

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 798**

51 Int. Cl.:

C08J 9/16 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08J 9/18 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08J 9/224 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2016** E 16153480 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** EP 3056534

54 Título: **Composiciones poliméricas aromáticas de vinilo expandibles**

30 Prioridad:

30.01.2015 IT MI20150122

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

03.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LA PICCIRELLA, ANDREA;
LONGO, ALDO;
FERRI, DINO y
VANNUCCI, GIUDITTA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 733 798 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 aromáticas de vinilo expandibles

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica expandible con una procesabilidad potenciada, es decir, con una alta tasa de expansión y una excelente estabilidad de la estructura de las celdas y producto acabado final.

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

10 Para los fines del presente documento, el término "comprenden" o "incluye" también comprende la expresión "que consiste en" o "que consiste esencialmente en".

15 Para los fines del presente documento, las definiciones de los intervalos siempre incluyen los extremos, salvo que se especifique de otro modo.

20 Los productos finales expandidos basados en composiciones poliméricas aromáticas de vinilo expandibles en general se producen mediante un proceso de expansión, tradicionalmente logrado por calentamiento de la misma composición, en forma de microesferas esféricas (las microesferas en general tienen un diámetro que varía de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 1,5 mm), con vapor. El calentamiento tiene lugar a mayor temperatura que la temperatura de ablandamiento de la composición polimérica aromática de vinilo, también conocida como temperatura de transición vítrea (T_g).

25 La T_g de un material polimérico se define como la temperatura a la que tiene lugar la transición de segundo orden entre el estado sólido y el estado líquido de una composición polimérica, como se describe, por ejemplo, en "Principles and applications of Thermal Analysis" de Paul Gabbott, Blackwell Publishing Ltd. 2008. Las composiciones aromáticas de vinilo expandibles se usan principalmente en la producción de paneles de envasado y aislamiento.

30 El proceso de producción de productos finales expandidos comprende diversas fases. En una primera fase, llamada preexpansión, la composición aromática de vinilo en forma de microesferas, que contienen una sustancia expandible, se calienta con vapor y las microesferas aumentan su volumen formando esferas más grandes, pasando de una estructura compacta original a una estructura de celdas final. En esta fase, la densidad de las microesferas de la composición aromática de vinilo disminuye de aproximadamente 1000 kg/m³ a aproximadamente 10-30 kg/m³. La fase de preexpansión puede lograrse en una o más etapas posteriores. La fase de preexpansión va seguida por la fase de moldeo del producto final, en que las microesferas preexpandidas que tienen una baja densidad, se calientan y comprimen en un molde donde se sinterizan, uniéndose juntas y ocupando el volumen disponible. Después del enfriamiento, se obtiene un producto final, compuesto de las esferas original expandidas que tienen una estructura de celdas y están sinterizadas juntas para formar un producto sólido único.

40 El comportamiento de la composición aromática de vinilo durante la preexpansión representa uno de los factores clave para la productividad de productos finales expandidos ya que alcanzan bajas densidades en una única etapa de expansión rápida, permite altas producciones y un ahorro de material y energía. El periodo de tiempo de preexpansión típico en la producción industrial de productos finales expandidos varía de 0,5 minutos a 3 minutos y, por lo tanto, la densidad óptima, dentro del intervalo de 10 kg /m³ a 30 kg /m³, debe alcanzarse en cortos periodos de tiempo.

45 Al mismo tiempo, debe garantizarse un buen comportamiento del material, también con largos tiempos de contacto con el vapor durante la fase de moldeo, sin el colapso de la estructura de celdas y manteniendo una buena estabilidad de la forma del producto final acabado.

50 Para los fines del presente documento, la capacidad del material de reducir rápidamente su densidad se define como "tasa de expansión" o "expansibilidad".

55 Para los fines del presente documento, el comportamiento general de la composición aromática de vinilo expandible en términos de tasa de expansión y resistencia al colapso se define como "procesabilidad" del material y puede describirse mediante "curvas de expansión", obtenidas midiendo la densidad de las microesferas de composición aromática de vinilo expandible sometida a contacto con vapor, a diferentes tiempos o "tiempos de expansión".

60 Se sabe que la tasa de expansión de las composiciones aromáticas de vinilo expandibles puede aumentarse usando plastificantes o copolímeros acrílicos, que reducen la viscosidad de la composición aromática de vinilo expandible disminuyendo su temperatura de ablandamiento o T_g . La reducción en la viscosidad así obtenida, sin embargo, causa un colapso prematuro de la estructura de celdas durante el proceso de expansión, haciendo difícil alcanzar la baja densidad final requerida y ofreciendo en general una peor procesabilidad del material durante el posterior proceso de moldeo.

65 La patente EP 485226 muestra que pueden obtenerse altas tasas de expansión usando copolímeros de estireno y acrilato de n-butilo en cantidades que varían de un 0,1 a un 30 % en peso, o mezclando dicho copolímero con

poliestireno que tiene el mismo peso molecular promedio. De acuerdo con el documento EP 485226, estos copolímeros alcanzan densidades menores de 4 kg/m^3 con respecto al poliestireno en solitario (9 kg/m^3 frente a 13 kg/m^3), con tiempos de expansión de 2 minutos, también muestra, sin embargo, que con tiempos de expansión de 5 minutos, el copolímero colapsa, mientras que el poliestireno de referencia sigue expandiéndose.

La patente US 4520135 describe un poliestireno que tiene una expansibilidad mejorada con una distribución específica de pesos moleculares (indicada en el presente texto como distribución de pesos moleculares MWD). Esta patente muestra que controlando la distribución de pesos moleculares del polímero, lograda mediante la dosificación de un agente de transferencia de cadena durante el proceso de síntesis en suspensión de poliestireno, puede mejorarse la expansibilidad del poliestireno. En particular, el peso molecular promedio en peso (también indicado en el presente texto como masa molecular promedio en peso y como Mw) del poliestireno varía de 130 000 a 180 000 Da.

Bajos pesos moleculares permiten alcanzar altas tasas de expansión, pero también causan el colapso de la estructura de celdas y, por lo tanto, inestabilidad del producto de expansión.

Manteniendo el Mw dentro del intervalo de 130 kDa a 180 kDa, con un bajo índice de polidispersidad, definido como la relación Mw/Mn, en la que Mn es el peso molecular promedio en número, y evitando la presencia de fracciones de alto peso molecular, se obtiene una buena procesabilidad de poliestireno expandible.

Las patentes US 5112875 y US 5240657 también describen que puede obtenerse poliestireno expandible con una expansibilidad mejorada controlando la distribución de pesos moleculares del mismo poliestireno.

En particular, la patente US 5112875 describe un poliestireno expandible en que la distribución de pesos moleculares se controla con el uso de un agente de transferencia de cadena durante el proceso de síntesis. La patente US 5112875 muestra que el poliestireno expandible tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 180 kDa a 300 kDa con un índice polidispersidad que varía de 2 a 2,5. Esta patente muestra la manera de obtener poliestireno expandible con una densidad que varía de 13 kg/m^3 a 18 kg/m^3 y con un bajo contenido de pentano como agente de expansión, mediante un proceso de preexpansión que debe realizarse en dos o más etapas.

La patente US 5118718 describe poliestireno expandible con una expansibilidad potenciada obtenida por introducción, en la síntesis en suspensión, de un monómero de divinilo como generador de una estructura ramificada del polímero, controlando la distribución de pesos moleculares con un agente de transferencia de cadena, tal como un dímero de α -metilestireno, para evitar la formación de fracciones que tienen un alto peso molecular. Se obtienen buenas densidades en los ejemplos (de 10 kg/m^3 a 12 kg/m^3) con bajos contenidos (4 %) de pentano como agente de expansión, pero los tiempos de expansión varían de 10 a 12 minutos.

La patente US 5591778 describe un proceso para la preparación de poliestireno expandible con una expansibilidad potenciada obtenida usando un agente de expansión auxiliar. Este agente de expansión consiste en un hidrocarburo saturado con un intervalo de punto de ebullición de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Las densidades obtenidas en los ejemplos varían de $20\text{-}21 \text{ kg/m}^3$ y los tiempos de expansión son de 10 minutos.

