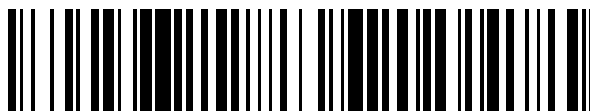


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 732**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2011 PCT/US2011/061859**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12082332**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2011 E 11793933 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2630185**

54 Título: **Proceso de extrusión de poliestireno en estado fundido**

30 Prioridad:

17.12.2010 US 201061424289 P

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

12.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAM, SHARI L.;
LEE, SIMON;
STOBBY, WILLIAM G. y
MORGAN, TED. A**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 732 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

Proceso de extrusión de poliestireno en estado fundido

La presente invención se refiere a un proceso de extrusión en estado fundido para polímeros de estireno.

- 5 Las planchas de espuma se elaboran en grandes cantidades a partir de polímeros estirénicos en un proceso de extrusión en estado fundido. Por lo general, cuando las placas se han de utilizar en aplicaciones para la construcción, es necesario incorporar en ellas un ignifugante. El ignifugante más comúnmente usado para estas placas es hexabromociclododecano, como se emplea, por ejemplo, en el documento WO 2010/141400, pero este material está enfrentando presión normativa en diversas jurisdicciones, en parte debido a que se cree que es bioacumulable. Existe, por lo tanto, el deseo de reemplazarlo.
- 10 Un candidato para reemplazar el hexabromociclododecano es un copolímero bromado de estireno y butadieno. Los métodos para elaborar copolímeros bromados de estireno y butadieno que son útiles como ignifugantes para espumas de poliestireno se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2008/021417 y WO 2008/021418. Los ignifugantes bromados de estireno y butadieno ofrecen un buen desempeño con un costo razonable. No se sabe si son bioacumulables.
- 15 No obstante, la presencia del polímero bromado de estireno y butadieno a menudo tiene un efecto adverso en el proceso de extrusión. El tamaño de las células tiende a ser menor cuando el polímero bromado de estireno y butadieno está presente cuando se extrude la espuma, lo que sugiere que el polímero bromado o alguna impureza dentro de él está actuando como un nucleador celular, produciendo un número mayor de células de las que se formarían de otro modo. Las células más pequeñas son menos eficaces para expandir la masa polimérica cuando esta sale de la hilera del extrusor. Como resultado, la espuma no se expande completamente y la densidad de la espuma tiende a ser un poco más alta que la deseada.
- 20 Las densidades más altas de la espuma aumentan los costos de producción debido a que se necesita más material de la resina para producir un volumen dado de espuma.
- 25 Es posible reducir la densidad de la espuma aumentando el nivel del agente de soplado, pero esto aumenta el costo y puede llevar a la formación de células grandes, desparejas y a una estructura celular abierta. Una estructura celular uniforme y una alta proporción de células cerradas son importantes para la mayoría de las placas de espuma empleadas como aislación térmica. Una estructura celular defectuosa o un gran número de células abiertas pueden llevar a la pérdida de resistencia mecánica y propiedades de aislación térmica.
- 30 Por lo tanto, se desea proporcionar un medio por el cual los polímeros estirénicos se puedan formar en espuma en un proceso de extrusión en estado fundido en presencia de un ignifugante bromado de estireno y butadieno, donde el tamaño de las células y la densidad de la espuma sean comparables con aquellos de las espumas elaboradas usando hexabromociclododecano como ignifugante.
- 35 La presente invención es tal proceso, y se establece de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas. Esta invención es un proceso que comprende formar una masa fundida presurizada que contiene un polímero estirénico fundido, 0,4 a 100 partes en peso, por 100 partes en peso del polímero estirénico, de un polímero bromado de estireno y butadieno y 1,1 a 1,70 moles de una mezcla de agente de soplado por kilogramo de polímero estirénico, y forzar la masa fundida a través de una abertura en una zona de baja presión, donde el agente de soplado se expande y el polímero se enfría y solidifica para formar una espuma, donde la mezcla de agente de soplado incluye 0,65 a 0,9 moles de dióxido de carbono por kilogramo de polímero estirénico, 0,25 a 0,45 moles de etanol por kilogramo de polímero estirénico, 0,1 a 0,3 moles de un hidrocarburo C₄-C₅ por kilogramo del polímero estirénico y 0,1 a 0,3 moles de agua por kilogramo del polímero estirénico, donde el tamaño promedio de las células de la espuma es entre 0,25 mm y 1 mm, según la norma ASTM (por sus siglas en inglés: Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales) D3576.
- 40 Esta mezcla de agente de soplado produce placas de espuma que tienen una densidad deseable y una estructura celular grande, uniforme, con una alta proporción de células cerradas, a pesar de la presencia del copolímero bromado de estireno y butadieno.
- 45 El proceso de la invención se puede realizar en un equipo convencional de extrusión de espuma. Por lo tanto, se pueden usar extrusoras monohusillo, extrusoras de doble husillo y aparatos extrusores con acumulador. Los procesos adecuados para elaborar espumas extruidas a partir de mezclas de resina y agentes de soplado se describen en las Patentes de los EE.UU. N°s. 2.409.910; 2.515.250; 2.669.751; 2.848.428; 2.928.130; 3.121.130; 3.121.911; 3.770.688; 3.815.674; 3.960.792; 3.966.381; 4.085.073; 4.146.563; 4.229.396; 4.302.910; 4.421.866; 4.438.224; 4.454.086 y 4.486.550. Todos estos procesos en general son aplicables para elaborar espuma de acuerdo con esta invención.
- 50

