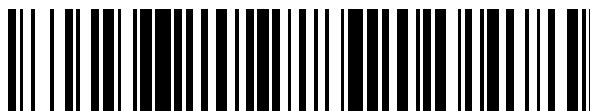


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 092**

51 Int. Cl.:

C08J 9/14 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2013 PCT/US2013/067586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15065393**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2013 E 13789446 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 3063216**

54 Título: **Polímeros estirénicos espumados que contienen un copolímero de estireno-butadieno bromado y tienen una homogeneidad de tamaño de celdas mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MATSUE, KENJI;
 NISHIOKA, NAGANORI;
 SHIRAKAWA, YOSHIHIRO;
 HOOD, LAWRENCE, S.;
 KRAM, SHARI L.;
 COSTEUX, STEPHANE y
 BARGER, MARK A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 627 092 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

Polímeros estirénicos espumados que contienen un copolímero de estireno-butadieno bromado y tienen una homogeneidad de tamaño de celdas mejorada

5 La presente invención se refiere a polímeros estirénicos espumados que contienen un retardante de llama de copolímero de estireno/butadieno bromado, y a métodos para producir dichas espumas.

10 Los códigos de construcción típicamente requieren un cierto nivel de desempeño de retardante de llama. En Norteamérica, una medida de desempeño de retardante de llama es el Índice de Oxígeno Limitante (LOI), determinado mediante la norma ASTM D2863. Los valores de LOI superiores al 24% se consideran favorables. Se ha utilizado comúnmente durante años como retardante de llama un compuesto bromado de bajo peso molecular, el hexabromociclododecano (HBCD).. Sin embargo, el HBCD se está enfrentando a una regulación gubernamental debido a cuestiones ambientales. Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar un retardante de llama alternativo para uso en espuma estirénica.

15 Han surgido una variedad de compuestos bromados y polímeros bromados como posibles reemplazos del HBCD. Entre estos están los copolímeros de estireno/butadieno bromados tales como los que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente publicada de EE.UU. 2008-0287559. Además de ser aditivos retardantes de llama efectivos, los copolímeros de estireno/butadieno bromados tienen otras ventajas significativas sobre el HBCD y otras alternativas bromadas de bajo peso molecular, tales como el benceno, 1,1'-(1- metiletilideno)bis([3,5-dibromo-4-(2,3-dibromo-2- metilpropoxilo)] (TBBPA). La Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. calificó a los copolímeros de estireno/butadieno bromados como que presentan un bajo riesgo para un espectro de efectos en la salud de los seres humanos y exhiben baja toxicidad acuática y baja bioacumulación. Proyecto de informe de EPA "Flame Retardant Alternatives for Hexabromocyclohexane (HBCD)", septiembre de 2013.

25 La nucleación y el crecimiento de celdas pueden afectarse cuando la espuma se genera en un proceso de extrusión por fundición con el uso de estos retardantes de llama bromados alternativos. La espuma a menudo exhibe no uniformidad en su estructura de celdas, especialmente cuando la espuma se produce con un espesor de aproximadamente 12 mm o mayor. La estructura de las celdas heterogénea da como resultado que la espuma tenga regiones más densas en las que el tamaño promedio de las celdas es algo menor que el de la espuma en su conjunto, y regiones menos densas en las que el tamaño promedio de las celdas es algo más grande. Estas heterogeneidades pueden conducir a inconsistencias correspondientes en las propiedades de las diferentes regiones del cuerpo de espuma. Es común formar cuerpos grandes de espuma extruida y mecanizar (o "fabricar") estos cuerpos grandes en partes más pequeñas para aplicaciones específicas. Cuando el cuerpo de espuma más grande tiene una estructura de celdas no uniforme, las propiedades térmicas y físicas de esas partes de espuma pueden diferir muy significativamente entre sí. Esto produce variabilidad en el rendimiento y tasas de rechazo altas.

35 En algunos casos, la densidad de la espuma tiende a aumentar un poco cuando se utiliza un copolímero de butadieno/aromático de vinilo bromado en lugar de HBCD como retardante de llama. Es más caro producir espuma con densidad más alta debido al uso aumentado de la resina.

40 El problema es particularmente grave cuando el equipo de extrusión incluye un dispositivo de enfriamiento auxiliar que no contiene elementos de reenvío, es decir, no contiene partes de movimiento que empujan la mezcla del agente expansor/resina hacia la boquilla. Dichos dispositivos de enfriamiento auxiliares son muy útiles comercialmente, dado que permiten rendimientos más altos. Los rendimientos más altos favorecen la economía del proceso, ya que las velocidades de producción son más rápidas y también son importantes para lograr secciones transversales de espuma grandes. Por lo tanto, es muy deseable el uso continuado de dispositivos de enfriamiento auxiliares.

45 En consecuencia, es deseable encontrar una solución al problema de la heterogeneidad del tamaño de celdas en las espumas de polímero estirénico que contienen retardantes de llama bromados alternativos. Especialmente, es deseable encontrar una solución que sea eficaz incluso cuando la espuma se produce en un equipo de extrusión que posee un dispositivo de enfriamiento auxiliar.

50 En un primer aspecto, la presente invención es una composición de polímero espumado monolítico que tiene una fase polimérica que contiene celdas llenas de gas, en donde la fase del polímero comprende (a) uno o más polímeros estirénicos no bromados termoplásticos que contienen no más de 1 % de monómeros dieno polimerizados, (b) un retardante de llama bromado que tiene un peso molecular de al menos 1000 g/mol en una cantidad suficiente para proporcionar 0,25 a 5% en peso de bromo, basado en los pesos combinados de los componentes (a), (b) y (c), y (c) de 0,1 a 5 partes en peso por parte del componente (b) de al menos un copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado termoplástico que contiene uno o más bloques de estireno polimerizado y uno o más bloques de butadieno polimerizado, conteniendo el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado al menos un bloque de monómero aromático de vinilo polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 20.000 y al menos un bloque de butadieno polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 10.000.

Sorprendentemente, la inclusión de una pequeña cantidad de copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado, tal como se describe en la presente, mejora la homogeneidad del tamaño de las celdas y también puede reducir la densidad de la espuma. Como resultado, los tamaños de las celdas y las densidades de la espuma a menudo son muy similares a aquellos que se observan en las espumas convencionales producidas similarmente que contienen HBCD como retardante de llama.