La solicitud de patente US 2004/249003 describe un proceso para la producción de gránulos de EPS, en que se usa aceite de vaselina en el poliestireno expandible sin el uso de un agente de transferencia de cadena, para obtener altos pesos moleculares y evitar el colapso de la estructura de celdas en el proceso de expansión.

La solicitud de patente US 2007/0066693 describe poliestireno expandible en forma de gránulos, en que hay aceite de vaselina presente. El poliestireno expandible tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 150 kDa a 300 kDa con un índice polidispersidad que varía de 1,8 a 2,6. Con este poliestireno, se obtienen productos finales estables que tienen buenas propiedades mecánicas, pero la densidad varía de 40 a 190 kg/m^3 .

En resumen, el estado de la técnica indica que la procesabilidad de las composiciones aromáticas de vinilo expandibles es crítica debido a la dificultad en la obtención simultánea de altas tasas de expansión y una buena estabilidad de la estructura de celdas. Un aumento significativo en la expansibilidad, de hecho, da lugar a un colapso prematuro de la estructura de celdas del material polimérico y además la garantía de una buena estabilidad de la estructura de celdas requiere tiempos de preexpansión largos.

El solicitante ha descubierto sorprendentemente que disminuyendo la temperatura de transición vítrea (T_g) de una composición polimérica y controlando al mismo tiempo la distribución de pesos moleculares del componente polimérico en la misma composición, con un alto índice de polidispersidad de pesos moleculares (Mw/Mn) obtenido introduciendo una fracción de polímero con un alto peso molecular, puede obtener una composición polimérica con altas tasas de preexpansión y con una excelente estabilidad de su estructura de celdas.

Un objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a una composición polimérica expandible en forma de microesferas con una procesabilidad potenciada, que comprende:

- i. una base polimérica que consiste en:

a) un polímero aromático de vinilo, y/o

5 b) un copolímero que contiene de un 50 % a un 99 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo y de un 1 % a un 50 % en peso de al menos un tipo de éster alquílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, derivado de ácido acrílico o metacrílico, en el que la base polimérica comprende al menos un 2 % en peso de (b) o la base polimérica comprende únicamente (a),

10 ii. de 0,2 a 10 partes en peso medidas en 100 partes de base polimérica (i) de una agente de expansión, y
iii. como alternativa:

15 A) de 0 a 10 partes en peso medidas en 100 partes de base polimérica (i) de un aditivo con un efecto plastificante cuando (i) comprende al menos un 2 % en peso de (b), o

B) de 0,3 a 10 partes en peso medidas en 100 parte de base polimérica (i) de un aditivo con un efecto plastificante cuando (i) comprende únicamente (a), caracterizándose dicha composición polimérica por que:

20 • el peso molecular del pico máximo (indicado en el presente texto como Mp) de (i) varía de 130 kDa a 190 kDa y el peso molecular promedio centrífugo (indicado en el presente texto como Mz) de (i) varía de 430 kDa a 900 kDa,

25 • la diferencia (DTg) entre la temperatura de transición vítrea de un polímero aromático de vinilo de referencia y la temperatura de transición vítrea de una composición polimérica que consiste en dicho (i) y opcionalmente (iii) está dentro del intervalo de 1 °C a 8 °C, teniendo el polímero aromático de vinilo de referencia la distribución de pesos moleculares (MWD) de (i) y la composición correspondiente a la fracción aromática de vinilo de (i).

30 La composición polimérica expandible, objeto de la presente solicitud de patente, permite obtener densidades menores de 20 kg/m³ en 1 minuto, y una estabilidad de la estructura de celdas de hasta más de 5 minutos con un 5 % de pentano como agente de expansión ya en la fase preexpansión, manteniendo la estabilidad de la estructura de celdas (evitando su colapso) también en la posterior fase de moldeo o segunda fase de expansión.

35 Reducir la temperatura Tg permite aumentar la tasa de preexpansión, una amplia distribución de pesos moleculares implica estabilidad de la estructura de celdas final.

40 El mejor equilibrio de velocidad en la preexpansión, la estabilidad de la estructura de celdas y la estabilidad del producto final al final del proceso de moldeo, aumenta de forma ventajosa la productividad, disminuye, o en cualquier caso no aumenta, el contenido de agente de expansión necesario para obtener los productos finales expandidos en un tiempo económicamente conveniente, con una reducción consiguiente en emisiones de sustancias orgánicas volátiles en la atmósfera.

45 Descripción detallada

Todos los aspectos esenciales de la presente invención y sus realizaciones preferidas se describen a partir de ahora en este documento en detalle.

50 La presente invención se refiere a una composición polimérica expandible en forma de microesferas con una procesabilidad potenciada, que comprende:

i. una base polimérica que consiste en:

55 a) un polímero aromático de vinilo, y/o

b) un copolímero que contiene de un 50 % a un 99 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo y de un 1 % a un 50 % en peso de al menos un tipo de éster alquílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, derivado de ácido acrílico o metacrílico, en el que la base polimérica comprende al menos un 2 % en peso de (b) o la base polimérica comprende únicamente (a),

60 ii. de 0,2 a 10 partes en peso medidas en 100 partes de base polimérica (i) de una agente de expansión, y
iii. como alternativa:

A) de 0 a 10 partes en peso medidas en 100 partes de base polimérica (i) de un aditivo con un efecto plastificante cuando (i) comprende al menos un 2 % en peso de (b), o

B) de 0,3 a 10 partes en peso medidas en 100 parte de base polimérica (i) de un aditivo con un efecto plastificante cuando (i) comprende únicamente (a), caracterizándose dicha composición polimérica por que:

- la masa molecular del pico máximo (indicado en el presente texto como Mp) de (i) varía de 130 kDa a 190 kDa y el peso molecular promedio centrífugo (indicado en el presente texto como Mz) de (i) varía de 430 kDa a 900 kDa,
- la diferencia (DTg) entre la temperatura de transición vítrea de un polímero aromático de vinilo de referencia y la temperatura de transición vítrea de una composición polimérica que consiste en dicho (i) y opcionalmente (iii) está dentro del intervalo de 1 °C a 8 °C, teniendo el polímero aromático de vinilo de referencia la distribución de pesos moleculares (MWD) de (i) y la composición correspondiente a la fracción aromática de vinilo de (i).

5
10 Las composiciones descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente se caracterizan preferiblemente por el Mp del componente (i) que varía de 130 kDa a 180 kDa, más preferiblemente de 140 kDa a 190 kDa, incluso más preferiblemente de 140 kDa a 180 kDa.

15 Las composiciones descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente se caracterizan preferiblemente por el Mz del componente (i) que varía de 430 kDa a 800 kDa, más preferiblemente de 440 kDa a 900 kDa, incluso más preferiblemente de 440 kDa a 700 kDa.

20 El peso molecular promedio centrífugo (Mz) de (i) preferiblemente aumenta dentro del intervalo de 430 kDa a 900 kDa con un aumento en la DTg de la composición polimérica que consiste en (i) y (iii) que varía de 1 °C a 8 °C.

Las composiciones descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente se caracterizan preferiblemente por una DTg que varía de 3 °C a 8 °C.

25 Una realización particular de las composiciones descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente, es una composición en que la base polimérica (i) comprende un copolímero aromático de vinilo (b) que contiene de un 1 % a un 6 % en peso de al menos un tipo de éster alquílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y que deriva de ácido acrílico o metacrílico, y que contiene de un 94 % a un 99 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo.

30 Una realización particular adicional de las composiciones descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente, es una composición en que la base polimérica (i) puede contener:

- a) de un 80 % a un 98 % en peso medido en la base total (i) de un polímero aromático de vinilo,
- b) de un 20 % a un 2 % en peso medido en la base total (i) de un copolímero que contiene de un 50 % a un 70 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo y de un 30 % a un 50 % en peso de al menos un tipo de éster alquílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, derivado de ácido acrílico o metacrílico.

