

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 441**

51 Int. Cl.:

C08L 25/06 (2006.01)

C08J 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2013 PCT/EP2013/071773**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14063993**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2013 E 13779211 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2912104**

54 Título: **Composiciones poliméricas concentradas de polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo**

30 Prioridad:

24.10.2012 IT MI20121808

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

05.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PONTICIELLO, ANTONIO;
ARIENTI, ATTILIO y
PASQUALI, FRANCESCO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 645 441 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

Composiciones poliméricas concentradas de polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo

5 La presente invención se refiere a composiciones concentradas (mezcla maestra) de polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo que pueden utilizarse posteriormente en procedimientos para la preparación de composiciones expansibles autoextinguibles de polímeros vinil-aromáticos y/o copolímeros vinil-aromáticos. La presente invención también se refiere a dichas composiciones autoextinguibles y a un procedimiento para la preparación de dichas composiciones autoextinguibles.

En la presente solicitud de patente, todas las condiciones operativas indicadas en el texto deben considerarse como condiciones preferidas incluso si no se especifican expresamente.

10 Los gránulos expandibles obtenidos a partir de composiciones poliméricas de polímeros aromáticos de vinilo que tienen una conductividad térmica reducida, tales como, por ejemplo, poliestireno expandido (EPS), contienen agentes de absorción de infrarrojos que mitigan la propagación del calor.

15 Con el fin de proporcionar también dichas propiedades autoextinguibles de los gránulos expandibles, se introducen habitualmente en las composiciones poliméricas de partida agentes retardantes de la llama tales como compuestos organo bromados, por ejemplo hexabromociclododecano.

20 Desafortunadamente, los agentes absorbentes de infrarrojos tales como coque, grafito y negro de humo, y sus impurezas, aceleran significativamente la degradación de los compuestos organo-bromados introducidos como retardantes de llama, con la consiguiente producción de ácido bromhídrico (HBr). La presencia de ácido bromhídrico en los gránulos expansibles provoca fenómenos corrosivos por parte de la planta, con el consiguiente deterioro de las partes metálicas y un deterioro de las características del comportamiento y durante la transformación de los gránulos obtenidos.

25 Durante la preparación de gránulos de poliestireno expansible, sin cargas atómicas, para limitar la degradación de los compuestos organo-bromados, se añaden normalmente agentes estabilizantes a base de estaño, tales como, por ejemplo, maleato de dibutil-estaño o compuestos que contienen grupos funcionales epoxídicos que actúan como eliminadores de ácido eliminando HBr del entorno de reacción. Alternativamente, se pueden usar compuestos químicos con propiedades básicas para neutralizar el ácido bromhídrico producido. Otra solución conocida contempla el uso de agentes absorbentes de infrarrojos, caracterizados por un alto grado de pureza (como se describe en la patente WO 2009/133167) en la que el grado de pureza se refiere a un contenido reducido de metales presentes en las cenizas. De esta manera, los retardadores de llama bromados experimentan una degradación menos intensa.

30

El bis-2,3-dibromopropiléter de tetrabromobisfenol A es un compuesto ignífugo bromado conocido usado en diversas composiciones poliméricas, como se puede observar a partir de una amplia literatura de patentes.

35 El documento WO 2010/140882 describe partículas de poliestireno expandible (EPS) que contiene una composición polimérica que comprende EPS, poliestireno bromado como retardante de llama en una cantidad que varía de 0,5% en peso a 5% en peso, calculado con respecto al polímero de estireno y al menos un componente sinérgico seleccionado entre peróxidos o compuestos bromados de bisfenol, preferiblemente bisfenol A bis (2,3-dibromo propiléter) de tetrabromuro y combinaciones de los mismos. De este modo, se optimizan las propiedades autoextinguibles del poliestireno expandible, permitiendo el paso de la prueba de fuego DIN 4101-B2 y reduciendo el impacto medioambiental de estos materiales agotados.

40 El documento US 2005/0020737 describe una resina de estireno modificada con caucho que contiene:

- 100 partes en peso de una resina de estireno modificada con caucho,
- 0,2-20 partes en peso de un retardante de llama que comprende de 0,1 a 10 partes en peso de un compuesto seleccionado entre tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromo propil éter), hexabromociclododecano y mezclas de los mismos,
- 45 • 0,1-3 partes en peso de estearato de calcio como lubricante.

Esta composición tiene el propósito de reforzar las propiedades de extinción, aumentando la resistencia al calor y la resistencia a los agentes climáticos, reduciendo la decoloración y el deterioro de las resinas de estireno.

50 El documento US 5,717,001 se refiere a una composición que contiene un polímero de estireno, un retardante de llama halogenado tal como, por ejemplo, bis (2,3-dibromo propiléter) de tetrabromobisfenol A, una zeolita A como estabilizador térmico y un agente de expansión. La composición descrita evita problemas relacionados con la coloración y/o viscosidad en las composiciones poliméricas basadas en polímeros de estireno expuestos a altas temperaturas.

El documento WO 01/29124 se refiere a una composición polimérica que comprende:

- polímeros aromáticos de vinilo expandibles o no expandibles,
- una composición de retardantes de llama que contiene:
 - * bis (2,3 dibromo propil éter) de tetrabromobisfenol A,
 - * un mercaptoalcanoato de alquil-estaño, y
 - * un adyuvante de zeolita.

De esta manera, se incrementa la estabilidad térmica del retardador de llama y los retardadores de llama se vuelven intercambiables en las composiciones de polímeros aromáticos de vinilo de alto impacto y expandibles.

El documento US 2011/046249 se refiere a polímeros aromáticos vinílicos expansibles que comprenden: una matriz obtenida por polimerización de 50-100% en peso de uno o más monómeros aromáticos vinílicos y 0-50% en peso de al menos un monómero copolimerizable; 1-10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión englobado en la matriz polimérica; 0,05-25% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una carga que comprende coque con un área superficial, medido de acuerdo con la norma ASTM D-3037/89, que oscila entre 5 y 50 m²/g.

Los compuestos que contienen grupos funcionales epoxídicos son aditivos secuestrantes ácidos conocidos que se usan en diversas composiciones poliméricas, entre las cuales están las de los polímeros aromáticos de vinilo, como se puede observar a partir de una amplia bibliografía de patentes.

Las resinas epoxi pertenecen a la categoría de resinas termoestables, obtenidas originalmente por la condensación de epiclorhidrina con bisfenol A. Las resinas epoxi están compuestas actualmente por éteres de diglicídilo de bajo peso molecular de bisfenol A.

Dependiendo del peso molecular, las resinas epoxi pueden estar en estado líquido o sólido. Los procesos de reticulación de estas resinas son favorecidos por compuestos que contienen grupos amina funcionales, poliamidas, anhídridos u otros catalizadores.

Las resinas epoxi sólidas se pueden modificar usando otras resinas y/o ácidos grasos insaturados.

Las resinas epoxídicas NovolaK son resinas obtenidas de la reacción de epiclorhidrina con un condensado de fenol formaldehído. Estas resinas son conocidas como termoplásticos y están en un estado de reticulación parcial.

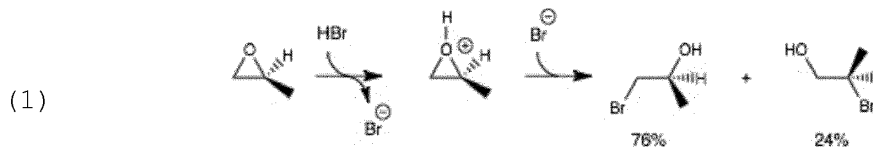
Las resinas epoxi basadas en bisfenol contienen más de 2 grupos epoxi por cada molécula, las resinas epoxídicas NovolaK pueden contener 7 o más de estos grupos, produciendo estructuras altamente reticuladas que mejoran sus propiedades.

En la presente solicitud de patente, los compuestos que tienen grupos funcionales epoxi se refieren a compuestos que contienen al menos un grupo que consiste en un átomo de oxígeno unido directamente a dos átomos de carbono. En la presente solicitud de patente, "compuestos que contienen grupos funcionales epoxi" y "compuestos epoxi" son términos y conceptos equivalentes.

Los compuestos epoxi se dosifican normalmente juntos y con el mismo procedimiento con el que se incorporan otros aditivos, tales como, por ejemplo, agentes absorbentes de infrarrojos, agentes ignífugos y agentes de nucleación.

Los compuestos epoxi se introducen normalmente en una corriente polimérica principal o se incorporan en la corriente polimérica por medio de una corriente polimérica lateral (secundaria) que utiliza un silo y un dispositivo de medición específicamente destinado a dosificar el aditivo. También se utilizan normalmente dispositivos de medición y silos específicos para la dosificación de los aditivos individuales que forman parte de la corriente polimérica lateral, tales como: agentes absorbentes de infrarrojos (a menudo dosificados en forma de mezcla madre, sobre una base de poliestireno), retardantes de llama, agentes nucleantes.

En la situación descrita anteriormente, los grupos epoxi actúan exclusiva o predominantemente como eliminadores de ácidos, son consecuentemente capaces de neutralizar el ácido bromhídrico de acuerdo con la siguiente reacción (1):



La reacción (1) permite la neutralización del ácido bromhídrico presente en los gránulos expansibles de poliestireno expandible, producido como resultado de la degradación sufrida por compuestos organo-bromados, con la consiguiente reducción de la concentración de ácido bromhídrico.