En el proceso, se calienta una mezcla del polímero estirénico y el polímero bromado de estireno y butadieno hasta una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea del polímero estirénico para formar una masa fundida. Las temperaturas adecuadas son al menos 180°C, más típicamente al menos 220°C, pero preferiblemente no mayores a 280°C, y más preferiblemente no mayores a 260°C. La mezcla del agente de soplado se introduce bajo presión y se mezcla con la masa fundida. Aditivos opcionales como los que se describen a continuación también se mezclan con la masa fundida. Las presiones durante el paso de mezclado se mantienen lo suficientemente elevadas como para que la expansión de la espuma no aparezca hasta que la mezcla fundida pase del aparato a una zona de presión reducida.

Después de que todos los componentes se mezclan, la mezcla fundida por lo general se ajusta a una temperatura de extrusión antes de ser pasada por el aparato (típicamente a través de una hilera de extrusión) a la zona de presión reducida. Esta temperatura está por lo general dentro del rango de 105 a 135°C. Como antes, las presiones durante este paso se mantienen adecuadamente de modo que los agentes de soplado no se expandan.

La mayoría de los equipos de extrusión comerciales tienen una serie de zonas de calentamiento separadas que pueden operar independientemente a diferentes temperaturas. Por lo general, las zonas aguas arriba donde se mezclan los componentes se operan con una temperatura elevada, y aguas abajo se establecen zonas de enfriamiento a temperaturas más bajas para enfriar la masa fundida hasta la temperatura de extrusión. Se puede usar un enfriador de hilera para controlar la temperatura en el cabezal de la hilera propiamente dicho.

Después de que la temperatura de la mezcla fundida se ajusta a la temperatura de extrusión, la mezcla pasa a través de una abertura (por lo general una hilera de extrusión) hasta un área de presión reducida (por lo general, con presión atmosférica). La pérdida de presión induce al agente de soplado a expandirse rápidamente. La expansión del agente de soplado rápidamente enfría al polímero fundido de modo que este se endurece a medida que se expande, formando una espuma estable.

La espuma se puede extruir en una variedad de formas, pero más comúnmente será extruida para formar láminas (espesor nominal de 13 mm o menor), planchas (espesor nominal mayor que 13 mm) o productos del tipo varilla. Los productos en planchas se realizan convenientemente usando una hilera rectangular o tipo "hueso de perro". La invención tiene beneficios particulares cuando se elaboran productos en planchas, especialmente productos en planchas que tienen un espesor de 20 mm o superior, ya que el problema de la expansión inadecuada de la espuma cuando el tamaño de las células es pequeño es mayor en esos productos.

La masa fundida se puede extruir a través de una hilera que tiene una multiplicidad de orificios dispuestos de forma tal que se produzca el contacto entre corrientes adyacentes del extrudido fundido durante el proceso de espumado. Esto hace que las superficies en contacto se adhieran entre sí lo suficiente como para producir una estructura unitaria. Los métodos para formar dichas espumas de hebras coalescentes se describen en las Patentes de los EE.UU. Nro. 6.213.540 y 4.824.720. Estas espumas de hebras coalescentes tienden a ser altamente anisotrópicas, observándose las fuerzas de compresión más altas, por lo general, en dirección de la extrusión. La espuma de hebras coalescentes puede incluir el faltante de hebras o vacíos diseñados, como se describe en la Patente de los EE.UU. Nro. 4.801.484.