40 Estas formas particulares pueden tener una base polimérica (i) que contiene el comonómero acrílico cuando está presente únicamente el componente (b), o también cuando ambos componentes (a) y (b) están presentes. Cuando únicamente (b) está presente, la cantidad de comonómero acrílico no puede ser mayor de un 6 % ya que habría una DTg mayor de 8 °C, por lo tanto, en este caso, la cantidad (b) preferiblemente varía de un 1 a un 6 % en peso.

Una realización particular adicional de las composiciones descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente, es una composición en que la base polimérica (i) puede contener:

- a) un 96 % en peso medido en la base total (i) de un polímero aromático de vinilo,
- b) un 4 % en peso medido en la base total (i) de un copolímero que contiene un 50 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo y un 50 % en peso de al menos un tipo de éster alquílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, derivado de ácido acrílico o metacrílico.

50 En una realización preferida, La composición descrita y reivindicada comprende las características (i)-(iii) como se describe y reivindica en el presente texto, y se caracteriza por que:

- el peso molecular del pico máximo (Mp) de (i) varía de 140 kDa a 190 kDa y el peso molecular promedio centrífugo (Mz) de (i) varía de 430 kDa a 800 kDa, más preferiblemente de 440 kDa a 900 kDa, incluso más preferiblemente de 440 kDa a 700 kDa;
- la diferencia en la temperatura de transición vítrea (DTg) media entre la temperatura de transición vítrea (Tg) de un polímero aromático de vinilo que tiene una distribución de pesos moleculares de (i) y la composición de la fracción aromática de vinilo en solitario de (i), y la temperatura de transición vítrea de (Tg) de una composición polimérica que consiste en (i) y (iii), varía de 1 °C a 8 °C, más preferiblemente de 3 °C a 8 °C.

60 La distribución de pesos moleculares de la base polimérica (i) combinada con una DTg (calculada entre un polímero aromático de vinilo que tiene una MWD de (i) y la composición de la fracción aromática de vinilo en solitario de (i), y una composición polimérica que consiste en (i) y (iii), que tiene una función fundamental en el comportamiento de la composición expandible completa objeto de la presente invención durante el proceso de expansión.

65

La distribución de pesos moleculares puede determinarse por cromatografía de exclusión por tamaños o cromatografía de filtración en gel (GPC) como se describe en el documento US 4520135 o por Sadao Mori, Howard G. Barth "Size Exclusion Chromatography" Springer Verlag Berlin Heidelberg 1999. La distribución de pesos moleculares (MWD) puede describirse con los pesos moleculares promedio de la distribución: promedio en número (Mn), promedio en peso (Mw), promedio centrífugo (Mz), junto con el valor de peso molecular que tiene la concentración máxima en la composición polimérica o peso molecular en el pico máximo (Mp) del cromatograma proporcionado por GPC.

La DTg de la composición descrita y reivindicada en la presente solicitud de patente se determina midiendo los valores de Tg sin incluir el agente de expansión (ii). El agente de expansión, de hecho, reduce considerablemente la Tg, pero se evapora durante el proceso de expansión.

Como no hay transición entre las dos fases termodinámicas en equilibrio, la Tg depende del método con que se determina. La diferencia en DTg entre dos composiciones poliméricas medida con el mismo instrumento y el mismo método, sin embargo, se considera un valor de referencia para los fines de la presente invención. Los métodos que se conocen y usan ampliamente para la determinación experimental de la Tg o el punto de ablandamiento correlacionado con la misma para composiciones poliméricas amorfas son calorimetría diferencial del barrido (DSC), análisis dinámico-mecánico (DMA) y los métodos de acuerdo con VICAT definidos en las normas internacionales ISO 306.

La diferencia en la temperatura de transición vítrea (DTg) se calcula considerando la diferencia entre la Tg de un polímero aromático de vinilo que tiene un MWD de (i) y la composición de la fracción aromática de vinilo en solitario de (i), y la Tg de una composición polimérica que consiste en (i) y (iii).

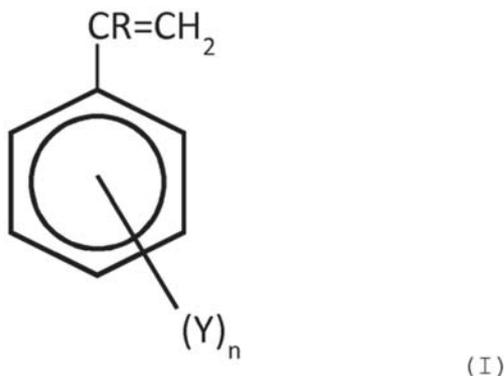
La diferencia en la temperatura de transición vítrea (DTg) puede variar de 1 °C a 8 °C, preferiblemente de 3 °C a 8 °C. El solicitante ha observado que una DTg mayor de 8 °C puede hacer que la composición, y por consiguiente los productos finales que contienen dicha composición, no sean procesables y/o sean inadecuados para aplicaciones en ubicaciones donde los productos finales deben resistir temperaturas producidas por exposición al sol en bajas latitudes y/o en la estación de verano. El solicitante también ha observado que DTg inferiores a 1 °C no ofrecen ventajas significativas.

La Tg de una composición polimérica depende de la estructura química de las unidades que forman las cadenas poliméricas, su distribución de pesos moleculares y la cantidad de sustancias que tienen un bajo peso molecular solubles en la base polimérica. La presencia de sustancias completamente insolubles en la composición polimérica, por otro lado, no modifica su Tg. Las composiciones poliméricas que consisten en múltiples bases poliméricas con una estructura química diferente, que, en la mayoría de los casos, son incompatibles entre sí, tienen distintos valores de Tg, en el que caso de incompatibilidad completa, corresponden a los valores de Tg de los polímeros constituyentes individuales. Las composiciones poliméricas, objeto de la presente invención, tienen una base aromática de vinilo e incluso cuando están compuestas de dos polímeros, tiene una única Tg. La Tg de un homopolímero aromático de vinilo también depende de la distribución de pesos moleculares y la presencia de cadenas poliméricas con un peso molecular inferior a 100 kDa aproximadamente. El poliestireno, por ejemplo, con un Mw que varía de 120 a 280 kDa con un contenido de oligómeros, monómero residual e impurezas que varía de un 0,2 % a un 0,8 % en peso, tiene una Tg aproximadamente dentro del intervalo de 100 °C a 106 °C (medida mediante DSC con una tasa de barrido de 20 °C/min). La propia medición de Tg tiene un error que es tal que mediciones repetidas de Tg de la misma muestra de material muestran variaciones que varían de 0,5 °C a 0,8 °C. El proceso de expansión, que normalmente se realiza con vapor de agua a aproximadamente 100 °C, tiene lugar a temperaturas muy cercanas a la Tg de la composición polimérica expandible y, por lo tanto, la tasa de expansión se ve muy influenciada por esto. Dado un determinado polímero aromático de vinilo que tiene una distribución de pesos moleculares y un contenido de oligómeros que es tal que tiene una determinada Tg, puede obtenerse una reducción en la Tg modificando la composición del polímero, sustituyendo parte de las unidades aromáticas de vinilo con unidades de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico o añadiendo una sustancia plastificante o con una combinación de estas variaciones. Como la Tg de un polímero aromático de vinilo puede variar dentro de un intervalo de unos pocos grados Celsius basándose en su distribución de pesos moleculares y la presencia de oligómeros, monómero residual e impurezas solubles, se hace referencia en la presente invención a DTg y no a una Tg absoluta. La base polimérica (i) puede consistir en (a) en solitario, (b) en solitario o una mezcla de estos. Independientemente de la composición química de (i) que pueda ser, siempre es posible determinar su distribución de pesos moleculares, sintetizar un polímero aromático de vinilo que la reproduzca y medir su Tg. El polímero aromático de vinilo con la distribución de pesos moleculares de (i) puede producirse con una única síntesis o mezclando diversos polímeros aromáticos de vinilo, obteniendo de este modo la suma de las distribuciones de peso molecular de los componentes. La Tg de la composición polimérica que consiste en (i)+(iii) se disminuye con respecto al polímero aromático de vinilo con la misma distribución de pesos moleculares de (i) con el copolímero (b) y/o con el plastificante (iii). La base polimérica (i) obtenida por copolimerización de estireno y ésteres de ácido acrílico, por ejemplo, tiene una Tg que disminuye en aproximadamente 1,7 °C por cada porcentaje ponderal de n-butilacrilato y aproximadamente 2,2 °C por cada porcentaje ponderal de 2-etilhexilacrilato. La Tg de una composición (i)+(iii) disminuye en aproximadamente 2 °C por cada porcentaje ponderal de aceite parafínico Marcol 82 (ExxonMobil).