Sumario

5 El solicitante ha observado que mediante la introducción de compuestos epoxi junto con otros aditivos de acuerdo con los procedimientos conocidos del estado de la técnica, dichos compuestos epoxi deben alcanzar una concentración que oscila entre aproximadamente 1% y aproximadamente 1,5% en peso/peso con respecto al peso de los gránulos expansibles de polímeros aromáticos vinílicos producidos para reducir el contenido de HBr de aproximadamente 2000 ppm a aproximadamente 300 ppm en los gránulos expansibles producidos que contienen 10 5% en peso/peso de coque de petróleo y 2% en peso/peso de hexabromociclododecano (HBCD) (formulación de referencia).

El solicitante ha observado sorprendentemente que al incorporar directamente al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi, caracterizado por una alta solubilidad en polímeros aromáticos de vinilo, en una composición polimérica concentrada (o Lote Maestro) a base de polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo y que contienen aditivos absorbentes de infrarrojos, se puede observar una reducción significativa en la dosificación de dichos compuestos, con los mismos resultados, en términos de una disminución del contenido de ácido bromhídrico en los gránulos expansibles de polímeros vinil-aromáticos producidos.

Por lo tanto, una realización de la presente invención se refiere a una composición polimérica concentrada o lote maestro que comprende:

- 20 a. polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en una cantidad igual a al menos 10% en peso, con respecto a la composición total,
- b. al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi en una cantidad que varía de 0,01% a 5% en peso, con respecto a la composición total,
- 25 c. al menos un agente absorbente de infrarrojos, en una cantidad igual a al menos 10%, con respecto a la composición total.

El Solicitante también ha observado que el lote maestro descrito y reivindicado en la presente solicitud de patente permite obtener gránulos expansibles autoextinguibles por medio de procesos de transformación sucesivos y artículos posteriormente expandidos que son capaces de pasar la prueba ignífuga efectuada de acuerdo con la norma DIN 4102 B2, independientemente del grado de pureza del agente absorbente de infrarrojos presente, y esto ofrece considerables ventajas en términos de una reducción en el coste de la formulación final.

Las alturas de las llamas se miden sometiendo los productos finales expandidos a base de polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo y se producen a partir de una mezcla maestra de agente absorbente de infrarrojos (o composición concentrada), preparada de acuerdo con lo que se describe en la presente solicitud de patente, al ensayo ignífugo (norma DIN 4102 B2), son inferiores a las observadas en la evaluación de las muestras de referencia.

La reducción en la dosificación del compuesto epoxi es evidente con cualquier retardador de llama usado durante los procesos de preparación de los gránulos expansibles autoextinguibles.

La presente invención permite ventajosamente una reducción significativa del contenido de ácido bromhídrico en los gránulos expansibles producidos que contienen polímeros aromáticos vinílicos sin tener que introducir agentes estabilizadores térmicos a base de estaño, con un perfil HSE inaceptable, o compuestos con una acción neutralizante (tales como, por ejemplo, $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) que forman sales de bromo corrosivas en presencia de humedad.

Descripción detallada

45 Para los propósitos de la presente invención, el término "comprender" o "incluir" comprende también el caso "consistente esencialmente en" o "sólo consistente en". En la presente solicitud de patente, p/p es equivalente a peso/peso.

Un aspecto fundamental de la presente invención es la preparación del lote maestro o composición polimérica concentrada que puede utilizarse posteriormente en procedimientos para la preparación de un compuesto o composiciones poliméricas y más específicamente en procedimientos para la preparación de compuestos expandibles autoextinguibles o composiciones de polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una mezcla maestra, o una composición polimérica concentrada que comprende:

- a) polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en una cantidad igual a al menos 10% en peso, calculada con respecto a la composición global, con respecto a la composición global,
- b) al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi en una cantidad que varía de 0,01% a 5% en peso, calculado con respecto a la composición global, con respecto a la composición global,
- 5 c) al menos un agente absorbente de infrarrojos, en una cantidad igual a al menos 10% en peso, calculado con respecto a la composición global, con respecto a la composición global.

La presente invención también se refiere a una composición expansible autoextinguible de polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo que comprende:

- 10 A) polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en una cantidad igual a al menos al 50% en peso,
- B) al menos un agente de expansión,
- C) al menos un agente absorbente de infrarrojos,
- D) al menos un agente ignífugo halogenado,
- 15 E) al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi caracterizados por una solubilidad en estireno, medida a una temperatura de 25°C, superior a 5 g/100 g, preferiblemente superior a 20 g/100 g.

Un lote maestro se define como una composición concentrada de un aditivo, por ejemplo un agente absorbente de infrarrojos, y un polímero.

20 Un lote maestro que contiene agentes absorbentes de infrarrojos se produce normalmente por medio de un proceso de extrusión en el que se añade un agente absorbente de infrarrojos, normalmente en forma de polvo, al polímero fundido.

La dosificación de los compuestos epoxídicos durante la fase de preparación de la mezcla maestra modifica las características fisicoquímicas del agente absorbente de infrarrojos contenido en la misma. En efecto, durante la preparación del Lote Maestro, el agente absorbente de infrarrojos y el compuesto que contiene grupos funcionales epoxi están presentes en altas concentraciones y este aspecto favorece la neutralización de los grupos funcionales presentes en la superficie del agente absorbente de infrarrojos por parte de los grupos funcionales epoxi. La dosificación de compuestos epoxi de acuerdo con la presente invención permite una reducción significativa en la cantidad de compuesto epoxídico necesaria para obtener un efecto equivalente al obtenido cuando el compuesto epoxi se dosifica junto con otros aditivos de acuerdo con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, la reducción en el contenido de compuestos epoxídicos en las composiciones de polímeros aromáticos de vinilo expansibles autoextinguibles y/o copolímeros vinílicos aromáticos descritos y reivindicados en el presente texto es de aproximadamente 80%.

35 Mediante la dosificación de los compuestos epoxídicos durante la preparación de la mezcla maestra, se efectúa una extrusión reactiva con la consiguiente modificación de las características fisicoquímicas del agente absorbente de infrarrojos junto con una disminución de la reactividad superficial del mismo agente absorbente de infrarrojos. De esta manera, los retardantes de llama halogenados incorporados en las composiciones poliméricas expansibles descritas y reivindicadas en el presente texto, sufren una degradación menos intensa.

Para los propósitos de la presente invención, los compuestos epoxídicos se seleccionan de entre los que se dispersan homogéneamente en el polímero vinil-aromático, y por lo tanto deben tener una solubilidad en estireno superior a 5 g/100 g, preferiblemente mayor que 20 g/100 g (medida a una temperatura de 25°C).

40 Preferiblemente, dichos compuestos epoxídicos se seleccionan de copolímeros de estireno-glicidilmetacrilato que tienen preferiblemente un peso molecular medio ponderal (Mw) que varía de 1.000 a 300.000 Daltons y un peso equivalente de epoxi (WPE) que oscila entre 10 y 5.000 g/Eq y sus mezclas, resinas epoxídicas Novolac organofosforadas multifuncionales, obtenidas por la reacción de 9,10 dihidro-9-oxa-10-fosfofenantreno-10-óxido con resinas epoxi multifuncionales. El contenido de fósforo en estas resinas epoxídicas organofosforadas multifuncionales puede variar de 1 a 15% p/p, mientras que el peso equivalente epoxi (WPE) puede oscilar entre 10 y 5.000 g/Eq.

El agente absorbente de infrarrojos se selecciona de coque de petróleo, grafito o negro de humo y combinaciones de los mismos, preferiblemente coque de petróleo obtenido mediante un proceso de destilación fraccionada de petróleo y posteriormente sometido a proceso de calcinación.

50 En un aspecto preferido, el coque está presente en una cantidad que varía de 10% a 90% en peso en las composiciones concentradas o en la mezcla maestra.

El coque de petróleo está disponible como un polvo finamente subdividido con un tamaño de partícula de polvo (MT50) que varía de 0,5 μm a 100 μm , preferiblemente de 2 μm a 20 μm . El tamaño de partícula (MT50 o d_{50}) se mide con un granulómetro láser y es el diámetro que corresponde al 50% en peso de partículas que tienen un diámetro menor y un 50% en peso de partículas que tienen un diámetro mayor. Diámetro se refiere al tamaño de partícula medido con un granulómetro láser como se ha descrito anteriormente. El coque se produce por la pirólisis de material orgánico y pasa al menos parcialmente a través de un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización. El material orgánico de partida es preferiblemente petróleo, carbono o lignito. El coque utilizado en la presente invención es más preferiblemente el producto de carbonización de la fracción de alto punto de ebullición de los hidrocarburos procedentes de la destilación del petróleo, convenientemente conocida como fracción residual pesada. Este tipo de coque se obtiene a partir de la coquización de la fracción residual pesada, una operación realizada a alta temperatura que todavía produce algunas fracciones ligeras y un sólido (coque de petróleo). El coque de petróleo así obtenido se calcina a una temperatura comprendida entre 1000 y 1600°C (coque calcinado). Si se utiliza una fracción residual pesada rica en componentes aromáticos, se obtiene un coque con una estructura cristalina del tipo aguja (coque aguja), después de la calcinación a 1800-2200°C. El coque utilizado en la presente invención puede pertenecer a los siguientes tipos: coque verde, coque de paso derivado del carbón, coque retardado, coque de fluido, coque de aguja, coque de primera calidad, coque calcinado, cocido, esponja. Se pueden encontrar más detalles sobre el coque, los métodos de producción y la caracterización de los diversos grados comercialmente disponibles en internet, en el sitio: goldbook.iupac.org o en Pure Appl. Chem., 1995, vol. 67, N. 3, páginas 473-506 "Recommended Terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)".

