

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 112**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/20 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01)

C08F 112/08 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2008 PCT/EP2008/005630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2009 WO09010227**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2008 E 08773953 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2167571**

54 Título: **Composiciones de polímeros aromáticos vinílicos expansibles y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

18.07.2007 IT MI20071447

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

31.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PONTICIELLO, ANTONIO;
GHIDONI, DARIO;
ZAMPERLIN, LORIS y
SIMONELLI, ALESSANDRA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 652 112 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 de polímeros aromáticos vinílicos expansibles y proceso para su preparación

La presente invención se refiere a composiciones de polímeros aromáticos vinílicos expansibles y al proceso para la preparación de los mismos.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a gránulos basados en polímeros aromáticos vinílicos expansibles, por ejemplo polímeros de estireno expansibles que, tras la expansión, permiten la obtención de perlas expandidas con baja densidad y reducida naturaleza electrostática.

10 Incluso más específicamente, la presente invención se refiere a gránulos, que comprenden poliestireno expansible, que producen perlas expandidas capaces de mantener una concentración reducida de cargas electrostáticas sobre su superficie, especialmente tras la fricción repetida de unas contra otras.

Incluso más específicamente, la presente invención también se refiere al proceso para la preparación de composiciones de polímeros aromáticos vinílicos expansibles en forma de gránulos.

En la presente descripción, todas las condiciones de operación indicadas en el texto deberían considerarse como condiciones preferidas incluso si no se afirma de forma expresa.

15 Los polímeros aromáticos vinílicos expansibles, y entre estos, en particular, el poliestireno expansible (EPS), son productos conocidos que se han usado durante años para la preparación de artículos que se pueden adoptar en diversos campos de aplicación, entre los cuales el más importante es el campo de aislamiento térmico.

20 Estos artículos se obtienen en primer lugar por medio de hinchamiento en un gránulos poliméricos de entorno cerrado impregnados con un fluido expansible, por ejemplo un hidrocarburo aromático tal como pentano o hexano, y a continuación sometiendo a moldeo las partículas sometidas a hinchamiento en el interior de un molde, por medio del efecto contemporáneo de presión y temperatura. El hinchamiento de las partículas generalmente se lleva a cabo con vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente más elevada que la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero.

25 Como se sabe entre los expertos en el campo y como se ha mencionado anteriormente, los polímeros aromáticos vinílicos expansibles y, entre estos, poliestireno expansible, están en forma de gránulos compactos impregnados con un agente de expansión y con un diámetro de los gránulos que generalmente varía de 0,5 a 1,5 mm.

30 Durante las fases del proceso, los gránulos se pre-expanden en primer lugar en recipientes apropiados. Las perlas expandidas obtenidas de este modo se someten a curado durante 12-24 horas y a continuación se introducen en moldes para producir los artículos deseados. Tras la fase de pre-expansión, las perlas expandidas, por un lado las que se encuentran como tales y por otro, las que contienen agentes de mejora de rendimiento, se transportan neumáticamente a las fases posteriores de procesado, usando los conductos apropiados. Este tipo de transporte es, de hecho, el método de movimiento más sencillo para evitar que las perlas expandidas se dispersen en el entorno.

35 No obstante, el transporte neumático provoca una fricción continua entre las perlas, unas contra otras, que a su vez provoca la formación de cargas electrostáticas sobre su superficie. Debido a que la naturaleza electrostática puede provocar descargas eléctricas con las cuales se puede activar la combustión de las perlas expandidas, que son altamente inflamables, también debido a la posible presencia de residuos del agente de expansión, por ejemplo pentano, las plantas de transformación y procesado, por ejemplo de poliestireno expansible, deben estar conectadas a tierra. A pesar de esto, existe siempre un riesgo elevado de combustión incluso si se añaden retardadores de llama al polímero.

40 Con el fin de solucionar este problema se ha sugerido la adición de sales de amonio cuaternario a los gránulos, como se describe, por ejemplo, en la patente europea EP 289.321. No obstante, la expansión con vapor retira la mayoría de estas sales, reduciendo el efecto del aditivo.

45 La patente europea EP 470.455 describe el uso de un aditivo basado en sales de amonio y sílice. También en este caso, la expansión retira parte de los agentes antiestáticos. Además, la presencia de sílice pone en peligro la sinterización.

Las patentes de Estados Unidos 5.124.381 y 4.124.543 describen, respectivamente, el uso de sílice y derivados de colina y disoluciones acuosas que contienen ésteres de azúcar, ésteres de glicerina y polioles. Los mismos problemas persisten ya que el vapor usado en la expansión retira los aditivos.

50 Por tanto, sigue siendo necesario un fieltro para aprovechar el material particular expansible de base aromática y vinílica, que también contiene un agente atérmico, que no está sometido al fenómeno de formación de cargas electrostáticas una vez que se ha transformado en una perla expandida.

5 El solicitante ha descubierto ahora una composición expansible de base aromática y vinílica en forma de gránulos que permite la obtención de este resultado. En particular, el solicitante ha descubierto que el uso de agentes antiestáticos reactivos (es decir, que penetran en la cadena polimérica del polímero aromático vinílico) reduce la naturaleza electrostática de las perlas expandidas también durante largos periodos de tiempo de contacto con vapor, necesarios para alcanzar densidades extremadamente bajas.