Los copolímeros (b) siempre tienen una Tg inferior a la del polímero (a) para aumentar la fluidez de (i) y aumentar la tasa de expansión de la composición polimérica.

5 Los copolímeros (b) y el polímero aromático de vinilo (a) pueden obtenerse total o parcialmente por copolimerización con monómeros que tienen más de un doble enlace polimerizable como agente de ramificación.

Los monómeros aromáticos de vinilo que pueden usarse en la presente invención tienen la fórmula general (I):



10 en la que R es un hidrógeno o grupo metilo, n es cero o un número entero que varía de 1 a 3, Y es halógeno seleccionado de cloro o bromo, o Y es un grupo clorometilo o alquilo o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

15 Los monómeros aromáticos de vinilo preferidos que tienen fórmula (I) se seleccionan de: estireno, α -metilestireno, isómeros de viniltolueno, isómeros de etilestireno, isómeros de propilestireno, isómeros de cloroestireno, isómeros de metilcloroestireno, isómeros de metoxiestireno, isómeros de acetoxiestireno, isómeros de hidroxiestireno, isómeros de metilhidroxiestireno y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, dichos monómeros aromáticos de vinilo pueden seleccionarse de estireno y α -metilestireno.

20 Los monómeros acrílicos del copolímero (b) son ésteres acrílicos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono derivados de ácido acrílico y metacrílico y mezclas de los mismos. Monómeros acrílicos preferidos son acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de glicidilo o mezclas de los mismos.

25 Dichos copolímeros pueden obtenerse por copolimerización de radicales de acuerdo con leyes ampliamente conocidas y descritas, como se describe, por ejemplo, en George E. Ham, Copolymerization, Interscience Publisher, 1964.

30 Los copolímeros (b) se seleccionan preferiblemente de copolímeros de estireno-acrilato de etilo, estireno-metacrilato de metilo, estireno-acrilato de butilo, estireno-acrilato de 2-etilhexilo, dodecilacrilato de estireno, dodecilmetacrilato de estireno, estireno-acrilato de estearilo, estireno-metacrilato de estearilo, estireno-metacrilato de glicidilo o mezclas de los mismos.

35 Un aditivo con un efecto plastificante se refiere a cualquier sustancia polimérica o no polimérica o una mezcla de estas, que puede reducir la Tg de una composición polimérica. Los agentes plastificantes preferidos se seleccionan de oligómeros lineales o cíclicos obtenidos por polimerización de monómeros aromáticos de vinilo; o hidrocarburos saturados; o mezclas de parafinas con un punto de ebullición mayor de 70 °C; o aditivos ignirretardantes halogenados que contienen posiblemente fósforo, azufre o mezclas de los mismos.

40 Los agentes ignirretardantes preferidos con un efecto plastificante se seleccionan de hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano, éter pentabromofenilalílico, copolímeros bromados de estireno-butadieno, éter bisdibromopropílico de tetrabromo-bisfenol A, fosfato de trifenilo.

45 El aditivo plastificante no tiene necesariamente que estar siempre presente, sino que realmente está presente cuando el copolímero (b) está ausente.

50 Cuando la base polimérica (i) comprende al menos un 2 % en peso de (b), de hecho, el aditivo plastificante está presente en una cantidad que varía de 0 a 10 partes en peso calculadas con respecto a 100 partes de base polimérica (i). En este caso, por lo tanto, el aditivo plastificante puede ser opcional.

Cuando el copolímero (b) está ausente (un 0 % en peso de (b) y un 100 % en peso de (a)), entonces el aditivo plastificante está presente en una cantidad que varía de 0,3 a 10 partes en peso calculadas con respecto a 100 partes de base polimérica (i).

- 5 La tasa de expansión de la composición expandible, con la misma fracción de agente de expansión y condiciones de expansión, aumenta con un aumento en la fluidez y, por lo tanto, con un aumento en la DTg.

Se sabe que la fluidez de la composición polimérica, objeto de la presente solicitud de patente, aumenta junto con la tasa del proceso de expansión que también disminuye el peso molecular promedio en peso (Mw) de (i). De acuerdo con la presente invención, las distribuciones de pesos moleculares correspondientes a un peso molecular en el pico máximo (Mp) que varía de 130 kDa a 190 kDa son adecuadas para tener una buena tasa de preexpansión y estabilidad del producto final expandido obtenido al final del proceso de expansión. Las composiciones poliméricas con valores de Mp inferiores a 130 kDa son de hecho demasiado fluidas y junto con los valores de DTg mayores de 1 °C dan lugar a un colapso de las microesferas durante el proceso de preexpansión. Las composiciones poliméricas con valores de Mp mayores de 190 kDa dan una tasa de expansión insuficiente, incluso si están en presencia de una reducción simultánea de la Tg, y una densidad final no conveniente del producto final expandido.

Para evitar el colapso de las microesferas en el proceso preexpansión, enormemente acelerado por la alta fluidez de la composición polimérica, principalmente causada por la disminución en la Tg de la composición descrita y reivindicada, se ha descubierto sorprendentemente que es suficiente insertar una fracción de polímero con un alto peso molecular en el componente polimérico (i), que sea tal que se obtenga una distribución de pesos moleculares con un Mz que varía de 430 kDa a 900 kDa. El Mz aumenta dentro del intervalo de 430 kDa a 900 kDa con un aumento en la DTg.

25 La preparación del componente polimérico (i) con una alta masa molecular, que es tal que se obtiene un Mz promedio dentro del intervalo de 430 kDa a 900 kDa, puede lograrse con cualquier proceso conocido en el estado de la técnica. El componente de alta masa molecular puede obtenerse preferiblemente añadiendo al monómero, o a la mezcla de monómeros aromáticos de vinilo, al inicio de o durante el proceso de polimerización, una fracción de uno o más tipos de monómeros que contienen más de un doble enlace de vinilo. De esta manera, se obtiene una fracción de cadenas poliméricas con una estructura ramificada, que contribuye a formar la fracción de alta masa molecular requerida.

Los monómeros que contienen un doble enlace de vinilo a usar como agentes de ramificación en la preparación de los polímeros aromáticos de vinilo (a) y los copolímeros (c) pueden ser butadieno, isopreno, vinilciclohexeno, isómeros de divinilbenceno, ésteres acrílicos o metacrílicos de dioles tales como etilenglicol-dimetacrilato, butanodiol-diacrilato, butanodiol- dimetacrilato, hexanodiol-diacrilato y hexanodiol-dimetacrilato. Las cantidades de monómero de polivinilo adecuadas para obtener la fracción de altas masas moleculares de acuerdo con los objetivos de la presente invención varían de un 0,005 % a un 0,070 % en moles calculada con respecto al total de la mezcla monomérica usada en la síntesis de (a) y/o (b).

40 El agente de expansión (ii) usado en todas las composiciones descritas y reivindicadas en el presente texto puede estar presente en una cantidad que varía de 0,2 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 1 parte a 10 partes en peso, más preferiblemente de 2 a 6 partes en peso, calculadas con respecto a 100 partes de base polimérica (i).

45 Pueden usarse agentes de expansión que puedan englobarse en un polímero. Ejemplos de agentes de expansión adoptados son hidrocarburos alifáticos, Freon, dióxido de carbono, alcoholes tales como alcohol etílico, de agua.