En las composiciones autoextinguibles descritas y reivindicadas en el presente texto, el negro de humo puede estar presente en una cantidad que varía de 0,01% a 25% en peso, preferiblemente de 0,05% a 20% en peso, más preferiblemente de 0,1% a 10% en peso, calculándose dicha cantidad con respecto al polímero y/o al copolímero (A).

En las composiciones autoextinguibles descritas y reivindicadas en el presente texto, el grafito, natural o sintético, puede estar presente en una cantidad que varía de 0,01% a 20% en peso, preferiblemente de 0,05% a 8% en peso, más preferiblemente de 0,1% a 10% en peso, calculándose dicha cantidad con respecto al polímero y/o al copolímero (A).

En las composiciones autoextinguibles descritas y reivindicadas en el presente texto, el coque de petróleo puede estar presente en una cantidad que varía de 0,01% a 20% en peso, más preferiblemente de 0,1% a 10% en peso, calculándose dicha cantidad con respecto al polímero y/o al copolímero (A).

Preferiblemente, el negro de carbono tiene un diámetro medio (d_{50}), medido con un granulómetro láser, que varía de 30 nm a 1000 nm. El grafito puede seleccionarse entre grafito natural, sintético, expandido, expandible y mezclas de los mismos. Las partículas de grafito pueden tener un tamaño de partícula máximo (d_{50}), medido con un granulómetro láser, que varía de 0,05 μm a 100 μm , preferiblemente de 1 μm a 8 μm , con una superficie específica de 5-30 m^2/g , medida de acuerdo con la norma ASTM D-3037-89 (BET). El coque de petróleo está en forma de partículas con un diámetro medio de partícula (d_{50}) que varía de 0,5 μm a 100 μm , preferiblemente de 2 μm a 8 μm , y un área superficial que varía de 5 m^2/g a 200 m^2/g , preferentemente de 8 m^2/g a 50 m^2/g , medida de acuerdo con la norma ASTM D-3037-89 (BET).

El agente absorbente de infrarrojos puede tener un cierto grado de pureza, calculado sobre la base de su contenido en cenizas.

Para los propósitos de la presente invención, pueden usarse ventajosamente agentes absorbentes de infrarrojos con un grado de pureza extremadamente variable, expresado como contenido en cenizas. Preferentemente, los agentes absorbentes de infrarrojos adoptados en la presente invención pueden tener un grado de pureza, expresado como contenido en cenizas, también superior al 0,2% p/p, con respecto al agente absorbente, evaluado de acuerdo con la norma ASTM DIN 51903 o incluso superior a 0,6 % p/p y hasta 5% p/p.

El coque de petróleo se utiliza ventajosamente en la presente invención, que puede tener un grado de pureza, expresado como contenido en cenizas, también superior al 0,2% p/p, con respecto al agente absorbente, evaluado de acuerdo con la norma ASTM DIN 51903 o incluso superior a 0,6 % p/p y hasta 5% p/p.

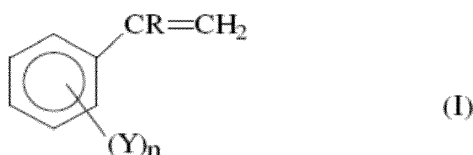
La solicitud de patente WO 2009/133167 describe las ventajas obtenidas en términos de mejora de las propiedades ignífugas para polímeros de estireno expandibles que contienen grafito o negro de carbono, caracterizado por un contenido reducido de metal en las cenizas, y específicamente un contenido de metal que oscila entre 0,0001% y 2% en peso, calculado con respecto al peso del retardador de llama. Los ejemplos también muestran que con el mismo contenido de ceniza en el grafito, el contenido de metal en las cenizas debe reducirse significativamente para permitir que la composición expansible pase la prueba DIN 4102 B2.

Por otra parte, la presente invención permite ventajosamente preparar composiciones poliméricas autoextinguibles que contienen agentes absorbentes de infrarrojos, preferentemente coque de petróleo, que no están necesariamente caracterizados por un alto grado de pureza, en los que el contenido de cenizas puede ser incluso superior del 0,2%

p/p, o incluso superior al 0,6% p/p y hasta el 5% p/p. Las composiciones expansibles autoextinguibles, objeto de la presente invención, pasan la prueba ignífuga, efectuada de acuerdo con la norma DIN 4102 B2, también cuando se introducen en la matriz polimérica agentes absorbentes de infrarrojos con alto contenido de cenizas.

5 La expresión "polímeros aromáticos de vinilo" y/o "copolímeros aromáticos de vinilo", tal como se utiliza en el presente texto, se refiere a productos poliméricos que tienen un peso molecular medio en peso (MW) que oscila entre 50.000 y 300.000, preferiblemente entre 70.000 y 220.000. Estos polímeros aromáticos de vinilo pueden obtenerse polimerizando una mezcla de monómeros que comprende de 50% a 100% en peso, preferiblemente de 75% a 98% en peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo, y al menos un monómero copolimerizable con los monómeros aromáticos de vinilo, englobados homogéneamente en el polímero en una cantidad que varía de 0% a 50% en peso, preferiblemente de 2% a 25% en peso.

Los monómeros aromáticos de vinilo pueden seleccionarse entre los correspondientes a la siguiente fórmula general (I):



15 en la que R es un hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un número entero que varía de 1 a 5 e Y es un halógeno, preferiblemente seleccionado de cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo de fórmula general (I) son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno. Los monómeros aromáticos de vinilo preferidos son estireno y α -metilestireno. Los monómeros aromáticos de vinilo que tienen la fórmula general (I) se pueden usar solos o en una mezcla de hasta 50% en peso, preferiblemente de 2% a 25% en peso, con otros monómeros copolimerizables. Ejemplos de estos monómeros son ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo 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, divinil benceno, anhídrido maleico. Los monómeros copolimerizables preferidos son acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

25 Para los propósitos de la presente invención, el agente ignífugo se selecciona entre compuestos bromados, compuestos clorados, polímeros o copolímeros bromados, o una mezcla de los mismos, preferiblemente compuestos organo-bromados, compuestos organoclorados. El agente ignífugo se selecciona aún más preferiblemente entre hexabromociclododecano, bis-2,3 (dibromopropiléter) de tetrabromobisfenol A, copolímero de estireno-butadieno bromado (EMERALD 3000 producido por CHEMTURA) y 1,1'-(isopropilideno) bis [3,5-dibromo-4-(2,3-dibromo-metil-propoxi) benceno.

El agente ignífugo es incluso más preferiblemente tetrabromobisfenol A bis-2,3 (dibromopropiléter).

El solicitante ha observado, de hecho, que la presencia contemporánea de tetrabromobisfenol A bis-2,3 (dibromopropiléter) y al menos un compuesto epoxi, introducido en la fase de preparación del lote maestro según lo descrito y reivindicado en la presente invención, permite obtener las siguientes ventajas:

- 35
- una reducción significativa en la dosificación del compuesto epoxi,
 - una mejora significativa en las pruebas de comportamiento contra el fuego (DIN 4102) de los artículos expandidos resultantes,
 - una reducción significativa de la concentración de HBr en los gránulos expandibles, independientemente del grado de pureza del agente absorbente de infrarrojos presente.

40 Cualquier agente de expansión capaz de ser incorporado en un polímero puede usarse en la presente invención. Preferiblemente, los agentes de expansión pueden ser sustancias líquidas con un punto de ebullición que oscila entre 10°C y 80°C, preferiblemente entre 20°C y 60°C. Los agentes de expansión preferidos son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono tales como n-pentano, isopentano, ciclopentano, butano, isobutano o mezclas de los mismos; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, tales como diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano y 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono.

El sistema de expansión está presente en una cantidad que varía de 3% a 10% en peso, calculándose dicha cantidad con respecto al polímero y/o copolímero (A). Con el fin de favorecer la retención del agente de expansión en el polímero (A), pueden utilizarse aditivos capaces de formar enlaces tanto del tipo débil (por ejemplo, puentes de hidrógeno) como del tipo fuerte (por ejemplo, aductos ácido-base) con el agente de expansión. Estos aditivos se

seleccionan preferiblemente de alcohol metílico, alcohol isopropílico, ftalato de dioctilo, carbonato de dimetilo, derivados que contienen un grupo amina.

Se pueden añadir aditivos convencionales adicionales a las composiciones objeto de la presente invención, tales como aditivos generalmente utilizados con polímeros aromáticos de vinilo tradicionales tales como pigmentos, agentes estabilizantes, agentes antiestáticos y agentes separadores.