El polímero estirénico es un polímero termoplástico o un copolímero de estireno que contiene a lo sumo 0,1% en peso de bromo y preferiblemente no contiene bromo. Los más preferidos son los homopolímeros de poliestireno, y los copolímeros de estireno con etileno, propileno, ácido acrílico, anhídrido maleico, y/o acrilonitrilo. El más preferido es el homopolímero de poliestireno.

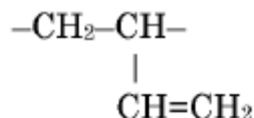
El polímero estirénico deberá tener un peso molecular suficientemente alto para posibilitar el procesamiento en estado fundido. Por lo general, un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000 es adecuado, pero un peso molecular promedio en peso preferido es al menos 50.000. El peso molecular promedio en peso puede ser hasta 500.000 o hasta 350.000. A los fines de la presente invención, los pesos moleculares de los polímeros son pesos moleculares aparentes medidos mediante cromatografía de filtración en gel (GCP, por sus siglas en inglés *Gel Permeation Chromatography*), relativos a un poliestireno estándar. Las determinaciones del peso molecular por GCP se pueden realizar usando un cromatógrafo líquido Agilent serie 1100 equipado con dos columnas PLgel de 5 micrómetros Mixed-C de Polymer Laboratories conectadas en serie y un detector de índice de refracción Agilent G1362A, o un dispositivo equivalente con tetrahidrofurano (THF) u otro disolvente adecuado con una velocidad de flujo de 1mL/min y calentado hasta una temperatura de 35°C como el eluyente.

El polímero bromado de estireno y butadieno preferiblemente contiene al menos 10% en peso de bromo, y más preferiblemente al menos 50% en peso de bromo. El contenido de bromo puede ser tan alto como 60%, 65%, 70% o más. El bromo preferiblemente está enlazado alifáticamente. Un polímero bromado de estireno y butadieno preferido tiene escasa o ninguna bromación en los anillos aromáticos. También es preferible que el polímero bromado de estireno y butadieno tenga escasa o ninguna bromación en los átomos de carbono alílicos o terciarios y que contenga pocos o ningún sitio de hidrobromación (es decir, sitios en los cuales aparezcan grupos bromo e hidroxilo en átomos

de carbono adyacentes). La presencia de cantidades significativas de bromo alílico o terciario y de sitios de hidrobromación tiende a reducir la estabilidad térmica del polímero bromado de estireno y butadieno.

El polímero alifático que contiene bromo se prepara convenientemente al bromar un copolímero de estireno y butadieno de partida. El polímero de partida adecuadamente tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) dentro de un rango de 5.000 a 400.000, preferiblemente de 20.000 a 300.000, más preferiblemente de 50.000 a 200.000 e inclusive más preferiblemente de 70.000 a 200.000.

El polímero de partida de estireno y butadieno preferiblemente contiene al menos 10% en peso de butadieno polimerizado. El butadieno se polimeriza para formar principalmente dos tipos de unidades de repetición. Un tipo, al que se hace referencia en la presente como "unidades 1,2-butadieno" toma la forma de



y así introduce grupos insaturados colgantes en el polímero. El segundo tipo, denominado en la presente "unidades 1,4-butadieno", toma la forma $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ e introduce insaturación en la cadena polimérica principal. Un polímero de estireno y butadieno de partida preferiblemente contiene al menos algunas unidades 1,2-butadieno. De las unidades butadieno en el polímero de estireno y butadieno de partida, al menos 10%, preferiblemente al menos 15% y más preferiblemente al menos 20% y aún más preferiblemente al menos 25% son unidades 1,2-butadieno. Las unidades 1,2-butadieno pueden constituir al menos 50%, al menos 55%, al menos 60% o al menos 70% de las unidades butadieno en el polímero de estireno y butadieno de partida. La proporción de unidades 1,2-butadieno puede exceder 85% o inclusive exceder 90% de las unidades de butadieno en el polímero de partida.

Los métodos para preparar polímeros de butadieno con contenido controlado de 1,2-butadieno fueron descritos por J. F. Henderson y M. Szwarc en Journal of Polymer Science (D, Macromolecular Review), Tomo 3, página 317 (1968), Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi y H. Tadokoro en J. Polym. Sci. A-2, 9, 43-57 (1971), J. Zymona, E. Santte y H. Harwood en Macromolecules, 6, 129-133 (1973), y H. Ashitaka, et al., en J. Polym. Sci., Polym. Chem., 21, 1853-1860 (1983).