La presente invención también es un proceso para preparar dicha composición de polímero espumado, que comprende,

(I) formar una mezcla fundida presurizada de (a) uno o más polímeros estirénicos no bromados termoplásticos que contienen no más de 1% de monómeros de dieno polimerizado, (b) un retardante de llama bromado que tiene un peso molecular de al menos 1000 g/mol en una cantidad suficiente para proporcionar 0,25 a 5% en peso de bromo, basado en los pesos combinados de los componentes (a), (b) y (c), y (c) de 0,1 a 5 partes en peso por parte en peso del componente (b) de al menos un copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado termoplástico que contiene uno o más bloques de estireno polimerizado y uno o más bloques de butadieno polimerizado, conteniendo el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado al menos un bloque de monómero aromático de vinilo polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 20.000 y al menos un bloque de butadieno polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 10.000 y (d) al menos un agente de soplado físico, en donde la temperatura de la mezcla fundida es mayor que la temperatura de ebullición del (de los) agente(s) de soplado físico(s) y

(II) hacer pasar la mezcla fundida presurizada a través de una apertura hacia una zona con presión reducida, de manera tal que el agente de soplado se expande y la composición del polímero se enfría y se endurece para formar la composición del polímero espumado.

La figura 1 es una serie de imágenes de una espuma de polímero de la técnica anterior (Muestra Comparativa F a continuación).

La figura 2 es una serie de imágenes de una espuma de polímero de la invención (Ejemplo 4 a continuación)

El polímero estirénico no bromado termoplástico se caracteriza por (1) ser termoplástico, (2) ser un polímero o copolímero de uno o más monómeros aromáticos de vinilo, en los que el(los) monómero(s) aromático(s) de vinilo polimerizado(s) constituyen al menos el 50% en peso del polímero o copolímero; (3) ser no bromado, lo cual, a los fines de esta invención, significa que el polímero estirénico contiene no más de un 1% en peso de bromo y (4) contener no más de un 1% en peso de monómeros de dieno conjugado polimerizados. El polímero estirénico no bromado preferiblemente contiene al menos 70% en peso de monómero(s) estirénico(s) polimerizado(s), no más de 0,1% en peso de bromo y no más de 0,1% en peso de monómero(s) de dieno(s) polimerizado(s).

Los monómeros aromáticos de vinilo son compuestos que tienen uno o más (preferiblemente uno) grupos vinilo ($\text{CH}_2=\text{CR}-$, donde R es hidrógeno o metilo) unidos directamente a un anillo de carbono de una estructura de anillo aromático. Estos incluyen estireno, α -metilestireno, 2- o 4-metilestireno, dimetilestireno, 2- o 4-etilestireno, dietilestireno, 2- o 4-isopropilestireno, 2- o 4-cloroestireno, dicloroestireno, tricloroestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, divinilbenceno y similares.

En algunas realizaciones, el polímero estirénico no bromado es un homopolímero de monómero aromático de vinilo o un copolímero de dos o más monómeros aromáticos de vinilo. Los homopolímeros de poliestireno son un tipo de polímero estirénico preferido.

En otras realizaciones, el polímero estirénico no bromado es un copolímero de uno o más monómeros de vinilo y uno o más de otros monómeros (es decir, monómeros que no son monómeros aromáticos de vinilo). Ejemplos de dichos otros monómeros incluyen los monómeros acrílicos y metacrílicos, tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y similares; acrilonitrilo; anhídrido maleico y anhídrido itacónico. Un comonómero preferido es acrilonitrilo. Los copolímeros de estireno-acrilonitrilo que contienen hasta 30% en peso de acrilonitrilo polimerizado con un intervalo preferido de 8 a 25% en peso de acrilonitrilo polimerizado son los copolímeros estirénicos no bromados preferidos.

El componente (a) puede ser una mezcla de dos o más polímeros.

El componente (b) es un retardante de llama bromado, que tiene un peso molecular de al menos 1000, preferiblemente al menos 20.000 g/mol. El retardante de llama bromado tiene preferiblemente uno o más átomos de bromo unidos a átomos de carbono alifático. El retardante de llama bromado puede contener, por ejemplo, de 10 a 90% en peso de bromo, de 35 a 80% en peso o de 50 a 75% en peso de bromo.

El retardante de llama bromado es un copolímero de butadieno/aromático de vinilo bromado. El copolímero de butadieno/aromático de vinilo bromado es un copolímero de butadieno y uno o más monómeros estirénicos tal como se describieron anteriormente, en los que al menos el 50%, más preferiblemente al menos el 65% de las unidades de butadieno se sustituyen con al menos un átomo de bromo. El copolímero de butadieno/aromático de vinilo

bromado contiene preferiblemente no más de un 1% en peso de bromo unido aromáticamente. El copolímero de butadieno/aromático de vinilo puede ser en bloques y/o aleatorio, peñiriéndose los copolímeros en bloques. Un copolímero en bloques puede tener una estructura dibloque, tribloque, bloque en estrella, bloque asimétrico u otra estructura de bloque. Antes de la bromación, las unidades de butadieno pueden constituir de 10 a 90 por ciento en peso del copolímero, especialmente de 25 a 75% en peso. El monómero aromático de vinilo es preferiblemente estireno. El copolímero de butadieno/aromático de vinilo tiene preferiblemente una temperatura de pérdida de peso de un 5% de al menos 225°C, tal como se mide en el procedimiento descrito en el documento WO 2013/009469. Dichos copolímeros de butadieno/aromático de vinilo bromados adecuados también se describen en el documento W02008021417, junto con los métodos para su producción. Un copolímero de butadieno/aromático de vinilo bromado disponible comercialmente es el retardante de llama Emerald Innovation™ 3000 de Chemtura Corporation.

La cantidad de retardante de llama bromado que tiene un peso molecular de al menos 1000 g/mol es suficiente para proporcionar 0,25 a 5% en peso de bromo a la composición del polímero, basado en el peso total de los componentes a), b) y c). Puede estar presente una cantidad suficiente de retardante de llama bromado para proporcionar al menos 0,5%, al menos 0,8% o al menos 1,5% de bromo a la composición del polímero. La cantidad de copolímero de butadieno/aromático de vinilo bromado puede ser suficiente para proporcionar hasta 3% o hasta 2,5% de bromo al componente del polímero.

