

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 910**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2017 PCT/EP2017/067128**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.01.2018 WO18007602**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2017 E 17735564 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3481891**

54 Título: **Composiciones expandibles que contienen polímeros aromáticos de vinilo que tienen propiedades de autoextinción y procesabilidad mejorada**

30 Prioridad:

08.07.2016 IT 201600071347

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

04.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PONTICIELLO, ANTONIO;
GHIDONI, DARIO y
PASQUALI, FRANCESCO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 797 910 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 expandibles que contienen polímeros aromáticos de vinilo que tienen propiedades de autoextinción y procesabilidad mejorada

5 La presente invención se refiere a composiciones poliméricas expandibles que contienen polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo, que tienen mejor comportamiento del retardador de la llama y mejor capacidad de procesamiento. La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar las composiciones descritas y reivindicadas.

La presente invención se refiere además a gránulos expandibles que contienen las composiciones descritas y reivindicadas y artículos de espuma expandidos o extruidos, que contienen polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo también conocidos como EPS y XPS, obtenidos a partir de la transformación adicional de dichos gránulos.

10 En la presente solicitud de patente, todas las condiciones de operaciones incluidas en el texto deben considerarse como condiciones preferidas incluso si esto no se indica específicamente.

Para el fin de este texto el término "comprende" o "incluye" también comprende el término "consiste en" o "que consiste esencialmente en".

15 Para el fin de este texto las definiciones de los intervalos siempre comprenden los extremos a menos que se especifique lo contrario.

Para el fin de la presente descripción, todas las composiciones tal como se describen y se reivindican están incluidas en las que los porcentajes de los componentes y composiciones descritos y reivindicados se eligen de modo que su suma sea siempre menor o igual al 100%.

20 Las losas con aislamiento térmico de poliestireno expandido destinadas al aislamiento perimetral de edificios deben pasar la prueba del retardador de la llama según la norma DIN 4102-B2, con el fin de garantizar condiciones seguras en el sitio, durante la instalación de las losas mencionadas anteriormente en las superficies exteriores de edificios. Para el fin de dar propiedades retardadoras de la llama a los artículos de poliestireno expandido, los compuestos organo-bromo normalmente se introducen en el polímero que actúan como retardadores de la llama. Durante muchos años, hexabromociclododecano ha representado el principal retardador de la llama, usado industrialmente por todos los principales fabricantes de poliestireno expandido de autoextinción.

25 Durante el desarrollo de espumas de poliestireno que contienen agentes atérmanos de última generación y alto rendimiento, se ha observado que las sustancias de carbono introducidas en el polímero como agentes atérmanos aceleran significativamente el procedimiento de degradación retardador de la llama bromado, con la posterior liberación de cantidades significativas de ácido bromhídrico.

30 Los gránulos expandibles de poliestireno con conductividad térmica reducida contienen partículas micrométricas o nanométricas de agentes atérmanos que atenúan la propagación de calor. Desafortunadamente, los agentes atérmanos tal como el coque de carbón, el grafito y el negro de carbón aceleran significativamente la degradación de los diferentes tipos de retardadores de la llama con la posterior liberación de ácido bromhídrico, particularmente cuando el retardador de la llama es el hexabromociclododecano. El desarrollo del ácido bromhídrico es responsable de la corrosión en las plantas de producción de composiciones de poliestireno expansibles (también en forma de gránulos), con el posterior deterioro de las partes metálicas y el empeoramiento de las características de comportamiento y transformación del poliestireno expandido. Por ejemplo, la capacidad de expansión de dichas composiciones empeora. Para superar estos problemas, en composiciones poliméricas que contienen polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo, se han usado compuestos organo-bromo como retardadores de la llama, tales como derivados de Tetrabromobisfenol A: por ejemplo, tetrabromobisfenol A bis-2,3 dibromopropiléter tal como se describe en el documento WO 2014/063993. Estos compuestos organo-bromo tienen mayor estabilidad térmica, pero desafortunadamente son menos eficientes y, por lo tanto, deben dosificarse en cantidades más altas con el fin de seguir garantizando las propiedades retardadoras de la llama a las composiciones poliméricas y permitiendo de ese modo que se pase la prueba de fuego.

45 El documento US 4.542.164 describe una espuma de poliolefina con inflamabilidad reducida que contiene resinas epoxídicas como retardadoras de la llama, que contienen la molécula de bisfenol A bromado y productos reticulados de los mismos.

El documento US 5.216.059 describe un aditivo retardador de la llama que puede usarse para las composiciones poliméricas de poliolefina. Dicho aditivo es una mezcla de dos retardadores de la llama: un derivado halogenado de bisfenol, tal como tetrabromobisfenol A bis (dibromopropil éter), y un copolímero de un copolímero aromático de vinilo halogenado, tal como bromoestireno injertado en determinados polímeros, tal como polipropileno.

50 El documento US 5.717.001 describe composiciones de poliestireno retardadoras de la llama que contienen retardadores de la llama halogenados y estabilizadores térmicos basados en zeolita A. Los retardadores de la llama usados son hexabromociclododecano y Tetrabromobisfenol A bis(dibromopropil éter).

5 El documento WO 01/29124 describe un aditivo retardador de la llama que puede usarse en composiciones poliméricas basadas en polímeros aromáticos de vinilo, preferiblemente HIPS. El aditivo comprende un retardador de la llama organo-bromo sensible al calor elegido de un compuesto retardador de la llama que tiene una pluralidad de átomos de bromo unidos directamente a un anillo cicloalifático; el compuesto bis(2,3-dibromopropil éter) de Tetrabromobisfenol-A; el compuesto bis(2,3-dibromopropil éter) de Tetrabromobisfenol-S. El aditivo comprende además desde 0,01 hasta 0,08 partes en peso de un compuesto de alquil-estaño de alcanato de mercapto y desde 0,01 hasta 0,35 partes en peso de una zeolita, siendo las cantidades calculadas para cada parte del compuesto retardador de la llama.

10 El documento WO 2010/140882 describe un poliestireno expandible en forma de particulado que contiene un retardador de la llama y con propiedades retardadoras de la llama mejoradas. Los compuestos organo-bromo derivados de bisfenol A, incluyendo, por ejemplo, Tetrabromobisfenol A bis-dibromopropil éter, pueden usarse como agentes sinérgicos. El retardador de la llama usado es poliestireno bromado.

15 El documento EP 2495277 describe gránulos de poliestireno con propiedades retardadoras de la llama que contienen un retardador de la llama y un agente de expansión. El retardador de la llama contiene no más del 70% en peso de bromo, tiene un anillo bencénico en la molécula, tiene cinética de degradación térmica tal que un 5% de pérdida de peso se registra en el intervalo de temperatura comprendido entre 200 y 300°C, una razón entre cantidades de retardador de la llama contenido en la totalidad de los gránulos de poliestireno expandible y la cantidad de retardador de la llama contenido en la superficie de dichos gránulos que oscila entre 0,8 y 1,2. Los retardadores de la llama usados son derivados de Tetrabromobisfenol A, tal como Tetrabromobisfenol A-bis(2,3-dibromo-2-metilpropil éter), Tetrabromobisfenol A-bis(2,3-dibromopropil éter), y Tetrabromobisfenol A-bis(alil éter).

20 El documento US 6.780.348 describe un aditivo para polímeros termoplásticos que actúa como un estabilizador térmico. Dicho aditivo comprende una mezcla con proporciones específicas de al menos un Tetrabromobisfenol A-bis(bromo-alquil éter) que contiene al menos uno de los siguientes compuestos: polibromodifenilalcano en el que los grupos fenilo están sustituidos por un total de al menos 6 átomos de bromo por molécula y en el que el alcano contiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono; un óxido de polibromodifenilo en el que los grupos fenilo están sustituidos por un total de al menos 6 átomos de bromo por molécula; o mezclas de los mismos.

30 El documento US 2011/275730 se refiere a polímeros extruidos que tienen un contenido en bromo razonable y su procedimiento de producción. El objetivo principal del documento US 2011/275730 es que los polímeros extruidos reivindicados y dados a conocer superen la prueba de fuego alemana B2 cuando la composición está libre de compuestos orgánicos que tienen enlaces C-C u O-O, y libres de más que el 1,4% en peso de bromo. Por lo tanto, el documento US 2011/275730 da a conocer polímeros extruidos que comprenden:

- (a) Una matriz polimérica que contiene al menos el 50% en peso de polímeros aromáticos de alqueno;
- (b) Un retardador de la llama bromado que contiene desde el 0,8 hasta el 1,4 % en peso de bromo, basándose en el peso de la matriz;
- (c) Desde el 0,05 hasta el 0,5 % en peso de compuestos que eliminan HBr dispersado en la matriz polimérica, basándose en el peso de la matriz;
- (d) Menos del 0,1 % en peso de compuestos orgánicos, dispersados en la matriz polimérica, que tienen límites lábiles C-C y O-O, basándose en el peso de la matriz.

40 El documento US 7.405.254 se refiere a composiciones retardadoras de la llama y polímeros termoplásticos que contienen dichas composiciones, que son altamente eficaces y que confieren las propiedades deseadas. El documento US 7.405.254 da a conocer a composición polimérica que comprende:

Los polímeros obtenidos a partir de monómeros que tienen un doble enlace de olefina

Una composición retardadora de la llama que contiene (a) polímero de estireno aniónico bromado y (b) al menos un difenilalcanato de alfa-omega polibromado que tiene un total de al menos 6 átomos de bromo unidos directamente a los anillos de fenilo y en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alqueno dispuestos entre los grupos fenilo,

45 En la que dicha composición carece de cualquier otro aditivo retardador de la llama que contenga halógeno.

Las pruebas de laboratorio han resaltado que al usar mezclas de retardadores de la llama en composiciones poliméricas que contienen polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo, también es posible reducir significativamente la cantidad de retardador de la llama necesaria para garantizar que los productos o artículos que contienen estas composiciones pasen la prueba de fuego.