La única presencia del compuesto que contiene grupos funcionales epoxi en el lote maestro, objeto de la presente invención, puede reducir el contenido de ácido bromhídrico en al menos 1/3 en los artículos expandidos obtenidos en los procesos de transformación subsiguientes, con respecto a los casos en que el compuesto epoxi no se introduce en el lote maestro, pero de acuerdo con otros procedimientos conocidos en el estado de la técnica. La acción combinada del compuesto epoxi con tetrabromobisfenol A bis-2,3 (dibromopropiléter) en las composiciones expansibles autoextinguibles, objeto de la presente invención, permite que el contenido de ácido bromhídrico sea reducido al menos 30 veces, cuando los gránulos expandibles se producen con el proceso de extrusión. Además, esta combinación particular, el compuesto epoxídico y el tetrabromobisfenol A bis-2,3 (dibromopropiléter), resuelve los aspectos críticos relacionados con la necesidad de utilizar agentes de absorción de infrarrojos "costosos", caracterizados por un alto grado de pureza, normalmente utilizados para la producción de productos finales expandidos que contienen polímeros aromáticos de vinilo capaces de pasar el ensayo ignífugo (DIN 4102 B2). Esta combinación ha permitido obtener el mejor resultado en términos de reducción del contenido de bromuros en los gránulos expandibles.

Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar en masa continua una composición expansible autoextinguible como se describe y reivindica en el presente texto. Dicho procedimiento comprende las siguientes fases:

i. mezclar los siguientes compuestos juntos:

a. polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en cantidades iguales a al menos 10% en peso, con respecto a la mezcla total,

b. al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi en cantidades comprendidas entre 0,01% y 5% en peso con respecto a la mezcla total,

c. al menos un agente absorbente de infrarrojos en cantidades iguales a al menos 10% en peso, con respecto a la mezcla total,

para formar una composición polimérica concentrada;

ii. incorporar dicha composición polimérica concentrada en una primera corriente que contiene polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en estado fundido, al menos un aditivo ignífugo y posiblemente al menos un agente de expansión para formar una corriente polimérica lateral o secundaria;

iii. si el polímero y/o copolímero de vinilo aromático está en gránulos, calentar dicho polímero y/o copolímero a una temperatura más alta que el punto de fusión relativo, formando una corriente fundida antes de incorporar el aditivo ignífugo y posiblemente el agente de expansión;

iv. incorporar dicha corriente polimérica lateral (o secundaria) posiblemente junto con el agente de expansión, en una segunda corriente, o corriente polimérica principal, que contiene polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en el estado fundido, formando así la composición expansible autoextinguible.

Durante el proceso en masa continua, objeto de la presente invención, el agente de expansión se puede incorporar preferiblemente en la corriente polimérica lateral o en la corriente polimérica principal cuando se mezcla la corriente polimérica lateral con la misma o después de incorporar la corriente lateral con la corriente principal polimérica.

Al final del procedimiento descrito anteriormente, se obtiene la composición expandible autoextinguible de polímeros y/o copolímeros, objeto de la presente solicitud de patente, con la que se pueden producir gránulos expandibles, después de una granulación adecuada, en la que los compuestos que contienen grupos epoxi funcionales están presentes en una cantidad no superior al 0,5% p/p, preferiblemente no superior a 0,2 p/p, y en la que el contenido de agente absorbente de infrarrojos oscila entre 0,05% en peso y 25% en peso.

Cuando el retardante de llama es bis-2,3 (dibromopropiléter) de tetrabromobisfenol A, su contenido en los gránulos expandibles oscila entre 1 y 6% en peso.

Dichos gránulos expandibles tienen una forma esferoidal y un diámetro medio que varía de 0,3 mm a 2,5 mm, preferiblemente de 0,7 mm a 2 mm.

Los artículos expandidos que contienen las composiciones poliméricas autoextinguibles, objeto de la presente solicitud de patente, pueden obtenerse a partir de dichos gránulos expandibles, preferiblemente con una densidad

comprendida entre 5 g/l y 50 g/l, y una capacidad de aislamiento térmico expresada por un conductividad térmica de 25 mW/mK a 50 mW/mK, medida de acuerdo con la norma DIN 52612.

5 Por último, un objeto adicional de la presente invención se refiere a un proceso de polimerización en suspensión acuosa para producir composiciones poliméricas autoextinguibles de acuerdo con lo que se describe y reivindica en la presente solicitud de patente, donde la dosificación de los agentes absorbentes de infrarrojos, preferiblemente coque de petróleo, se obtiene por la incorporación en una mezcla de polimerización de una composición polimérica concentrada que comprende:

a. polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en una cantidad igual a al menos 10% en peso, con respecto a la composición total,

10 b. al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi en una cantidad que varía de 0,01% a 5% en peso, con respecto a la composición total,

c. al menos un agente absorbente de infrarrojos en una cantidad igual a al menos 10% en peso, con respecto a la composición total.

15 Dicho proceso de polimerización en suspensión acuosa se lleva a cabo preferiblemente también en presencia de sales inorgánicas de ácido fosfórico, más preferiblemente fosfato tricálcico o fosfato/pirofosfato de magnesio. Dichas sales inorgánicas de ácido fosfórico pueden añadirse a la mezcla de polimerización ya sea finamente subdivididas o pueden sintetizarse in situ por reacción, por ejemplo, entre el pirofosfato de sodio y el sulfato de magnesio.

La polimerización también puede llevarse a cabo en presencia de otros agentes orgánicos de suspensión tales como polivinilpirrolidona o alcohol polivinílico.

20 El sistema iniciador usado en el proceso de polimerización en suspensión descrito y reivindicado en el presente texto, comprende dos peróxidos, teniendo el primero una semivida de una hora a 85-95°C y el otro una semivida de una hora a 110-120°C. Ejemplos de estos iniciadores son peróxido-2-etilhexanoato de terc-butilo y perbenzoato de terbutilo.

25 La composición expansible autoextinguible de polímeros y/o copolímeros obtenidos tiene un peso molecular medio Mw que varía de 50.000 a 300.000, preferiblemente de 70.000 a 220.000. En general, se pueden encontrar más detalles sobre los procedimientos para la preparación de polímeros o copolímeros vinil-aromáticos expansibles en solución acuosa, o más generalmente en polimerización en suspensión, en Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991).

30 Con el fin de mejorar la estabilidad de la suspensión, se puede aumentar la viscosidad de la solución de reactivo, que comprende el monómero, disolviendo el polímero aromático de vinilo en la suspensión, en una concentración que varía de 1% a 30% en peso, preferiblemente de 5 % a 20%, calculado con respecto al monómero solo. La solución se puede obtener ya sea disolviendo un polímero preformado (por ejemplo, un polímero fresco o rechazos de polimerizaciones y/o expansiones anteriores), en la mezcla de reactivos, o mediante prepolimerización en masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtienen las concentraciones mencionadas, y luego continuar la polimerización en suspensión acuosa.

35 Durante la polimerización en suspensión, se adoptan otros aditivos de polimerización, típicamente usados para producir polímeros vinil-aromáticos expansibles, tales como agentes estabilizantes de la suspensión, agentes de transferencia de cadena, adyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes, agentes ignífugos.

40 Además, durante la polimerización en suspensión, se pueden dosificar compuestos organobromados, compuestos organoclorados, o polímeros halogenados, con el fin de proporcionar los productos finales expandidos obtenidos por la transformación de los gránulos expandibles, con propiedades ignífugas.

45 En el proceso de polimerización en suspensión acuosa, los agentes de expansión se añaden preferentemente durante la fase de polimerización, o subsiguientemente por medio de la tecnología de resuspensión. Los agentes de expansión se seleccionan de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono tales como n-pentano, isopentano, ciclopentano o mezclas de los mismos; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos 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.

50 Al final del proceso de polimerización en suspensión acuosa, posiblemente al final de la resuspensión, se obtienen gránulos de polímero sustancialmente esféricos, con un diámetro medio que oscila entre 0,2 y 3 mm. Dichos gránulos expandibles contienen compuestos que contienen grupos funcionales epoxi en cantidades no superiores a 0,5% p/p, preferiblemente no superiores a 0,2% p/p, y agentes absorbentes de infrarrojos en una cantidad que varía de 0,05% en peso a 25% en peso. Cuando el retardante de llama es tetrabromobisfenol A bis-2,3-dibromopropiléter, su contenido en los gránulos expandibles oscila entre 1 y 6% en peso.

El agente de expansión y los posibles aditivos se dispersan homogéneamente en los gránulos expandibles obtenidos.

Los gránulos son entonces descargados del reactor de polimerización y lavados, en continuo o por lotes, con tensioactivos no iónicos o, alternativamente, con ácidos, como se describe en la patente USA 5,041,465. Los gránulos de polímero pueden tratarse térmicamente con aire caliente a una temperatura comprendida entre 30 y 60°C.

Ejemplos

Las Tablas 1 y 2 comparan los resultados de los análisis efectuados sobre diversas muestras obtenidas con los Ejemplos 1-7 y los Ejemplos Comparativos 1-6, relativos a:

- a) la concentración de HBr presente en los gránulos de poliestireno expandible,
- b) el ensayo ignífugo (DIN 4102 B2),
- c) las características en la compresión de los artículos de poliestireno expandido.

Las evaluaciones se refieren a muestras de poliestireno expandible (EPS) que contienen hexabromociclododecano (EBCD o HBCD) y tetrabromobisfenol A bis-2,3-dibromopropiléter. Las Tablas 1 y 2 también indican los resultados obtenidos utilizando coque de petróleo caracterizado por diferentes grados de pureza.

En las tablas, TBBA es Tetrabromobisfenol A bis-2,3-dibromopropiléter.

Ejemplo Comparativo 1

89,8 partes de etilbenceno, 853,8 partes de estireno, 56,2 partes de α -metilestireno, 0,2 partes de divinilbenceno (total: 1000 partes) se alimentan a un reactor agitado. La reacción se lleva a cabo a 125°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas.