Un campo de aplicación particular del poliestireno expandido es el aislamiento térmico en la industria de edificación, en la que generalmente se usa en forma de láminas planas. Los operadores de campo tratan de obtener densidades muy bajas para ahorrar materias primas ya que EPS se adquiere comercialmente en peso, pero posteriormente comercializan el producto final en forma expandida, es decir, en volumen.

10 En un intento de alcanzar densidades muy bajas, además de solucionar el problema de la naturaleza electrostática, también es importante garantizar una buena capacidad de aislamiento térmico. Incluso si fuese técnicamente posible obtener bajas densidades, no resulta ventajoso ya que esto provoca un aumento drástico de la conductividad térmica de la lámina, que se debe compensar con un aumento de su espesor. Con el fin de solucionar este inconveniente, se ha sugerido rellenar el polímero con materiales atérmanos tales como, por ejemplo, grafito, negro de carbono, aluminio, etc.

15 La patente europea 620.246, por ejemplo, describe un proceso para la preparación de perlas de poliestireno expansible que contiene un material atérmano distribuido sobre su superficie o, alternativamente, incorporado en el interior de la propia partícula.

20 La solicitud de patente japonesa JP 63-183941 describe el uso de grafito para mejorar la capacidad aislante de las espumas de poliestireno.

J.J. Crevecoeur et al, "Water expandable polystyrene (WEPS) Part 2. In-situ synthesis of (block)polymer surfactants", 1999, POLYMER, 40(13), 3691-3696, divulga poliestirenos expansibles en agua (WEPS) en los cuales se dispersan minúsculas gotas de agua en las perlas poliméricas a través de un tensioactivo polimérico de estireno-estiren sulfonato de sodio.

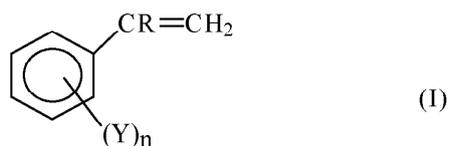
25 El documento DATABASE WPI Week 197344 Thomson Scientific, Londres, GB; AN 1973-66380U XP 002530325 & JP 48 055967 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 6 agosto 1973 (1973-08-06) divulga una composición de materia que comprende una resina termoplástica de estireno, una poli(éter-éster-amida) y ácido estirensulfónico.

30 El documento DD 134234 A1, 14 de febrero de 1979, divulga un proceso para la producción de polímeros y copolímeros de poli(resinas de estireno) expansibles mediante polimerización en suspensión en presencia de sulfonato de alquilbenceno como agente antiestático.

35 Un objetivo de la presente invención, por tanto, hace referencia a una composición expansible de base aromática y vinílica en forma de gránulos capaces de proporcionar perlas expandidas con baja densidad y naturaleza electrostática reducida, como se presenta en las reivindicaciones adjuntas. La expresión (co)polímero aromático vinílico, tal y como se usa en la presente descripción y las reivindicaciones, se refiere a productos poliméricos que tienen un peso molecular medio expresado en peso Mw que varía de 50.000 a 300.000, preferentemente de 70.000 a 220.000.

Los (co)polímeros aromáticos vinílicos, y también el copolímero (a1) se pueden obtener por medio de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende un 50-100 % en peso de uno o más monómeros aromáticos vinílicos y un 0-50 % en peso de al menos un monómero polimerizable.

40 Los monómeros aromáticos vinílicos se pueden seleccionar entre los que corresponden a la siguiente fórmula general:



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, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

45 Los ejemplos de monómeros aromáticos vinílicos que tienen la fórmula general anterior son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromoestireno, metoxi-estireno, acetoxi-estireno, etc. Los monómeros aromáticos vinílicos preferidos son estireno y α -metilestireno.

