

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 415**

51 Int. Cl.:

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2013 PCT/IB2013/060157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO2014080326**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13805588 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2922917**

54 Título: **Composición polimérica auto-extinguible**

30 Prioridad:

20.11.2012 IT MI20121973

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

26.06.2017

73 Titular/es:

VERSALIS S.P.A (100.0%)

P.le Boldrini 1

20097 S. Donato Milanese (MI), IT

72 Inventor/es:

CASALINI, ALESSANDRO;

LONGO, ALDO;

PONTICIELLO, ANTONIO y

VANNUCCI, GIUDITTA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 619 415 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

Composición polimérica auto-extinguible

La presente invención se refiere a una composición polimérica auto-extinguible estabilizada.

5 En la preparación de composiciones poliméricas a base de polímeros vinilaromáticos que tienen propiedades ignífugas, se usan aditivos orgánicos halogenados, en los que el halógeno es bromo y/o cloro. Dichos aditivos se pueden mezclar en estado fundido con la masa polimérica para proporcionar una resistencia al fuego mejorada.

10 Un aditivo orgánico halogenado es un compuesto que libera radicales halógeno en los puntos de inflamabilidad, de tal forma que los radicales producidos por la reacción con el oxígeno atmosférico reaccionan con dichos radicales halógeno en lugar de con el compuesto polimérico vinilaromático. Un buen aditivo ignífugo halogenado debe ser miscible con la masa polimérica, estable a la temperatura de mezcla (180 °C – 230 °C) e inestable en los puntos de inflamabilidad.

15 Los compuestos orgánicos halogenados adecuados como materiales ignífugos, tales como el hexabromociclododecano y los copolímeros bromados de estireno y butadieno, son eficaces a la hora de superar ensayos estándar de resistencia a la llama y tienen una buena miscibilidad con el polímero vinilaromático; sin embargo, pueden liberar cantidades significativas de haluro de hidrógeno a las temperaturas a las cuales se preparan las mezclas con el polímero vinilaromático.

20 Con el fin de evitar la inestabilidad del compuesto orgánico halogenado, se pueden añadir, en la fase de mezcla con el polímero, sustancias inorgánicas reactivas básicas, tales como óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos y sustancias orgánicas que contienen epóxidos que capturan el haluro de hidrógeno producido durante la mezcla. Dichos compuestos reaccionan con el haluro de hidrógeno que se desarrolla, formando sales de halógeno estables y halohidrinas que, sin embargo, disminuyen el halógeno disponible para la acción ignífuga en la mezcla polimérica.

25 Por lo tanto, en el estado actual de la técnica, se sabe que se pueden usar compuestos que contienen grupos epoxi como aditivos adicionales, además del producto ignífugo, para mejorar la estabilidad de los polímeros auto-extinguibles. También es conocido el uso de productos ignífugos halogenados que contienen grupos epoxi. Algunos documentos de patentes de la técnica actual se describen brevemente a continuación.

30 El documento de la patente de Estados Unidos US 2010/041800 se refiere a una composición de resina termoplástica ignífuga que tiene una resistencia química y una resistencia al impacto mejoradas. De forma específica, el documento de la patente US 2010/041800 describe una composición de resina termoplástica ignífuga que comprende aproximadamente 100 partes en peso de una resina base que comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 99 % en peso de una resina de base vinil-aromática modificada con caucho que contiene grupos epoxi (A) que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 % en peso de un copolímero de base vinil-aromática modificado con caucho que contiene grupos epoxi (A1), de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 % en peso de un copolímero vinílico que contiene grupos epoxi (A2) y de aproximadamente 0 a aproximadamente 98 % en peso de un copolímero de base vinilica aromática (A3) y de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 % en peso de una resina de poliéster (B); de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 partes en peso de un producto ignífugo que contiene halógenos (C); y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 partes en peso de un producto coadyuvante ignífugo que contiene antimonio.

40 El documento de la patente 4.032.481 describe un procedimiento para preparar poliestireno expandible con una inflamabilidad reducida. El proceso se lleva a cabo en suspensión acuosa a temperaturas no mayores de 115 °C, en presencia de agentes ignífugos halogenados, aceites de soja epoxidados, éter glicídico de bisfenol A, sales de bario de derivados de fenol, sales de cadmio de ácidos orgánicos y fosfitos de cresol.