Los copolímeros de bloques de estireno y butadieno son especialmente preferidos. Tales copolímeros de bloques contienen uno o varios bloques de poliestireno y uno o varios bloques de polibutadieno. Entre estos se prefieren especialmente los copolímeros dibloque, tribloque, ramificados estrella y los copolímeros de bloques múltiples. Entre los copolímeros de bloques de estireno y butadieno de partida de utilidad se incluyen aquellos disponibles de Dexco Polymers con el nombre comercial VECTOR™.

El polímero de estireno y butadieno de partida se puede bromar añadiendo bromo a través de la insaturación carbono-carbono de las unidades butadieno del polímero. La bromado se puede realizar usando un proceso de bromado directa, en el cual el polímero de butadieno de partida es bromado con bromo elemental como se describe, p. ej., en el documento WO 2008/021418. Un alcohol alifático puede estar presente durante la reacción de bromado, como también se describe en el documento WO 2008/021418. El bromo residual y otros subproductos se pueden retirar de la solución obtenida de copolímero bromado de estireno y butadieno, por extracción, lavado u otros métodos útiles.

Alternativamente, el copolímero de estireno y butadieno de partida se puede obtener por bromado del polímero de partida con un tribromuro de amonio cuaternario tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2008/021417. En un proceso preferido, el polímero de partida se pone en contacto con el tribromuro de amonio cuaternario en condiciones tales que estos reaccionan para producir una solución del polímero bromado de estireno y butadieno y un subproducto de monobromuro de amonio cuaternario. El monobromuro de amonio cuaternario preferiblemente se extrae con una fase acuosa que contiene un agente de reducción para retirar el caudal de monobromuro de amonio cuaternario del polímero bromado.

Es preferible bromar al menos 60, 70, 75, 80 u 85% de las unidades butadieno del polímero de partida. Por lo general, se prefieren niveles altos de bromado, ya que esto reduce el número de sitios residuales de insaturación alifática carbono-carbono. Esos sitios residuales de insaturación pueden polimerizar durante el proceso de espumado para formar geles que pueden llevar a defectos cosméticos o pérdidas de las propiedades mecánicas. Se puede bromar hasta el 100% de los sitios de insaturación alifática carbono-carbono. Un límite práctico superior es generalmente hasta 95%, hasta 98% o hasta 99%.

Preferiblemente, una cantidad suficiente del polímero bromado de estireno y butadieno se combina con el polímero estirénico para proporcionar la mezcla con un contenido de bromo dentro del rango desde 0,1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla. Un contenido de bromo preferido en la mezcla (proporcionado

por el copolímero bromado de estireno y butadieno) es de 0,25 a 10 por ciento en peso, una cantidad más preferida es de 0,5 a 5 por ciento en peso, y una cantidad aún más preferida es de 1 a 3 por ciento en peso. La cantidad de polímero bromado de estireno y butadieno que es necesaria para proporcionar un contenido dado de bromo a la mezcla dependerá naturalmente de su contenido de bromo. Por lo general, sin embargo, se puede proporcionar una cantidad tan pequeña como aproximadamente 0,15 partes en peso del polímero bromado de estireno y butadieno por 100 partes en peso del polímero estirénico (0,15 pphr). Según la presente invención, se proporcionan al menos 0,4 pphr, preferiblemente al menos 0,8 pphr, del polímero bromado de estireno y butadieno.

Hasta 100 pphr del polímero bromado de estireno y butadieno están presentes en la mezcla, pero una cantidad máxima preferida es 50 pphr, una cantidad máxima más preferida es 20 pphr y una cantidad máxima aún más preferida es 10 pphr o inclusive 7,5 pphr.

El polímero estirénico y el polímero bromado de estireno y butadieno se proporcionan convenientemente en la forma de pelets u otras partículas pequeñas, que se funden en el aparato para procesamiento de espuma. El polímero bromado de estireno y butadieno se puede mezclar previamente con una porción del polímero estirénico para formar un lote maestro, el cual convenientemente se forma en pelets u otras partículas que se funden en el aparato para procesamiento de espuma.

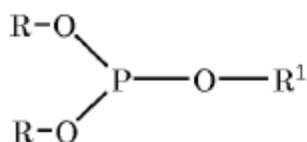
La mezcla del agente de soplado incluye dióxido de carbono, etanol, un hidrocarburo C₄-C₅ y agua. El hidrocarburo C₄-C₅ preferiblemente es isobutano.