- Los monómeros aromáticos vinílicos que tienen la fórmula general (I) se pueden usar solos o en una mezcla de hasta un 50 % en peso con otros monómeros copolimerizables. Los ejemplos de estos monómeros son ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos C₁-C₄ de ácido (met)acrílico tal 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 tal como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinil benceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros preferidos que se pueden copolimerizar son acrilonitrilo y metacrilato de metilo.
- El copolímero (a1) contiene de un 0,005 a un 10 % en peso de una sal, o éster de alquilo C₁-C₄ relativo, de ácido estireno sulfónico. El ácido estireno sulfónico, ya sea en forma de sal metálica o de éster, se usa preferentemente en una cantidad que varía de un 0,08 a un 3,0 %, más específicamente de un 0,01 a un 1,5 %.
- De acuerdo con la presente invención, en el componente (a2), se puede usar el producto seleccionado a partir de la sal, o el correspondiente éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estireno sulfónico y el copolímero de estireno con ácido estireno sulfónico, en forma de una sal metálica o los correspondientes ésteres de alquilo C₁-C₄, en cantidades que varían de un 0,005 a un 8 % en peso, preferentemente de un 0,01 a un 6 % en peso, por ejemplo de un 0,05 a un 4 %.
- El copolímero de estireno con ácido estireno sulfónico, en forma de sal o éster, tiene un peso molecular medio Mw que varía de 150.000 a 250.000 y un contenido de grupos sulfónicos (en forma de sal o de éster), distribuido en la cadena polimérica, que varía de un 0,5 a un 10 % en moles, preferentemente de un 2 a un 8 %.
- El copolímero de estireno con ácido estireno sulfónico, en forma de una sal o un éster, es un producto conocido en la bibliografía, descrito por ejemplo en la patente de Estados Unidos 3.870.841.
- La sal de ácido estireno sulfónico o copolímero de estireno-ácido estireno sulfónico es una sal alcalina o alcalino-térrica, por ejemplo, sal de sodio, potasio o calcio. No obstante, se pueden usar sales de otros metales tales como aluminio o metales de transición, por ejemplo, cinc, hierro, cobre, cromo, manganeso, etc.
- Se puede usar un agente de expansión capaz de englobarse en una matriz polimérica en combinación con los materiales aromáticos vinílicos adoptados para producir los granulados expansibles, objeto de la presente invención.
- En general, se usan sustancias líquidas con un punto de ebullición que varía de 10 a 100 °C, preferentemente de 20 a 80 °C. Los ejemplos típicos son hidrocarburos alifáticos y ciclo-alifáticos 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 y dióxido de carbono.
- Con el fin de favorecer la retención del agente de expansión en la matriz polimérica, se pueden usar aditivos capaces de formar enlaces de tipo tanto débil (por ejemplo puentes de hidrógeno) como fuerte (por ejemplo aductos ácido-base) con el agente de expansión. Los ejemplos de estos aditivos son alcohol metílico, alcohol isopropílico, dioctilftalato, dimetilcarbonato, derivados que contienen un grupo amina.
- Si se desea una composición expansible de base aromática y vinílica en forma de gránulos capaz de proporcionar perlas expandidas con una densidad reducida y también con capacidad de aislamiento térmico mejorada, tras la sinterización de las perlas expandidas para dar lugar a artículos terminados, se pueden añadir uno o más agentes atérmanos a la composición de base aromática y vinílica, objeto de la presente invención, seleccionados entre:
- c) de 0,01 a 25 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), de negro de carbono que tiene un diámetro medio que varía de 30 a 1000 nm, un área superficial que varía de 5 a 200 m²/g, un contenido de azufre que varía de 0,1 a 100 ppm y un número de yodo que varía de 5 a 40 mg/kg;
 - d) de un 0,01 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), de grafito, natural, sintético, expandido, expansible en forma de polvo que tiene una dimensión máxima que varía de 0,05 a 100 µm;
 - e) de un 0,01 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), de hidrotalcita o un derivado inorgánico de silicio.
- El material de relleno de negro de carbono, en particular las partículas primarias de negro de carbono, tiene una dimensión que varía de 30 a 1000 nm, preferentemente de 80 a 500 nm, una superficie específica (medida de acuerdo con ASTM D-6556) que varía de 5 a 200 m²/g, preferentemente de 5 a 50 m²/g, un contenido de azufre que varía de 0,1 a 100 ppm, preferentemente de 0,1 a 60 ppm.
- Otras características del negro de carbono son las siguientes. Un residuo de ceniza que varía de un 0,001 a un 1 %, preferentemente de un 0,01 a un 3 % (medido de acuerdo con ASTM D-1506), una pérdida térmica (medida de acuerdo con ASTM D-1509) que varía de un 0,001 a un 1%, preferentemente de un 0,01 a un 0,5 %, un DBPA (medido de acuerdo con ASTM D-2414) de 5-100 ml/(100 g), preferentemente de 20-80 ml/(100 g) y un número de yodo (de acuerdo con ASTM D-1510) que varía de 10 a 30 g/kg.

De acuerdo con la presente invención, el negro de carbono también puede ser eléctricamente conductor ya que tiene una resistencia eléctrica superficial menor de 15 ohm·cm, preferentemente menor de 10 ohm·cm, que generalmente varía de 2 a 8 ohm·cm.

5 El material de relleno de negro de carbono se puede añadir a la composición expansible de base aromática y vinílica en forma de gránulos en cantidades tales para proporcionar una concentración final en el polímero que varía de un 0,01 a un 25 % en peso, preferentemente de un 0,05 a un 20 %, incluso más preferentemente de un 0,1 a un 10 %.

El negro de carbono usado en la presente invención puede prepararse de acuerdo con las siguientes tecnologías conocidas principales tales como un proceso en horno, proceso de negro térmico, proceso de negro de acetileno o proceso de negro de hollín.

10 Se pueden encontrar detalles adicionales sobre negro de carbono, por ejemplo, en Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", cuarta edición, volumen 4, John Wiley & Sons.

15 El grafito natural o sintético puede tener un diámetro medio o dimensional (el diámetro volumétrico medio de un 50 % de las partículas en forma de polvo), medido con un granulómetro láser, (d_{50}) que varía de 0,05 a 100 μm , preferentemente de 1 a 13 μm , con un área específica de 5-20 m^2/g . Un ejemplo es el producto Asbury 5 de Asbury que tiene un diámetro de 4,5 μm . El grafito también puede ser de tipo expandido o expansible.