Las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en el presente texto pueden comprender, además de aditivos con un efecto plastificante, otros agentes habitualmente usados para la producción de productos finales expandidos y conocidos en la técnica como ignirretardantes, agentes sinérgicos ignirretardantes, aditivos atérmanos, tintes, agentes antiestáticos, agentes de desprendimiento, antioxidantes, agentes de nucleación.

Las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en el presente texto pueden usarse para la producción de microesferas expandibles y artículos expandidos con altas tasas de expansión y una excelente estabilidad de la estructura de celdas.

55 Las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente pueden obtenerse con cualquier proceso de polimerización conocido en el estado de la técnica, por ejemplo, procesos en suspensión acuosa, o procesos en masa continua. Las composiciones descritas y reivindicadas pueden obtenerse, por ejemplo, siguiendo el proceso descrito en el documento WO 2008/141766.

60 Algunos ejemplos ilustrativos, pero no limitantes de la invención se describen a partir de ahora en este documento.

Durante los ensayos experimentales, se usaron los siguientes métodos y equipo para determinar la distribución de pesos moleculares y la Tg. Se usó un aparato GPC (cromatografía de filtración en gel) para determinar la distribución de pesos moleculares, que consiste en:

- un módulo inyector de bomba Waters Alliance E2695 equipado con un desgasificador,
- un horno Waters con una precolumna y 4 columnas Phenogel (Phenomenex) con dimensiones de 300 x 7,8 mm, tamaño de partícula 5 µ, porosidad 106 Å, 105 Å, 104 Å, 103 Å,
- un detector de índice de refracción RI Waters 410,
- 5 - un detector de viscosidad Viscotek T50A calibrado con patrón polidispersado Viscotek, con una viscosidad intrínseca declarada.

Los ensayos experimentales se realizaron en las condiciones experimentales indicadas a partir de ahora en este documento:

- 10 - Disolvente THF;
- Temperatura de las columnas 30 °C;
- Flujo 1 ml/min;
- Patrón interno tolueno;
- 15 - Volumen de inyección 200 microlitros

Las muestras (polidispersadas) se inyectan a una concentración de 1 mg/ml. La curva de calibración universal se construye inyectando 20 patrones de poliestireno monodispersados, con un peso molecular Mp que varía de 2170 Da a 4 340 000 Da, que registra la viscosidad intrínseca y el volumen de elución para cada peso molecular.

20 La adquisición de datos y el procesamiento se logran con el programa informático Empower2 (Waters) y el programa informático Omnisec v.4.6.1 (Viscotek).

25 La temperatura de transición vítrea (Tg) se mide de acuerdo con el método explicado a partir de ahora en este documento. El método incorpora las directrices de la norma ISO 11357 P.1 - 2.

El equipo de DSC (calorimetría diferencial de barrido) consistía en:

- 30 - una calorimetría diferencial de barrido DSC Q1000 TA Instruments conectado con un PC y controlado con el programa informático TA Universal Analysis,
- un sistema de refrigeración refrigerado RCS90 TA instruments,
- una bandeja de aluminio desechable convencional y tapa,
- atmósfera de nitrógeno,
- 35 - calibración de la temperatura con un patrón de Indio certificado (TA instruments) a una tasa de barrido de 20 °C/min.

Para preparar la muestra, se pesan aproximadamente 2-3 mg de muestra en una bandeja de aluminio desechable. Se logran tres análisis completos para cada muestra de acuerdo con el proceso ilustrado a partir de ahora en este documento, introduciendo un portamuestras vacío en la celda de referencia.

40 La muestra se equilibra a 10 °C, se calienta hasta 200 °C con una tasa de barrido igual a 20 °C/min (primera elevación de temperatura), después se enfría hasta 0 °C con una tasa de barrido igual a 20 °C/min, se mantiene una isoterma a 10 °C durante 2 minutos, la muestra entonces se calienta hasta 200 °C con una tasa de barrido igual a 20 °C/min (segunda elevación de temperatura).

45 El termograma de la segunda elevación de temperatura se integra con el programa informático TA Universal Analysis y el cálculo de la Tg, Tonset y DCP.

50 Ejemplo comparativo 1: Preparación de la base polimérica y polímero de referencia de acuerdo con un proceso en suspensión acuosa

En este ejemplo, se prepara un polímero que posteriormente se usa como base polimérica para preparar las composiciones poliméricas expandibles.

55 Se añade una mezcla que comprende: 98 partes de estireno, 2 partes de acrilato de n-butilo para un total de 27 kg, 0,090 partes de *terc*-dodecilmercaptano (t-DM), cuya función es regular el peso molecular del copolímero; 0,63 partes de peróxido de dicumilo, 0,73 partes de *terc*-butil-peroxi-2-etilhexilcarbonato (los peróxidos son iniciadores de polimerización de radicales) y 0,1 partes de cloruro de sodio (sal que aumenta la fuerza iónica del agua y ayuda a la separación de los monómeros del agua), a una temperatura de 70 °C, en un autoclave de 100 litros equipado con un agitador de 3 palas Pfaudler, que funciona a 220 r.p.m. y con diques, que contiene 122 partes de agua, igual a 33 kg. La mezcla se calentó desde una temperatura de 70 °C hasta una temperatura de 90 °C en 40 minutos. La mezcla entonces se llevó a una temperatura de 113 °C en 45 minutos y permaneció a esta temperatura durante 1 hora y 20 minutos. Posteriormente se introdujo una segunda dosis de t-DM igual a 0,050 partes y 0,084 partes de un agente de suspensión (0,056 partes de Ethapol 1000 y 0,028 partes de naftaleno sulfonato de sodio, aditivos que disminuyen la tensión interfacial específica en procesos en suspensión acuosa). Al final de la adición, la mezcla se llevó desde una temperatura de 113 °C hasta una temperatura de 123 °C en 20 minutos y permaneció a esta temperatura durante 3

horas, cuando se añadió la tercera dosis de t-DM igual a 0,040 partes. La mezcla se llevó posteriormente hasta una temperatura de 133 °C en 20 minutos y permaneció a esta temperatura durante aproximadamente 1 hora, la mezcla entonces se calentó hasta una temperatura de 153 °C en 40 minutos y permaneció a esta temperatura durante 2 horas y 35 minutos adicionales. La mezcla entonces se enfrió, se descargó y se tamizó para recuperar la fracción de microesferas producidas que tienen dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm.

El polímero aromático de vinilo de referencia, con respecto al que se mide la DTg, se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito en este ejemplo y usando los mismos componentes en las mismas cantidades (ejemplo comparativo 1), pero añadiendo, a 70 °C, 100 partes de estireno en lugar de 98 partes de estireno y 2 partes de acrilato de n-butilo, y midiendo la misma MWD dentro del error experimental del método de medición. La diferencia de temperatura DTg es igual a 3,1 °C, el Mp es igual a 152 kDa y el Mz es igual a 256 kDa y, por lo tanto está fuera del intervalo descrito y reivindicado.

Ejemplo comparativo 2: Preparación de la base polimérica y polímero de referencia de acuerdo con un proceso de polimerización en suspensión acuosa.

En este ejemplo, se prepara un polímero que posteriormente se usa como base polimérica para preparar las composiciones poliméricas expandibles.

Se añadió una mezcla compuesta de: 100 partes de estireno, igual a 27 kg; 0,060 partes de t-DM; 0,063 partes de peróxido de dicumilo, 0,073 partes de *terc*-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato, 0,1 partes de cloruro de sodio y 2 partes de aceite Marcol 82, a una temperatura de 70 °C, en un autoclave tal como el usado en el ejemplo comparativo 1, con un agitador que funciona a 220 r.p.m., y que contiene 122 partes de agua, igual a 33 kg. La mezcla se calentó, en agitación, llevando la temperatura de 70 °C a 90 °C en 30 minutos; Esta temperatura se mantuvo durante 40 minutos. La temperatura entonces se aumentó de nuevo de 90 °C a 113 °C en 45 minutos y se mantuvo a 113 °C durante un 1 hora y 20 minutos. Entonces se añadió una dosis igual a 0,033 partes de t-DM y 0,084 partes de un agente de suspensión (0,056 partes de Ethapol 1000 y 0,028 partes de naftaleno sulfonato de sodio). La mezcla posteriormente se llevó de una temperatura de 113 °C a una temperatura de 123 °C en 20 minutos, y esta temperatura se mantuvo durante 3 horas a 123 °C. Al final de este período, se añadió la tercera dosis de t-DM igual a 0,027 partes de t-DM. La mezcla entonces se llevó de una temperatura de 123 °C a una temperatura de 133 °C en 20 minutos y se mantuvo a 133 °C durante 1 hora. La mezcla se llevó posteriormente de una temperatura de 133 °C a una temperatura de 153 °C en 40 minutos, y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y 35 minutos. La mezcla entonces se enfrió, se descargó y se tamizó para recuperar la fracción de microesferas producidas que tienen dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm.