El componente (c) es uno o más copolímeros en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromados. "No bromados" significa que el copolímero contiene no más de un 1% en peso de bromo, y preferiblemente contiene no más de 0,1% en peso de bromo. El componente (c) contiene al menos un bloque de monómero aromático de vinilo polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 20.000 g/mol y al menos un bloque de butadieno polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 10.000 g/mol. El componente (c) puede tener al menos un bloque, preferiblemente al menos dos bloques, de estireno polimerizado, cada uno con un peso molecular de 30.000 a 75.000 g/mol. El componente (c) puede tener al menos un bloque de butadieno polimerizado que tiene un peso molecular de 30.000 a 125.000 g/mol.

El componente (c) preferiblemente tiene un peso molecular de al menos 120.000 g/mol.

A los fines de la presente invención, los pesos moleculares son pesos moleculares aparentes según se mide por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), con relación a un patrón de poliestireno. Las determinaciones de peso molecular por GPC pueden realizarse utilizando un cromatógrafo en fase líquida Agilent serie 1100 equipado con dos columnas Mixtas-C de 5 micrómetros PLgel de Polymer Laboratories conectadas en serie y un detector de índice de refracción Agilent G1362A, con flujo de tetrahidrofurano (THF) a una velocidad de 1 mL/min y calentado a una temperatura de 35°C como el eluyente.

Se prefiere que el componente (c) contenga de 50 a 90%, especialmente de 60 a 75%, en peso de monómero aromático de vinilo polimerizado.

Ejemplos específicos de materiales adecuados del componente (c) incluyen (1) copolímeros tribloque de estireno-butadieno-estireno que contienen un bloque central de poli(butadieno) de 30.000 a 100.000 g/mol y bloques de poliestireno terminales, cada uno con un peso molecular de 20.000 a 100.000 g/mol; (2) copolímeros tribloque de estireno-butadieno-estireno que contienen un bloque central de poli(butadieno) con un peso molecular de 40.000 a 75.000 g/mol y bloques de poliestireno terminales, cada uno con un peso molecular de 40.000 a 75.000 g/mol; y (3) copolímeros dibloque de estireno-butadieno en los que el bloque de poliestireno tiene un peso molecular de 30.000 a 75.000 g/mol y el bloque de poli(butadieno) tiene un peso molecular de 40.000 a 100.000 g/mol. En cada uno de estos casos, se prefiere que el copolímero contenga de 50 a 90%, más preferiblemente de 60 a 70% en peso de estireno polimerizado. En cada uno de estos casos, el copolímero tiene preferiblemente un peso molecular de al menos 125.000, más preferiblemente de 125.000 a 200.000 g/mol.

El copolímero de butadieno/aromático de vinilo no bromado está presente en una cantidad de 0,5 a 5 partes en peso por parte en peso del componente (b). Una cantidad preferida es de 0,5 a 3 partes y una cantidad más preferida es de 0,75 a 2 partes sobre la misma base.

La composición polimérica puede contener aditivos adicionales tal como se describe, por ejemplo, en el documento W02012/082332. Dichos aditivos adicionales pueden incluir, por ejemplo, retardantes de llama no bromados tal como se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.070.336, US 4.086.205, US 4.255.324, US 4.268.459, 4.278.588, WO 2009/035880 y WO 2009/035881; retardantes de llama bromados que tienen un peso molecular de menos que 1000 g/mol; retardantes de llama sinergistas (tales como dicumilo y policumilo), tal como se describen, por ejemplo, en el documento US 2011-0196053, auxiliares de extrusión, agentes de control de tamaño de celdas, incluidos polímeros como el polietileno y cera de polietileno, pigmentos, rellenos inorgánicos y agentes atenuantes del infrarrojo (tales como negro de humo, grafito y dióxido de titanio). Estabilizadores útiles incluyen antioxidantes y capturadores de ácido, tales como óxido de magnesio, resina(s) epoxi, compuestos de fosfito y compuestos de fosfato. Ejemplos de auxiliares de extrusión incluyen plastificantes, por ejemplo, sales metálicas de ácido esteárico tales como estearato de bario.

Una espuma de polímero se obtiene a partir de la composición de polímero anterior formando una mezcla fundida presurizada de los componentes (a), (b) y (c) tal como se describe anteriormente, junto con (d) al menos un agente de soplado físico. El agente de soplado puede ser, por ejemplo, propano, n-butano, isobutano, butano industrial (mezclade n-butano e isobutano), n-pentano, isopentano, ciclopentano y neopentano, un cloruro de alquilo como cloruro de metilo y cloruro de etilo; un éter alifático tal como éter de dimetilo, éter de dietilo, metil etil éter, éter isopropílico, éter n-butílico, éter diisopropílico, furano, furfural, 2-metil furano, tetrahidrofurano y tetrahidropirano; una cetona 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 y etil n-butil cetona; un alcohol tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y t-butanol; un éster de ácido carboxílico tal como formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, formiato de butilo, formiato de amilo, propionato de metilo y propionato de etilo; un fluorocarbono tal como R-134a, una olefina fluorada; una olefina clorada; dióxido de carbono y agua.

Un agente de soplado preferido es una mezcla de dióxido de carbono, al menos un isómero de butano y cloruro de etilo. Otro agente de soplado preferido es una mezcla de R-134a, dióxido de carbono y agua.

En algunas realizaciones, se proporciona una cantidad suficiente del agente de soplado físico para obtener una densidad de espuma de 16 a 80 kg/m³ (de 1 a 5 libras/pie cúbico). Preferiblemente, se proporciona una cantidad suficiente del agente de soplado para obtener una densidad de espuma de 24 a 50 kg/m³, especialmente de 24 a 45 kg/m³. En general, son suficientes de 5 a 20 partes en peso del (de los) agente(s) de soplado para obtener estas densidades, aunque las cantidades exactas que se necesitan variarán dependiendo de los agentes de soplado particulares.