Se puede añadir el material de relleno de grafito a la composición expansible de base aromática y vinílica en forma de gránulos en cantidades tales que proporcionen una concentración final de la composición polimérica que varíe de un 0,01 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,05 a un 8 %, incluso más preferentemente de un 0,1 a un 6 %.

20 La hidrotalcita o un derivado de silicio se usan respectivamente en una cantidad que varía de un 0,01 a un 10 % en peso, preferentemente de un 1 a un 7 % en peso, más preferentemente de un 2 a un 5 %.

El derivado de silicio es un producto del grupo de arcilla, tal como caolinita y talco, micas, arcillas y montmorillonitas. Es preferentemente talco.

25 El derivado de silicio, como también la hidrotalcita, está en forma esferoidal y puede tener un diámetro medio o dimensional que varía de 5 a 50 μm . Un ejemplo de un derivado de silicio es talco TL-16 de Teloon Chemicals con un diámetro dimensional de 16 μm . Las composiciones expansibles de base aromática y vinílica en forma de gránulos, objeto de la presente invención, pueden contener aditivos convencionales, generalmente usados con polímeros aromáticos vinílicos tradicionales, tales como pigmentos, agentes estabilizadores, retardadores de llama, agentes antiestáticos, agentes de despegado, etc. En particular, pueden contener retardadores de llama en una cantidad que varía de un 0,1 a un 8 % y agentes sinérgicos en una cantidad que varía de un 0,05 a un 2 %, con respecto al peso del material total.

30 Los retardadores de llama que son particularmente apropiados para las composiciones de base aromática y vinílica son compuestos aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos bromados tales como hexabromociclododecano, pentabromomonocloro-ciclohexano y éter de alilo y pentabromofenilo.

35 Las composiciones expansibles de base aromática y vinílica en forma de gránulos, objeto de la presente invención, permiten la producción, tras el calentamiento a una temperatura igual o mayor que la temperatura de transición vítrea de la matriz polimérica (a), de perlas expandidas que, tras 20 segundos de transferencia neumática, con aire por ejemplo, tienen una naturaleza electrostática menor de 1000 voltios, generalmente de 100 a 700 voltios. La medición de naturaleza electrostática se lleva a cabo usando un recipiente metálico cilíndrico que tiene un diámetro de 100 mm y una altura de 30 mm, con una tapa y adaptado para insuflar aire de forma tangencial a 30 grados.

40 La naturaleza electrostática se mide con un electrómetro equipado con una sonda relativa. Se colocan 50 ml de perlas expandidas en el recipiente metálico, cerrándolo con la tapa e insuflando aire procedente del sistema de aire (23 °C - humedad relativa de 50 %, caudal de 3,8 m^3/h) durante 20 segundos. A continuación se abre la tapa, se introduce la sonda electrométrica dejándola descansar sobre la capa de perlas situada sobre la parte inferior del recipiente y se mide el potencial (en voltios) 18 segundos después de abrir la tapa.

45 Una vez sinterizadas, las perlas expansibles permiten la obtención de artículos expandidos con una densidad que varía de 5 a 50 g/l, preferentemente de 10 a 25 g/l.

50 En particular, dichos artículos expandidos tienen una capacidad de aislamiento térmico excelente expresada por medio de una conductividad térmica que varía de 25 a 50 mW/mK , preferentemente de 30 a 45 mW/mK . La medición de la conductividad térmica se lleva a cabo a 10 °C de acuerdo con el método DIN 13163 sobre productos terminados obtenidos a partir de los bloques que tienen una densidad de 15 g/l.

Un objetivo adicional de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de composiciones expansibles de base aromática y vinílica en forma de gránulos que, tras la expansión, tienen una densidad de menos de 50 g/l y una naturaleza electrostática menor de 1.000 voltios, tras 20 segundos de transferencia neumática.

En particular, otro objetivo de la presente invención se refiere a un proceso para preparar composiciones

