaciones

Los métodos de ensayo se refieren al método de ensayo más reciente a partir de la fecha de prioridad de este documento cuando no se indique una fecha con el número del método del ensayo. Las referencias de los métodos de ensayo contienen una referencia a la sociedad que lo ensaya y al número del método de ensayo. Las siguientes abreviaturas de los métodos de ensayo e identificadores se emplean en este texto: JIS se refiere a Japanese Industrial Standard; ASTM se refiere a la American Society for Testing and Materials; EN se refiere a European Norm, DIN se refiere a Deutches Institut für Normung; e ISO se refiere a International Organization for Standards.

“Múltiple” significa dos o más. “y/o” significa “y, o como una alternativa”. Todos los intervalos incluyen puntos finales a menos que se indique lo contrario.

“Copolímero” se refiere a cualquier combinación de más de un monómero co-reaccionado para formar un polímero. Copolímero puede ser copolímeros aleatorios o copolímeros de bloque. Los copolímeros de bloque pueden ser cualquier tipo que incluya copolímeros dibloque y tribloque.

La composición de polímero y espuma polimérica de la presente invención que comprende un componente polímero que comprende un polímero estirénico, un copolímero vinilaromático/butadieno bromado y una cera de polietileno.

(A) Polímero estirénico

El polímero estirénico puede ser uno cualquiera o más de un polímero seleccionado entre homopolímeros de monómeros estirénicos y copolímeros que contienen monómero estirénico copolimerizado. El homopolímero de poliestireno es el polímero estirénico más preferido para su uso en la presente invención.

Los ejemplos de monómeros que pueden copolimerizar con monómero estirénico para formar polímeros estirénicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen uno cualquiera o una combinación de más de un monómero seleccionado entre: metil-estireno, dimetil-estireno, etil-estireno, dietil-estireno, isopropil-estireno, cloroestireno dicloro-estireno, tricloro-estireno, vinil-tolueno, vinil-xileno, divinil-benceno, ácido acrílico, ácido metacrílico, metil-acrilato, metil-metacrilato, etil-acrilato, etil-metacrilato, acrilonitrilo, anhídrido maléico y anhídrido itacónico.

El polímero estirénico es preferiblemente más de 50 por ciento en peso (% en peso), más preferiblemente 75% en peso o más y puede ser 90 % en peso o más, 95% en peso o más e incluso 100% en peso basado en el peso del componente polímero.

(B) Copolímero vinilaromático/butadieno bromado

El retardante de llama usado en la presente invención es un copolímero vinilaromático/butadieno bromado. Preferiblemente, el copolímero vinilaromático/butadieno bromado es copolímero estireno/butadieno bromado porque el efecto retardante de llama del copolímero estireno/butadieno bromado es mayor. El copolímero estireno/butadieno bromado incluye copolímero de bloque estireno/butadieno bromado, copolímero aleatorio estireno/butadieno bromado y copolímero injerto estireno/butadieno bromado. El copolímero vinilaromático tribloque/butadieno bromado como copolímero de bloque estireno/butadieno/estireno bromado es más preferible. El copolímero vinilaromático/butadieno bromado es de manera deseada uno o más copolímero butadieno/vinilaromático bromado seleccionado entre aquellos descritos y/o reivindicados en el documento EP1957544B1.

La concentración de copolímero vinilaromático/butadieno bromado es de manera deseada 0,25% en peso o más y generalmente 70% en peso o menos basado en el peso de componente polímero. La concentración de copolímero vinilaromático/butadieno bromado es preferiblemente 1,0 % en peso o más y 6,0% en peso o menos, más preferiblemente 2,0 % en peso o más y 4,0% en peso o menos basado en el peso de componente polímero. A concentraciones inferiores a 0,25% en peso el copolímero vinilaromático/butadieno bromado no está presente generalmente en una concentración suficientemente alta para mejorar las propiedades de retardante de llama de la composición de polímero en una medida deseable. A concentraciones superiores a 70% en peso, el copolímero vinilaromático/butadieno bromado está en una concentración tan alta que a menudo el procesado se hace difícil.