La temperatura de la mezcla fundida es mayor que la temperatura de ebullición de los agentes de soplado físicos y suficiente para plastificar por calor los componentes poliméricos. La mezcla fundida después se hace pasar a través de una apertura hacia una zona de presión reducida, de manera tal que el agente de soplado se expande y la composición del polímero se enfría y se endurece para formar la composición del polímero espumado. Un aparato común para la realización de estas etapas es un extrusor. Los extrusores típicamente tienen un barril con uno o más puertos, a través de los cuales se introducen los materiales de partida, medios de calentamiento para proporcionar calor y plastificar por calor los materiales poliméricos, medios (típicamente uno o más tornillos rotatorios longitudinales) para transportar los materiales a lo largo de la dirección longitudinal del barril y en la mayoría de los casos también para mezclar los materiales de partida, y una salida (en general una boquilla) a través de la cual la mezcla plastificada por calor sale del barril del extrusor hacia una zona de presión reducida.

El extrusor también puede incluir medios en o justo antes de la boquilla para enfriar la mezcla fundida a una temperatura óptima mientras pasa a través de la boquilla. En algunas realizaciones, el aparato de espumado incluye un dispositivo de enfriamiento auxiliar que carece de elementos de reenvío. Dicho dispositivo de enfriamiento auxiliar puede ser completamente estático (es decir, no tiene partes internas en movimiento que entran en contacto con la mezcla fundida) o puede tener elementos de mezclado en movimiento que no proporcionan un reenvío significativo del material en la dirección de la boquilla. Ejemplos de dispositivos de enfriamiento auxiliares se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. N.º 4.222.729, 4.324.493 y 4.454.087.

Los materiales de partida se pueden suministrar individualmente al aparato de espumado, o se pueden proporcionar en diversas subcombinaciones. A veces es conveniente formar un lote maestro del retardante de llama bromado que tiene un peso molecular de al menos 1000 g/mol en la totalidad o en una porción del componente (a). De manera similar, se puede formar un lote maestro de polímero de estireno-butadieno no bromado en la totalidad o en una porción del componente (a). Todos los componentes (a), (b) y (c) se pueden formar en un solo lote maestro. Un material del lote maestro se puede formar en pélets u otras partículas que se alimentan al aparato de espumado y se plastifican por calor.

Alternativamente, un material del lote maestro se puede alimentar en el aparato de espumado ya en forma plastificada por calor. Una forma de realizar el último enfoque es proporcionar dos extrusores en tándem. Los componentes (a), (b) y (c) se plastifican por calor y se mezclan en el primer extrusor y después se hacen pasar en forma plastificada por calor al segundo extrusor, donde se mezclan con el agente de soplado bajo una presión suficiente para evitar que el agente de soplado se expanda. La mezcla presurizada resultante después de conforma en espuma pasándola a través de una boquilla u otra apertura hacia una zona de presión reducida (en relación con la presión del extrusor), de manera tal que el agente de soplado expande la composición del polímero y la composición del polímero se enfría y se endurece.

Se pueden añadir ingredientes distintos de los componentes (a), (b) y (c) durante el proceso de espumado o incluidos en el lote maestro con uno o más componentes (a), (b) o (c) (o cualquier porción de los mismos) antes del proceso de espumado.

En los procesos industriales, la expansión de la espuma es principalmente en dirección vertical, que corresponde al espesor del producto de espuma mientras se extruye. El problema de la heterogeneidad de la espuma que se describió anteriormente se manifiesta principalmente en las espumas extruidas que tienen espesores de extrusión (es decir, expansiones verticales) de al menos 12 mm o más. El problema tiende a agravarse con el aumento de los espesores de extrusión. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el espesor de extrusión es de al menos 12 mm, al

menos 25 mm o al menos 37 mm. En algunas realizaciones, el espesor de extrusión es de hasta 300 mm o hasta 160 mm.

5 La espuma de polímero de la invención es monolítica, lo que significa una espuma que tiene una fase de polímero continua sin costuras ni uniones entre las secciones de la espuma. Una espuma que se produce a través de un proceso de extrusión es monolítica en este sentido. La fase de polímero continua contiene celdas llenas de gas. La fase de polímero contiene los componentes (a), (b) y (c). El tamaño promedio de las celdas puede ser de al menos 0,1 mm, medido según la norma ASTM D3576-04. Los tamaños de las celdas a los fines de la presente invención, son promedios aritméticos de las dimensiones de las celdas en la dirección de la extrusión, dirección transversal y direcciones verticales. Un promedio de tamaño de las celdas preferido es de al menos 0,1 mm y un tamaño de celdas más preferido es de al menos 0,2 mm. El tamaño de las celdas preferiblemente no es mayor que 4 mm y más preferiblemente no es mayor que 2 mm. Una ventaja de la presente invención es que el promedio del tamaño de las celdas en general es un poco mayor que otra espuma idéntica (es decir, una producida utilizando los mismos ingredientes y en las mismas condiciones de procesamiento) producidas sin el copolímero de butadieno/aromático de vinilo no bromado. El aumento en el tamaño de las celdas tiende a ser del orden de 0,02 a 0,3 mm.

15 La densidad de la espuma polimérica resultante es preferiblemente de 16 a 80 kg/m³, más preferiblemente de 24 a 50 kg/m³, y en algunas realizaciones de 24 a 45 kg/m³, medida según la norma ASTM D1622-08. Una ventaja de la presente invención es que la densidad de la espuma es típicamente más baja a la de otra espuma idéntica producida sin el copolímero de butadieno/aromático de vinilo no bromado, a menudo aproximadamente de 1 a 10%. Esta reducción en la densidad puede dar como resultado ahorros significativos en las materias primas.

20 Otro beneficio importante de la invención es que la estructura de las celdas (el tamaño de las celdas) tiende a ser más uniforme en todo el cuerpo de la espuma que cuando se omite el copolímero de estireno-butadieno no bromado. La diferencia ya es aparente con la inspección visual de la espuma. La espuma que se produce sin el copolímero de butadieno/aromático de vinilo no bromado exhibe estrías visibles que corresponden a las regiones de densidad más baja y alta. La cantidad y la intensidad de las estrías se reduce cuando se encuentra presente el copolímero de butadieno/aromático de vinilo no bromado.