- expansibles de base aromática vinílica en forma de gránulos, de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende polimerizar en una suspensión acuosa, uno o más monómeros aromáticos de vinilo, opcionalmente junto con al menos un comonómero polimerizable en una cantidad de hasta un 50 % en peso, posiblemente en presencia de un material de relleno que comprende uno o más aditivos (c) - (e) mencionados anteriormente, y en presencia de un iniciador de radicales, una sal, o un éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estiren sulfónico, y/o un copolímero de estireno con una sal, o el correspondiente éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estiren sulfónico y un agente de expansión (b) añadido anteriormente, durante la polimerización o al final de la misma.
- La polimerización se lleva a cabo en una suspensión acuosa preferentemente también en presencia de agentes de suspensión seleccionados entre sales inorgánicas de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato de tri-calcio o fosfato de magnesio. Estas sales de ácido fosfórico se pueden añadir a la mezcla de polimerización en forma tanto finamente dividida como sintetizada in situ por medio de reacción, por ejemplo, entre pirofosfato de sodio y sulfato de magnesio.
- La polimerización también se puede llevar a cabo en presencia de agentes de suspensión orgánicos tales como polivinilpirrolidona, poli(alcohol vinílico), etc.
- Normalmente, el sistema de iniciación comprende dos peróxidos, el primero con un tiempo de partición de una hora a 85-95 °C y el otro con un tiempo de partición de una hora a 110-120 °C. Los ejemplos de estos iniciadores son benzoilperóxido y terc-butylperbenzoato.
- El polímero o co-polímero aromático vinílico que se obtiene tiene un peso molecular medio Mw que varía de 50.000 a 300.000, preferentemente de 70.000 a 220.000. En general, se pueden encontrar más detalles de los procesos para la preparación de polímeros aromáticos vinílicos expansibles en disolución acuosa o, más generalmente, polimerización en suspensión, en Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991).
- Con el fin de mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible mejorar la viscosidad de la disolución de reactivo, que comprende el monómero aromático vinílico, por medio de disolución del polímero aromático vinílico en la misma, en una concentración de un 1 a un 30 % en peso, preferentemente de un 5 a un 20 %, calculada con respecto al monómero solo, opcionalmente junto con el copolímero de estireno con una sal, o el correspondiente éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estiren sulfónico.
- La disolución se puede obtener disolviendo un polímero pre-conformado en la mezcla de reactivos (por ejemplo, un polímero nuevo o productos residuales procedentes de polimerizaciones y/o expansiones previas) o mediante pre-polimerización en masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta obtener las concentraciones anteriormente mencionadas, y posteriormente continuando la polimerización en suspensión acuosa.
- Durante la polimerización en suspensión, se usan aditivos de polimerización adicionales que típicamente son aquellos para producir polímeros aromáticos vinílicos expansibles, tales como agentes de estabilización de la suspensión, agentes de transferencia de cadena, coadyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes, retardadores de llama, etc.
- Los agentes de expansión se añaden preferentemente durante la fase de polimerización, o posteriormente por medio de la tecnología de re-suspensión. En particular, la última comprende las siguientes fases:
- polimerizar en suspensión acuosa uno o más monómeros aromáticos vinílicos, opcionalmente en presencia del material de relleno que comprende los aditivos (c) - (e), y la sal o éster de ácido estiren sulfónico, y/o el copolímero de estireno con una sal, o el correspondiente éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estiren sulfónico;
- separar los gránulos obtenidos de este modo;
- re-suspender los gránulos en agua y calentar hasta que se produzca la formación de esferas;
- añadir agentes de expansión a la suspensión y mantener los gránulos en contacto con ellos hasta la impregnación; y
- re-separar los gránulos.
- Los agentes de expansión se escogen entre hidrocarburos alifáticos o ciclo-alifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono tales como n-pentano, iso-pentano, 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 y dióxido de carbono.
- Al final de la polimerización, posiblemente al final de la re-suspensión, se obtienen perlas poliméricas sustancialmente esféricas, con un diámetro medio que varía de 0,2 a 2 mm, en el que el agente de expansión y los posibles aditivos se dispersan de forma homogénea.
- Las perlas se descargan posteriormente del reactor de polimerización y se lavan, en continuo o por lotes, con agentes tensioactivos no iónicos o, alternativamente, con ácidos, como se describe en la patente de Estados Unidos

5.041.465. Las perlas poliméricas pueden tratarse térmicamente con aire caliente que varía de 30 a 60 °C.

Otro objetivo de la presente invención se refiere a un proceso de preparación en masa continua, de composiciones expansibles de base aromática y vinílica en forma de gránulos, de acuerdo con la reivindicación 9, que incluye las siguientes etapas en serie:

- 5 i) añadir una sal, o el éster de alquilo C₁-C₄ relativo, de ácido estiren sulfónico, o un copolímero de estireno con una sal, o un éster de alquilo C₁-C₄ relativo, de ácido estiren sulfónico y opcionalmente los aditivos (c) - (e) mencionados anteriormente, a un (co)polímero aromático vinílico en forma de gránulos o ya en estado fundido, con un peso molecular medio Mw que varía de 50.000 a 300.000, preferentemente de 70.000 a 220.000;
- ii) opcionalmente calentar el polímero aromático vinílico hasta una temperatura mayor que el punto de fusión relativo;
- 10 iii) incorporar el agente de expansión (b) y otros posibles aditivos tales como retardadores de llama, en el polímero fundido, antes de la extrusión a través de una boquilla;
- iv) mezclar la composición polimérica obtenida de este modo por medio de elementos de mezcla estática o dinámica; y
- 15 v) granular la composición obtenida de este modo en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.

Al final de la granulación, se pueden obtener perlas expansibles con forma sustancialmente esférica que tienen un diámetro medio que varía de 0,2 a 2 mm.

De acuerdo con la presente invención, la etapa (i) se puede llevar a cabo por medio de alimentación del gránulo polimérico ya formado, posiblemente mezclado con productos residuales de procesado, en un extrusor. Los componentes individuales se mezclan, la parte polimérica se funde posteriormente y se añaden los aditivos y el agente de expansión.