50 El uso de dichas mezclas de retardadores de la llama ha permitido también composiciones poliméricas expandibles que contienen polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo que van a obtenerse, que tienen un grado mayor de capacidad de expansión con respecto a lo que se ha observado en composiciones de poliestireno expandible que contienen un retardador de la llama bromado único.

5 En la presente solicitud de patente capacidad de expansión significa la propiedad de composiciones poliméricas expandibles, que contienen polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo y un agente de expansión, para alcanzar una densidad mínima del artículo expandido en la primera expansión, cuando se somete a un procedimiento de expansión que prevé la introducción de dichas composiciones en un expansor previo en el que dichas composiciones entran en contacto con vapor de agua que tiene una temperatura de al menos 100°C. La densidad se proporciona por la razón entre la masa y el volumen de los artículos expandidos: después de definir el volumen del artículo expandido, se pesa con una escala. Por tanto, el grado de la capacidad de expansión se obtiene midiendo la densidad mínima alcanzable por una composición de polímeros aromáticos de vinilo también en forma de gránulos.

Por lo tanto, el objeto de la presente solicitud de patente es una composición polimérica expandible que comprende:

- 10 a) una matriz polimérica que contiene polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo;
- b) desde el 0,1% hasta el 20% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un agente atérmano;
- c) desde el 0,1% hasta el 4% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de al menos un aditivo retardador de la llama bromado no polimérico;
- 15 d) desde el 0,01% hasta el 10% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de al menos un polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo;
- e) desde el 0,01% hasta el 5% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un aditivo retardador de la llama sinérgico;
- f) desde el 1% en peso hasta el 10% en peso de al menos un agente de expansión.

20 Dichas composiciones pueden granularse con el equipo apropiado formando, por tanto, gránulos poliméricos expandibles que también son objeto de la presente solicitud de patente.

Las concentraciones de ácido bromhídrico detectadas analizando las composiciones poliméricas expandibles según la presente solicitud de patente no fueron críticas ni crearon problemas de corrosión en las plantas de producción.

25 Al explotar la acción combinada de dos o más retardadores de la llama organo-bromo, una planta de producción de composición de poliestireno de masa continua puede ejecutarse incluso estableciendo temperaturas relativamente altas, sin observar de ese modo ningún fenómeno significativo de degradación del compuesto de bromo que conduzca a la liberación de ácido bromhídrico altamente corrosivo.

30 Estas ventajas se obtienen explotando en las composiciones descritas y reivindicadas, con los porcentajes respectivos descritos y reivindicados, todas las combinaciones binarias o ternarias de los retardadores de la llama elegidos entre un aditivo retardador de la llama bromado no polimérico y al menos un polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo. Incluso se obtienen ventajas más marcadas explotando preferiblemente todas las combinaciones binarias o ternarias entre Tetrabromobisfenol A-bis(2,3-dibromo-2-metilpropiléter), Tetrabromobisfenol A-bis(2,3-dibromopropil éter), o un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado, tal como el producto comercial Emerald Innovation 3000.

35 Por lo tanto, las composiciones descritas y reivindicadas tienen el efecto principal de limitar la degradación térmica de los retardadores de la llama y, como consecuencia directa, permiten una mayor libertad de elección de los parámetros de operación del procedimiento de producción.

Al poder operar una planta de masa continua a temperaturas más altas, la dispersión de retardadores de la llama en la matriz polimérica puede mejorar y este aspecto puede determinar una reducción en la concentración de retardadores de la llama organo-bromados necesaria para garantizar que se pase la prueba de fuego.

Descripción detallada

40 El solicitante describe ahora en detalle las composiciones poliméricas según la presente solicitud de patente.

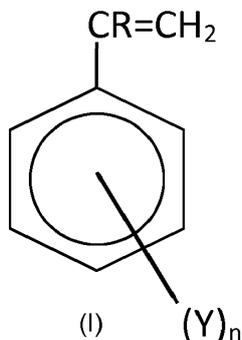
La presente invención se refiere a una composición polimérica expandible que comprende:

- a) una matriz polimérica que contiene polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo;
- b) desde el 0,1% hasta el 20% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un agente atérmano;
- 45 c) desde el 0,1% hasta el 4% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de al menos un aditivo retardador de la llama bromado no polimérico;
- d) desde el 0,01% hasta el 10% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de al menos un polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo;
- e) desde el 0,01% hasta el 5% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un aditivo retardador de la llama sinérgico;

f) desde el 1% en peso hasta el 10% en peso de al menos un agente de expansión.

En el presente texto los polímeros bromados incluidos en las composiciones y los procedimientos descritos y reivindicados son retardadores de la llama.

5 Los polímeros aromáticos de vinilo que pueden usarse en las composiciones según la presente solicitud de patente son los polímeros obtenidos mediante homo o copolimerización de monómeros aromáticos de vinilo que tienen la fórmula general (I):



10 En la fórmula, R es un hidrógeno o un grupo metilo; n es cero o un número entero desde 1 hasta 3; Y se elige de un halógeno, preferiblemente cloro o bromo; un clorometilo; un grupo alquilo o alcoxilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono.

Los monómeros aromáticos de vinilo preferidos que tienen la fórmula (I) se eligen 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. Se prefieren más estireno y α -metilestireno.

15 Los copolímeros que pueden usarse en las composiciones según la presente solicitud de patente se obtienen partiendo de monómeros aromáticos de vinilo que tienen la fórmula (I) y comonómeros de vinilo. Los comonómeros de vinilo preferidos se eligen de dienos, nitrilos, alquil éteres que tienen desde 1 hasta 8 átomos de carbono y derivados de acrílico o ácido metacrílico, acetato de vinilo, y mezclas de los mismos. Las mezclas preferidas de comonómeros de vinilo se seleccionan de estireno-butadieno, estireno-isopreno, estireno-butadieno hidrogenado, estireno-isopreno hidrogenado,
20 estireno-acrilonitrilo, estireno-acrilato de alquilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato de alquilo, estireno-butadieno-metacrilato de alquilo, estireno-acrilonitrilo-acrilato de alquilo, estireno-acetato de vinilo.

Los aditivos retardadores de la llama bromados que pueden usarse en las composiciones descritas y reivindicadas son preferiblemente derivados de Bisfenol A. Más preferiblemente se eligen de Tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromopropiléter) (producto comercial PE68 y que tiene el número de registro CAS 21850-44-2), Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter) (producto comercial FR130 y que tiene el número de registro CAS 97416-84-7), Tetrabromobisfenol A bis (2 hidroxietil) éter (que tiene el número de registro CAS 4162-45-2), Tetrabromobisfenol A bis alil éter (que tiene el número de registro CAS 25327-89-3), Tetrabromobisfenol A (que tiene el número de registro CAS 79-94-7), Tetrabromobisfenol A bis (glicidil éter) (que tiene el número de registro CAS 3072-84-2); y mezclas de los mismos.

30 En mezclas binarias que contienen los aditivos retardadores de la llama bromados, los aditivos están preferiblemente contenidos según una razón en peso que varía en un intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5, preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15, incluso más preferiblemente comprendido entre 25:75 y 75:25.

Una mezcla preferida es la que comprende Tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromopropiléter) y Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter), en la que dichos retardadores de la llama están contenidos en la mezcla en razón en peso
35 entre Tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromopropiléter) y Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter) que varía en el intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5; preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15; incluso más preferiblemente entre 25:75 y 75:25.

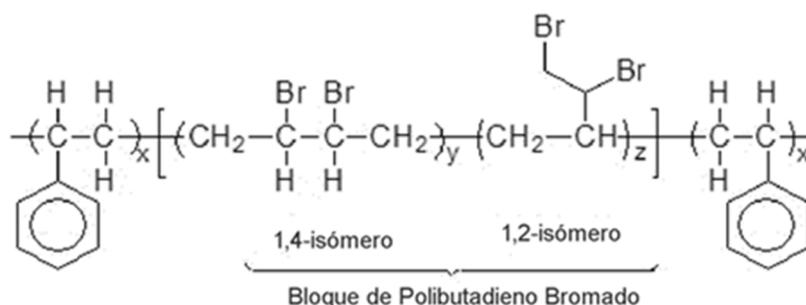
Las mezclas preferidas adicionales de retardadores de la llama bromados son aquellas que contienen Tetrabromobisfenol A bis (2 hidroxietil) éter y Tetrabromobisfenol A bis alil éter, en las que dichos retardadores de la llama están contenidos según la razón en peso entre Tetrabromobisfenol A bis (2 hidroxietil)éter y Tetrabromobisfenol A bis alil éter que varía en el intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5; preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15; incluso más preferiblemente
40 entre 25:75 y 75:25.

Las mezclas preferidas adicionales de retardadores de la llama bromados son aquellas que contienen Tetrabromobisfenol A y Tetrabromobisfenol A bis (glicidil éter), en las que dichos retardadores de la llama están contenidos según la razón en peso entre Tetrabromobisfenol A y Tetrabromobisfenol A bis (glicidil éter) que varía en el intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5; preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15; incluso más preferiblemente entre 25:75 y 75:25.

Los polímeros bromados que contienen al menos el 50% de bromo, que pueden usarse en las composiciones descritas y reivindicadas, se eligen de poliestireno bromado (que tiene el número de registro CAS 88497-56-7), copolímeros basados en Tetrabromobisfenol A diglicidil éter (que tiene el número de registro CAS 68928-70-1 y número de registro CAS 135229-48-0), polibutadieno bromado (que tiene el número de registro CAS 68441-46-3), y copolímero en bloque de estireno/butadieno bromados (que tiene el número de registro CAS 1195978-93-8).

El copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado preferido es el producto comercial fabricado por la empresa Great Lakes conocida por el nombre comercial de Emerald Innovation 3000. Las características del copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado se describen en la ficha de datos de seguridad del producto (publicado el 18 de junio de 2012).

La fórmula estructural del copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado usado en la presente invención se indica en (II):



(II)

Más información sobre las características del copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado usado como un retardador de la llama en la presente invención está contenida en la patente WO 2007/058736.

Una mezcla preferida, entre polímeros bromados que contienen al menos el 50% de bromo, comprende poliestireno bromado y al menos un copolímero Tetrabromobisfenol A 2,2 Bis [4-(2,3 epoxipropoxi)-dibromofenil]-propano, en la que los polímeros bromados están contenidos según una razón en peso entre poliestireno bromado y copolímero Tetrabromobisfenol A 2,2 Bis [4-(2,3 epoxipropoxi)-dibromofenil]-propano, que varía en un intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5, preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15, incluso más preferiblemente comprendido entre 25:75 y 75:25.

Una mezcla preferida adicional, entre polímeros bromados que contienen al menos el 50% de bromo, comprende polibutadieno bromado y al menos un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado, en la que los polímeros bromados están contenidos según una razón en peso entre polibutadieno bromado y el copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado, que varía en un intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5, preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15, incluso más preferiblemente comprendido entre 25:75 y 75:25.

Una mezcla preferida adicional, entre polímeros bromados que contienen al menos el 50% de bromo, comprende un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado, un copolímero Tetrabromobisfenol A 2,2 Bis [4-(2,3 epoxipropoxi)-dibromofenil]-propano, en la que los polímeros bromados están contenidos según una razón en peso entre un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado y copolímero Tetrabromobisfenol A 2,2 Bis [4-(2,3 epoxipropoxi)-dibromofenil]-propano, que varía en un intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5, preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15, incluso más preferiblemente comprendido entre 25:75 y 75:25.

Preferiblemente en las composiciones descritas y reivindicadas la cantidad de los aditivos retardadores de la llama bromados no poliméricos individuales varía desde el 0,1% hasta el 4% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,15% hasta el 3,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,3%, y se calcula sobre la matriz polimérica (a).

Preferiblemente en las composiciones descritas y reivindicadas la cantidad de los polímeros bromados individuales varía desde el 0,01% hasta el 10% en peso; preferiblemente desde el 0,1% hasta el 4%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,25% hasta el 0,8%, y se calcula sobre la matriz polimérica (a).

Preferiblemente en las composiciones descritas y reivindicadas, el aditivo retardador de la llama bromado no polimérico es Tetrabromobisfenol A bis (2 hidroxietil)éter, y el polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo es al menos un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado.

5 También se prefieren las composiciones descritas y reivindicadas en las que el aditivo retardador de la llama bromado no polimérico es Tetrabromobisfenol A bis (2 hidroxietil)éter y su cantidad varía desde el 0,1% hasta el 4% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,15% hasta el 3,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,3%; y el polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo es al menos un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado y su cantidad varía desde el 0,01 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 4%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,25% hasta el 0,8%. Preferiblemente en las composiciones descritas y reivindicadas, el aditivo de retardador de la llama bromado no polimérico es Tetrabromobisfenol A bis alil éter, y el polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo es al menos un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado.

10 También se prefieren las composiciones descritas y reivindicadas en las que el aditivo retardador de la llama bromado no polimérico es Tetrabromobisfenol A bis alil éter y su cantidad varía desde el 1% hasta el 4% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,15% hasta el 3,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,3%; y el polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo es al menos un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado y su cantidad varía desde el 0,01 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 4%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,25% hasta el 0,8%, y se calcula sobre la matriz polimérica (a).

20 Preferiblemente en las composiciones descritas y reivindicadas, el aditivo retardador de la llama bromado no polimérico es una mezcla binaria que comprende Tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromopropiléter) y Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter), y simultáneamente el polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo es al menos un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado.

25 Preferiblemente en las composiciones descritas y reivindicadas, el aditivo retardador de la llama bromado no polimérico es una mezcla binaria que comprende Tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromopropiléter) y Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter); y simultáneamente el polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo es un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado; estando contenidos en dicha composición los aditivos bromados en la mezcla binaria según una razón en peso entre Tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromopropiléter) y Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter) que varía en un intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5, preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15, incluso más preferiblemente comprendido entre 25:75 y 75:25; mientras que el copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado que está contenido en la composición en una concentración mayor que o igual al 5% en peso, preferiblemente mayor que o igual al 10% en peso; un porcentaje calculado con respecto a la suma de los tres retardadores de la llama contenidos en dicha composición.

35 En una realización preferida adicional, la presente invención se refiere a las composiciones tal como se describe y se reivindica en las que el aditivo retardador de la llama bromado no polimérico es una mezcla binaria que comprende Tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromopropiléter), Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter), y simultáneamente el polímero bromado es polibutadieno bromado; estando contenidos en dicha composición los aditivos bromados en la mezcla binaria según una razón en peso que varía en un intervalo comprendido entre 5:95 y 95:5, preferiblemente comprendido entre 15:85 y 85:15, incluso más preferiblemente comprendido entre 25:75 y 75:25, mientras que el polibutadieno bromado está contenido en una concentración mayor que el 5% en peso, preferiblemente mayor que el 10% en peso; un porcentaje calculado con respecto al peso de los tres retardadores de la llama (polimérico y/o no polimérico) contenidos en la composición polimérica expandible descrita y reivindicada.

40 En una realización preferida la presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende:

a) una matriz polimérica basada en polímeros aromáticos de vinilo;

b) desde el 0,1% hasta el 20% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un agente atérmano;

45 c) desde el 0,1% hasta el 4% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,15% hasta el 3,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,3%, calculado sobre la matriz polimérica (a), de Tetrabromobisfenol A bis 2,3 dibromopropiléter;

d) desde el 0,01% hasta el 10% en peso; preferiblemente desde el 0,1% hasta el 4%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,25% hasta el 1%, calculado sobre la matriz polimérica (a), de al menos un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado que contiene al menos el 50% de bromo;

50 e) desde el 0,01% hasta el 5% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un aditivo retardador de la llama sinérgico.

f) desde el 1% en peso hasta el 10% en peso de al menos un agente de expansión.

En una realización preferida la presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende:

a) una matriz polimérica basada en polímeros aromáticos de vinilo;

b) desde el 0,1% hasta el 20% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un agente atérmano;

- c) desde el 0,1% hasta el 4% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,15% hasta el 3,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,3%, calculado sobre la matriz polimérica (a), de Tetrabromobisfenol A bis 2,3 dibromopropiléter;
- 5 d) desde el 0,01% hasta el 10% en peso; preferiblemente desde el 0,1% hasta el 4%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,25% hasta el 0,8%, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado que contiene al menos el 50% de bromo;
- e) desde el 0,01% hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 0,1% hasta el 4%, incluso más preferiblemente desde el 0,15% hasta el 3,5%, incluso más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 2,3%, calculado sobre la matriz polimérica (a), de Tetrabromobisfenol A bis 2 metil-2,3 dibromopropiléter;
- 10 f) desde el 0,01% hasta el 5% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un aditivo retardador de la llama sinérgico.
- g) desde el 1% en peso hasta el 10% en peso de al menos un agente de expansión.

Las composiciones descritas y reivindicadas en el presente texto puede comprender preferiblemente desde el 2,5% hasta el 8% en peso, incluso más preferiblemente desde el 3% hasta el 7% en peso, de al menos un agente de expansión, una cantidad calculada con respecto a la matriz polimérica (a).

Cualquier agente de expansión que pueda incorporarse a un polímero puede usarse en las composiciones según la presente solicitud de patente. Preferiblemente los agentes de expansión pueden ser sustancias líquidas con un punto de ebullición que varía entre 10°C y 100°C a presión atmosférica; preferiblemente entre 20°C y 60°C. Los agentes de expansión que pueden usarse en la presente invención se eligen de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen desde 3 hasta 6 átomos de carbono; por ejemplo, n-pentano, iso-pentano, ciclo pentano, butano, isobutano y mezclas de los mismos; o derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen desde 1 hasta 3 átomos de carbono, tal como diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano y 1,1,2-trifluoroetano; o dióxido de carbono.

Con el fin de promover la retención del agente de expansión en la matriz polimérica (a), pueden usarse aditivos que pueden formar enlaces débiles (por ejemplo, puentes de hidrógeno) o enlaces fuertes (por ejemplo, aductos ácido-base) con el agente de expansión. Preferiblemente dichos aditivos se eligen de alcohol metílico, alcohol isopropílico, ftalato de dioctilo, carbonato de dimetilo, derivados que contienen un grupo amina.

Las composiciones según la presente invención pueden comprender una cantidad variable de desde el 0,01% en peso hasta el 5% en peso, calculada sobre la matriz polimérica (a), de aditivos retardadores de la llama sinérgicos, preferiblemente desde el 0,05% hasta el 1%, más preferiblemente desde el 0,1% hasta el 0,5% en peso. Un agente sinérgico se define como una sustancia que puede generar radicales que inducen la degradación del agente retardador de la llama halogenado con la formación de radicales de halógeno a la temperatura de la llama. Dicho aditivo sinérgico puede elegirse preferiblemente de un peróxido o un hidrocarburo inestable. Más preferiblemente, el aditivo sinérgico se elige de peróxido de dicumilo, 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxinonano. Los aditivos sinérgicos preferidos son peróxido de dicumilo, cuando se producen las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas con un procedimiento de polimerización en suspensión acuosa; 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano cuando se producen las composiciones descritas y reivindicadas a través de un procedimiento de polimerización de masa continua.