25 La homogeneidad celular se puede cuantificar ópticamente utilizando el siguiente método. La espuma se corta verticalmente (en la dirección de la expansión vertical durante el proceso de espumado) para formar una sección de espuma con un espesor de 1 mm. Esta sección se mantiene entre dos placas de vidrio y se ilumina desde detrás con una fuente de luz colimada (tal como Advanced Illumination CB0606-WHI). La luz ambiente se elimina para mejorar el contraste. Las imágenes se recogen en una cámara digital. Las imágenes se recortan para aislar la imagen del centro de la espuma para evitar analizar los efectos de borde. La imagen se convierte de la representación de color RGB a monocromo utilizando la conversión pesada de gris = 0,3 x Rojo + 0,3 x Verde + 0,4 x Azul. La intensidad media de la imagen completa (media) se determina utilizando ImageJ o un programa informático equivalente. A continuación, la imagen se muestrea hacia abajo utilizando cuadros de píxeles que generan una imagen con un área cuadrada de espuma de 2-3 mm en un lado. La magnificación preferiblemente es tal que este área de la espuma se representa en un cuadro de píxeles de aproximadamente 80-120 píxeles cuadrados. Se calcula la desviación estándar de la imagen muestreada hacia abajo y el % de desviación estándar relativa (%RSD) se calcula como % de desviación estándar relativa = 100% x (desviación estándar/media). La desviación estándar relativa es una medida de la homogeneidad de la muestra, con un %RSD más baja que indica mayor homogeneidad (y por consiguiente el potencial para generar mejores propiedades de la espuma, tal como se ha discutido anteriormente).

Las comparaciones entre las muestras de espuma que, respectivamente, contienen y no contienen el material del componente (c) se pueden expresar como un Índice de Homogeneidad Diferencial (DHI). El DHI se calcula según la fórmula:

$$DHI(\%) = \frac{\%RSD_{sinSBS} - \%RSD_{conSBS}}{\%RSD_{sinSBS}} \times 100$$

45 proporciona un medio conveniente para juzgar la mejora de la homogeneidad celular. Los valores de DHI mayores que cero indican una mejora de la homogeneidad celular. Los valores de DHI son preferiblemente de al menos 10 y más preferiblemente de al menos 20.

La espuma de la invención puede tener cualquier proporción de celdas cerradas. En algunas realizaciones, la espuma tiene un contenido de celdas abiertas de 30% o menos, preferiblemente de 10% o menos, 5% o menos o incluso 1% o menos, determinado según la norma ASTM D6226-10.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, no para limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

El Polímero Estirénico A es un homopolímero de poliestireno que tiene un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 195.000 g/mol y una polidispersidad de aproximadamente 2,7. No contiene bromo medible.

El Polímero Estirénico B es un homopolímero de poliestireno que tiene un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 202.000 g/mol y una polidispersidad de aproximadamente 2,5. No contiene bromo medible.

5 El Polímero Estirénico C es un copolímero poli(estireno-co-acrilonitrilo) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 112.000 g/mol y una polidispersidad de aproximadamente 2,3. No contiene bromo mensurable. El Polímero Estirénico C contiene 15,5% en peso de acrilonitrilo.

El Polímero Estirénico D es un copolímero poli(estireno-co-acrilonitrilo) que tiene un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 144.000 g/mol y una polidispersidad de aproximadamente 2,4. No contiene bromo medible. El Polímero Estirénico C contiene 15,5% en peso de acrilonitrilo.

10 El Copolímero Bromado es un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno que está bromado en el bloque de butadieno. Contiene 64% en peso de bromo, todo el cual está esencialmente unido a átomos de carbono alifáticos. Este material tiene un punto de ablandamiento de 120°C, un peso molecular de 100.000-160.000 g/mol y una temperatura de pérdida de peso de un 5% mediante análisis termogravimétrico de 262°C. Este copolímero se encuentra disponible comercialmente como el retardante de llama de Emerald Innovation™ 3000 (Chemtura Corporation).

15 El Copolímero A SBS es un copolímero tribloque que contiene un 70,3% en peso de bloques de poliestireno. Tiene un peso molecular de 164.000 g/mol. Los bloques de estireno tienen un peso molecular de aproximadamente 57.500 y el bloque central de poli(butadieno) tiene un peso molecular de aproximadamente 49.000. El Copolímero A SBS no contiene bromo medible. El Copolímero A SBS se encuentra disponible comercialmente como Asaflex™ 810 de Asahi Kasei.

20 El Copolímero B SBS es un copolímero tribloque que contiene un 33% en peso de bloques de poliestireno. Tiene un peso molecular de 127.000 g/mol. Los bloques de estireno tienen un peso molecular de aproximadamente 21.000 y el bloque central de poli(butadieno) tiene un peso molecular de aproximadamente 85.000. No contiene bromo medible.

25 El Copolímero C SBS es un copolímero tribloque que contiene un 34% en peso de bloques de poliestireno. Tiene un peso molecular de 82.000 g/mol. Los bloques de estireno tienen un peso molecular de aproximadamente 14.000 y el bloque central de poli(butadieno) tiene un peso molecular de aproximadamente 54.000. No contiene bromo medible.

30 El Copolímero D SBS es un copolímero tribloque que contiene un 98,2% en peso de bloques de poliestireno. Tiene un peso molecular de 132.000 g/mol. Los bloques de estireno tienen un peso molecular de aproximadamente 65.000 y el bloque central de poli(butadieno) tiene un peso molecular de aproximadamente 3.000. No contiene bromo medible.

Ejemplos 1-3 y Muestras Comparativas A-E2

Los Ejemplos 1-3 y las Muestras Comparativas A-E2 se prepararon a partir de la siguiente formulación patrón:

Ingrediente	Partes en peso
Polímero Estirénico A	100
Dióxido de Carbono	2,5
Isobutano	0,7
n-Butano	1,3
Cloruro de Etilo	5
Aditivos del proceso ¹	1,52
Copolímero Bromado	2,85
Copolímero SBS	Varias

¹Lubricantes, antioxidantes, estabilizadores, pigmentos y aditivos de control de celdas.

35 La mezcla del polímero espumable se procesa en una línea de extrusión de espuma a escala piloto equipada con un dispositivo de enfriamiento auxiliar y una boquillas con apertura. El polímero estirénico, el copolímero bromado, el Copolímero SBS, los agentes expansores y los aditivos se mezclan a una temperatura de aproximadamente 200-205°C y a una presión suficiente para impedir la expansión de los agentes de soplado.