El polímero aromático de vinilo de referencia, con respecto al que se mide la DTg, se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito en este ejemplo (ejemplo comparativo 2) añadiendo, a 70 °C, los mismos componentes excepto el aceite Marcol 82, obteniendo la misma MWD dentro del error experimental del método de medición.

La diferencia de temperatura DTg es igual a 4,1 °C, el Mp es igual a 186 kDa y el Mz es igual a 318 kDa y no está dentro del intervalo descrito y reivindicado.

Ejemplo comparativo 3: Preparación de la base polimérica y polímero de referencia de acuerdo con un proceso en suspensión acuosa

En este ejemplo, se prepara un polímero que posteriormente se usa como base polimérica para preparar las composiciones poliméricas expandibles.

Se añadió una mezcla compuesta de: 100 partes de estireno, igual a 27 kg; 0,075 partes de t-DM; 0,012 partes de divinilbenceno (DVB), 0,063 partes de peróxido de dicumilo, 0,073 partes de *terc*-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato y 0,1 partes de cloruro de sodio, a una temperatura de 70 °C, en un autoclave tal como el usado en el ejemplo comparativo 1, con un agitador que funciona a 220 r.p.m., y que contiene 122 partes de agua, igual a 33 kg.

Repitiendo el mismo perfil térmico que en el ejemplo comparativo 2, con la misma dosificación de agente de suspensión, la segunda dosis de t-DM fue igual a 0,042 partes y la tercera dosis de t-DM fue igual a 0,033 partes. La mezcla, después del enfriamiento, al final del ciclo térmico, se descargó y se tamizó para recuperar la fracción de microesferas producidas que tienen dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm.

En este caso, el polímero aromático de vinilo de referencia es el polímero preparado en este ejemplo (ejemplo comparativo 3).

La diferencia de temperatura DTg es 0 °C y no está dentro del intervalo descrito y reivindicado, el Mp es igual a 165 kDa, el Mz es igual a 492 kDa.

Ejemplo comparativo 4: Preparación de la base polimérica y polímero de referencia de acuerdo con un proceso en suspensión acuosa

En este ejemplo, se prepara un polímero que posteriormente se usa como base polimérica para preparar las composiciones poliméricas expandibles.

5 Se añadió una mezcla compuesta de: 100 partes de estireno, igual a 27 kg; 0,075 partes de t-DM; 0,063 partes de peróxido de dicumilo y 0,073 partes de *terc*-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato y 0,1 partes de cloruro de sodio, a una temperatura de 70 °C, en un autoclave tal como el usado en el ejemplo comparativo 1, con un agitador que funciona a 220 r.p.m., y que contiene 122 partes de agua.

10 Repitiendo el mismo perfil térmico que en el ejemplo comparativo 2, con la misma dosificación de agente de suspensión, y t-DM para la segunda y tercera dosis que en el ejemplo comparativo 3, la mezcla, después del enfriamiento, al final del ciclo térmico, se descargó y se tamizó para recuperar la fracción de microesferas producidas que tienen dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm.

15 En este caso, el polímero aromático de vinilo de referencia es el polímero preparado en este ejemplo (ejemplo comparativo 4).

La diferencia de temperatura DTg es igual a 0 °C, el Mp es igual a 174 kDa, el Mz es igual a 316 kDa. En este ejemplo la DTg y el Mz no están dentro de los intervalos descritos y reivindicados.

20 Ejemplo de la invención 1: Preparación de la base polimérica y polímero de referencia de acuerdo con un proceso en suspensión acuosa

En este ejemplo, se prepara un polímero que posteriormente se usa como base polimérica para preparar las composiciones poliméricas expandibles de acuerdo con la presente invención.

25 Se añadió una mezcla compuesta de: 98 partes de estireno, 2 partes de acrilato de n-butilo, para un total de 100 partes en peso e igual a 27 kg; 0,012 partes de divinilbenceno (DVB), 0,075 partes de t-DM, 0,063 partes de peróxido de dicumilo y 0,073 partes de *terc*-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato y 0,1 partes de cloruro de sodio, a una temperatura de 70 °C, en un autoclave tal como el usado en el ejemplo comparativo 1, con un agitador que funciona a 220 r.p.m., y que contiene 122 partes de agua.

30 Repitiendo el mismo perfil térmico que en el ejemplo comparativo 2, con la misma dosificación de agente de suspensión, y t-DM para la segunda y tercera dosis que en el ejemplo comparativo 3, la mezcla, después del enfriamiento, al final del ciclo térmico, se descargó y se tamizó para recuperar la fracción de microesferas producidas que tienen dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm.

35 El polímero aromático de vinilo de referencia, con respecto al que se mide la DTg, se preparó con el mismo procedimiento usado en este ejemplo, añadiendo, a 70 °C, 100 partes de estireno en lugar de 98 partes de estireno y 2 partes de acrilato de n-butilo, obteniendo la misma MWD dentro del error experimental del método de medición. La diferencia de temperatura DTg es igual a 3,3 °C, el Mp es igual a 172 kDa, el Mz es igual a 506 kDa y está dentro de los intervalos descritos y reivindicados.

40 Ejemplo de la invención 2: Preparación de la base polimérica y polímero de referencia de acuerdo con un proceso en suspensión acuosa

En este ejemplo, se prepara un polímero que posteriormente se usa como base polimérica para preparar las composiciones poliméricas expandibles.

45 Se añadió una mezcla compuesta de: 98 partes de estireno, 2 partes de acrilato de etilhexilo, para un total de 100 partes en peso e igual a 27 kg; 0,012 partes de divinilbenceno (DVB), 0,075 partes de t-DM, 0,063 partes de peróxido de dicumilo y 0,073 partes de *terc*-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato y 0,1 partes de cloruro de sodio, a una temperatura de 70 °C, en un autoclave tal como el usado en el ejemplo 1, con un agitador que funciona a 220 r.p.m., y que contiene 122 partes de agua.

50 Repitiendo el mismo perfil térmico que en el ejemplo comparativo 2, con la misma dosificación de agente de suspensión, y t-DM para la segunda y tercera dosis que en el ejemplo comparativo 3, la mezcla, después del enfriamiento, al final del ciclo térmico, se descargó y se tamizó para recuperar la fracción de microesferas producidas que tienen dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm.

55 El polímero aromático de vinilo de referencia, con respecto al que se mide la DTg, se preparó con el mismo procedimiento indicado en este ejemplo (ejemplo de la invención 2) añadiendo, a 70 °C, 100 partes de estireno en lugar de 98 partes de estireno y 2 partes de acrilato de etilhexilo, obteniendo la misma MWD dentro del error experimental del método de medición.

60

65

La diferencia de temperatura DTg es igual a 3,6 °C, el Mp es igual a 172 kDa, el Mz es igual a 516 kDa. En este ejemplo, la DTg, el Mp y el Mz están dentro de los intervalos descritos y reivindicados.

Ejemplo 3.1: Preparación de una base polimérica

En este ejemplo, se prepara un polímero que posteriormente se usa como base polimérica para preparar las composiciones poliméricas expandibles.