Alternativamente, el polímero se puede usar ya en estado fundido, con procedencia directa de la planta de polimerización (en disolución), en particular de la unidad de desvolatilización. El polímero fundido se alimenta en dispositivos apropiados, por ejemplo un extrusor o un mezclador estático, donde se mezcla con todos los aditivos/componentes y a continuación con el agente de expansión y, posteriormente se somete a extrusión para proporcionar el granulado expansible objetivo de la presente invención.

Los gránulos de la composición polimérica se pueden atemperar a una temperatura menor o igual que la temperatura de transición vítrea (Tg) o ligeramente mayor, por ejemplo Tg más hasta 8 °C, posiblemente bajo presión. Un método detallado para la preparación de polímeros aromáticos vinílicos en masa continua, se describe en la solicitud de patente internacional WO 03/53651.

Al final del proceso de polimerización, tanto si se lleva a cabo en suspensión como si es en masa continua, las perlas expansibles producidas se someten a pre-tratamiento que normalmente se aplica a perlas expansibles convencionales y que esencialmente consiste en:

1) cubrir las perlas con un agente líquido antiestático tal como aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, etc. Dicho agente permite que el revestimiento se adhiera y facilite el reconocimiento de las perlas preparadas en la suspensión;

2) aplicar el revestimiento a dichas perlas, que esencialmente consiste en una mezcla de mono-, di- y tri-ésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos, y estearatos metálicos tales como estearato de cinc y/o magnesio, posiblemente mezclados con negro de carbono.

Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes a continuación para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

Ejemplo 1 (comparativo 1)

Se introduce una mezcla en el interior de un recipiente cerrado y agitado, que consiste en 115 partes en peso de agua, 0,3 partes de fosfato de tricalcio C13-08 de la compañía Budenheim (DE), previamente dispersados en 30 partes de agua, 100 partes de estireno, 0,30 partes de peróxido de benzoilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo. Se calienta la mezcla bajo agitación hasta 90 °C; cuando se alcanza una temperatura de 80 °C, se añaden 0,01 partes de metabisulfito de sodio pre-disueltos en 5 partes de agua.

Después de aproximadamente 4 horas a 90 °C, se añaden 0,6 partes adicionales de fosfato de tricalcio, previamente dispersados en 60 partes de agua y posteriormente 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano y i-pentano, aún en agitación, y se calienta la mezcla completa durante 4 horas adicionales hasta 125 °C, a continuación se enfría y se descarga el lote.

Se recogen los gránulos de polímero expansible producidos de este modo, se lavan, se secan en un flujo de aire a 23 °C, a continuación se añade 0,02 % de agente tensioactivo no iónico, que consiste en un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno en base de glicerina, Pluronic 3100, comercializado por BASF, y se tamiza para separar la fracción con un diámetro que varía de 1 a 1,5 mm.

- 5 Se añaden 0,2 % de monoestearato de glicerilo y 0,1 % de estearato de cinc a la fracción de 1 a 1,5 mm.

Se pre-expande el producto con vapor a una temperatura de 100 °C, a una densidad de 15,0 g/l. Se dejan curar las perlas obtenidas durante 24 horas a 23 °C y a una humedad relativa de 50 %. Se demostró que la naturaleza electrostática, medida tras 20 segundos del transporte neumático con aire fue de 3.000 voltios. Se usaron las perlas restantes para evaluar los bloques en el molde (dimensiones 1040x1030x550 mm) a 0,6 bares de presión de vapor.

- 10 Se demostró que el tiempo de enfriamiento fue de 10 minutos.

Se cortaron los bloques para completar la evaluación. Se demostró que la sinterización fue de 60 % y la conductividad térmica de 41,5 mW/mK.

Ejemplo 2

- 15 Se repite el Ejemplo 1 sustituyendo metabisulfito de sodio por una cantidad igual de estiren sulfonato de sodio comercializado por XZL Chemical Co disuelto en 5 partes de agua.

Se procesa el producto con el mismo procedimiento que el ejemplo comparativo 1. Se demuestra que la naturaleza electrostática, medida tras 20 segundos de transporte neumático con aire es de 800 voltios, el tiempo de enfriamiento de los bloques (densidad 15,0 g/l) fue de 11 minutos, se demostró que la sinterización fue de 65 % y la conductividad térmica de 37 mW/mK.

- 20 **Ejemplo 3**

Se repite el Ejemplo 1 sustituyendo metabisulfito de sodio por una cantidad igual de estiren sulfonato de sodio (de nuevo comercializado por XZL Chemical Co) disuelto en 5 partes de agua y se introduce dicho producto en dos partes iguales. La mitad (0,025 partes) se introduce a 80 °C y la otra mitad (0,025 partes) tras un tiempo de residencia de 60 minutos a 90 °C.

- 25 Se procesa el producto con el mismo procedimiento que el ejemplo comparativo 1.

Se demuestra que la naturaleza electrostática, medida tras 20 segundos de transporte neumático con aire es de 700 voltios, el tiempo de enfriamiento de los bloques (densidad 15,0 g/l) fue de 10 minutos, se demostró que la sinterización fue de un 55 % y la conductividad térmica de 36,5 mW/mK.