Cuando la composición de polímero está en la forma de espuma polimérica, la concentración de copolímero vinilaromático/butadieno bromado es de manera deseada 0,25% en peso o más, preferiblemente 1,0% en peso o

más y más preferiblemente 2,0% en peso o más al mismo tiempo de manera deseada es 10% en peso o menos, preferiblemente 6% en peso o menos, y más preferiblemente 4% en peso o menos basado en el peso del componente de polímero.

(C) Cera de polietileno

5 La cera de polietileno usada en la presente invención puede ser una cera degradada, que se obtiene por degradación de polietileno, y una cera de polietileno oxidada, y es preferiblemente una cera de polietileno polimerizada mediante un catalizador Ziegler. En la presente invención, el peso molecular medio de la cera de polietileno es 10 000 g/mol o menos, preferiblemente 6 000 g/mol o menos, más preferiblemente 500 g/mol a 6 000 g/mol. Si el peso molecular medio es más de 10 000 g/mol, el efecto del aumento del tamaño de celda es bajo. El peso molecular medio de la cera de polietileno se determina normalmente por GPC comparado con un estándar de poliestireno.

15 Además, es sorprendente que la cera de polietileno que tiene 10 000 g/mol o menos de 10 000 g/mol de peso molecular medio no disminuye la carga del husillo de la extrusora de una extrusora durante la formación de una espuma polimérica. La carga del husillo de la extrusora es un indicador de la uniformidad de una superficie de una composición polimérica. Menos uniformidad conduce a dificultad en la extrusión, pero una uniformidad extrema conduce a un deslizamiento de la composición y disminuye la productividad y deterioración de la espuma obtenida. Aunque las ceras son conocidas como agentes lubricantes, los inventores encontraron que la cera de polietileno que tenía 10 000 g/mol o menos de 10 000 g/mol de peso molecular medio no disminuía la carga del husillo de la extrusora de una extrusora durante la formación de una espuma polimérica.

20 En la presente invención, la concentración de una cera de polietileno es 0,02 a 1,0 % en peso y preferiblemente 0,03 a 0,7% en peso basado en el peso del componente polímero. Cuando la cantidad de una cera de polietileno es menos de 0,02% en peso, el efecto del aumento de los tamaños de celda es bajo.

(D) Otros aditivos

25 En la presente invención, la composición polimérica podría comprender además otros aditivos. Los ejemplos de otros aditivos incluyen estabilizantes para un retardante de llama, ayudantes de la extrusión, pigmento, y cargas inorgánicas. Los ejemplos de estabilizante incluyen óxido de magnesio, resina epoxi, fosfonato y aceite de soja epoxidado. Los ejemplos de ayudantes de extrusión incluyen sales de metales de ácido esteárico como estearato de bario.

30 La espuma polimérica de la presente invención tiene sorprendentemente un tamaño de celda que es mayor que una espuma comparable sin la cera de polietileno. Además, la espuma polimérica de la presente invención tiende a tener un tamaño de celda igual o mayor que una espuma comparable que comprende una cantidad igual de HBCD en lugar de copolímero alquilaromático/butadieno bromado. La espuma polimérica de la presente invención tiene de manera deseada un tamaño medio de celda ("tamaño de celda") que es 0,1 milímetros (mm) o más y al mismo tiempo es deseable 4,0 mm o menos, preferiblemente un mm o menos, todavía más preferiblemente 0,8 mm o menos. Se determina el tamaño de celda según el método D-3576-04 de ASTM.

35 La espuma polimérica puede ser bien una espuma de celda abierta o una espuma de celda cerrada. De manera deseada, la espuma de polímero estirénico tiene un contenido de celda abierta de 30 por ciento (%) o menos, preferiblemente 10% o menos, todavía más preferiblemente 5% o menos, incluso más preferiblemente 1% o menos y puede ser cero%. Se determina el contenido de celdas según el método D6226-05 de ASTM. Las espumas de celdas abiertas pueden contener más de 30% de contenido de celdas abiertas.