La composición descrita y reivindicada en la presente solicitud de patente puede comprender preferiblemente una cantidad variable de desde el 0,5% en peso hasta el 15% en peso, calculada sobre la matriz polimérica (a), de un aditivo atérmano; incluso más preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 7% en peso.

Un aditivo atérmano es un compuesto que tiene la función de hacer que un cuerpo sea opaco a los rayos caloríficos y, por lo tanto, lo convierta en un cuerpo aislante. Los agentes atérmanos adecuados para los fines de la presente invención se eligen de compuestos carbonáceos, preferiblemente coque, negro de carbón o grafito. Entre los coques, se prefieren coque de petróleo, coque de petróleo calcinado, coque de aguja y mezclas de los mismos. Entre los grafitos, se prefieren grafito natural, grafito sintético, grafito expandido y mezclas de los mismos. El agente atérmano preferido es coque, y en particular coque de petróleo, más en particular coque de petróleo calcinado o coque de aguja.

En las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en el presente texto, puede estar presente negro de carbón en cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 20% en peso, preferiblemente entre el 0,5% y el 15% en peso, más preferiblemente entre el 1% y el 7% en peso, siendo dicha cantidad calculada sobre la matriz polimérica (a).

50 En las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en el presente texto, puede estar presente grafito en cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 20% en peso, preferiblemente entre el 0,5% y el 15% en peso, más preferiblemente entre el 1% y el 7% en peso, siendo la cantidad calculada sobre la matriz polimérica (a).

En las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en el presente texto, puede estar presente coque de carbono (o simplemente coque) en cantidades comprendidas entre el 0,1% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente entre

el 0,5% en peso y el 15% en peso, incluso más preferiblemente entre el 1% en peso y el 7% en peso, calculadas sobre la matriz polimérica (a).

5 El coque usado en las composiciones descritas y reivindicadas en el presente texto, se presenta como un polvo finamente dividido con un tamaño de partícula (D_{90}) comprendido desde 0,2 micras hasta 100 micras, preferiblemente desde 1 micra hasta 40 micras, más preferiblemente desde 2 micras hasta 20 micras.

10 El tamaño de partícula de coque (D_{90}) se mide con un analizador de tamaño de partículas láser Malvern 2000 en vía húmeda, y la medición se realiza según las indicaciones del método ISO 13320: durante la medición, las partículas de coque se dispersan en agua destilada y luego se miden. El significado del valor dimensional D_{90} es tal como sigue: es el valor del diámetro de partícula, expresado en micrómetros, por debajo del cual se encuentran el 90% de la población en volumen de las partículas de polvo analizadas. Diámetro significa el tamaño de la partícula medida con el analizador de tamaño de partículas de láser tipo Malvern 2000 en vía húmeda, y la medición se realiza según las indicaciones del método ISO 13320.

15 El coque usado en las composiciones descritas y reivindicadas en el presente texto pueden tener un área de superficie comprendido desde 5 m²/g hasta 200 m²/g, preferiblemente desde 8 m²/g hasta 50 m²/g, medido según la norma ASTM D-3037-89 e indicado en el presente texto como BET.

Las características del coque indicado en el presente texto también son válidas para el coque de petróleo; en particular, para coque de petróleo calcinado o coque calcinado y coque de aguja.

20 El coque se produce mediante pirólisis de material orgánico, y se hace pasar, al menos en parte, a través de un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización. Preferiblemente, el material de partida orgánico es petróleo, carbón o lignito.

25 Más preferiblemente, el coque usado en la preparación de las composiciones poliméricas según la presente invención es el producto de la carbonización de la fracción de hidrocarburos de alto punto de ebullición procedente de la destilación de petróleo, convencionalmente conocida como una fracción residual pesada. En particular, el coque se obtiene a partir de la coquización de la fracción residual pesada, una operación realizada a altas temperaturas que produce de nuevo algunas fracciones ligeras y un sólido (coque de petróleo). El coque de petróleo así obtenido se calcina a una temperatura comprendida entre 1000°C y 1600°C (coque calcinado).

Si se usa una fracción residual pesada rica en componentes aromáticos, después de la calcinación y micro molienda, se forma un coque de aguja.

30 Más información sobre las características de los diferentes tipos de coque que pueden usarse en la presente invención, métodos de producción y caracterización de los diferentes grados disponibles comercialmente (coque verde, coque de brea procedente del carbón, coque retardado, coque fluido, coque de aguja, coque de alta calidad, coque calcinado) están disponibles en línea, en el sitio web "goldbook.iupac.org" o en "Pure Appl. Chem., 1995, vol. 67, n.º 3, páginas 473-506, Terminología recomendada para la descripción de carbono como sólido (Recomendaciones IUPAC 1995)".

35 El negro de carbón agente atérmano tiene un diámetro (D_{90}), medido usando el analizador de tamaño de partícula de láser Malvern 2000 en vía húmeda según el método ISO 13320. La medición del tamaño de partícula de negro de carbón se realiza según los métodos descritos anteriormente. Las partículas de negro de carbón tienen un D_{90} que varía entre 30 nm y 1000 nm, preferiblemente entre 40 nm y 500 nm.

40 El grafito está en forma de partículas que pueden tener un tamaño (D_{90}), medido con un analizador de tamaño de partículas de láser tipo Malvern 2000 en vía húmeda según el método ISO 13320 tal como se describió anteriormente para la misma medición con respecto a otros agentes atérmanos: las partículas de grafito tienen un D_{90} que varía desde 0,05 µm hasta 100 µm, preferiblemente desde 1 µm hasta 20 µm, con un área de superficie que varía desde 5 m²/g hasta 50 m²/g, medido según la norma ASTM D-3037-89 y también indicado como BET.

45 Los aditivos adicionales pueden añadirse a las composiciones según la presente invención (en general introducidos en los polímeros aromáticos de vinilo tradicionales) tales como agentes nucleantes, por ejemplo, ceras de polietileno o talco, agentes antioxidantes, pigmentos, agentes estabilizadores, agentes antiestáticos y agentes de liberación. También pueden dosificarse aditivos que puedan neutralizar los ácidos liberados debido a la descomposición de los compuestos halogenados introducidos en la masa polimérica como retardadores de la llama. Los aditivos con acción neutralizante que pueden usarse en la presente invención pueden incluir sustancias básicas de una naturaleza inorgánica tal como CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Al₂O₃, Al(OH)₃ y compuestos orgánicos que contienen grupos funcionales epoxi, compuestos que contienen grupos amina.

50 Los compuestos poliméricos descritos y reivindicados en la presente solicitud de patente pueden realizarse a través de un procedimiento de suspensión que prevé la disolución y/o dispersión del aditivo atérmano, los aditivos retardadores de la llama o mezclas de los mismos, y cualquier aditivo adicional en el comonomero y/o monómero aromático de vinilo. Una vez que se ha preparado la suspensión, comienza la polimerización en suspensión acuosa, durante la cual se añade un agente de expansión.

Las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente también pueden realizarse con un procedimiento de polimerización en suspensión acuosa o a través de un procedimiento de resuspensión de los gránulos poliméricos en la fase acuosa.

5 El procedimiento de polimerización en disolución acuosa puede realizarse usando sales inorgánicas de ácido fosfórico, más preferiblemente fosfato tricálcico de magnesio o fosfato/pirofosfato. Dichas sales inorgánicas de ácido fosfórico pueden añadirse a la mezcla de polimerización ya finamente dividida o pueden sintetizarse *in situ* por reacción, por ejemplo, entre pirofosfato de sodio y sulfato de magnesio.

La polimerización también puede realizarse en presencia de agentes de suspensión orgánicos adicionales tales como hidroxietilcelulosa, polivinilpirrolidona o poli(alcohol vinílico).

10 El sistema iniciador usado en el procedimiento de polimerización en suspensión acuosa, descrito y reivindicado en el presente texto comprende dos peróxidos, teniendo el primero un tiempo de valor medio de una hora a 85-95°C y teniendo el otro un tiempo de valor medio de una hora a 110-120°C. Ejemplos de tales iniciadores son peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y peroxi-2 etilhexilcarbonato de terc-butilo (Trigonox 117-Akzo).

15 La composición expandible de autoextinción de polímeros y/o copolímeros obtenidos tiene un peso molecular promedio MW comprendido entre 50000 y 300000, preferiblemente entre 70000 y 220000. En general, pueden encontrarse más detalles sobre procedimientos para la preparación de polímeros o copolímeros aromáticos de vinilo expandibles en disolución acuosa o, más generalmente, en polimerización en suspensión, en Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991).

20 Con el fin de aumentar la estabilidad de la suspensión, es posible aumentar la viscosidad de la disolución del reactivo, que comprende el monómero, mediante disolución del polímero aromático de vinilo en la suspensión, en una concentración comprendida entre el 1% y el 30% en peso, preferiblemente comprendida entre el 5% y el 20%, calculada sobre el monómero solo. La disolución puede obtenerse mediante disolución de un polímero preformado (por ejemplo, polímero reciente o fragmentos de polimerizaciones y/o expansiones anteriores) en la mezcla de reactivo o mediante polimerización previa en masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtengan concentraciones mencionadas anteriormente, y luego continuando la polimerización en suspensión acuosa.

25 Durante la polimerización en suspensión, se usan aditivos de polimerización adicionales, normalmente usados para producir polímeros aromáticos de vinilo expandibles, tal como agentes estabilizadores de suspensión, agentes de transferencia de cadena, adyuvantes de expansión, agentes nucleantes, plastificantes y agentes antillama.