La cantidad total de agente de soplado es adecuadamente una cantidad suficiente para proporcionar a la espuma extruida una densidad de espuma no mayor que 40 kg/m³, más preferiblemente no mayor que 36 kg/m³ y aún más preferiblemente no mayor que 35 kg/m³. Estas densidades se pueden lograr cuando la cantidad total de agente de soplado está dentro del rango de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8 moles de agente de soplado por kilogramo de polímero estirénico. Según la presente invención, la cantidad de agente de soplado es entre 1,1 y 1,70 moles por kilogramo de polímero estirénico. Una cantidad preferida es entre 1,15 y 1,65 moles por kilogramo de polímero estirénico. El dióxido de carbono se usa en una cantidad entre 0,65 y 0,9 moles por kilogramo de polímero estirénico. El etanol se usa en una cantidad entre 0,25 y 0,45 moles por kilogramo de polímero estirénico. El agua se usa en una cantidad entre 0,1 y 0,3 moles, por kilogramo de polímero estirénico. El hidrocarburo C₄-C₅ también está presente en una cantidad entre 0,1 y 0,3 moles, por kilogramo de polímero estirénico.

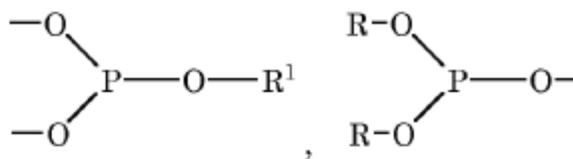
Una combinación preferida de agente de soplado contiene, por kilogramo del polímero estirénico, 0,65 a 0,9 moles de dióxido de carbono, 0,25 a 0,45 moles de etanol, 0,1 a 0,3 moles de isobutano y entre 0,1 y 0,3 moles de agua, siendo la cantidad total de agente de soplado entre 1,15 y 1,65 moles por kilogramo del polímero estirénico.

Diversos materiales auxiliares se pueden emplear en el proceso de espumado. Tales materiales auxiliares comunes incluyen estabilizantes térmicos, agentes de nucleación, agentes de expansión de células, agentes de control de estabilidad de espuma (modificadores de permeabilidad), agentes antiestáticos, agentes de reticulación, adyuvantes de procesamiento (tales como agentes de deslizamiento), absorbentes de rayos ultravioleta, depuradores de ácido, adyuvantes de dispersión, adyuvantes de extrusión, antioxidantes, colorantes, cargas inorgánicas, y similares.

Los estabilizadores térmicos útiles incluyen compuestos fosfitos de alquilo y compuestos epoxi. Los fosfitos de alquilo adecuados se describen en "Plastic Additive Handbook", editado por H.Zweifel, 5^a. Ed., p. 441 (2001). El compuesto fosfito de alquilo contiene al menos un grupo



en el cual cada grupo R es un grupo alquilo sin sustituir o sustituido. Los dos grupos R juntos pueden formar un grupo divalente, que puede estar sustituido, que se une a los átomos -O- adyacentes a través de átomos de carbono alifáticos para formar una estructura anular que incluye el enlace -O-P-O-. Los grupos R pueden ser lineales o ramificados. El átomo de carbono en cada uno de los grupos R que es adyacente y está unido a un átomo -O- adyacente es preferiblemente un carbono metileno (-CH₂-). Los grupos sustituyentes en los grupos R pueden ser, por ejemplo, arilo, cicloalquilo,



o un sustituyente inerte. El grupo R¹ en las siguientes estructuras puede ser otro grupo R, o un arilo o un grupo arilo sustituido. Un tipo preferido de grupo R¹ es un grupo arilo que está sustituido por al menos un grupo alquilo ramificado que contiene un átomo de carbono terciario.

Ejemplos específicos de fosfitos de alquilo útiles incluyen bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol difosfito, diestearilpentaeritritol difosfito y di(2,4-di-(t-butil)fenil)pentaeritritol difosfito. Todos ellos están disponibles comercialmente como Doverphos™ S-9228 (Dover Chemical Corporation), Doverphos™ S-682 (Dover Chemical Corporation) e Irgafos™ 126 (Ciba Specialty Chemicals).