Se suministra una mezcla que consiste en 94 partes de estireno, 6 partes de etilbenceno, 0,0280 partes de divinilbenceno y 0,095 partes del agente de transferencia de cadena t-DM de forma continua, a un caudal de 4 kg/h, en una planta que consiste en un depósito de suministro, dos reactores PFR verticales en serie, equipados con una sobrecubierta y bobinas termostáticas, con un agitador a lo largo del eje vertical que tiene palas perpendiculares al eje y que rotan libremente entre los tubos termostáticos, que tiene dos zonas termostáticas cada una con un volumen de reacción libre de 6,7 litros. La mezcla precalentada en un depósito hasta una temperatura de 40 °C, se suministra mediante una bomba de pistón desde el fondo del primer reactor PFR vertical, en que se regula por termostato a temperaturas de 134 °C en la primera zona y 145 °C en la segunda zona termostática, con agitación a 55 r.p.m. La mezcla de reacción que abandona la altura de carga del primer PFR se suministra a una bomba de engranajes en el fondo del segundo PFR vertical y se regula por termostato a temperaturas de 150 °C en la primera zona y 155 °C en la segunda zona termostática, con agitación a 20 r.p.m. La mezcla de reacción que abandona la altura de carga del segundo PFR, con una fracción de polímero igual a aproximadamente un 75 %, se suministra mediante una bomba de engranajes a un intercambiador de aceite termostático a 250 °C y después a un depósito de vacío protegido, regulado por termostato a 230 °C, con una presión residual de 12 mbar. La fracción de mezcla de reacción no polimerizada se evapora y el polímero que abandona el fondo del depósito de vacío se envía mediante una bomba de engranajes al granulador.

La tabla 1 indica los promedios de la MWD y el caudal en estado fundido (MFR 200 °C/5 kg) de la base polimérica obtenida.

Tabla 1

| | Mn [kDa] | Mw [kDa] | Mw/Mn | Mz [kDa] | Mp [kDa] | MFR [g/10'] |
|---------|----------|----------|-------|----------|----------|-------------|
| Ej. 3.1 | 64 | 194 | 2,9 | 445 | 135 | 17 |

Ejemplo 3.2: Preparación de una base polimérica

En este ejemplo, se prepara un polímero que posteriormente se usa como base polimérica para preparar las composiciones poliméricas expandibles.

Se suministró una mezcla que consistía en 94 partes de estireno, 6 partes de etilbenceno, 0,02 partes de divinilbenceno (DVB) y 0,025 partes del agente de transferencia de cadena t-DM a la misma planta y funcionando en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.1.

La tabla 2 indica los promedios de la MWD y MFR (200 °C/5 kg) de la base polimérica obtenida.

Tabla 2

| | Mn [kDa] | Mw [kDa] | Mw/Mn | Mz [kDa] | Mp [kDa] | MFR [g/10'] |
|---------|----------|----------|-------|----------|----------|-------------|
| Ej. 3.2 | 90 | 289 | 3,19 | 654 | 178 | 4,8 |

Ejemplo 4: Preparación de composiciones expandibles con las bases de los ejemplos comparativos 1-4 y los ejemplos de la invención 1-2.

El agente de expansión, una mezcla de n-pentano e isopentano, se añade a las microesferas producidas con los ejemplos comparativos 1-4 y los ejemplos de la invención 1-2, en suspensión en un autoclave, para obtener microesferas expandibles que contienen un 5 % de pentanos.

Los ensayos se realizaron en un autoclave de 6,2 litros equipado con un agitador de tres palas Pfaudler que funciona a 350 r.p.m. y que contiene 562 partes de agua. Se cargan 100 partes de microesferas preparadas en los ejemplos comparativos 1-4 y en los ejemplos de la invención 1-2 en el autoclave, uno cada vez, con dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm, junto con 2,6 partes de fosfato de tricalcio y 0,004 partes de dodecilbenceno sulfonato de sodio y 6,6 partes de una mezcla de agentes de expansión compuesta de n-pentano e isopentano en que la relación de n-pentano/isopentano = 2,7.

Las mezclas obtenidas se calientan hasta la temperatura de 70 °C y permanecen a esta temperatura durante 2 horas y 30 minutos. Las mezclas entonces se calientan de una temperatura de 70 °C a una temperatura de 115 °C en 60

minutos. Las mezclas permanecen en estas condiciones durante 1 hora en 30 minutos. Las mezclas entonces se enfrían de 115 °C a 60 °C en 60 minutos y de 60 °C a 30 °C en 30 minutos. Las mezclas así procesadas se descargan y separan del agua, recuperando las microesferas que posteriormente se secan y someten a un tratamiento adicional siguiente: Se añaden a las microesferas 0,1 partes de estearato de cinc y 0,1 partes de una mezcla que consiste en mono-, di- y triésteres de glicerina.

Las microesferas se expanden en un expansor discontinuo en una corriente de vapor a una temperatura constante.

Las tablas 3a y 3b indican los pesos moleculares obtenidos, los valores de DTg de las composiciones que no contienen el agente de expansión (que consiste en la mezcla de pentanos) y la densidad alcanzada por las microesferas a diferentes tiempos de expansión a una temperatura de 101,5 °C para las diversas composiciones.

Tabla 3a

| Base polimérica | Mn [kDa] | Mw [kDa] | Mw/Mn | Mz [kDa] | Mp [kDa] | DTg [°C] |
|---------------------------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|
| Comparativo 1 | 63 | 152 | 2,41 | 256 | 152 | 3,1 |
| Comparativo 2 | 78 | 190 | 2,44 | 318 | 186 | 4,1 |
| Comparativo 3 | 72 | 203 | 2,82 | 492 | 165 | 0 |
| Comparativo 4 | 74 | 184 | 2,49 | 316 | 174 | 0 |
| Ejemplo de la invención 1 | 71 | 209 | 2,94 | 506 | 172 | 3,3 |
| Ejemplo de la invención 2 | 72 | 211 | 2,9 | 516 | 172 | 3,6 |

Tabla 3b

| Densidad (g/l) | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|
| Base polimérica | 1' | 2' | 3' | 5' |
| Comparativo 1 | 13,9 | 14,3 | 14,0 | 17,0 |
| Comparativo 2 | 21,0 | 19,2 | 17,3 | 16,7 |
| Comparativo 3 | 31,0 | 26,0 | 21,6 | 19,0 |
| Comparativo 4 | 27,3 | 22,1 | 19,0 | 17,7 |
| Ejemplo de la invención 1 | 18,3 | 17,7 | 16,1 | 15,7 |
| Ejemplo de la invención 2 | 19,2 | 17,8 | 16,4 | 16,4 |

De la tabla 3a, puede observarse que los ejemplos de la invención 1 y 2, además de la fracción de comonomero acrílico, tienen valores de Mz, Mp y DTg que están dentro de los intervalos reivindicados, mientras que los ejemplos comparativos 1-4 tienen valores de Mz o DTg que no están dentro de los intervalos reivindicados.

En la tabla 3b, los ejemplos de la invención 1-2 obtienen tanto bajas densidades a 1' de tiempo de preexpansión, como también densidades progresivamente inferiores hasta 5' (estabilidad de la estructura final). El ejemplo comparativo 1 tiene una baja densidad a 1', pero una densidad creciente de 2' a 5' (colapso de la estructura). El ejemplo comparativo 2 produce altas densidades a 1' (baja tasa de expansión). Los ejemplos comparativos 3 y 4 tienen las densidades tanto a 1' como a 5' (baja tasa de expansión).

Ejemplo de la invención 5: Preparación de composiciones expandibles con las bases de los ejemplos 3.1 y 3.2 y comparación con la composición expandible obtenida de GPPS de producción industrial que tiene una MWD con Mz que no está dentro de los intervalos de la invención.

Las bases poliméricas de los ejemplos 3.1 y 3.2 se mezclaron de acuerdo con una relación de 1:3, en una extrusora a una temperatura de 190 °C.

Se recogió una muestra extruida de esta mezcla como polímero aromático de vinilo de referencia para determinar su Tg. Se añadieron 5,5 partes de coque de carbono, 4 partes de ignirretardante 1,1'-(isopropilideno)bis[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxi)benzoceno], 0,22 partes de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 0,1 partes de hidróxido de calcio a la corriente polimérica resultante.