30 Además, durante la polimerización en suspensión, pueden dosificarse compuestos organobromados, organoclorados o polímeros halogenados, con el fin de impartir propiedades retardadoras de la llama a los artículos expandidos obtenidos para la transformación de los gránulos expandibles.

35 En el procedimiento de polimerización en suspensión acuosa, los agentes de expansión se añaden preferiblemente durante la etapa de polimerización, o posteriormente a través de la tecnología de re-suspensión. Los agentes de expansión se eligen de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen desde 3 hasta 6 átomos de carbono tal como n-pentano, iso-pentano, ciclo-pentano y mezclas de los mismos; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen desde 1 hasta 3 átomos de carbono, tal como, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono y agua.

40 Al final del procedimiento de polimerización en suspensión acuosa, posiblemente al final de la re-suspensión, los gránulos sustancialmente esféricos de polímero se obtienen con un diámetro promedio comprendido entre 0,2 mm y 3 mm. Dichos gránulos expandibles contienen las composiciones descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente en todas sus formas preferidas.

Dentro de los gránulos expandibles los agentes de expansión y cualquier aditivo se dispersan de manera uniforme.

45 Los gránulos expandibles se descargan entonces del reactor de polimerización y se lavan, continua o discontinuamente con tensioactivos no iónicos o, alternativamente, con ácidos, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 5.041.465. Los gránulos de polímero pueden tratarse térmicamente con aire a una temperatura comprendida entre 20°C y 60°C.

Las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente también pueden realizarse a través de un procedimiento de masa continua que prevé las siguientes etapas en la secuencia:

50 i. mezclar un polímero y/o copolímero aromático de vinilo en forma de gránulo o polvo o ya en el estado fundido con un aditivo atérmico, como tal o en forma de mezcla madre (que comúnmente se conoce como composición concentrada), y cualquier aditivo adicional, para formar una mezcla polimérica;

ii. posiblemente, si no está ya en el estado fundido, llevar la mezcla polimérica hasta una temperatura superior al punto de fusión del polímero aromático de vinilo;

- iii. incorporar en la mezcla fundida polimérica al menos un agente de expansión, aditivos retardadores de la llama o mezclas de los mismos, y cualquier aditivo adicional, formando una composición polimérica aromática de vinilo;
- iv. mezclar la composición polimérica así obtenida por medio de elementos mezcladores estáticos o dinámicos;
- 5 v. enviar la composición polimérica después del mezclado a una cadena de corte bajo presión. Una cadena de corte usada es, por ejemplo, la descrita en el documento US 7.320.585 con un "Sistema de Boquillas de Pulverización". Los gránulos expandibles según la presente invención también pueden producirse con un tipo diferente de cadena, en la que el polímero se corta en una cámara de granulación llena de agua, un sistema conocido como "corte bajo el agua". En este caso, durante la etapa de corte, el polímero permanece completamente inmerso en agua, y la presión de agua en la cámara de granulación es mayor que 3 bares.
- 10 Al final del procedimiento de masa continua, las composiciones obtenidas están en forma de gránulos de polímero con forma esferoidal con un diámetro promedio comprendido entre 0,2 y 3 mm.
- Dentro de los gránulos expandibles producidos a través del procedimiento de producción de masa continua, los agentes de expansión, agentes atérmanos, retardadores de la llama y cualquier aditivo se dispersan de manera uniforme en el polímero.
- 15 Las composiciones poliméricas descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente también pueden realizarse a través de un procedimiento de extrusión directa. Según dicho procedimiento, los aditivos atérmanos como tal o en forma de mezcla madre, aditivos retardadores de la llama o mezclas de los mismos, como tal o en forma de mezcla madre, aditivos retardadores de la llama o mezclas de los mismos, como tal, o en forma de mezcla madre y al menos un agente de expansión se alimentan directamente a una mezcla de gránulos de polímero y/o copolímero.
- 20 Las composiciones descritas y reivindicadas en la presente solicitud de patente permiten una reducción significativa de la dosis de retardadores de la llama bromados introducidos en la matriz polimérica con el fin de preparar artículos de poliestireno expandido a prueba de fuego, tal como puede observarse en la comparación entre los ejemplos comparativos y los ejemplos de la invención descritos a continuación.
- 25 La dosificación de dichas composiciones también ha determinado una mejora considerable del grado de capacidad de expansión de productos que contienen cargas atérmanas. De hecho, los artículos expandidos producidos usando las mezclas retardadoras de la llama según esta invención han alcanzado valores de densidad mínima más bajos que los observados usando retardadores de la llama individuales tal como puede observarse en la comparación entre los ejemplos comparativos y los ejemplos 1-3 de la invención. Los mismos ejemplos muestran una reducción sensible de la cantidad de ácido bromhídrico contenido en los gránulos expandibles, producidos debido a la degradación experimentada por los
- 30 compuestos organobromados.
- A continuación, se proporcionan algunos ejemplos demostrativos para una mejor comprensión de la invención y del alcance de la solicitud. Tales ejemplos no constituyen de ninguna manera una limitación al alcance de la presente invención.
- Ejemplo comparativo 1 (procedimiento de masa continua)**
- 35 Se mezclan 40,1 partes de poliestireno N1782; 3 partes de SAN vendido por Versalis como Kostil B 855 (que contienen el 15% de acrilonitrilo con MFI = 5 g/10 minutos a 200°C-5 kg); y 56,9 partes de coque de carbono calcinado 4287 Asbury en una extrusora de doble husillo. Se usa el producto extruido como material concentrado, en la producción de materiales compuestos expandibles según la presente invención.
- 40 Se alimentan 89,8 partes de etilbenceno, 786,2 partes de estireno, 0,2 partes de divinilbenceno y 123,8 partes del concentrado preparado como anteriormente en un reactor con agitación y se disuelven para un total de 1000 partes. La reacción se realiza a 125°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas. La composición fluida a la salida se alimenta entonces a un segundo reactor en el que se completa la reacción a 135°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas.
- 45 La composición polimérica reactiva, que tiene una conversión del 72%, se calienta hasta 240°C y luego se alimenta al desvolatilizador para eliminar el disolvente y el monómero residual. La composición resultante tiene una temperatura de transición vítrea de 101°C, un índice de fluidez (MFI 200°C, 5 kg) de 9 g/10', un peso molecular MW de 190000 g/mol y una razón MW/Mn de 2,8, en la que MW es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número.
- Se recoge la composición aromática de vinilo en un tanque calentado y se alimenta a un intercambiador de calor para reducir su temperatura hasta 200°C.
- 50 Se alimentan 125,9 partes de poliestireno N2982, 21 partes de HP 900 (hexabromociclododecano que tiene el número de registro CAS 3194-55-6, vendido por la empresa Albemarle) y 3,1 partes de Perkadox 30@ (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), para un total de 150 partes en una extrusora de doble husillo. Una bomba de engranajes aumenta la presión de suministro del aditivo fundido hasta 26 MPa manométricos (260 barg). Entonces, se presurizan 50

partes de una mezcla de n-pentano (70%) e isopentano (30%) y se inyectan al suministro del aditivo. El mezclado se completa a través de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 200°C.

5 La composición así mezclada se añade a 850 partes de la composición aromática de vinilo procedente del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan entonces a través de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo (de residencia) medio calculado de 7 minutos. La composición se distribuye entonces a la cadena, donde se extruye a través de una serie de orificios con un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y corte con una serie de cuchillas rotativas (según la patente estadounidense n.º 2005/0123638). La presión de granulación es de 5 barg y la velocidad de deformación de corte se elige para obtener granulados que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa el agua como líquido de pulverización y el nitrógeno como gas portador. La razón entre la velocidad de flujo del agua pulverizada y la velocidad de flujo de la masa polimérica es 30 y la que existe entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es de 40°C.

10 Se secan las perlas granuladas resultantes con un secador centrífugo y entonces se cubren. Se prepara el recubrimiento añadiendo a las 1,5 partes anteriores de monoestearato de glicerilo, 1 parte de tristearato de glicerilo, 1 parte de estearato de zinc y 0,2 partes de polisorbato 80 (vendido por la empresa Croda con el nombre comercial Crillet 4 Super) por 1000 partes de perlas granuladas secas. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado a través de un mezclador de husillo continuo. El tamaño de los gránulos expandibles sometidos al procedimiento de expansión está comprendido entre 0,9 y 1,6 mm.

20 El producto se ha expandido previamente en un expansor previo discontinuo producido por la empresa AMD, modelo P125 D (volumen útil a nivel: 125 litros), usando vapor a la temperatura de 100°C. Se ajustó la presión del vapor usada para la expansión previa de los gránulos poliméricos a 0,1 bares. La cantidad de gránulos expandibles alimentada al expansor previo es de 1000 g. Se dejaron que las perlas expandidas madurasen durante 12 horas y luego se usaron para moldear bloques (dimensiones 1040 mm x 1030 mm x 550 mm).

25 Se colocan algunas losas obtenidas del bloque de material expandido en el horno a 70°C durante 2 días (pentano residual inferior al 0,15%); luego se obtienen las muestras (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102-B2. Las muestras pasan el ensayo. La conductividad térmica fue de 30,6 mW/mK (medida según el método ISO 8301). La densidad de las losas expandidas es de 17,0 g/l. Los gránulos expandibles contienen 2150 ppm de ácido bromhídrico.

Ejemplo comparativo 2 (procedimiento de masa continua)

30 Se mezclan 40,1 partes de poliestireno N1782; 3 partes de SAN vendido por Versalis como Kostil B 855 (que contienen el 15% de acrilonitrilo con MFI = 5 g/10 minutos a 200°C-5 kg); y 56,9 partes de coque de carbono calcinado 4287 Asbury usado en el ejemplo 1 en una extrusora de doble husillo. Se usa el producto extruido como material concentrado, en la producción de materiales compuestos expandibles según la presente invención.