El compuesto de alquil fosfito está presente adecuadamente (si se usa) en una cantidad de al menos 0,0015, preferiblemente al menos 0,0025, más preferiblemente al menos 0,005 y aún más preferiblemente 0,01 partes en peso del fosfito de alquilo por 100 partes en peso del polímero estirénico. Se puede usar tanto como 40 partes del compuesto de fosfito de alquilo por 100 partes en peso del polímero estirénico, pero preferiblemente el fosfito de alquilo no está presente en una cantidad mayor que 20 partes, más preferiblemente no mayor que 8 partes, aún más preferiblemente no mayor que 4 partes e incluso más preferiblemente no mayor que 2 partes por 100 partes en peso del polímero estirénico.

Los compuestos epoxídicos que son útiles como estabilizantes térmicos contienen en promedio al menos uno o preferiblemente dos o más grupos epoxídicos por molécula. El compuesto epoxídico preferiblemente tiene un peso equivalente por grupo epoxídico de no más de 2.000, preferiblemente no más de 1.000 y aún más preferiblemente no más de 500. El peso molecular del compuesto epoxídico es al menos 1.000 en realizaciones preferidas. El compuesto epoxídico puede estar bromado. Una variedad de resinas epoxídicas disponibles comercialmente resultan adecuadas. Estas pueden estar basadas, por ejemplo, en un compuesto de bisfenol tal como uno de los diversos éteres diglicidílicos de bisfenol A. Pueden estar basadas en un compuesto de bisfenol bromado. El compuesto epoxídico puede ser una resina epoxi novolac o una resina epoxi cresol novolac. El compuesto epoxídico puede ser un material enteramente alifático, tal como un éter diglicidílico o un poliéter diol o un aceite vegetal epoxidizado. Los ejemplos de compuestos epoxídicos disponibles comercialmente que son útiles en la presente incluyen F2200HM y F2001 (de ICL Industrial Products), DEN 439 (de The Dow Chemical Company), Araldite ECN-1273 y ECN-1280 (de Huntsman Advanced Materials Americas, Inc.), y Plaschek 775 (de Ferro Chemical Co.).

El compuesto epoxídico está presente adecuadamente (si se usa) en una cantidad de al menos 0,005 partes y aún más preferiblemente al menos 0,01 partes en peso por 100 partes en peso de polímero estirénico. Dicha mezcla puede contener tanto como 40 partes del compuesto epoxídico por 100 partes en peso del polímero estirénico, pero preferiblemente el compuesto epoxídico no está presente en una cantidad mayor que 20 partes, más preferiblemente no mayor que 8 partes, incluso más preferiblemente no mayor que 4 partes y aún más preferiblemente no mayor que 2 partes por 100 partes en peso del polímero estirénico.

Otros estabilizadores y/o depuradores de ácido pueden estar presentes, además del fosfito de alquilo y el compuesto epoxídico. Los ejemplos de tales materiales incluyen, por ejemplo, materiales inorgánicos tales como pirofosfato tetrasódico, hidrocalumita, hidrotalcita y arcillas del tipo hidrotalcita; compuestos polihidroxilo con un peso molecular de 1.000 o menor, tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, glicerol, xilitol, sorbitol, o manitol, o sus ésteres parciales; y estabilizantes de organoestaño que pueden ser alilofílicos y/o dienofílicos. Los compuestos de organoestaño incluyen, por ejemplo, tioglicolatos de alquil estaño, mercaptopropionatos de alquil estaño, mercáptidos de alquil estaño, maleatos de alquil estaño y alquil estaño (alquilmaleatos), donde los alquilos se seleccionan entre metilo, butilo y octilo. Los compuestos de organoestaño adecuados están disponibles comercialmente de Ferro Corporation (es decir, Thermchek™ 832, Thermchek™ 835), y Baerlocher GmbH (es decir, Baerostab™ OM 36, Baerostab™ M25, Baerostab™ MSO, Baerostab™ M63, Baerostab™ OM 710S).

Los agentes de nucleación incluyen sustancias inorgánicas finamente divididas tales como carbonato de calcio, silicato de calcio, índigo, talco, arcilla, mica, caolín, dióxido de titanio, sílice, estearato de calcio o tierra de diatomeas, como así también pequeñas cantidades de productos químicos que reaccionan en condiciones de extrusión para formar un gas, tal como una mezcla de ácido cítrico o citrato de sodio y bicarbonato de sodio. La cantidad de agente de nucleación empleada puede oscilar entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 5 partes en peso por cien partes en peso del polímero estirénico. El rango preferido es entre 0,1 y aproximadamente 3 partes en peso, especialmente entre aproximadamente 0,25 y 0,6 partes en peso.