5 La velocidad de alimentación de los sólidos es de 11,9 kilogramos por hora por centímetro de ancho de hueco del molde. El fundido se lleva a una temperatura de 109°C y a una presión de 7,1 MPa. El fundido se descarga a través de una boquilla con apertura a presión atmosférica (101 kiloPascuales), donde se expande verticalmente a un espesor de aproximadamente 40 mm y se permite que se enfríe a temperatura ambiente (aproximadamente 20-25° C). En cada caso, se lleva a cabo un control sin la resina SBS hasta que las condiciones de estabilidad se establecen en la línea de la espuma. Después se toman muestras para la evaluación de propiedades físicas como se describe a continuación y, sin interrumpir la operación, se prepara espuma adicional de la misma manera, excepto que la SBS se alimenta en el extruido junto con los demás ingredientes.

10 En cada caso, el tamaño de las celdas (promedio de las tres dimensiones) se mide de acuerdo con la norma ASTM D3576-04. La densidad del núcleo de la espuma se mide de acuerdo con la norma ASTM D1622-08. El índice de oxígeno limitante se mide de acuerdo con la norma ASTM D2863-13. La homogeneidad celular se evalúa de acuerdo con el método anteriormente descrito.

Los resultados son los que se indican en la Tabla 2:

Tabla 2

Designación	SBS (tipo, partes por parte retardante de llama)	% de Br de Nominal de relación con el total de sólidos	Tamaño de celdas, mm	Densidad, kg/m ³	LOI, %	Homogeneidad celular	
						%RSD	DHI%
A*	Ninguno	1,9	0,91	34,1	31	2,59	---
1	A/1	1,9	0,97	33,6	31	1,96	24
B*	Ninguno	1,9	0,78	35	31	2,14	---
2	A/0,5	1,9	0,8	33,6	31	1,91	11
C*	Ninguno	1,9	0,67	35,7	32	2,27	---
3	B/0,5	1,9	0,77	34,8	26	1,93	14
D-1*	Ninguno	1,9	0,68	34,9	31	2,30	---
D-2*	C/0,5	1,9	0,85	33,3	28	2,44	-6
E-1*	Ninguno	1,9	0,84	33,8	31	1,36	---
E-2*	D/0,5	1,9	0,82	33,1	31	1,33	2

15 El Ejemplo 1 y la Muestra Comparativa A son comparaciones directas. Los resultados de estos dos experimentos muestran que al añadir el Copolímero A SBS no bromado en la misma cantidad que el retardante de llama, uno obtiene una espuma que tiene celdas más grandes, densidad más baja y esencialmente el mismo índice de oxígeno limitante. El Ejemplo 1 es mucho más homogéneo que la Muestra Comparativa A.

El Ejemplo 2 ilustra el efecto del uso del Copolímero A SBS a la mitad de la cantidad de retardante de llama. El tamaño de las celdas aumenta ligeramente y la densidad de la espuma se reduce significativamente, en comparación con el control correspondiente (Muestra B). El Ejemplo 2 es más homogéneo que el control. Hay un efecto leve sobre el índice de oxígeno limitante.

5 El Ejemplo 3 ilustra el efecto del uso del Copolímero B SBS. Esta resina SBS aumenta el tamaño de las celdas, reduce la densidad y mejora la homogeneidad en comparación con el control correspondiente (Muestra C). Sin embargo, el Copolímero B SBS es menos preferido que el Copolímero A SBS utilizado en los Ejemplos 1 y 2, ya que este tiene un efecto más adverso sobre el índice de oxígeno limitante. La reducción en el índice de oxígeno limitante puede ser debido al elevado contenido de butadieno de este material de SBS particular.

10 Las Muestras Comparativas D-2 y E-2 muestran el efecto de la adición de Copolímeros SBS C y D. El Copolímero C SBS (Muestra Comparativa D-2) tiene un efecto significativo sobre el tamaño de las celdas y la densidad, pero tiene un efecto leve sobre la homogeneidad y además tiene un efecto adverso significativo sobre el índice de oxígeno limitante (todo en comparación con el control correspondiente, Muestra D-1). Los resultados menos favorables pueden ser debidos a la corta longitud (un peso molecular de aproximadamente 14.000) de los bloques de estireno del Copolímero C SBS.

15 El Copolímero D SBS (Muestra Comparativa E-2) tiene un efecto leve sobre el tamaño de las celdas, poco efecto sobre la densidad, y un efecto leve sobre la homogeneidad y el índice de límite de oxígeno. El contenido de poli(butadieno) del Copolímero D SBS puede ser demasiado pequeño para proporcionar un efecto positivo significativo.

20 Ejemplo 4 y Muestra Comparativa F

El Ejemplo 4 y la Muestra Comparativa F se prepararon en un aparato de espumado de extrusión a escala de producción que incluye un dispositivo de enfriamiento auxiliar, utilizando las siguientes formulaciones:

Muestra	Muestra Comparativa F*	Ejemplo 4
Ingrediente	Partes en peso	
Polímero Estirénico B	100	100
Dióxido de Carbono	2,8	2,9
Isobutano	0,7	0,7
n-Butano	1,3	1,3
Cloruro de Etilo	4,2	4,2
Aditivos del Proceso ²	1,2	1,2
Copolímero Bromado	1,64	1,56
Copolímero A SBS	Ninguna	1,8

²Lubricantes, antioxidantes, estabilizadores, pigmentos, sinergistas retardantes de llama y aditivos de control de celdas.

25 La mezcla de polímero espumable se prepara por mezcla en fusión del polímero estirénico, agentes de soplado y aditivos a una temperatura de aproximadamente 215°C y a una presión suficiente para impedir la expansión de los agentes de soplado. La velocidad de alimentación de sólidos es de 43,8 y 44,3 kilogramos por hora por centímetro de ancho de apertura de la boquilla para la Muestra Comparativa F y el Ejemplo 4, respectivamente. En ambos casos, el 34% de los sólidos totales se reciclan. La fusión se lleva a una temperatura de 112°C y una presión de 5,1 y 5,6 MPa para la Muestra Comparativa F y el Ejemplo 4, respectivamente. El fundido se descarga a través de una boquilla con apertura a presión atmosférica (101 kilopascales), donde se expande en dimensión vertical a un espesor de aproximadamente 40 mm y se permite que se enfríe a temperatura ambiente (aproximadamente 20-25°C). La Muestra Comparativa F se ensaya hasta que las condiciones de estabilidad se establecen en la línea de la espuma. Después, se toman muestras para la evaluación de las propiedades físicas como se describe a continuación y, sin interrumpir la operación, se prepara espuma adicional (Ejemplo 4) de la misma manera, excepto que el Copolímero A SBS se alimenta en el extruido junto con los demás ingredientes.