35 En un reactor con agitación se alimentan 89,8 partes de etilbenceno, 786,2 partes de estireno y 0,2 partes de divinilbenceno a un reactor con agitación. Se alimentan 123,8 partes del concentrado preparado como anteriormente al reactor y se disuelven para un total de 1000 partes. La reacción se realiza a 125°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas. La composición fluida a la salida se alimenta entonces a un segundo reactor en el que se completa la reacción a 135°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas.

40 La composición polimérica reactiva, que tiene una conversión del 72%, se calienta hasta 240°C y luego se alimenta al desvolatilizador para eliminar el disolvente y el monómero residual. La composición resultante tiene una temperatura de transición vítrea de 101°C, un índice de fluidez (MFI 200°C, 5 kg) de 9 g/10', un peso molecular MW de 190000 g/mol y una razón MW/Mn de 2,8, en la que MW es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número.

Se recoge la composición aromática de vinilo en un tanque calentado y se alimenta a un intercambiador de calor para reducir su temperatura hasta 200 °C.

45 Se alimentan 109,1 partes de poliestireno N2982, 37,8 partes de tetrabromobisfenol A 2,3 dibromopropil éter (CAS 21850-44-2) y 3,1 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), para un total de 150 partes en una extrusora de doble husillo. Una bomba de engranajes aumenta la presión de suministro del aditivo fundido hasta 26 MPa manométricos (260 barg). Entonces, se presurizan 50 partes de una mezcla de n-pentano (70%) e isopentano (30%) y se inyectan al suministro del aditivo. La mezcla se completa a través de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 200 °C.

55 La composición así mezclada se añade a 850 partes de la composición aromática de vinilo procedente del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan entonces a través de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo (de residencia) medio calculado de 7 minutos. La composición se distribuye entonces a la cadena, donde se extruye a través de una serie de orificios con un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y corte con una serie de cuchillas rotativas (según la patente estadounidense n.º 2005/0123638). La presión de granulación es de 5 barg y la velocidad de deformación de corte se elige para obtener granulados que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa el agua como líquido de pulverización y el nitrógeno como gas portador. La razón entre la velocidad de flujo del

agua pulverizada y la velocidad de flujo de la masa polimérica es 30 y la que existe entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es de 40°C.

5 Se secan las perlas granuladas resultantes con un secador centrífugo y entonces se cubren. Se prepara el recubrimiento añadiendo a las 1,5 partes anteriores de monoestearato de glicerilo, 1 parte de tristearato de glicerilo, 1 parte de estearato de zinc y 0,2 partes de polisorbato 80 (vendido por la empresa Croda con el nombre comercial Crillet 4 Super) por 1000 partes de perlas granuladas secas. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado a través de un mezclador de husillo continuo.

10 Se realizaron la expansión de las perlas granuladas y la moldura tal como se indica en el ejemplo comparativo 1. Se colocan algunas losas aún obtenidas como en el ejemplo comparativo 1 en el horno a 70°C durante 2 días (pentano residual inferior al 0,15 %): luego se obtienen las muestras (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102-B2. Las muestras pasan el ensayo. La conductividad térmica medida en los artículos expandidos obtenidos del bloque fue de 30,6 mW/mK (según la norma ISO 8301). La densidad de las losas expandidas es de 16,7 g/l. Los gránulos expandibles contienen 290 ppm de ácido bromhídrico.

Ejemplo comparativo 3 (procedimiento de masa continua)

15 Se repitió el ejemplo comparativo 2. Se preparó la mezcla madre con los aditivos retardadores de la llama alimentando 124,9 g de poliestireno N2982, 22 partes de Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter) y 3,1 partes de Perkadox 30 (2,3 dimetil difenil butano -Akzo Nobel) para un total de 150 partes, a la extrusora de doble husillo.

20 Tal como se indicó en el ejemplo comparativo 2, los ingredientes se mezclan entonces a través de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo (de residencia) medio calculado de 7 minutos. Luego se distribuye la composición a la cadena, en la que se extruye a través de varios agujeros que tienen un diámetro de 0,5 mm, según los métodos descritos en el ejemplo comparativo 1. La presión de granulación es de 5 barg y la velocidad de deformación de corte se elige para obtener granulados que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa el agua como líquido de pulverización y el nitrógeno como gas portador. La razón entre la velocidad de flujo del agua pulverizada y la velocidad de flujo de la masa polimérica es 30 y la que existe entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es de 40°C.

25 Se secan las perlas granuladas resultantes con un secador centrífugo y entonces se cubren. El revestimiento es el mismo usado en el ejemplo comparativo 1. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado a través de un mezclador de husillo continuo.

30 Se realizaron la expansión de las perlas granuladas y la moldura tal como en el ejemplo comparativo 1. Se colocan algunas losas aún obtenidas como en el ejemplo comparativo 1 en el horno a 70°C durante 2 días (pentano residual inferior al 0,15%): luego se obtienen las muestras (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102-B2. La conductividad térmica medida en los artículos expandidos obtenidos de los bloques de material expandido fue de 30,8 mW/mK (medida según el método ISO 8301). La densidad de las losas expandidas es de 16,8 g/l. Los gránulos expandibles contienen 1800 ppm de ácido bromhídrico.

Ejemplo 1

35 Se repitió el ejemplo comparativo 2. Se preparó la mezcla madre con los aditivos retardadores de la llama alimentando 126 g de poliestireno N2982, una mezcla de retardadores de la llama que comprende 15,7 partes de tetrabromobisfenol A 2,3 dibromopropil éter y 5,2 partes de copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado (Emerald Innovation 3000) y 3,1 partes de Perkadox 30 (2,3 dimetil difenil butano, Akzo Nobel) para un total de 150 partes, a la extrusora de doble husillo.

40 Tal como se indicó en el ejemplo comparativo 2, los ingredientes se mezclan entonces a través de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo (de residencia) medio calculado de 7 minutos. Luego se distribuye la composición a la cadena, en la que se extruye a través de varios agujeros que tienen un diámetro de 0,5 mm, según los métodos descritos en el ejemplo comparativo 1. La presión de granulación es de 5 barg y la velocidad de deformación de corte se elige para obtener granulados que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa el agua como líquido de pulverización y el nitrógeno como gas portador. La razón entre la velocidad de flujo del agua pulverizada y la velocidad de flujo de la masa polimérica es 30 y la que existe entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es de 40°C.

45 Se secan las perlas granuladas resultantes con un secador centrífugo y entonces se cubren. El revestimiento es el mismo usado en el ejemplo comparativo 1. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado a través de un mezclador de husillo continuo.

50 Se realizaron la expansión de las perlas granuladas y la moldura tal como en el ejemplo comparativo 1. Se colocan algunas losas aún obtenidas como en el ejemplo 1 en el horno a 70°C durante 2 días (pentano residual inferior al 0,15%): luego se obtienen las muestras (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102-B2. Las muestras pasan el ensayo.

La conductividad térmica medida en los artículos expandidos obtenidos de un bloque de material expandido fue de 30,5 mW/mK (medida según el método ISO 8301). La densidad de las losas expandidas es de 15,8 g/l. Los gránulos expandibles contienen 250 ppm de ácido bromhídrico.

Ejemplo 2

5 Se repitió el ejemplo comparativo 2. Se preparó la mezcla madre con los aditivos retardadores de la llama alimentando 126 g de poliestireno N2982, una mezcla de retardadores de la llama que comprende 15,7 partes de tetrabromobisfenol A 2,3 dibromopropil éter y 3,1 partes de copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado (Emerald Innovation 3000), 2,1 partes de Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter) y 3,1 partes de Perkadox 30 (2,3 dimetil difenil butano, Akzo Nobel) para un total de 150 partes, a la extrusora de doble husillo.

10 Tal como se indicó en el ejemplo comparativo 2, los ingredientes se mezclan entonces a través de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo (de residencia) medio calculado de 7 minutos. Luego se distribuye la composición a la cadena, en la que se extruye a través de varios agujeros que tienen un diámetro de 0,5 mm, según los métodos descritos en el ejemplo comparativo 1. La presión de granulación es de 5 barg y la velocidad de deformación de corte se elige para obtener granulados que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa el agua como líquido de pulverización y el nitrógeno como gas portador. La razón entre la velocidad de flujo del agua pulverizada y la velocidad de flujo de la masa polimérica es 30 y la que existe entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es de 40°C.

Se secan las perlas granuladas resultantes con un secador centrífugo y entonces se cubren. El revestimiento es el mismo usado en el ejemplo comparativo 1. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado a través de un mezclador de husillo continuo.

20 Se realizaron la expansión de las perlas granuladas y la moldura tal como se describe en el ejemplo comparativo 1. Se colocan algunas losas aún obtenidas como en el ejemplo comparativo 1 en el horno a 70°C durante 2 días (pentano residual inferior al 0,15%): luego se obtienen las muestras (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102-B2. Las muestras pasan el ensayo.

25 La conductividad térmica medida en los artículos expandidos obtenidos de un bloque de material expandido fue de 30,3 mW/mK (medida según el método ISO 8301). La densidad de las losas expandidas es de 16 g/l. Los gránulos expandibles contienen 280 ppm de ácido bromhídrico.

Ejemplo 3

30 Se repitió el ejemplo comparativo 2. Se preparó la mezcla madre con los aditivos retardadores de la llama alimentando 124,9 g de poliestireno N2982, una mezcla de retardadores de la llama que comprende 16,8 partes de tetrabromobisfenol A 2,3 dibromopropil éter y 5,2 partes de Tetrabromobisfenol A Bis (2 metil 2,3 dibromopropil éter) y 3,1 partes de Perkadox 30 (2,3 dimetil difenil butano, Akzo Nobel) para un total de 150 partes, a la extrusora de doble husillo.