La composición de fluido saliente se alimenta entonces a un segundo reactor en el que la reacción se completa a 135°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas. La composición polimérica reactiva, que tiene una conversión del 72%, se calienta a 240°C y se alimenta subsiguientemente al desvolatilizador para eliminar el disolvente y el monómero residual. La composición resultante tiene una temperatura de transición vítrea de 104°C, un índice de flujo de fusión (MFI 200°C, 5 kg) de 8 g/10', un peso molecular Mw de 200.000 g/mol y una relación Mw/Mn de 2,8, en la que Mw es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número.

La composición así obtenida se recoge en un tanque calentado y se alimenta a un intercambiador de calor para bajar su temperatura a 190°C (corriente principal).

425 partes de poliestireno N2982 (Versalis), 87 partes de HBCD Saytex HP 900 (hexabromociclododecano vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 478 partes de un concentrado de material (lote maestro), que consiste en 50% p/p de coque de petróleo calcinado y el 50% p/p restante de poliestireno (N1782 Versalis), se alimentan a un extrusor de doble husillo.

El concentrado de material que contiene coque de petróleo calcinado (lote maestro), se produce con un extrusor en el que se mezclan 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis), en estado fundido, con 50 partes de "Coque de petróleo calcinado PC6" producido por Timcal, con un contenido de cenizas igual a 0,15% p/p. La composición polimérica que comprende poliestireno, el lote maestro de coque Timcal PC6, HBCD y Perkadox 30 forma la corriente secundaria (CORRIENTE LATERAL).

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la composición polimérica fundida a 260 bar (26×10^3 KPa).

Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedente del intercambiador de calor (corriente principal).

La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en el estado fundido.

Los ingredientes se mezclan a continuación mediante elementos estáticos de mezcla durante un tiempo medio calculado (residencia) de 7 minutos. La composición se distribuye entonces a la matriz, donde se extruye a través de una serie de orificios que tienen un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y se corta con una serie de cuchillas giratorias (según la solicitud de patente US 2005/0123638). La presión de granulación es de 5 bares y la velocidad de deformación por cizallamiento se selecciona para obtener granulados que tienen un diámetro medio de 1,2 mm. Se utiliza agua como líquido de pulverización y nitrógeno como gas portador. La relación entre el caudal de agua pulverizado y el caudal de la masa polimérica es 30 y entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es 40°C.

5 Las perlas granuladas resultantes se secan con un secador centrífugo y después se recubren con un recubrimiento. El recubrimiento se prepara añadiendo al mismo, 3 partes de monoestearato de glicerilo, 1 parte de estearato de cinc y 0,2 partes de glicerina por 1.000 partes de perlas granuladas secas. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado por medio de un mezclador de tornillo sin fin continuo. A continuación, las perlas se expanden y moldean. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,4 mW/mK a 16,4 g/l (según el método ISO 8301). Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 2 días: las muestras de ensayo se recogieron entonces (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

10 Las perlas expansibles así obtenidas se analizan para cuantificar los bromuros presentes en el polímero. El contenido de bromuro en las perlas de EPS es un índice de la degradación sufrida por el agente organobromado introducido en el polímero como retardante de la llama. Las perlas EPS así obtenidas tienen 2080 ppm de bromuros. La estructura celular evaluada en los productos finales expandidos resultó ser homogénea.

15 Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 86 Kpa (presión a la que se deforma la muestra de ensayo) a una densidad de 16,4 g/l.

Ejemplo Comparativo 2

20 Se repitió el ejemplo comparativo 1, introduciendo en una corriente polimérica secundaria o lateral (CORRIENTE LATERAL), 3% p/p de un copolímero de estireno-glicidilmetacrilato (Mw de aproximadamente 20.000, Equivalente Epoxi = 310 g/eq), llamado Marproof G-0250 SP, producido por NOF Corporation (Oleo & Chemicals Div).

25 Por lo tanto, se obtuvo la corriente polimérica secundaria mezclando, en un extrusor de doble husillo, 377 partes de poliestireno N2982 (Polimeri Europa), 87 partes de HBCD Saytex HP 900 (hexabromociclododecano vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), 478 partes de un concentrado de material (lote maestro) consistente en 50% p/p de coque de petróleo calcinado Timcal PC 6 y el 50% restante en peso de Poliestireno (N1782 Versalis) y 48 partes de un copolímero de estireno-glicidilmetacrilato (Mw de aproximadamente 20.000, Equivalente Epoxi = 310 g/eq), denominado Marproof G-0250 SP, producido por NOF Corporation (Oleo & Chemicals Div).

30 El concentrado de material que contiene coque de petróleo calcinado (lote maestro), se produce con la ayuda de un extrusor, en el que se mezclan 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis) con 50 partes de "coque de petróleo calcinado PC6" producido por Timcal.

35 La composición polimérica que comprende poliestireno, la mezcla maestra de coque, HBCD y Perkadox 30 y el copolímero estireno-glicidilmetacrilato (Mw aproximadamente 20.000, Equivalente Epoxi = 310 g/eq), denominado Marproof G-0250 SP, producido por NOF Corporation (Oleo & Chemicals Div), forma la llamada corriente secundaria (CORRIENTE LATERAL).

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la alimentación del aditivo fundido a 260 bar (26x10³ KPa).

Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedentes del intercambiador de calor (corriente polimérica principal).

40 La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en estado fundido. Como se describe en el ejemplo comparativo 1, la composición polimérica que contiene también la resina de epoxi-fenol alcanza entonces la matriz donde se obtienen granulados expandibles, que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. Los gránulos se secan luego y se tratan con el revestimiento cuyos tipos y cantidades son los utilizados en el ejemplo comparativo 1. Las perlas producidas son expandidas y moldeadas. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,6 mW/mK con una densidad de 16,2 g/l. Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 2 días: se recogieron muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

50 El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 310 ppm de bromuros.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 88 Kpa a una densidad de 16,2 g/l.

55

Ejemplo Comparativo 3

Se repitió el ejemplo comparativo 2, introduciendo en una corriente polimérica secundaria o lateral (CORRIENTE LATERAL), un coque de petróleo calcinado (grado Asbury 4023) caracterizado por un grado reducido de pureza (contenido de ceniza igual a 0,96%). Por lo tanto, se obtuvo la corriente polimérica secundaria mezclando en un extrusor de doble husillo 377 partes de poliestireno N2982 (Polimeri Europa), 87 partes de HBCD Saytex HP 900 (hexabromociclododecano vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), 478 partes de un concentrado de material (lote maestro) consistente en 50% p/p de coque de petróleo calcinado Asbury 4357 y el 50% restante de poliestireno (N1782 Versalis) y 48 partes de un copolímero de estireno-glicidilmetacrilato (Mw de aproximadamente 20.000, Equivalente Epoxi = 310 g/eq), denominado Marproof G-0250 SP, producido por NOF Corporation (Oleo & Chemicals Div).

El concentrado de material que contiene coque de petróleo calcinado (lote maestro), se produce con la ayuda de un extrusor, en el que se mezclan 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis) con 50 partes de "coque de petróleo calcinado 4023" producido por Asbury.

La composición polimérica que comprende poliestireno, el lote maestro de coque 4023, HBCD y Perkadox 30 y el copolímero de estireno-glicidilmetacrilato (Mw aproximadamente 20.000, Equivalente Epoxi = 310 g/eq), denominado Marproof G-0250 SP, producido por NOF Corporation (Oleo & Chemicals Div), forma el denominado flujo secundario (CORRIENTE LATERAL).

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la alimentación del aditivo fundido a 260 bar (26×10^3 KPa).

Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedentes del intercambiador de calor (corriente polimérica principal).

La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en estado fundido. Como se describe en el ejemplo comparativo 1, la composición polimérica que contiene también la resina de epoxi-fenol alcanza entonces la matriz donde se obtienen granulados expandibles, que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. Los gránulos se secan luego y se tratan con el revestimiento cuyos tipos y cantidades son los utilizados en el ejemplo comparativo 1. Las perlas producidas son expandidas y moldeadas. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,6 mW/mK con una densidad de 16,2 g/l. Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 2 días: se recogieron muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo no pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 380 ppm de bromuros.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 87 Kpa a una densidad de 16,2 g/l.

Ejemplo 1

Se repitió el ejemplo comparativo 1, introduciendo en una corriente polimérica secundaria o lateral (CORRIENTE LATERAL), un lote maestro consistente en PS (N1782-versalis), coque de petróleo con un alto grado de pureza (Timcal PC 6: contenido de cenizas igual a 0,15% p/p) y un copolímero de estireno-glicidilmetacrilato (Mw aproximadamente 20.000, Equivalente Epoxi = 310 g/eq), denominado Marproof G-0250 SP, producido por NOF Corporation (Oleo & Chemicals Div).

En este caso, se produjo el concentrado de material que contiene coque de petróleo (lote maestro), mezclando, en el interior de un extrusor, 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis), en estado fundido, con 48,6 partes de "coque de petróleo calcinado Timcal PC 6" (contenido de ceniza menor que 0,2% p/p) y 1,4 partes de un copolímero de estireno-glicidilmetacrilato (Mw aproximadamente 20.000, Equivalente Epoxi = 310 g/eq), denominado Marproof G-0250 SP producido por NOF Corporation (Oleo & Chemicals Div).