35 El tamaño de las celdas (promedio de las tres dimensiones) y la densidad del núcleo de la espuma se miden tal como se describe anteriormente. La homogeneidad celular se evalúa de acuerdo con el método que se describe

anteriormente. Debido al ancho de estas muestras a escala de producción, la espuma se corta en seis secciones para el análisis de homogeneidad. Los valores de %RSD son un promedio de las seis secciones.

Los resultados son los que se indican en la Tabla 3:

Tabla 3

Designación	SBS (tipo, partes por parte de retardante de llama)	% de Br Nominal en relación con el total de sólidos	Tamaño de celdas, mm	Densidad, kg/m ³	Homogeneidad celular	
					%RSD	DHI%
F*	Ninguno	1,1	0,53	26,3	1,9	---
4	A/1,15	1,0	0,61	26,5	1,3	32

5

Las figuras 1 y 2 son imágenes de seis porciones verticales de la Muestra Comparativa F y el Ejemplo 4, respectivamente. Cada imagen en las Figuras 1 y 2 es de una sección transversal de la espuma de 145 mm x 100 mm. Tal como se ve en la Figura 1, la Muestra Comparativa F está altamente estriado. Las estrías corresponden a las distintas regiones de tamaño de las celdas más grande/densidad de la espuma más baja y separa las distintas regiones de tamaño de celdas pequeño/densidad de la espuma más alta. Tal como se ve en la Figura 2, las estrías se reducen considerablemente en el Ejemplo 4, debido a la presencia del Copolímero A SBS.

10

Los resultados de estos dos experimentos muestran que al añadir el Copolímero A SBS a una carga ligeramente mayor que el retardante de llama, uno obtiene una espuma que tiene celdas más grandes y densidad más baja. El Ejemplo 4 es mucho más homogéneo que la Muestra Comparativa F, tal como lo muestra el valor alto de DHI.

15 Ejemplo 5 y Muestra Comparativa G

El Ejemplo 5 y la Muestra Comparativa G se prepararon utilizando las siguientes formulaciones:

Ingrediente	Partes en peso	
	Muestra comp. G	Ej. 5
Polímero Estirénico C	50	50
Polímero Estirénico D	50	50
Dióxido de Carbono	1,4	1,4
Agua	1,1	1,1
1,1,1,2 Tetrafluoretano (HFC-134a)	6,7	6,7
Aditivos del proceso ³	0,9	0,9
Copolímero Bromado	0,91	0,91
Copolímero A SBS	0	1,43

³Lubricantes, antioxidantes, estabilizadores, pigmentos y aditivos de control de celdas.

Los ingredientes se procesan en fusión de la misma manera general descrita con respecto a los Ejemplos 1-3 y las Muestras Comparativas A-E2, excepto que la fusión se lleva a una temperatura de 130° C y una presión de 7,3 y 7,1 MPa para la Muestra Comparativa G y el Ejemplo 5, respectivamente. El fundido se descarga a través de una boquilla con apertura a presión atmosférica (101 kilopascales), donde se expande en dimensión vertical a un espesor de 24 mm y se permite que se enfríe a temperatura ambiente al aire a 20-25° C. El tamaño de las celdas (promedio de las tres dimensiones), la densidad del núcleo de la espuma y el LOI se miden tal como se describió anteriormente. La homogeneidad celular se evalúa de modo similar a los Ejemplos 1-3. Los resultados son los que se indican en la Tabla 4:

20

25

ES 2 627 092 T3

Designación	SBS (tipo, partes por parte de retardante de llama)	% de Br objetivo en relación con el total de sólidos	Tamaño de celdas, mm	Densidad, kg/m ³	LOI, %	Homogeneidad celular	
						%RSD	DHI%
G*	Ninguno	0,6	0,16	31,4	26	3,3	---
5	A/1,57	0,6	0,26	28,4	26	2,7	18