35 Tal como se indicó en el ejemplo comparativo 2, los ingredientes se mezclan entonces a través de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo (de residencia) medio calculado de 7 minutos. Luego se distribuye la composición a la cadena, en la que se extruye a través de varios agujeros que tienen un diámetro de 0,5 mm, según los métodos descritos en el ejemplo comparativo 1. La presión de granulación es de 5 barg y la velocidad de deformación de corte se elige para obtener granulados que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa el agua como líquido de pulverización y el nitrógeno como gas portador. La razón entre la velocidad de flujo del agua pulverizada y la velocidad de flujo de la masa polimérica es 30 y la que existe entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es de 40°C.

40 Se secan las perlas granuladas resultantes con un secador centrífugo y entonces se cubren. El revestimiento es el mismo usado en el ejemplo comparativo 1. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado a través de un mezclador de husillo continuo.

45 Se realizaron la expansión de las perlas granuladas y la moldura tal como se describe en el ejemplo comparativo 1. Se colocan algunas losas aún obtenidas como en el ejemplo comparativo 1 en el horno a 70°C durante 2 días (pentano residual inferior al 0,15%): luego se obtienen las muestras (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102-B2. Las muestras pasan el ensayo.

La conductividad térmica medida en los artículos expandidos obtenidos de un bloque de material expandido fue de 30,8 mW/mK (medida según el método ISO 8301). La densidad de las losas expandidas es de 16,1 g/l. Los gránulos expandibles contienen 380 ppm de ácido bromhídrico.

Ejemplo comparativo 4 (procedimiento de masa continua)

50 Se mezclan 82,1 partes de poliestireno N1782; 3 partes de SAN vendido por Versalis como Kostil B 855 (que contienen el 15% de acrilonitrilo con MFI = 5 g/10 minutos a 200°C-5 kg); y 14,9 partes de coque de carbono calcinado 4287 Asbury en una extrusora de doble husillo. Se usa el producto extruido como material concentrado, en la producción de materiales compuestos expandibles según la presente invención.

Se alimentan 89,8 partes de etilbenceno, 786,2 partes de estireno, 0,2 partes de divinilbenceno y 123,8 partes del concentrado preparado como anteriormente en un reactor con agitación y se disuelven para un total de 1000 partes. La reacción se realiza a 125°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas. La composición fluida a la salida se alimenta entonces a un segundo reactor en el que se completa la reacción a 135°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas.

5 La composición polimérica reactiva, que tiene una conversión del 72%, se calienta hasta 240°C y luego se alimenta al desvolatilizador para eliminar el disolvente y el monómero residual. La composición resultante tiene una temperatura de transición vítrea de 101°C, un índice de fluidez (MFI 200°C, 5 kg) de 9 g/10 min, un peso molecular MW de 190000 g/mol y una razón MW/Mn de 2,8, en la que MW es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número.

10 Se recoge la composición aromática de vinilo en un tanque calentado y se alimenta a un intercambiador de calor para reducir su temperatura hasta 200°C.

15 Se alimentan 109,1 partes de poliestireno N2982, 37,8 partes de Tetrabromobisfenol A bis (2,3 dibromopropiléter) y 3,1 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), para un total de 150 partes en una extrusora de doble husillo. Una bomba de engranajes aumenta la presión de suministro del aditivo fundido hasta 26 MPa manométricos (260 barg). Entonces, se presurizan 50 partes de una mezcla de n-pentano (70%) e isopentano (30%) y se inyectan al suministro del aditivo. La mezcla se completa a través de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 200°C.

20 La composición así mezclada se añade a 850 partes de la composición aromática de vinilo procedente del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan entonces a través de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo (de residencia) medio calculado de 7 minutos. La composición se distribuye entonces a la cadena, donde se extruye a través de una serie de orificios con un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y corte con una serie de cuchillas rotativas (según la patente estadounidense n.º 2005/0123638). La presión de granulación es de 5 barg y la velocidad de deformación de corte se elige para obtener granulados que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa el agua como líquido de pulverización y el nitrógeno como gas portador. La razón entre la velocidad de flujo del agua pulverizada y la velocidad de flujo de la masa polimérica es 30 y la que existe entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es de 40°C.

30 Se secan las perlas granuladas resultantes con un secador centrífugo y entonces se cubren. Se prepara el recubrimiento añadiendo a las 1,5 partes anteriores de monoestearato de glicerilo, 1 parte de tristearato de glicerilo, 1 parte de estearato de zinc y 0,2 partes de polisorbato 80 (vendido por la empresa Croda con el nombre comercial Crillet 4 Super) por 1000 partes de perlas granuladas secas. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado a través de un mezclador de husillo continuo. El tamaño de los gránulos expandibles sometidos al procedimiento de expansión está comprendido entre 0,9 y 1,6 mm.

35 El producto se ha expandido previamente en un expansor previo discontinuo producido por la empresa AMD, modelo P125 D (volumen útil a nivel: 125 litros), usando vapor a la temperatura de 100°C. Se ajustó la presión del vapor usada para la expansión previa de los gránulos poliméricos a 0,1 bares. La cantidad de gránulos expandibles alimentada al expansor previo es de 1000 g. Se dejaron que las perlas expandidas madurasen durante 12 horas y luego se usaron para moldear bloques (dimensiones 1040 mm x 1030 mm x 550mm).

40 Se colocan algunas losas obtenidas del bloque de material expandido en el horno a 70°C durante 2 días (pentano residual inferior al 0,15%); luego se obtienen las muestras (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102-B2. Las muestras pasan el ensayo. La conductividad térmica fue de 33,8 mW/mK (medida según el método ISO 8301). La densidad de las losas expandidas es de 16,5 g/l. Los gránulos expandibles contienen 180 ppm de ácido bromhídrico.

Ejemplo 4

45 Se repitió el ejemplo comparativo 4. Se preparó la mezcla madre con los aditivos retardadores de la llama alimentando 130,1 g de poliestireno N2982, una mezcla de retardadores de la llama que comprende 12,6 partes de tetrabromobisfenol A 2,3 dibromopropil éter, 4,2 partes de copolímero en bloque de estireno/butadieno bromado (Emerald Innovation 3000) y 3,1 partes de Perkadox 30 (2,3 dimetil difenil butano, Akzo Nobel) para un total de 150 partes, a la extrusora de doble husillo.

50 Tal como se indicó en el ejemplo comparativo 2, los ingredientes se mezclan entonces a través de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo (de residencia) medio calculado de 7 minutos. Luego se distribuye la composición a la cadena, en la que se extruye a través de varios agujeros que tienen un diámetro de 0,5 mm, según los métodos descritos en el ejemplo comparativo 1. La presión de granulación es de 5 barg y la velocidad de deformación de corte se elige para obtener granulados que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa el agua como líquido de pulverización y el nitrógeno como gas portador. La razón entre la velocidad de flujo del agua pulverizada y la velocidad de flujo de la masa polimérica es 30 y la que existe entre el nitrógeno y la masa polimérica es 20. La temperatura del agua es de 40°C.

Se secan las perlas granuladas resultantes con un secador centrífugo y entonces se cubren. El revestimiento es el mismo usado en el ejemplo comparativo 1. Los aditivos de revestimiento se mezclan con el granulado a través de un mezclador de husillo continuo.

5 Se realizaron la expansión de las perlas granuladas y la moldura tal como se describe en el ejemplo comparativo 1. Se colocan algunas losas aún obtenidas como en el ejemplo comparativo 1 en el horno a 70°C durante 2 días (pentano residual inferior al 0,15%): luego se obtienen las muestras (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102-B2. Las muestras pasan el ensayo.

10 La conductividad térmica medida en los artículos expandidos obtenidos de un bloque de material expandido fue de 33,6 mW/mK (medida según el método ISO 8301). La densidad de las losas expandidas es de 15,9 g/l. Los gránulos expandibles contienen 280 ppm de ácido bromhídrico.

Método para la determinación de bromuros

15 Se coloca una muestra pesada de 0,1 - 1,5 g (basada en los bromuros esperados) de composición polimérica que contiene el compuesto bromado en un tubo de ensayo de 50 ml y se disuelve con 15 ml de cloroformo. Después de disolver, se añaden 25 ml de eluyente para cromatografía iónica (disolución acuosa de NaHCO₃ 0,0020 M y Na₂CO₃ 0,0013 M), se cierra el tubo de ensayo y se agita durante 20 minutos. Después de agitar, se deja que las fases orgánicas y acuosas se separen y se analiza esta última con cromatografía iónica Metrohm Mod Compact 761 IC con columna Metrohm Dual2 (Cod. 6.1006.100) y supresor de conductividad, con pre-columna Metrosep A Supp 4/5 (Cod. 6.1006.500). La concentración de la disolución se obtiene a partir del cromatograma y se expresa en ppm p/p.