40 De manera deseada, la espuma polimérica tiene una densidad de 24 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) o más y al mismo tiempo tiene de manera deseada una densidad de 80 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) o menos, preferiblemente 48 kg/m^3 o menos. Se determina la densidad del polímero estirénico mediante la fórmula siguiente, [Densidad] = [peso de espuma] / [volumen de espuma]. El volumen de espuma se determina a partir de una cantidad de agua retirada cuando la espuma se sumerge. Es deseable tener una densidad de 24 kg/m^3 o más con el fin de asegurar la integridad estructural. Es deseable tener una densidad de 80 kg/m^3 o menos, especialmente 48 kg/m^3 o menos para propiedades óptimas de aislamiento térmicas.

45 Preparar la espuma polimérica de la presente invención mediante cualquier método de espumación adecuado para preparar una espuma polimérica. En general el procedimiento para preparar la espuma polimérica comprende: (a) mezclar en fundido el componente polimérico que comprende el polímero estirénico con el copolímero vinilaromático/butadieno bromado, cera de polietileno y un agente de soplado para formar una composición de polímero espumable; y (b) expandir la composición de polímero espumable en la espuma polimérica. El agente de soplado podría incorporarse en el componente polímero separadamente de otros ingredientes del componente polimérico. Cuando los aditivos adicionales están presentes, se mezclan fundidos típicamente en la espuma la composición de polímero espumable en la etapa (a).

55 El procedimiento de espumación puede ser un procedimiento por lotes o en continuo. Un ejemplo de un procedimiento adecuado para la presente invención es: mezclar el componente polimérico que comprende el

5 polímero estirénico con copolímero vinilaromático/butadieno bromado y otros ingredientes excepto agente de soplado, añadir un agente de soplado a la anterior composición mezclada a una presión de 110 a 200 kg/cm² seguido de mezclar en fundido todos los componentes en una extrusora, enfriar el componente mezclado en fundido uniformemente, y expandir la composición enfriada a través de una boquilla a una presión atmosférica para formar una composición polimérica espumable.

10 La temperatura de fusión de mezclar en fundido el componente polimérico con otros ingredientes es 160 a 240°C, preferiblemente 170 a 230°C, y más preferiblemente 180 a 220°C. Cuando el agente de soplado se introduce en la composición polimérica, la presión en la extrusora es 110 a 200 kg/cm², y más preferiblemente 120 a 185 kg/cm². Los ingredientes sólidos fundidos por la extrusora y los agentes de soplado se mezclan con un mezclador (velocidad de la extrusora: 20 a 40 rpm, más preferiblemente 25 a 35 ppm), y lentamente enfriado con un refrigerante. La temperatura óptima cuando la composición mezclada en fundido se enfría y se espuma es 100 a 130°C, y más preferiblemente 110 a 127°C.

15 El agente de soplado se selecciona típicamente entre agentes de soplado orgánicos, agentes de soplado inorgánicos y agentes de soplado químicos. De manera deseada, el agente de soplado comprende o consiste en uno o más hidrocarburos saturados que tienen 3 a 5 átomos de carbono.

20 Los ejemplos de hidrocarburo saturado que tiene 3 a 5 átomos de carbono son: propano, *n*-butano, iso-butano, butano industrial (mezcla de *n*-butano e iso-butano), *n*-pentano, iso-pentano, ciclopentano y neopentano. El hidrocarburo preferible que tiene 3 a 5 átomos de carbono es *n*-butano o iso-butano debido al efecto espumante y el efecto de aislamiento de la espuma obtenida. El hidrocarburo más preferible que tiene 3 a 5 átomos de carbono es iso-butano. La concentración de hidrocarburo saturado que tiene 3 a 5 átomos de carbono es preferiblemente 1 a 10 partes en peso basado en 100 partes por peso de polímero estirénico, más preferiblemente, 1,5 a 5 partes en peso basado en 100 partes de polímero estirénico con el fin de obtener ambos efectos de aislamiento de calidad y efecto retardante de llama.