Al añadir el Copolímero A SBS, se produce una espuma con celdas más grandes, densidad más baja y mayor homogeneidad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero espumado monolítico que tiene una fase polimérica que contiene celdas llenas de gas, en donde la fase de polímero comprende (a) uno o más polímeros estirénicos no bromados termoplásticos que contienen no más de un 1% de monómeros de dieno polimerizado, (b) un copolímero de butadieno/aromático de vinilo bromado termoplástico retardante de llama que tiene un peso molecular de al menos 1000 g/mol en una cantidad suficiente para proporcionar 0,25 a 5% en peso de bromo, basado en los pesos combinados de los componentes (a), (b) y (c), y (c) de 0,1 a 5 partes en peso, por partes en peso del componente (b) de al menos un copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado termoplástico que contiene uno o más bloques de estireno polimerizado y uno o más bloques de butadieno polimerizado, y el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado conteniendo al menos un bloque de monómero de aromático de vinilo polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 20.000 y al menos un bloque de butadieno polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 10.000.
2. La composición del polímero espumado monolítico de la reivindicación 1 en donde el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado tiene un peso molecular de al menos 120.000 g/mol
3. La composición del polímero espumado monolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-2 que es una espuma extruida que tiene un espesor en la dirección de expansión de al menos 12 mm.
4. La composición del polímero espumado monolítico de cualquier reivindicación precedente, en donde el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado es (1) un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno que contiene un bloque central de poli(butadieno) de 30.000 a 100.000 g/mol y bloques de poliestireno terminales, cada uno con un peso molecular de 20.000 a 100.000 g/mol.
5. La composición del polímero espumado monolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado es un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno que contiene un bloque central de poli(butadieno) que tiene un peso molecular de 40.000 a 75.000 g/mol y bloques de poliestireno terminales, cada uno con un peso molecular de 40.000 a 75.000 g/mol.
6. La composición del polímero espumado monolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado es un copolímero dibloque de estireno-butadieno en el que el bloque de poliestireno tiene un peso molecular de 30.000 a 75.000 g/mol y el bloque de poli(butadieno) tiene un peso molecular de 40.000 a 100.000 g/mol.
7. La composición del polímero espumado monolítico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad del componente (b) es suficiente para proporcionar al menos un 0,5 por ciento de peso de bromo, basado en los pesos combinados de los componentes (a), (b) y (c).
8. La composición del polímero espumado monolítico de cualquier reivindicación precedente, en donde el componente (a) es poliestireno, un copolímero de al menos 70% por ciento en peso de estireno y hasta 30 por ciento de peso de acrilonitrilo o una mezcla del mismo.
9. Un proceso para preparar una composición de polímero espumado, que comprende
- (I) formar una mezcla fundida presurizada de (a) uno o más polímeros estirénicos no bromados termoplásticos que contienen no más de un 1% de monómeros de dieno polimerizados, (b) un copolímero de butadieno/aromático de vinilo bromado termoplástico retardante de llama que tiene un peso molecular de al menos 1000 g/mol en una cantidad suficiente para proporcionar 0,25 a 5% en peso de bromo, basado en los pesos combinados de los componentes (a), (b) y (c), (c) de 0,1 a 5 de partes en peso por parte en peso del componente (b) de al menos un copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado termoplástico que contiene uno o más bloques de estireno polimerizado y uno o más bloques de butadieno polimerizado, el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado que conteniendo al menos un bloque de monómero de aromático de vinilo polimerizado con un peso molecular de al menos 20.000 y al menos un bloque de butadieno polimerizado que tiene un peso molecular de al menos 10.000 y (d) al menos un agente de soplado físico, en donde la temperatura de la mezcla fundida es mayor que la temperatura de ebullición de los agentes de soplado físicos, y
- (II) hacer pasar la mezcla fundida presurizada a través de una apertura a una zona con presión reducida, de manera tal que el agente de soplado se expande y la composición del polímero se enfría y se endurece para formar la composición del polímero espumado.
10. El proceso de la reivindicación 9 en donde el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado tiene un peso molecular de al menos 120.000 g/mol
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10 en donde en la etapa II, la composición del polímero espumado tiene un espesor de al menos 12 mm en la dirección de expansión.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado es un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno que contiene un bloque central de poli(butadieno) de 30.000 a 100.000 g/mol y bloques de poliestireno terminales, cada uno con un peso molecular de 20.000 a 100.000 g/mol.
- 5 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en donde el copolímero en bloques de butadieno/aromático de vinilo no bromado es un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno que contiene un bloque central de poli(butadieno) con un peso molecular de 40.000 a 75.000 g/mol y bloques de poliestireno terminales, cada uno con un peso molecular de 40.000 a 75.000 g/mol.
- 10 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9-13 en donde la cantidad del componente (b) es suficiente para proporcionar al menos un 0,5% en peso de bromo, basado en los pesos combinados de los componentes (a), (b) y (c), y el componente (a) es poliestireno, un copolímero de al menos un 70% por ciento en peso de estireno y hasta un 30 por ciento en peso de acrilonitrilo o una mezcla del mismo.
15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9-14 en donde la etapa (I) se realiza en un aparato de extrusión equipado con un dispositivo de enfriamiento auxiliar.

15

FIGURA 1
(técnica anterior)

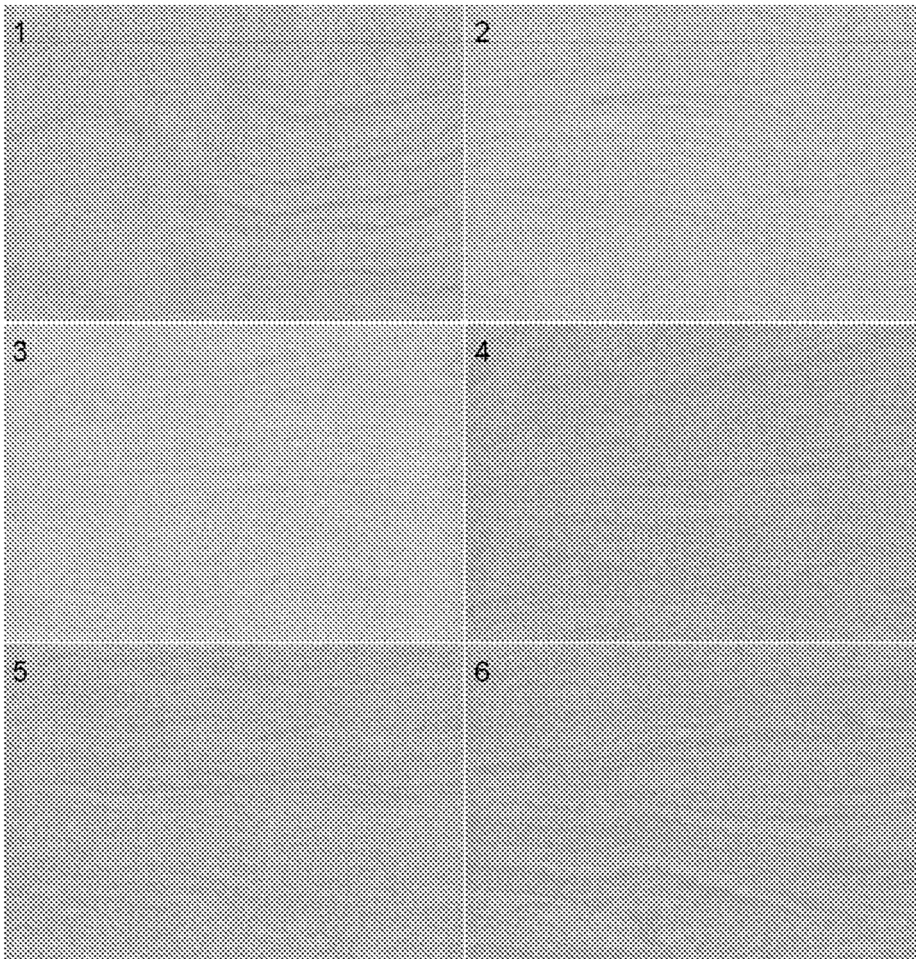


FIGURA 2