Ejemplo 4 (comparativo 2)

- 30 Se introducen 100 partes de estireno y 2,5 partes de negro de carbono MT 990 UP comercializado por Concarb, que tenía un diámetro medio de 200-300 nm, un área superficial de 30 m²/g, un contenido de ceniza de un 0,02 %, un contenido de azufre igual a 60 ppm, una pérdida térmica de un 0,1 %, en un recipiente cerrado y agitado. Se calienta la mezcla bajo agitación a 70 °C durante 2 horas. Se transfiere el negro de carbono dispersado en estireno a otro recipiente en el que se han añadido previamente 115 partes en peso de agua, 0,3 partes de fosfato de tricalcio C13-08 de Budenheim (pre-dispersados en 30 partes de agua), 0,30 partes de peroxietilhexanoato de terc-butilo, comercializado por Azko con TM Trigonox 21S, y 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo.

- 35

Se comienza el calentamiento a 90 °C bajo agitación. Cuando se alcanza una temperatura de 80 °C, se añaden 0,01 partes de metabisulfito de sodio pre-disueltos en 5 partes de agua.

- 40 Después de aproximadamente 4 horas a 90 °C, se añaden 0,6 partes adicionales de fosfato de tricalcio, previamente dispersados en 60 partes de agua y posteriormente 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano y i-pentano. Se calienta la mezcla durante 4 horas a 125 °C, y posteriormente se enfría y se descarga el lote. El diámetro de los gránulos es de 1,0 mm. Los gránulos de polímero expansible de este modo se recuperan posteriormente, se lavan, se secan en flujo de aire a 23 °C, se añade 0,02 % de Pluronic 3100 y se tamizan para separar la fracción de 1 a 1,5 mm.

- 45 Esta fracción se procesa con el mismo procedimiento que en los ejemplos anteriores, es decir, se añaden 0,2 % de monoestearato de glicerilo y 0,1 % de estearato de cinc y a continuación se somete a expansión. Se demostró que la naturaleza electrostática, medida tras 20 segundos del transporte neumático con aire fue de 2.000 voltios, el tiempo de enfriamiento de los bloques fue de 15 minutos, se demostró que la sinterización fue de un 65 % y la conductividad térmica de 34 mW/mK.

- 50 **Ejemplo 5**

Se repite el Ejemplo 4 sustituyendo el metabisulfito de sodio por una cantidad igual de estiren sulfonato de sodio disuelto en 5 partes de agua. El diámetro medio de los gránulos es de 1,3 mm.

El producto se procesa con el mismo procedimiento, de nuevo separando la fracción de 1 a 1,5 mm. Se demostró que la naturaleza electrostática fue de 700 voltios, el tiempo de enfriamiento de los bloques de 10 minutos, la sinterización de 60 % y la conductividad térmica de 32 mW/mK.

Ejemplo 6

- 5 Se repite el Ejemplo 5 introduciendo negro de carbono MT 990 UP en forma maestra a un 50 % de poliestireno que se disuelve en el monómero. El diámetro medio del gránulo producido es de 1,6 mm. Las características finales de las perlas y los artículos expandidos siguen sustancialmente invariables.

Ejemplo 7

- 10 Se repite el Ejemplo 5 añadiendo 1 % de grafito Asbury 5 a 2 % de negro de carbono MT 990 UP. Se procesa el producto con el mismo procedimiento y se demostró que la naturaleza electrostática fue de 500 voltios, el tiempo de enfriamiento de los bloques de 15 minutos, la sinterización de 50 % y la conductividad térmica de 31 mW/mK.

Ejemplo 8

- 15 Se alimentan 95,3 partes de poliestireno fundido Edistir N1782, 2 partes de negro de carbono MT990UP, 1 parte de grafito Asbury 5, 1,2 partes de hexabromociclododecano estabilizado (EBCD), comercializado por Great Lakes como BRE 5300, 0,4 partes de difenil butano, 0,5 partes de estiren sulfonato de sodio, en un extrusor. Tras la mezcla de los aditivos, se alimentan un 4 % de una mezcla de n/i-pentano 80/20 al extrusor, como agente de expansión, a través de una línea de inyección específica.

- 20 El polímero expansible se somete a extrusión a través de los orificios de una boquilla, se corta con cuchillas, se seca, se añaden 200 ppm de glicerina, se lubrica con 0,1 % en peso de estearatos metálicos y 0,3 % en peso de monoestearato de glicerilo.

- 25 Los gránulos a continuación se expanden hasta 15,0 g/l, midiendo la naturaleza electrostática que se demostró que era de 600 voltios. Los bloques se moldean con la parte restante de las perlas expandidas, con un tiempo de enfriamiento de 10 minutos, una sinterización de 70 % y una conductividad térmica de 30,5 mW/mK. Se toman muestras de ensayo a partir de los bloques para el ensayo de llama de acuerdo con la normal DIN 4102. El ensayo se lleva a cabo tras el acondicionamiento en un horno: el producto pasa el ensayo B2.