Por lo tanto, se obtuvo la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) mezclando en un extrusor de doble tornillo 425 partes de poliestireno N2982 (Polimeri Europa), 87 partes de HBCD Saytex HP 900 (hexabromociclododecano vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 478 partes de un concentrado de material (lote maestro) consistente en 50% p/p de coque de petróleo calcinado Timcal PC6, 48,6% p/p de PS (N1782 Versalis) y 1,4% p/p de un copolímero de estireno-glicidilmetacrilato denominado Marproof G-0250 SP, producido por NOF Corporation (Oleo & Chemicals Div).

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la alimentación del aditivo fundido a 260 bar (26×10^3 KPa).

Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedentes del intercambiador de calor (corriente polimérica principal).

La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en estado fundido. Como se describe en el ejemplo comparativo 1, la composición polimérica que contiene también la resina de epoxi-fenol alcanza entonces la matriz donde se obtienen granulados expandibles, que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. Los gránulos se secan luego y se tratan con el revestimiento cuyos tipos y cantidades son los utilizados en el ejemplo comparativo 1. Las perlas producidas son expandidas y moldeadas. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,6 mW/mK con una densidad de 16,2 g/l. Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 2 días: se recogieron entonces muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 160 ppm de bromuros.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 94 Kpa a una densidad de 16,2 g/l.

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 introduciendo en una corriente polimérica secundaria o lateral (CORRIENTE LATERAL), un lote maestro que constaba de poliestireno (N1782-versalis), coque de petróleo con un grado de pureza reducido (coque Asbury 4023: contenido de ceniza superior a 0,96 p/p) y una resina llamada Stuktol Polydis 3735, producida por Schill-Seilacher. Polydis 3735 es una resina epoxídica organofosforada multifuncional NovolaK, obtenida por reacción de 9,10 dihidro-9-oxa-10-fosfofenantreno-10-óxido con resinas epoxi multifuncionales.

En este ejemplo, se produjo el concentrado de material que contiene coque de petróleo (lote maestro) mezclando, en el interior de un extrusor, 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis), en estado fundido, con 48,6 partes de "coque de petróleo calcinado Asbury 4023" y 1,4 partes de Stuktol Polydis 3735.

Por consiguiente, se obtuvo la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) mezclando en un extrusor de doble tornillo 425 partes de poliestireno N2982 (Polimeri Europa), 87 partes de HBCD Saytex HP 900 (hexabromociclododecano vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 478 partes de un concentrado de material (lote maestro) consistente en 50% p/p de coque calcinado de petróleo Asbury 4023, 48,64% p/p de PS (N1782 Versalis) y 1,4% p/p de Stuktol Polydis 3735.

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la alimentación del aditivo fundido a 260 bar (26×10^3 KPa).

Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedentes del intercambiador de calor (corriente polimérica principal).

La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en estado fundido. Como se describe en el ejemplo comparativo 1, la composición polimérica que contiene también la resina de epoxi-fenol alcanza entonces la matriz donde se obtienen granulados expandibles, que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. Los gránulos se secan luego y se tratan con el revestimiento cuyos tipos y cantidades son los utilizados en el ejemplo comparativo 1. Las perlas producidas son expandidas y moldeadas. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,8 mW/mK con una densidad de 16,6 g/l. Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 2 días: se recogieron muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 180 ppm de bromuros.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 92 Kpa a una densidad de 16,2 g/l.

Ejemplo comparativo 4

5 Se repitió el ejemplo comparativo 1, introduciendo en una corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL), el mismo tipo de lote maestro consistente en poliestireno (N1782 Versalis), coque de petróleo con un alto grado de pureza (coque Timcal PC6: contenido de cenizas inferior al 0,2% p/p), pero en este caso, el hexabromociclododecano retardante de la llama se sustituyó por tetrabromobisfenol A bis-2,3-dibromopropiléter.

El concentrado de material que contiene coque de petróleo (lote maestro), se produjo mezclando, en el interior de un extrusor, 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis), en estado fundido, con 50 partes de "coque de petróleo calcinado Timcal PC 6".

10 Por consiguiente, se obtuvo la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) mezclando en un extrusor de doble tornillo 348 partes de poliestireno N2982 (Polimeri Europa), 164 partes de tetrabromobisfenol A bis-2,3 dibromopropiléter (PE68 vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 478 partes de un concentrado de material (lote maestro) consistente en 50% p/p de coque de petróleo calcinado Timcal PC 6 y 50% p/p de PS (N1782 Versalis).

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la alimentación del aditivo fundido a 260 bar (26×10^3 KPa).

15 Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedentes del intercambiador de calor (corriente polimérica principal).

20 La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en estado fundido. Como se describe en el ejemplo comparativo 1, la composición polimérica que contiene también la resina de epoxi-fenol alcanza entonces la matriz donde se obtienen granulados expandibles, que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. Los gránulos se secan luego y se tratan con el revestimiento cuyos tipos y cantidades son los utilizados en el ejemplo comparativo 1. Las perlas producidas son expandidas y moldeadas. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,3 mW/mK con una densidad de 15,9 g/l. Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 25 2 días: se recogieron entonces muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 260 ppm de bromuros.

30 Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 90 Kpa a una densidad de 16,2 g/l.

Ejemplo Comparativo 5

35 Se repitió el ejemplo comparativo 1, introduciendo en una corriente polimérica secundaria o lateral (CORRIENTE LATERAL), un lote maestro consistente en PS (N1782 Versalis) y coque de petróleo con un grado reducido de pureza (coque Asbury 4357: contenido de ceniza = 0,88% p/p); además, el hexabromociclododecano retardante de la llama se sustituyó por tetrabromobisfenol A bis-2,3-dibromopropiléter.

40 El concentrado de material que contiene coque de petróleo (lote maestro), se produjo mezclando, en el interior de un extrusor, 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis), en estado fundido, con 50 partes de "coque de petróleo calcinado Asbury 4357".

45 La corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL), se obtuvo mezclando, en un extrusor de doble tornillo, 348 partes de poliestireno N2982 (Polimeri Europa), 164 partes de tetrabromobisfenol A bis-2,3 dibromopropiléter (PE68 vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 478 partes de un concentrado de material (lote maestro) consistente en 50% p/p de coque de petróleo calcinado Asbury 4357 y 50% p/p de PS (N1782 Versalis).

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la alimentación del aditivo fundido a 260 bar (26×10^3 KPa).

Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedentes del intercambiador de calor (corriente polimérica principal).

50 La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en estado fundido. Como se describe en el ejemplo comparativo 1, la composición polimérica que contiene también la resina de epoxi-fenol alcanza entonces la matriz donde se obtienen granulados expandibles, que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. Los gránulos se secan luego y se tratan con el revestimiento cuyos

tipos y cantidades son los utilizados en el ejemplo comparativo 1. Las perlas producidas son expandidas y moldeadas. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,5 mW/mK con una densidad de 16,4 g/l. Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 2 días: se recogieron muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 280 ppm de bromuros.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 91 Kpa a una densidad de 16,4 g/l.

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo comparativo 2, introduciendo en una corriente polimérica secundaria o lateral (CORRIENTE LATERAL), el mismo tipo de lote maestro consistente en poliestireno (N1782 Versalis), coque de petróleo con un alto grado de pureza (coque Timcal PC6: contenido de cenizas inferior a 0,2% p/p), pero en este caso, el hexabromociclododecano ignífugo se sustituyó por tetrabromobisfenol A bis-2,3-dibromopropiléter y también se dosificó una resina epoxi denominada Stuktol Polydis 3735, producida por Schill-Seilacher.

El concentrado de material que contiene coque de petróleo (lote maestro), se produjo mezclando, en el interior de un extrusor, 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis), en estado fundido, con 50 partes de "coque de petróleo calcinado Timcal PC 6".

Se obtuvo la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL), mezclando, en un extrusor de doble tornillo, 300 partes de poliestireno N2982 (Polimeri Europa), 164 partes de tetrabromobisfenol A bis-2,3 dibromopropiléter (PE68 vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), 478 partes de un concentrado de material (lote maestro) consistente en 50% p/p de coque de petróleo calcinado Timcal PC 6, 50% p/p de PS (N1782 Versalis) y 48 partes de Stuktol Polydis 3735.

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la alimentación del aditivo fundido a 260 bar (26x10³ KPa).

Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedentes del intercambiador de calor (corriente polimérica principal).

La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en estado fundido. Como se describe en el ejemplo comparativo 1, la composición polimérica que contiene también la resina de epoxi-fenol alcanza entonces la matriz donde se obtienen granulados expandibles, que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. Los gránulos se secan luego y se tratan con el revestimiento cuyos tipos y cantidades son los utilizados en el ejemplo comparativo 1. Las perlas producidas son expandidas y moldeadas. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,5 mW/mK con una densidad de 16,4 g/l. Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 2 días: se recogieron entonces muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 130 ppm de bromuros.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 92 Kpa a una densidad de 16,4 g/l.

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo comparativo 2, introduciendo en una corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL), un lote maestro consistente en PS (N1782 Versalis), coque de petróleo con un grado reducido de pureza (coque Asbury 4357: contenido de ceniza = 0,86% p/p), producido usando una resina epoxi llamada Stuktol Polydis 3735 (Schill-Seilacher). Sin embargo, en este ejemplo, el hexabromociclododecano ignífugo se sustituyó por tetrabromobisfenol A bis-2,3-dibromopropiléter.

En este ejemplo, se produjo el concentrado de material que contiene coque de petróleo (lote maestro) mezclando, en el interior de un extrusor, 50 partes de poliestireno N1782 (Versalis), en estado fundido, con 48,6 partes de "coque de petróleo calcinado Asbury 4357" y 1,4 partes de Polydis 3735 (Schill-Seilacher).

La corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL), se obtuvo mezclando, en un extrusor de doble tornillo, 356 partes de poliestireno N2982 (Polimeri Europa), 156 partes de tetrabromobisfenol A bis-2,3 dibromopropiléter (PE68 vendido por Albemarle), 10 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 478 partes de un concentrado de material (lote maestro) consistente en 48,6% p/p de coque de petróleo calcinado Asbury 4357, 50% p/p de PS (N1782 Versalis) y 1,4% p/p de Polydis 3735.

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la alimentación del aditivo fundido a 260 bar (26×10^3 KPa).

Se añaden 230 partes de la composición polimérica que forma la corriente polimérica secundaria (CORRIENTE LATERAL) a 770 partes de la composición procedentes del intercambiador de calor (corriente polimérica principal).

La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. Después se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en el polímero en estado fundido. Como se describe en el ejemplo comparativo 1, la composición polimérica que contiene también la resina de epoxi-fenol alcanza entonces la matriz donde se obtienen granulados expandibles, que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. Los gránulos se secan luego y se tratan con el revestimiento cuyos tipos y cantidades son los utilizados en el ejemplo comparativo 1. Las perlas producidas son expandidas y moldeadas. La conductividad térmica de los productos finales obtenidos resultó ser de 30,4 mW/mK con una densidad de 16,3 g/l. Algunas láminas obtenidas de los productos finales se introdujeron en un horno a 70°C durante 2 días: se recogieron entonces muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego de acuerdo con la norma DIN 4102 B2. Las muestras de ensayo pasaron la prueba de comportamiento al fuego.

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 60 ppm de bromuros.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 95 Kpa a una densidad de 16,4 g/l.

Ejemplo Comparativo 6

Proceso en suspensión acuosa

Una mezcla de 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 89 partes de estireno, 0,25 partes de terc-butilperoxi-2-etilhexanoato, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo y 11 partes de un concentrado de material (lote maestro) de 50% p/p de coque de carbono calcinado 4023 vendido por Asbury Graphite Mills Inc. (EE.UU.) con un tamaño de partícula MT50% de aproximadamente 5 µm, una BET de aproximadamente 20 m²/g, un contenido de azufre de aproximadamente 1,1% y el 50% restante en peso de poliestireno N2982 (Versalis), se cargan en un recipiente agitado cerrado. Se añaden luego 1,4 partes de hexabromociclododecano, Saytex HP900 vendido por Albemarle y 0,3% de dicumilperóxido para hacer el producto ignífugo. La mezcla se calienta a 90°C bajo agitación.

Después de aproximadamente 2 horas a 90°C, se añaden 4 partes de una solución al 10% de polivinilpirrolidona. La mezcla se calienta, bajo agitación constante, durante otras 2 horas a 100°C, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, se calienta la mezcla durante otras 4 horas a 125°C y luego se enfría, y el lote se descarga. Los gránulos de polímero expandible así producidos se recuperan posteriormente y se lavan con agua desmineralizada que contiene 0,05% de un tensioactivo no iónico que consiste en un alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, vendido por Huntsman bajo el nombre comercial de Empilan 2638. Los gránulos se secan entonces en una corriente de aire caliente, se añade 0,02% de un tensioactivo no iónico, que consiste en un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno sobre una base de glicerina, vendido por Dow (Voranol CP4755) y los gránulos después se tamizan, separando la fracción con un diámetro comprendido entre 1 y 1,5 mm. Dicha fracción resulta ser del 40%, siendo la fracción comprendida entre 0,5 y 1 mm el 30%, la fracción comprendida entre 0,2 y 0,5 mm el 15% y la fracción gruesa de 1,5 a 3 mm el 15%. Después se añaden 0,2% en peso de monoestearato de glicerilo y 0,1% en peso de estearato de cinc a la fracción comprendida entre 1 y 1,5 mm. El producto es pre-expandido con vapor a una temperatura de 100°C, envejecido durante un día y utilizado para el moldeo de bloques (dimensiones 1040x1030x550 mm). A continuación se cortaron los bloques para preparar láminas planas sobre las que se midió la conductividad térmica. La conductividad térmica, medida después de una residencia de 5 días en un horno a 70°C, era de 30,6 mW/mK con una densidad de 16,4 g/l (medición efectuada de acuerdo con la norma DIN 52612).

Las muestras de ensayo pasan la prueba ignífuga efectuada de acuerdo con la norma DIN 4102 B2.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 91 Kpa (presión a la que se deforma la muestra de ensayo) a una densidad de 16,49 g/l

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 60 ppm de bromuros.

Ejemplo 5

Proceso en suspensión acuosa

5 Una mezcla de 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato sódico, 89 partes de estireno, 0,25 partes de terc-butilperoxi-2-etilhexanoato, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo y 11 partes de un concentrado de polímero (lote maestro) fue preparada mezclando en un extrusor: 50% p/p de "coque de carbón calcinado 4023" vendido por Asbury Graphite Mills Inc. (EE.UU.) (con un tamaño de partícula MT50% de aproximadamente 5 µm, una BET de aproximadamente 20 m²/g, un contenido de azufre de aproximadamente 1,1%), 48,5% p/p de 1,5% p/p de copolímero de estireno-glicidimetacrilato Marproof G-0250SP vendido por NOF Corportaion (Mw aproximadamente 20.000 y WPE (equivalente de epoxi) = 310 g/eq, se cargan en un recipiente agitado cerrado. Se añaden a continuación 2,2 partes de tetrabromobisfenol A bis-2,3-dibromopropiléter, llamado PE 68, vendido por Chemtura PE y 0,3% de dicumilperóxido para hacer el producto ignífugo. La mezcla se calienta a 90°C bajo agitación.

10 Después de aproximadamente 2 horas a 90°C, se añaden 4 partes de una solución al 10% de polivinilpirrolidona. La mezcla se calienta, bajo agitación constante, durante 2 horas más a 100°C, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, se calienta la mezcla durante otras 4 horas a 125°C y luego se enfría, y el lote se descarga. Los gránulos de polímero expandible así producidos se recuperan posteriormente y se lavan con agua desmineralizada que contiene 0,05% de un tensioactivo no iónico que consiste en un alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, vendido por Huntsman bajo el nombre comercial de Empilan 2638. Los gránulos se secan entonces en una corriente de aire caliente, se añaden 0,02% de tensioactivo no iónico, que consiste en un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno sobre una base de glicerina, vendido por Dow (Voranol CP4755), y los gránulos son entonces tamizados, separando la fracción con un diámetro comprendido entre 1 y 1,5 mm. Dicha fracción resulta ser el 40%, siendo la fracción comprendida entre 0,5 y 1 mm el 30%, la fracción comprendida entre 0,2 y 0,5 mm el 15% y la fracción gruesa de 1,5 a 3 mm el 15%. Después se añaden 25 0,2% de monoestearato de glicerilo y 0,1% de estearato de cinc a la fracción comprendida entre 1 y 1,5 mm. El producto es pre-expandido con vapor a una temperatura de 100°C, envejecido durante un día y utilizado para el moldeo de bloques (dimensiones 1040x1030x550 mm). A continuación se cortaron los bloques para preparar láminas planas sobre las que se midió la conductividad térmica. La conductividad térmica, medida después de una residencia de 5 días en un horno a 70°C, fue de 30,3 mW/mK con una densidad de 16,6 g/l (medición efectuada de acuerdo con la norma DIN 52612).

Las muestras de ensayo pasan la prueba ignífuga efectuada de acuerdo con la norma DIN 4102 B2.

Las características mecánicas en compresión se ensayaron con un tensiómetro Zwick I 2020, de acuerdo con el método EN 826. Se recogieron dos muestras de ensayo (100 x 100 x 50 mm) de los productos finales expandidos y se ensayaron a 5 mm/min. El valor medio al 10% de compresión resultó ser el siguiente: 96 Kpa (presión a la que se deforma la muestra de ensayo) a una densidad de 16,4 g/l.

El análisis efectuado sobre las perlas de EPS desecadas sin recubrimiento confirma la presencia de 15 ppm de bromuros.

La descripción del método para determinar los bromuros en los gránulos de poliestireno expandibles se proporciona a continuación.

40 El ión bromuro se extrae en una solución acuosa a partir de una solución de la muestra de polímero en cloroformo. La concentración del ión bromuro en la solución acuosa se determina entonces mediante cromatografía iónica. La concentración del ión bromuro en el polímero se calcula sobre la base del volumen de solución acuosa y el peso de la muestra tratada.

45 La muestra pesada convenientemente se introduce en un tubo de ensayo con un tapón roscado que tiene un volumen de 50 ml, se añaden 15 ml de cloroformo y la mezcla se agita hasta la disolución completa del polímero.

En este punto, se introducen en el tubo de ensayo 25 ml de una solución de eluyente para cromatografía iónica con una pipeta calibrada, se cierra el tubo de ensayo y se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos, después de lo cual las fases orgánica y acuosa en el tubo de ensayo se separan (aproximadamente 20 minutos).

La fase acuosa superior se elimina y se analiza mediante cromatografía iónica.