25 Los ejemplos de otros agentes de soplado orgánicos incluye: cloruros de alquilo como cloruro de metilo o cloruro de etilo; éteres como dimetil-éter, dietil-éter, metil-etil-éter, isopropil-éter, *n*-butil-éter, diisopropil-éter, furano, furfural, 2-metil-furano, tetrahidrofurano o tetrahidropirano; cetonas como dimetil-cetona, metil-etil-cetona, dietil-cetona, metil-*n*-propil-cetona, metil-*n*-butil-cetona, metil-isobutil-cetona, metil-*n*-amil-cetona, metil-*n*-hexil-cetona, etil-*n*-propil-cetona o etil-*n*-butil-cetona; alcoholes como metanol, etanol, *n*-propanol, iso-propanol, *n*-butanol, iso-butanol o butanol terciario; y ésteres carbónicos como formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, formiato de butilo, formiato de amilo, propionato de metilo o propionato de etilo.

30 Los ejemplos de agentes de soplado inorgánicos incluyen dióxido de carbono y agua. Los ejemplos de agentes de soplado químicos incluyen compuestos azo. Los agentes de soplado podrían usarse solos o como una mezcla de más de dos agentes de soplado. Otros agentes de soplado adecuados incluyen cloruro de metilo, cloruro de etilo o dimetil-éter.

35 La concentración total de agentes de soplado es, preferiblemente, 0,5 a 20% en peso basado en el peso de componente polimérico.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos Comparativos A y B

40 La composición de polímero fue homopolímero de poliestireno con un peso molecular medio de 210 000 g/mol. El copolímero alquilaromático/butadieno bromado fue un copolímero de bloque estireno/butadieno/estireno bromado que es 64% en peso de bromo y que tiene un punto de ablandamiento de 120 grados Celsius (°C), peso molecular de 100 000-160 000 g/mol y un 5% de pérdida de peso a la temperatura del análisis termogravimétrico a 262°C (Br-SBC, por ejemplo EMERALD INNOVATION™ 3000, EMERALD INNOVATION es una marca de Chemtura Corporation). La cera de polietileno fue cera de polietileno con un peso molecular medio de 6000 g/mol (LICOWAX™ PE520 distribuido por Clariant Corporation).

Para los Ejemplos (Ej) 1 a 3 y Ejemplos Comparativos (Ej Comp) A, usar el copolímero alquilaromático/butadieno bromado como un aditivo de retardante de llama en una concentración de 2,85% en peso basado en el peso de homopolímero de poliestireno, Para los Ejs 1 a 3, incluir además 0,05, 0,20 y 0,40 % en peso de cera de polietileno respectivamente basado en peso de homopolímero de poliestireno.

50 El Ej Comp B incluye hexabromociclododecano (HBCD) como un aditivo retardante de llama en 2,5% en peso basado en el peso de homopolímero de poliestireno en lugar de copolímero alquilaromático/butadieno bromado y no incluye ninguna cera de polietileno.

55 Para los Ej 1 a 3, alimentar homopolímero de poliestireno, copolímero de bloque estireno/butadieno/estireno bromado, cera de polietileno junto con los restantes aditivos identificados en la Tabla 1 en un depósito de una extrusora con cuatro zonas de calentamiento, una sección de mezcla del agente de soplado, una sección de enfriamiento con tres zonas de calentamiento y una apertura ajustable de la boquilla. Mezclar en fundido los