Ejemplo 9

- 30 Se repite el Ejemplo 8 con el mismo procedimiento sustituyendo el estiren sulfonato de sodio (0,5 partes) por 4 partes de copolímero de sulfonato de sodio-poliestireno a un 5 % en moles de sulfonato (Mw de 185.000) preparado de acuerdo con lo que se describe en la patente de de Estados Unidos 3.870.841. Se demostró que la naturaleza electrostática era de 700 voltios, el tiempo de enfriamiento de los bloques de 7 minutos y la sinterización de un 50 %.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición expansible de base aromática y vinílica en forma de gránulos capaz de proporcionar perlas expandidas con una densidad que varía de 5 a 50 g/l y una naturaleza electrostática menor de 1.000 voltios tras 20 segundos de transporte neumático que comprende:
- 5 a. una matriz polimérica seleccionada entre:
- a1. un copolímero que contiene:
un 90-99,995 % de al menos un monómero aromático vinílico; y
un 0,005-10 % en peso de una sal o el correspondiente éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estiren sulfónico; o
- 10 a2. una mezcla polimérica que comprende:
un 92-99,995 % en peso de un (co)polímero aromático vinílico; y
0,005-8 % en peso de un producto seleccionado entre una sal, o el correspondiente éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estiren sulfónico y un copolímero de estireno con una sal, o el correspondiente éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estiren sulfónico; y
- 15 b. 1-10 % en peso, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un agente de expansión seleccionado entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contiene de 3 a 6 átomos de carbono o mezclas de los mismos, derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono y dióxido de carbono.
- 2.- La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal de ácido estiren sulfónico o la sal del copolímero de estireno con ácido estiren sulfónico están seleccionadas entre sales de metales alcalinos y alcalino térreos.
- 3.- La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende uno o más agentes atérmanos escogidos entre:
- 25 c) de un 0,01 a un 25 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un negro de carbono que tiene un diámetro medio que varía de 30 a 1.000 nm, un área superficial que varía de 5 a 200 m²/g, un contenido de azufre que varía de 0,1 a 100 ppm y un número de yodo que varía de 5 a 40 mg/kg;
- d) de un 0,01 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), de grafito, natural, sintético, expandido, expansible en forma de polvo que tiene una dimensión máxima que varía de 0,05 a 100 µm;
- 30 e) de un 0,01 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), de hidrotalcita o un derivado inorgánico de silicio.
- 4.- La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende retardadores de llama en una cantidad que varía de un 0,1 a un 8 % y agentes sinérgicos que varían de un 0,05 a un 2 %, con respecto al peso del (co)polímero.
- 35 5.- La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el componente (a2) el copolímero de estireno con ácido estiren sulfónico, en forma de una sal o un éster, tiene un peso molecular medio Mw que varía de 150.000 a 250.000 y un contenido de grupos sulfónicos (en forma de sal o de éster), distribuidos en la cadena polimérica, que varía de un 0,5 a un 10 % en moles.
- 40 6.- Perlas expandidas obtenidas por medio de calentamiento de las composiciones en forma de gránulos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores a la temperatura de transición vítrea de la matriz polimérica (a) que, tras 20 segundos de transporte neumático, tienen una naturaleza electrostática de 100 a 700 voltios.
- 45 7.- Artículos expandidos, que se pueden obtener por medio de sinterización de las perlas expandidas de la reivindicación 6, que tienen una conductividad térmica que varía de 25 a 50 mW/mK.
- 8.- Un proceso de preparación de composiciones expansibles de base aromática y vinílica en forma de gránulos, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende polimerizar en una suspensión acuosa, uno o más monómeros aromáticos vinílicos, opcionalmente junto con al menos un comonómero polimerizable en una cantidad de hasta un 50 % en peso, posiblemente en presencia de un material de relleno que comprende los aditivos (c) - (e) mencionados en la reivindicación 3, y en presencia de un iniciador radicalico, una sal, o un éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estireno sulfónico, y/o un copolímero de estireno con una sal, o el correspondiente éster de alquilo C₁-C₄, de ácido estiren sulfónico y un agente de expansión (b), añadido antes, durante o al final de la polimerización,
- 50 seleccionado entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono o mezclas de los mismos, derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono y dióxido de carbono.
- 55 9.- Un proceso de preparación de composiciones expansibles de base aromática y vinílica en masa continua en forma de gránulos, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas en serie:
- 60 i) añadir una sal, o el éster de alquilo C₁-C₄ relativo, de ácido estiren sulfónico, o un copolímero de estireno

con una sal, o un éster de alquilo C₁-C₄ relativo, de ácido estiren sulfónico y opcionalmente los aditivos (c) - (e) mencionados en la reivindicación 3, a un (co)polímero aromático vinílico en forma de gránulos o ya en estado fundido, con un peso molecular medio Mw que varía de 50.000 a 300.000;

- 5 ii) opcionalmente calentar el polímero aromático vinílico hasta una temperatura mayor que el punto de fusión relativo;
- iii) incorporar el agente de expansión (b) seleccionado entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono o mezclas de los mismos, derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono y dióxido de carbono y otros posibles aditivos tales como retardadores de llama, en el polímero fundido, antes de la extrusión a través de una boquilla;
- 10 iv) mezclar la composición polimérica obtenida de este modo por medio de elementos de mezcla estática o dinámica; y
- v) granular la composición obtenida de este modo en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.