50 La concentración de bromuro en el poliestireno se calcula como sigue:

$$C_{\text{Br-}} \text{ [ppm]} = \frac{C_s \times V_s}{W_{\text{muestra}}}$$

ES 2 645 441 T3

donde:

C_{Br} : concentración de bromuro en la muestra de poliestireno expresada en ppm (p/p);

C_S : concentración de bromuro en la solución acuosa en ppm (p/v) obtenida por cromatografía;

V_S : volumen de la solución utilizado para la extracción expresada en ml;

5 $W_{muestra}$: peso de la muestra de poliestireno inicial expresado en g.

Tabla 1

Ejemplos	Poliestireno (%)	Coque (%)	Cenizas de Coque ASTM DIN 51903 (%)	EBC D (%)	TBB A (%)	Convención. Dosificación de epoxi (%)	Epoxi (dosificación Lote Maestro) (%)	HBr Gránulos de EPS (ppm)	Prueba de fuego	Compresión características mecánicas estrés 10%
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	DIN 4102 B2	Kpa (17 g/l) EN 826
Comparativo 1	92,9	5,2	<0,2	1,9	-	-	-	2080	OK	86
Comparativo 2	91,8	5,2	<0,2	1,9		1,1 (Marproof G0250SP)		310	OK	88
Comparativo 3	91,8	5,2	0,96	1,9		1,1 (Marproof G0250SP)		380	NO	87
Comparativo 4	91,2	5,2	<0,2	-	3,6			260	OK	90
Comparativo 5	91,2	5,2	0,88	-	3,6			280	OK	91
Comparativo 6	93	5,5		1,4				60	OK	91

Tabla 2

Ejemplos	Poliestireno	Coque	Cenizas de coque DIN 51903	EBCD	TBBA	Convención. Dosificación epoxi	de	Epoxi (dosificación Maestro)	HBr Gránulos de EPS	Prueba de fuego	Compresión características mecánicas estrés 10%
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		(%)	(ppm)	DIN 4102 B2	Kpa (17 g/l) EN 826
Ejemplo 1	92,9	5,1	<0,2	1,9				0,15 (Marproof G0250SP)	160	OK	94
Ejemplo 2	92,9	5,1	0,96	1,9				0,15 (Polydis 3735)	180	OK	92
Ejemplo 3	90,1	5,2	<0,2	-	3,6	1,1 (Polydis 3735)			130	OK	92
Ejemplo 4	91,3	5,2	0,88	-	3,4			0,15 (Polydis 3735)	60	OK	95
Ejemplo 5	92,3	5,5		2,2				0,17 (Polydis 3735)	15	OK	96

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica concentrada que comprende:
 - a) polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en una cantidad igual a al menos 10% en peso, calculada con respecto a la composición total,
 - 5 b) al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi en una cantidad que varía de 0,01% a 5% en peso, calculado con respecto a la composición total,
 - c) al menos un agente absorbente de infrarrojos, en una cantidad igual a al menos 10% en peso, calculado con respecto a la composición global.
2. Una composición expansible autoextinguible de polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo, que comprende:
 - A) polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en una cantidad igual a al menos al 50% en peso,
 - B) al menos un agente de expansión,
 - C) al menos un agente absorbente de infrarrojos,
 - 15 D) al menos un agente ignífugo halogenado,
 - E) al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi caracterizado por una solubilidad en estireno, medida a una temperatura de 25°C, superior a 5 g/100 g.
3. La composición polimérica concentrada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto que contiene grupos funcionales epoxi se selecciona de copolímeros de estireno-metacrilato de glicidilo o de resinas epoxi de organofosforo multifuncionales de Novolak.
 4. La composición polimérica concentrada según la reivindicación 1 ó 3, en la que el agente absorbente de infrarrojos se selecciona de coque de petróleo, grafito o negro de carbono.
 5. La composición polimérica concentrada según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 ó 4, en la que el agente absorbente de infrarrojos es caracterizado por un grado de pureza, expresado como contenido de ceniza, superior al 0,2% p/p y hasta el 5% p/p con respecto al agente absorbente, evaluado de acuerdo con la norma ASTM DIN 51903.
 6. La composición polimérica concentrada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 ó 5, en la que el agente absorbente de infrarrojos es coque de petróleo.
 7. La composición polimérica concentrada de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el coque tiene un contenido de cenizas, medido de acuerdo con el método ASTM DIN 51903, superior al 0,2% p/p y hasta el 5% p/p con respecto al agente absorbente.
 8. La composición expansible autoextinguible según la reivindicación 2, en la que el compuesto que contiene grupos funcionales epoxi se selecciona de copolímeros de estireno-metacrilato de glicidilo y mezclas de los mismos, o de resinas epoxídicas organofosforadas multifuncionales de Novolak.
 9. La composición expansible autoextinguible según la reivindicación 2 u 8, en la que el compuesto que contiene grupos funcionales epoxi se selecciona de resinas epoxi que tienen una solubilidad en monómero vinilaromático, medida a una temperatura de 25°C, superior a 20 g/100 g.
 10. La composición expansible autoextinguible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 8 ó 9, en la que el agente absorbente de infrarrojos se selecciona de coque de petróleo, grafito o negro de humo y mezclas de los mismos.
 11. La composición expansible autoextinguible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 8, 9 ó 10, en la que el agente absorbente de infrarrojos es caracterizado por un grado de pureza, expresado como contenido de ceniza, superior al 0,2% p/p y hasta el 5% p/p con respecto al agente absorbente, evaluado de acuerdo con la norma ASTM DIN 51903.
 12. La composición expansible autoextinguible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 8, 9, 10 ó 11, en la que el agente absorbente de infrarrojos es coque de petróleo.
 13. La composición expansible autoextinguible de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el coque tiene un contenido de cenizas, medido de acuerdo con el método ASTM DIN 51903, superior al 0,2% p/p y hasta el 5% p/p con respecto al agente absorbente.

14. La composición expansible autoextinguible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 8, 9, 10, 11 y 13, en la que el agente ignífugo se selecciona de hexabromociclododecano, tetrabromobisfenol A bis-2,3 dibromopropiléter o copolímeros de estireno-butadieno bromados.
- 5 15. La composición expansible autoextinguible de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el retardante de llama es tetrabromobisfenol A bis-2,3 dibromopropiléter.
16. Un procedimiento para la preparación en masa continua de una composición expansible autoextinguible según cualquiera de las reivindicaciones 2, 8, 9, 10, 11, 13-15, comprendiendo dicho proceso las etapas siguientes:
- i. mezclar los siguientes compuestos juntos:
- 10 a. polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en cantidades que varían entre 10% y 90% en peso, con respecto a la mezcla total,
- b. al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi en cantidades comprendidas entre 0,01% y 5% en peso con respecto a la mezcla total,
- c. al menos un agente absorbente de infrarrojos en cantidades que varían de 10% a 90% en peso, con respecto a la mezcla total, para formar una composición polimérica concentrada;
- 15 ii. incorporar dicha composición polimérica concentrada en una primera corriente que contiene polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo en estado fundido, al menos un aditivo ignífugo y posiblemente al menos un agente de expansión para formar una corriente lateral polimérica;
- 20 iii. si el polímero y/o copolímero de vinilo aromático está en gránulos, calentar dicho polímero y/o copolímero a una temperatura más alta que el punto de fusión relativo, formando una corriente fundida antes de incorporar el aditivo ignífugo y posiblemente el agente de expansión;
- iv. incorporar dicha corriente lateral polimérica posiblemente junto con el agente de expansión, en una segunda corriente polimérica, o corriente polimérica principal, que contiene polímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros vinil-aromáticos en estado fundido, formando así la composición expansible autoextinguible.
- 25 17. Un procedimiento de polimerización en suspensión acuosa para preparar una composición expansible autoextinguible según cualquiera de las reivindicaciones 2, 8, 9, 10, 11, 13-15, en la que la dosificación de los agentes absorbentes de infrarrojos se obtiene por la incorporación, en una mezcla de polimerización, de una composición polimérica concentrada que comprende:
- a. polímeros vinil-aromáticos y/o copolímeros aromáticos de vinilo en una cantidad que oscila entre 10% y 90% en peso, con respecto a la composición total,
- 30 b. al menos un compuesto que contiene grupos funcionales epoxi en una cantidad que varía de 0,01% a 5% en peso, con respecto a la composición total,
- c. al menos un agente absorbente de infrarrojos en una cantidad que varía de 10% a 90% en peso, con respecto a la composición total.
- 35 18. Gránulos expansibles que contienen la composición expansible autoextinguible según cualquiera de las reivindicaciones 2, 8, 9, 10, 11, 13-15, en la que los compuestos que contienen grupos funcionales epoxi están presentes en una cantidad que no excede de 0,5% p/p y en el que el contenido en el agente absorbente de infrarrojos oscila entre 0,05% en peso y 25% en peso.
19. Gránulos expansibles según la reivindicación 18, que también contienen tetrabromobisfenol A bis 2,3 dibromopropiléter, cuyo contenido oscila entre 1 y 6% en peso.
- 40 20. Artículos expandidos que contienen la composición expansible autoextinguible según cualquiera de las reivindicaciones 2, 8, 9, 10, 11, 13-15, que tiene una densidad que varía de 5 a 50 g/l y una capacidad de aislamiento térmico, expresada por una conductividad térmica que oscila entre 25 mW/mK y 50 mW/mK, medida según la norma DIN 52612.
- 45 21. La composición expansible autoextinguible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 8, 9, 10, 11 y 13, en la que el agente ignífugo es 1,1'-(isopropilideno) bis [3,5-dibromo-4-(2, 3-dibromo-metil-propoxi) benceno.