Tabla 1

| Ejemplos | % de coque (p/p) | FR CAS: 3194-55-6 % (p/p) | FR CAS: 21850-44-2 % (p/p) | FR CAS: 9741684-7 % (p/p) | FR CAS: 1195978-93-8 % (p/p) | HBr (ppm) | Densidad de los artículos (g/l) |
|-----------------|------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------|---------------------------------|
| Comp. Ejemplo 1 | 5,7 | 2,0 | | | | 2150 | 17,0 |
| Comp. Ejemplo 2 | 5,7 | | 3,6 | | | 290 | 16,7 |
| Comp. Ejemplo 3 | 5,7 | | | 2,1 | | 1800 | 16,8 |
| Comp. Ejemplo 4 | 1,5 | | 3,4 | | | 180 | 16,5 |
| Ejemplo 1 | 5,7 | | 1,5 | | 0,5 | 250 | 15,8 |
| Ejemplo 2 | 5,7 | | 1,5 | 0,2 | 0,3 | 280 | 16,0 |
| Ejemplo 3 | 5,7 | | 1,6 | 0,5 | | 380 | 16,1 |
| Ejemplo 4 | 1,5 | | 1,2 | | 0,4 | 160 | 15,9 |

20

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica expandible que comprende:
 - a) una matriz polimérica que contiene polímeros y/o copolímeros aromáticos de vinilo;
 - b) desde el 0,1% hasta el 20% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un agente atérmano;
 - 5 c) desde el 0,1% hasta el 4% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de al menos un aditivo retardador de la llama bromado no polimérico;
 - d) desde el 0,01% hasta el 10% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de al menos un polímero bromado que contiene al menos el 50% de bromo;
 - 10 e) desde el 0,01% hasta el 5% en peso, calculado sobre la matriz polimérica (a), de un aditivo retardador de la llama sinérgico;
 - f) desde el 1% en peso hasta el 10% en peso de al menos un agente de expansión.
2. Composición polimérica según la reivindicación 1 en la que la cantidad de aditivos retardadores de la llama bromados no poliméricos oscila entre el 0,2% y el 2,3% en peso y se calcula sobre la matriz polimérica (a).
3. Composición polimérica según la reivindicación 1 en la que la cantidad de los polímeros bromados oscila entre el 0,1% y el 4% en peso y se calcula sobre la matriz polimérica (a).
- 15 4. Composición polimérica según la reivindicación 3 en la que la cantidad de los polímeros bromados oscila entre el 0,25% y el 0,8% en peso y se calcula sobre la matriz polimérica (a).
5. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en la que los aditivos retardadores de la llama bromados no poliméricos se seleccionan de derivados de Bisfenol A.
- 20 6. Composición polimérica según la reivindicación 5 en la que los derivados de Bisfenol A se seleccionan de Tetrabromobisfenol A bis-(2,3-dibromopropiléter), Tetrabromobisfenol A bis-(2-metil-2,3-dibromopropil éter), Tetrabromobisfenol A bis (2-hidroxietil)éter, Tetrabromobisfenol A bis alil éter, Tetrabromobisfenol A, Tetrabromobisfenol A bis (glicidil éter); y mezclas de los mismos.
- 25 7. Composición polimérica según la reivindicación 6 en la que los aditivos retardadores de la llama no poliméricos son una mezcla binaria que comprende Tetrabromobisfenol A bis-(2,3-dibromopropiléter) y Tetrabromobisfenol bis-(2-metil-2,3-dibromopropil éter), en la que dichos aditivos están contenidos en dicha mezcla según la razón en peso entre Tetrabromobisfenol A bis-(2,3-dibromopropiléter) y Tetrabromobisfenol A bis-(2-metil-2,3-dibromopropil éter) que varía en el intervalo comprendido entre 5:95 y 95: 5.
- 30 8. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en la que los polímeros bromados que contienen al menos el 50% de bromo, se seleccionan de poliestireno bromado, el copolímero Tetrabromobisfenol A 2,2-bis-[4-(2,3-epoxipropoxi)-dibromofenil]-propano, polibutadieno bromado, y copolímeros en bloque de estireno-butadieno bromados, y mezclas de los mismos.
- 35 9. Composición polimérica según la reivindicación 8 en la que los polímeros bromados que contienen al menos el 50% de bromo son una mezcla que contiene poliestireno bromado y el copolímero Tetrabromobisfenol A 2,2-bis-[4-(2,3-epoxipropoxi)-dibromofenil]-propano.
10. Composición polimérica según la reivindicación 8 en la que los polímeros bromados que contienen al menos el 50% de bromo son una mezcla que comprende polibutadieno bromado y al menos un copolímero en bloque de estireno-butadieno bromado.
- 40 11. Composición polimérica según la reivindicación 8 en la que los polímeros bromados que contienen al menos el 50% de bromo son una mezcla que comprende poliestireno bromado y al menos un copolímero en bloque de estireno-butadieno bromado.
12. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el aditivo retardador de la llama no polimérico es Tetrabromobisfenol A bis alil éter, y el polímero bromado que contiene al menos el 50% en peso de bromo es un copolímero en bloque de estireno-butadieno bromado.
- 45 13. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el aditivo retardador de la llama no polimérico es una mezcla entre Tetrabromobisfenol A bis-(2,3-dibromopropiléter) y Tetrabromobisfenol bis-(2-metil-2,3-dibromopropil éter); y el polímero bromado que contiene al menos el 50% en peso de bromo es un copolímero en bloque de estireno-butadieno bromado.
- 50 14. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en la que los polímeros aromáticos de vinilo se obtienen mediante homopolimerización o copolimerización de los monómeros aromáticos de vinilo seleccionados

- 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.
- 5 15. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en la que los copolímeros aromáticos de vinilo se obtienen a partir de monómeros aromáticos de vinilo y los comonómeros de vinilo seleccionados de dienos, nitrilos, ésteres de alquilo que tienen desde 1 hasta 8 átomos de carbono y derivados de ácido acrílico o metacrílico, acetato de vinilo, y mezclas de los mismos.
- 10 16. Composición según la reivindicación 15 en la que se seleccionan mezclas de comonómeros de vinilo de estireno-butadieno, estireno-isopreno, estireno-butadieno hidrogenado, estireno-isopreno hidrogenado, estireno-acrilonitrilo, estireno-acrilato de alquilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato de alquilo, estireno-butadieno-metacrilato de alquilo, estireno-acrilonitrilo-acrilato de alquilo, estireno-acetato de vinilo.
17. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en la que la cantidad de aditivos retardadores de la llama sinérgicos oscila entre el 0,05% y el 1%, calculada con respecto a la matriz polimérica (a).
- 15 18. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 en la que el agente sinérgico se selecciona de un peróxido o un hidrocarburo inestable que puede generar radicales que inducen la degradación del agente retardador de la llama halogenado con la formación de radicales de halógeno a la temperatura de la llama.
19. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 que comprende una cantidad de desde el 0,5% en peso hasta el 15% en peso, calculada sobre la matriz polimérica (a), de un aditivo atérmano.
- 20 20. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 que comprende una cantidad de desde el 1% en peso hasta el 7% en peso, calculada sobre la matriz polimérica (a), de un aditivo atérmano.
21. Composición polimérica según la reivindicación 19 o 20 en la que el aditivo atérmano se selecciona de compuestos carbonáceos.
22. Composición polimérica según la reivindicación 21 en la que el aditivo atérmano se selecciona de coque, negro de carbón o grafito.
- 25 23. Composición polimérica según la reivindicación 22 en la que el coque tiene un tamaño de partícula D_{90} comprendido desde 0,2 hasta 100 micrómetros y un área de superficie comprendido desde 5 m²/g hasta 200 m²/g; el área de superficie se mide según la norma ASTM D-3037-89; el tamaño D_{90} de las partículas de coque se mide con un analizador de tamaño de partículas de láser tipo Malvern 2000 en vía húmeda; se toma la medida según el método ISO 13320; durante la medición, se dispersan las partículas de coque en agua destilada.
- 30 24. Composición polimérica según la reivindicación 22 en la que el grafito tiene un tamaño D_{90} que oscila entre 0,05 μ m y 100 μ m, y un área de superficie que oscila entre 5 y 50 m²/g; el área de superficie se mide según la norma ASTM D-3037-89; el tamaño D_{90} de las partículas de grafito se mide con un analizador de tamaño de partículas de láser tipo Malvern 2000 en vía húmeda; se toma la medida según el método ISO 13320; durante la medición se dispersan las partículas de grafito en agua destilada.
- 35 25. Composición polimérica según la reivindicación 22 en la que el negro de carbón tiene un tamaño D_{90} que oscila entre 30 nm y 1000 nm; el tamaño de las partículas de D_{90} negro de carbón se mide con un analizador de tamaño de partículas de láser tipo Malvern 2000 en vía húmeda; se toma la medida según el método ISO 13320; durante la medición se dispersan las partículas de negro de carbón en agua destilada.
- 40 26. Procedimiento para la preparación de las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 que se realiza en una suspensión acuosa, y comprende la etapa de polimerizar en suspensión acuosa uno o más monómeros y/o comonómeros aromáticos de vinilo, la etapa de añadir al menos un agente de expansión, la etapa de añadir al menos un aditivo atérmano, aditivos retardadores de la llama o mezclas de los mismos y añadir iniciadores de peróxido radicales.
27. Procedimiento para la preparación de las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 en masa continua, que comprende las siguientes etapas en la secuencia:
- 45 - mezclar un polímero y/o copolímero aromático de vinilo en forma de gránulo o polvo o ya en el estado fundido con un aditivo atérmano, como tal o en forma de mezcla madre, y cualquier aditivo adicional, para formar una mezcla polimérica; posiblemente, si no está ya en el estado fundido, llevar la mezcla polimérica hasta una temperatura superior al punto de fusión del polímero aromático de vinilo;
- 50 - incorporar en la mezcla polimérica fundida al menos un agente de expansión, aditivos retardadores de la llama o mezclas de los mismos, y cualquier aditivo adicional, formando una composición polimérica aromática de vinilo;
- mezclar la composición polimérica así obtenida por medio de elementos mezcladores estáticos o dinámicos;

ES 2 797 910 T3

- enviar la composición polimérica después del mezclado a una cadena de corte del sistema de boquillas de pulverización o a una cadena en la que el corte del polímero se lleva a cabo en una cámara de granulación en la que los gránulos expandibles están completamente sumergidos en agua, y la presión del agua en la cámara de corte es mayor que 3 bares.