ES 2 618 978 T3

5 componentes en la extrusora con las cuatro zonas de calentamiento ajustadas a 110°C, 140°C, 185°C y 200°C respectivamente. Inyectar una composición con agente de soplado (dióxido de carbono, butano industrial (mezcla 35/65 de isobuteno/*n*-butano), y cloruro de etilo en las proporciones de la Tabla 1) en la mezcla en la sección de mezcla del agente de soplado para formar una composición de polímero espumable. Mezclar la composición de polímero espumable, luego alimentar en la sección del enfriador ajustada a 140°C, 135°C y 125°C respectivamente. Enfriar la composición de polímero espumable uniformemente y extruir a través de una apertura de la boquilla a 100°C a presión atmosférica y dejar expandir en espuma polimérica. Los aditivos usados en el Ej 1 son; una resina novolac epoxi-cresol (resina de tipo CN, el nombre del producto es ARALDITE ECN 1280, distribuido por Huntsman Japan), un fosfato (DOVERPHOS S-9228, distribuido por Dover Chemical Corporation) y un aceite de soja epoxidado (Plas-Check 775, distribuido por Ferro Corporation) como estabilizantes, estearato de bario como un agente de lubricación y azul de ftalocianina como un colorante.

Preparar el Ej Comp A de manera similar a los Ejemplos 1-3 excepto por no incluir la cera polietileno.

15 Preparar el Ej Comp B de manera similar a los Ejemplos 1-3 excepto por no incluir ni la cera polietileno ni el copolímero de bloque estireno/butadieno/estireno bromado y en su lugar incluye HBCD como un retardante de llama. Como estabilizante, se usa óxido de magnesio en lugar de resina novolac epoxi-cresol, fosfato y aceite de soja epoxidado.

20 Determinar la densidad del polímero estirénico mediante la siguiente fórmula, [Densidad]= [peso de espuma] / [volumen de espuma]. El volumen de la espuma se determina a partir de la cantidad de agua retirada cuando se sumerge la espuma. El diámetro medio del tamaño de celda se determina mediante el valor medio del espesor, direcciones de anchura y longitud del tamaño de celda según el método D 3576 de ASTM. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Las características de la espuma revelan que la cera de polietileno contrarresta de manera eficaz el efecto de nucleación de Br-SBC (comparar Ej 1-3 frente a Ej Comp A) y un efecto tal que incluso produce una espuma que tiene un tamaño de celda mayor que una espuma preparada usando HBCD (comparar Ej 1-3 frente a Ej Comp B).

25

Tabla 1

		Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej Comp A	Ej Comp B
Retardante de llama	Br-SBC	2,8	2,8	2,8	2,8	-
	HBCD	-	-	-	-	2,5
	Contenido de bromo	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Estabilizante	Resina epoxi de tipo CN	0,48	0,48	0,48	0,48	-
	Fosfato	0,28	0,28	0,28	0,28	-
	Aceite de soja epoxidado	0,24	0,24	0,24	0,24	-
	Óxido de magnesio	-	-	-	-	0,03
Cera de polietileno	Licowax PE520	0,05	0,20	0,40	-	-
Agente lubricante	Estearato de bario	0,10	0,10	0,10	0,10	0,07
Colorante	Azul de ftalocianina	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Agente de soplado	Butano industrial	2,0	1,9	2,0	1,9	2,0
	Cloruro de etilo	4,0	3,9	4,0	3,9	4,0
	Dióxido de carbono	2,7	2,6	2,7	2,6	2,7

ES 2 618 978 T3

		Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej Comp A	Ej Comp B
Características de la espuma	Densidad sin piel (kg/m ³)	37	38	38	38	37
	Diámetro medio del tamaño de celda (milímetros)	0,43	0,51	0,65	0,21	0,45

En la tabla 1, la unidad de cada número para los ingredientes (retardante de llama, estabilizante, cera de polietileno, agente lubricante, colorante y agente de soplado) es % en peso basado en el peso de homopolímero de poliestireno.

Ejemplos 4 a 7 y Ejemplos Comparativos C a G

- 5 Se ensayó el efecto sobre el tamaño medio de celda y la carga del husillo de la extrusora durante la formación de una espuma polimérica para varias ceras.

Preparar los Ej 4-7 y Ej Comp C-G de manera similar al Ejemplo 1 excepto porque incluye cada aumento del tamaño de celda mostrado en la Tabla 3 en lugar de Licowax PE520. La cantidad de cada ingrediente para cada ejemplo se muestra también en la Tabla 3. Las propiedades de las ceras se muestran en la Tabla 2.