El producto del proceso de la invención es una espuma que preferiblemente tiene una densidad de espuma entre 24 y 40 kg/m³, 30% o menos, preferiblemente 10% o menos y aún más preferiblemente 5% o menos de células abiertas, según la norma ASTM D6226-05. La densidad es más preferiblemente no mayor que 36 kg/m³ y aún más preferiblemente entre 30 y 35 kg/m³. La espuma también preferiblemente tiene un espesor de al menos 13 mm y más preferiblemente al menos 20 mm, junto con una densidad y un contenido de células abiertas como se mencionó previamente. Las espumas tienen un tamaño de célula promedio dentro del rango entre 0,25 mm y 1,0 mm, especialmente entre 0,25 y 0,5 mm, según la norma ASTM D3576.

Las espumas para aislamiento flexible realizadas según la invención son útiles como espuma aislante para la construcción, como parte de estructuras de pisos o paredes. Otras espumas realizadas según la invención se pueden usar como molduras decorativas, aislamiento de tuberías y en aplicaciones de cimientos de concreto moldeadas.

Los ejemplos a continuación se proporcionan para ilustrar la invención, pero no para limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Muestras Comparativas A y B, y Ejemplos 1-5

La Muestra Comparativa A es ilustrativa de un proceso de extrusión de la técnica conocida en el cual está presente el hexabromociclododecano como ignifugante. Una mezcla de 88% en peso de hexabromociclododecano y 12% de una resina epoxi cresol novolac se mezclan con un poliestireno de grado de uso general (PS-168 de Styron LLC) para formar un concentrado peletizado que contiene 30% de aditivos. Este concentrado luego se vierte en más poliestireno (PS-640, de Styron LLC) en una extrusora monohusillo. El extrusor es alimentado con el concentrado y el poliestireno con velocidades que proporcionan una mezcla que contiene 1,8% de bromo en peso. Luego se añaden los agentes de soplado a la mezcla polimérica en una mezcladora rotatoria con una temperatura de mezclado de 200°C con presión suficiente para evitar que se expanda la mezcla de agente de soplado. La composición espumable obtenida luego es enfriada con intercambiadores de calor y descargada a través de una hilera plana para formar una espuma. El agente de soplado es una mezcla de dióxido de carbono, etanol e isobutanol como se establece en la Tabla 1 a continuación.

La espuma obtenida tiene un tamaño promedio de célula de 0,30 mm y una densidad de espuma de 35 kg/m³. Estos valores representan los valores objetivo para los siguientes experimentos en los que el ignifugante de hexabromociclododecano es sustituido por un aditivo ignifugante de polímero bromado de estireno y butadieno.

En la Muestra Comparativa B, el hexabromociclododecano es sustituido por un polímero bromado de estireno y butadieno. 50 partes de un copolímero de bloques bromado de estireno y butadieno se combina con 50 partes de una resina poliestirénica de grado general (PS168 de Styron LLC) que contiene 0,5 partes por cien partes de poliestireno (pphr) de una resina epoxi cresol novolac, 0,25 pphr de aceite de soja epoxidizado y 0,3 pphr de un antioxidante de fosfito de alquilo (Doverphos S9228, de Dover Chemicals) para formar un concentrado al 50% del copolímero de bloques bromado. El paquete antioxidante en esta Muestra es diferente del usado en la Muestra Comparativa A, debido a la diferencia en el aditivo ignifugante. No se sabe que los cambios en el paquete antioxidante afecten las características de la espuma.

El concentrado al 50% se mezcla con más poliestireno y se procesa en la espuma de la misma manera que se describe para la Muestra Comparativa A. Las proporciones del concentrado y el poliestireno adicional son tales que la espuma contiene 1,7% de bromo.

El tamaño celular en este caso es solo 0,18 mm. Se cree que el tamaño celular más pequeño se debe al menos en parte, a la nucleación de la espuma provocada por el polímero bromado de estireno y butadieno o a alguna impureza contenida en él. Las células más pequeñas son menos eficientes para expandir la espuma. Como resultado, la densidad de la espuma es más alta, a 36 kg/m³.

Los Ejemplos de espuma 1-5 se realizan de la misma forma que la Muestra Comparativa B, excepto porque el agente de soplado es una mezcla de dióxido de carbono, etanol e isobuteno y agua como se establece en la Tabla 1. En cada caso, el tamaño celular es aproximadamente el mismo que en la Muestra Comparativa A. La densidad de la espuma en los Ejemplos 1-4 es ligeramente menor que en la Muestra Comparativa A.