Se recogió una muestra de esta mezcla como composición polimérica sin el agente de expansión para determinar su Tg. Finalmente, se añadieron 5 partes de una mezcla de isopentano y n-pentano. La mezcla polimérica fundida se granuló y se enfrió para obtener microesferas expandibles que tenían dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm.

5 Los siguientes datos se obtuvieron para los polímeros muestreados sin agente de expansión: La diferencia DTg es igual a 8,0 °C, el Mp es igual a 165 kDa, el Mz es igual a 610 kDa.

Ejemplo comparativo 5

10 Este ejemplo parte de la base polimérica Edistir N1782, poliestireno. Se recogió una muestra extruida de este poliestireno para determinar su Tg como polímero aromático de vinilo de referencia.

15 La base polimérica Edistir N1782, se mezcló, en una extrusora, a una temperatura de 190 °C, con 5,5 partes de coque de carbono, 4 partes de ignirretardante hexabromociclododecano, 0,22 partes de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 0,1 partes de hidróxido de calcio. Se recogió una muestra de esta mezcla como composición polimérica sin el agente de expansión, para determinar su Tg.

20 Después se añadieron 5 partes de una mezcla de isopentano y n-pentano. La mezcla polimérica fundida se granuló y se enfrió para obtener microesferas expandibles que tenían dimensiones que varían de 0,9 a 1,6 mm.

Los siguientes datos se obtuvieron para los polímeros sin agente de expansión: DTg = 4,1 °C, Mp = 183 kDa, Mz = 320 kDa.

25 La siguiente formulación se añadió a la superficie de las microesferas expandibles obtenidas en el ejemplo de la invención 5 y el ejemplo comparativo 5: 0,1 partes de éster de glicerina, 0,05 partes de una mezcla de mono-, di- o triéster de glicerina, 0,1 partes de triéster de glicerina, 0,05 partes de estearato de cinc, 0,1 partes de etileno-bistearamida y 300 ppm de un aceite de monooleato de sorbitano de polietilenglicol. Las microesferas se expandieron en un expansor discontinuo en una corriente de vapor a una temperatura constante.

30 Las tablas 4a y 4b indican las distribuciones de pesos moleculares, los valores de DTg de los materiales que no contienen pentano y la densidad mínima alcanzada en los diversos tiempos de expansión a una T de 101,5 °C.

Tabla 4a

| | Mn [kDa] | Mw [kDa] | Mw/Mn | Mz [kDa] | Mp [kDa] | DTg [°C] |
|---------------------------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|
| Ejemplo de la invención 5 | 80 | 260 | 3,25 | 610 | 164 | 8,0 |
| Ejemplo comparativo 5 | 80 | 197 | 2,46 | 320 | 183 | 4,1 |

35

Tabla 4b

| Densidad alcanzada (g/l) a los diversos minutos de expansión a una T de 101,5 °C | | | | |
|--|------|------|------|------|
| | 1' | 2' | 3' | 5' |
| Ejemplo de la invención 5 | 17,6 | 15,8 | 15,4 | 15,0 |
| Ejemplo comparativo 5 | 19,0 | 16,6 | 17,0 | 17,6 |

40 En la tabla 4a, el ejemplo de la invención 5 tiene todos los componentes (i) y (iii) y Mp, Mz y DTg que están dentro de los intervalos de la invención, mientras que el Mz del ejemplo comparativo 5 no está dentro de los intervalos de la invención.

45 En la tabla 4b, el comportamiento del ejemplo de la invención 5 en expansión tiene una baja densidad a 1' (tasa de expansión óptima) y una densidad progresivamente decreciente hasta 5' (estabilidad óptima de la estructura de celdas), mientras que el ejemplo comparativo 5 tiene densidades crecientes de 2' a 5' (colapso de la estructura de celdas).

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica expandible en forma de microesferas con procesabilidad potenciada, que comprende:

- 5 i. una base polimérica que consiste en:
- a) un polímero aromático de vinilo y/o
 b) un copolímero que contiene de un 50 % a un 99 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo y de un 1 %
 10 a un 50 % en peso de al menos un tipo de éster alquílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono derivado de ácido acrílico o metacrílico, en la que la base polimérica comprende al menos un 2 % en peso de (b) o la base polimérica comprende únicamente (a);
- ii. de 0,2 a 10 partes en peso medidas en 100 partes de base polimérica (i) de una agente de expansión, y
 15 iii. como alternativa:
- A) de 0 a 10 partes en peso medidas en 100 partes de base polimérica (i) de un aditivo con efecto plastificante cuando (i) comprende al menos un 2 % en peso de (b), o
 B) de 0,3 a 10 partes en peso medidas en 100 parte de base polimérica (i) de un aditivo con efecto plastificante cuando (i) comprende únicamente (a);
 20 caracterizándose dicha composición polimérica por que:
- el peso molecular del pico máximo (Mp) de (i) está comprendido de 130 kDa a 190 kDa y el peso molecular promedio centrífugo Mz de (i) está comprendido de 430 kDa a 900 kDa,
 - la diferencia (DTg) entre la temperatura de transición vítrea de un polímero aromático de vinilo de referencia y la temperatura de transición vítrea de una composición polimérica que consiste en dicho (i) y opcionalmente (iii) está dentro del intervalo de 1 °C a 8 °C; teniendo el polímero aromático de vinilo de referencia la distribución de pesos moleculares (MWD) de (i) y la composición correspondiente a la fracción aromática de vinilo de (i);
- 25
- 30 determinándose dichos pesos moleculares y distribución de pesos moleculares por cromatografía de exclusión por tamaños.
2. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el Mp de (i) varía de 140 kDa a 190 kDa.
- 35 3. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el Mp de (i) varía de 140 kDa a 180 kDa.
4. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el Mz de (i) varía de 440 kDa a 900 kDa.
- 40 5. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el Mz de (i) varía de 440 kDa a 700 kDa.
6. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el Mp de (i) varía de (i) varía de 140 kDa a 180 kDa y el Mz de (i) varía de 440 kDa a 700 kDa.
- 45 7. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la DTg varía de 3 °C a 8 °C.
8. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la base polimérica (i) contiene únicamente un copolímero aromático de vinilo (b) que contiene de un 1 % a un 6 % en peso de al menos un tipo de éster alquílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y que deriva de ácido acrílico o metacrílico, y que contiene de un 94 % a un 99 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo.
- 50 9. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la base polimérica (i) contiene:
- 55 a) de un 80 % a un 98 % en peso medido en la base total (i) de un polímero aromático de vinilo,
 b) de un 20 % a un 2 % en peso medido en la base total (i) de un copolímero que contiene de un 50 % a un 70 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo y de un 30 % a un 50 % en peso de al menos un tipo de éster alquílico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono derivado del ácido acrílico o metacrílico.
- 60 10. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que los copolímeros (b) se seleccionan de los copolímeros de estireno-acrilato de etilo, estireno-metacrilato de metilo, estireno-acrilato de butilo, estireno-acrilato de 2-etilhexilo, dodecilacrilato de estireno, dodecilmetacrilato de estireno, estireno-acrilato de estearilo, estireno-metacrilato de estearilo, estireno-metacrilato de glicidilo o mezcla de los mismos.
- 65

- 5 11. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que los aditivos con efecto plastificante se seleccionan de oligómeros lineales o cíclicos obtenidos por polimerización de monómeros aromáticos de vinilo; o hidrocarburos saturados; o mezcla de parafinas con temperatura de ebullición mayor de 70 °C; o aditivos ignirretardantes halogenados que contienen al menos un átomo seleccionado de fósforo, azufre o mezcla de los mismos.
- 10 12. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 11, en la que los agentes ignirretardantes con efecto plastificante se seleccionan de hexabromociclododecano, pentabromoclorociclohexano, éter pentabromofenilalílico, copolímeros bromados de estireno-butadieno, éter bisdibromopropílico de tetrabromo-bisfenol A, fosfato de trifenilo.
13. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los monómeros acrílicos de copolímero (b) se seleccionan de acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de glicidilo o mezcla de los mismos.