10

Tabla 2

		Punto de fusión (°C)	Peso molecular medio (g/mol)	Otras propiedades
Cera de polietileno	Hi WAX 220P	113	2000	Baja densidad de polietileno
	Hi WAX 220P	130	2000	Alta densidad de polietileno
	Licowax PE130	127-132	4800	
	Licowax PE520	117-123	6000	
	Licowax PE190	132-138	18000	
Cera natural	Cera candelilla	68-72	-	
	Cera de arroz	78-82	-	
	Cera carnauba	80-86	-	

Hi WAX 220P y Hi WAX 220P están fabricadas por Mitsui Chemical co. Ltd. Licowax PE130 y Licowax PE190 están fabricadas por Clariant co. Ltd.

La carga del husillo de la extrusora se determinó mediante la fórmula siguiente.

- 15 $\text{carga del husillo de la extrusora} = (\text{peso de producción real de espuma por hora (kg/h)}) / \text{frecuencia de rotación de la extrusora (rpm)}$

$\text{peso de producción real de espuma por hora (kg/h)} = (\text{peso de salida medido de espuma por hora (kg/h)}) - (\text{peso de agente espumante inyectado por hora (kg/h)})$

ES 2 618 978 T3

Tabla 3

		Ej 4	Ej 5	Ej 6	Ej 7	Ej Comp C	Ej Comp D	Ej Comp E	Ej Comp F	Ej Comp G
Retardante de llama	Br-SBC	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
	Resina epoxi de tipo CN	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
	Fosfato	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
	Aceite de soja epoxidado	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Ceras	Hi WAX 220P	0,3								
	Hi WAX 220P		0,3							
	Licowax PE130			0,3						
	Licowax PE520				0,3					
	Licowax PE190					0,3				
	Cera candelilla						0,3			
	Cera de arroz							0,3		
	Cera carnauba								0,3	
Agente lubricante	Estearato de bario	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Colorante	Ftalocianuro blue	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agente de soplado	Butano industrial	1,90	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1	2,0	2,1
	Cloruro de etilo	3,9	3,9	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,1
	Dióxido de carbono	2,6	2,6	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8	2,7
Carga del husillo de la extrusora (kg/h* rpm)		0,26	0,26	0,28	0,23	0,17	0,15	0,14	0,15	0,22
Características de la espuma	Densidad sin piel (kg/m ³)	48,6	43,8	40,4	40,3	41,7	37,3	28,1	29,2	40,8
	Diámetro medio del tamaño de celda (milímetros)	0,94	0,89	0,73	0,66	0,57	0,53	0,50	0,54	0,20

En la tabla 3, la unidad de cada número para los ingredientes (retardante de llama, estabilizante, ceras, agente lubricante, colorante y agente de soplado) está en % en peso basado en peso de homopolímero de poliestireno.

ES 2 618 978 T3

5 Muchas ceras de polietileno que tienen un peso molecular medio de 10 000 o menos de 10 000 contrarrestan de manera eficaz el efecto de nucleación de Br-SBC (Ej 4-7) sin afectar la carga del husillo de la extrusora (comparar Ej 4-7 frente a Ej Comp G). El tamaño de celda de la espuma que comprende cera de polietileno que tiene 18 000 de peso molecular medio o cera natural es menor que la que comprende cera de polietileno que tiene 10 000 o menos de 10 000, al mismo tiempo que la carga del husillo de la extrusora es menor (comparar Ej 4-7 frente a Ej Comp C-F).

Ejemplo 8 y Ejemplo Comparativo H e I

Se ensaya el efecto sobre el tamaño medio de celda para la espuma de alta presión del panel de aislamiento térmico JIS A9511.

10 Preparar el Ej 8 de manera similar al Ejemplo 1 con la excepción de usar isobuteno en lugar de butano industrial. La cantidad de cada ingrediente se muestra en la Tabla 4.