Tabla 1

Designación	Aditivo ignifugante 1	Gramos (moles) por kg de polímero 2					Tamaño celular, mm	Densidad espuma (kg/m ³)
		CO2	EtOH	i-C4	H2O	Total		
A*	HCBD	35 (0,795)	20 (0,435)	8 (0,138)	0	63 (1,368)	0,30	35

B*	Br-S/B	35 (0,795)	20 (0,435)	8 (0,138)	0	63 (1,368)	0,18	36
1	Br-S/B	35 (0,795)	20 (0,435)	8 (0,138)	2,5 (0,139)	65,5 (1,507)	0,30	34,5
2	BR-S/B	35 (0,795)	20 (0,435)	8 (0,138)	5 (0,278)	68 (1,646)	0,31	34,0
3	BR-S/B	35 (0,795)	15 (0,326)	8 (0,138)	2,5 (0,139)	60,5 (1,408)	0,36	32,1
4	BR-S/B	29 (0,659)	15 (0,326)	8 (0,138)	2,5 (0,139)	55,5 (1,262)	0,66	35,0
5*	BR-S/B	35 (0,795)	9 (0,196)	8 (0,138)	2,5 (0,139)	55,5 (1,272)	0,38	36,5

*No es un ejemplo de la invención. ¹HBCD es hexabromociclododecano. BR-S/B es un copolímero bromado de estireno y butadieno. ²CO₂ es dióxido de carbono, EtOH es etanol, i-C4 es isobutano y H₂O es agua.

Como se observa en la Tabla 1, la sustitución de hexabromociclododecano por polímero bromado de estireno y butadieno lleva a una mayor disminución del tamaño de célula, cuando se emplea el mismo sistema de agente de soplado dióxido de carbono/etanol/isobuteno (Muestra Comparativa A frente a Muestra Comparativa B). Esto lleva a una pérdida de la densidad de la espuma. No obstante, cuando se añade una pequeña cantidad de agua al sistema de agente de soplado, el tamaño de las células se agranda (Ejemplos 1, 2 y 3) y la densidad de la espuma es realmente más baja que el control.

El Ejemplo 4 demuestra que el efecto beneficioso de la combinación del agente de soplado de la invención no es meramente una cuestión de aumentar la cantidad de agente de soplado. En el Ejemplo 4 se usa menos agente de soplado (en peso y en término de moles) que en cualquiera de las comparaciones, y aun así el tamaño de las células es aceptablemente grande y la densidad de la espuma es inclusive menor que en los controles.

El Ejemplo 5, que no es según la presente invención, demuestra el efecto de disminuir el componente de etanol en el sistema del agente de soplado del Ejemplo 4 (reemplazándolo con una cantidad igual en peso de dióxido de carbono). Con este nivel más bajo de etanol, se mantiene un buen tamaño de célula, aunque en este caso la densidad de la espuma es un poco más alta. La densidad de la espuma es un poco más alta que en las Muestras Comparativas A y B, pero se cree que es debido al número menor de moles del agente de soplado que se usa en el Ejemplo 5.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una espuma polimérica, que comprende formar una masa fundida presurizada que contiene un polímero estirénico fundido, 0,4 a 100 partes en peso, por 100 partes en peso del polímero estirénico, de un polímero bromado de estireno-butadieno y 1,1 a 1,70 moles de una mezcla de agente de soplado por kilogramo de polímero estirénico, y hacer pasar la masa fundida a través de una abertura en una zona de baja presión, donde el agente de soplado se expande y el polímero se enfría y solidifica para formar una espuma, donde la mezcla de agente de soplado incluye 0,65 a 0,9 moles de dióxido de carbono por kilogramo de polímero estirénico, 0,25 a 0,45 moles de etanol por kilogramo del polímero estirénico, 0,1 a 0,3 moles de un hidrocarburo C4-C5 por kilogramo de polímero estirénico y 0,1 a 0,3 moles de agua por kilogramo del polímero estirénico, en donde el tamaño promedio de celdilla de la espuma es entre 0,25 mm y 1 mm, según la norma ASTM D3576.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo C4-C5 es isobutano.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la cantidad de mezcla del agente de soplado es entre 1,15 y 1,65 moles por kilogramo de polímero estirénico.
4. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la espuma tiene una densidad de espuma no mayor que 36 kg/m³.
5. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la espuma tiene un contenido de células abiertas no mayor que 30% y un espesor de al menos 20 mm.
6. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero bromado de estireno y butadieno es un copolímero de bloques bromado de estireno y butadieno que contiene al menos 50% en peso de bromo.