Preparar el Ej Comp I de manera similar al Ejemplo 8 con la excepción de no incluir la cera de polietileno.

15 Preparar el Ej Comp I de manera similar al Ejemplo 8 con la excepción de no incluir ni la cera de polietileno ni copolímero de bloque estireno/butadieno/estireno bromado y en su lugar incluir HBCD como un retardante de llama. Como estabilizante, se usa óxido de magnesio en lugar de resina novolac epoxi-cresol, fosfato y aceite de soja epoxidado. Los resultados se muestran también en la Tabla 4.

Tabla 4

		Ej 8	Ej Comp H	Ej Comp I
Retardante de llama	Br-SBC	3,6	3,6	-
	HBCD	-	-	3,1
	Contenido de bromo	2,3	2,3	2,3
Estabilizante	Resina epoxi de tipo CN	0,59	0,59	-
	Fosfato	0,35	0,35	-
	Aceite de soja epoxidado	0,29	0,29	-
	Oxido de magnesio	-	-	0,03
Cera de polietileno	Licowax PE520	0,05	-	-
Agente lubricante	Estearato de bario	0,10	0,10	0,07
Colorante	Azul de ftalocianina	0,08	0,08	
	Isobutano	3,0	3,0	3,0
	Cloruro de etilo	2,3	2,3	2,3
	Dióxido de carbono	1,7	1,7	1,7
Características de la espuma	Densidad sin piel (kg/m ³)	46	42	44
	Diámetro medio de tamaño de celda (milímetros)	0,33	0,13	0,26

20 En la Tabla 4, la unidad de cada número para los ingredientes (retardante de llama, estabilizante, ceras, agente lubricante, colorante y agente de soplado) está en % en peso basado en peso de homopolímero de poliestireno.

Las características de la espuma revelan que la cera de polietileno contrarresta de manera eficaz el efecto de nucleación de Br-SBC (comparar Ej 8 frente a Ej Comp H) y un efecto tal que incluso produce una espuma que tiene un tamaño de celda mayor que la espuma preparada usando HBCD (comparar Ej 8 frente a Ej Comp I).

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende un componente polímero que comprende polímero estirénico, un copolímero vinilaromático/butadieno bromado y una cera de polietileno, en la que la concentración de la cera de polietileno es 0,02 a 1,0 por ciento en peso basado en el peso del componente polímero, y el peso molecular medio de la cera de polietileno es 10000 g/mol o menos y en la que el polímero estirénico es uno cualquiera o más de un polímero seleccionado entre homopolímero de monómero estirénico y copolímeros que contienen monómero estirénico copolimerizado y monómeros que incluyen una cualquiera de las combinaciones de más de un monómero seleccionado entre: metil-estireno, dimetil-estireno, etil-estireno, dietil-estireno, isopropil-estireno, cloroestireno, dicloro-estireno, tricloro-estireno, vinil-tolueno, vinil-xileno, divinil-benceno, ácido acrílico, ácido metacrílico, metil-acrilato, metil-metacrilato, etil-acrilato, etil-metacrilato, acrilonitrilo, anhídrido maléico y anhídrido itacónico.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el peso molecular medio en peso de la cera de polietileno es 6000 g/mol o menos.
3. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que el copolímero vinilaromático/butadieno bromado es un copolímero tribloque estireno/butadieno/estireno bromado.
4. La composición de las reivindicaciones 1-3, en la que el polímero estirénico comprende poliestireno.
5. Espuma polimérica extruída que contiene la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.
6. Espuma polimérica que contiene la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el componente polímero tiene celdas definidas en este texto.
7. Un procedimiento para preparar la espuma polimérica de la reivindicación 5, comprendiendo el procedimiento: (a) mezclar en fundido el componente polímero que comprende el polímero estirénico con el copolímero vinilaromático/butadieno bromado, cera de polietileno y un agente de soplado para formar una composición de polímero espumable; y (b) expandir la composición de polímero espumable en la espuma polimérica.