45 El documento de la patente EP 0066686 describe una composición polimérica que contiene poliestireno expandible y una cantidad menor de 0,1 % en peso de hidrocarburos alifáticos epoxidados, que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, solubles en el monómero vinilaromático. Dicha composición permite aumentar el tiempo de estancia mínimo para permitir que el producto final se enfríe sin deteriorar la estructura de las celdillas que forman el producto final expandido. La miscibilidad de los hidrocarburos epoxidados en el monómero no garantiza una buena dispersión de los mismos en el polímero obtenido mediante la polimerización de la mezcla monomérica.

50 El documento de la patente DE 3402539 describe poliolefinas, polímeros vinilaromáticos y poliésteres con una estabilidad mejorada frente a la degradación, que contienen un producto ignífugo, tal como tetrabromobisfenol A bis(dibromopropil) éter o hexabromociclododecano y una resina epoxi de bisfenol A epíclorhidrina.

55 El documento de la patente EP 848727 se refiere a composiciones poliméricas que contienen hexabromociclododecano y una resina epoxi como estabilizante térmico. Las resinas epoxi usadas contienen un halógeno, bromo o cloro, y tienen un equivalente de epóxido que varía de 150 g/eq a 800 g/eq. Una composición particular descrita en el documento de la patente EP 848727 comprende poliestireno o copolímeros de estireno y al menos una resina epoxi halogenada en una cantidad igual a al menos 0,5 % en peso.

El documento de la patente WO 2011/008417 (también US 2010331497) describe un compuesto orgánico bromado y epoxidado, que contiene simultáneamente bromo y al menos un grupo epoxi. Dicho compuesto se usa como material ignífugo en polímeros y copolímeros de estireno.

5 Este compuesto se obtiene a partir de polímeros y copolímeros de un monómero de dieno conjugado, preferiblemente butadieno, como por ejemplo copolímeros de estireno y butadieno y copolímeros de bloque. En una fase, dichos polímeros y copolímeros se broman con agentes bromantes adecuados y en otra fase se epoxidan con un agente oxidante adecuado, según un orden arbitrario.

10 Un objetivo de la presente invención es mejorar la estabilidad térmica de agentes ignífugos halogenados en composiciones poliméricas auto-extinguibles que contienen polímeros vinilaromáticos, manteniendo la eficacia de los agentes ignífugos y en concentraciones ventajosas económicamente.

Cuanto más uniformemente se distribuyan los aditivos halogenados en una composición polimérica, mayor será su eficacia a la hora de retrasar la propagación de las llamas. Cuanto más uniformemente se distribuyan los grupos epoxi en el volumen global de la composición polimérica, más eficaz será la estabilización de los productos ignífugos debido a la presencia de dichos grupos epoxi en las composiciones poliméricas.

15 Una de las vías para garantizar una distribución uniforme de grupos epoxi en las composiciones de polímeros vinilaromáticos puede ser la copolimerización de monómeros vinilaromáticos con uno o más monómeros vinílicos que contienen grupos epoxi, de tal forma que todas las cadenas de polímero formadas contengan grupos epoxi distribuidos al azar. Este método de síntesis no es particularmente flexible y requiere una modificación de toda la composición polimérica vinilaromática en la fase de síntesis.

20 Normalmente se puede considerar que una mezcla de copolímeros vinilaromáticos y copolímeros vinilaromáticos que contienen grupos epoxi (obtenida por copolimerización al azar de monómeros vinilaromáticos y monómeros vinílicos con grupos epoxi o mediante la epoxidación de copolímeros vinilaromáticos reactivos) es suficientemente uniforme si el contenido de grupos epoxi en el copolímero vinilaromático es menor de 0,5 % expresado como masa de oxígeno de óxido de etileno (oxirano) con respecto a la masa total de copolímero al azar que lo contiene.

25 En muchos casos, sin embargo, es más sencillo y económicamente más ventajoso añadir tanto aditivos ignífugos como estabilizantes que contienen grupos epoxi en forma concentrada a la composición vinilaromática, para evitar tener que modificar toda la composición de copolímeros vinilaromáticos en la síntesis.

30 Con el fin de ser eficaces en los ensayos estándar de resistencia al fuego, tanto los aditivos ignífugos como los estabilizantes con epoxi se deben dispersar de manera uniforme en la composición polimérica vinilaromática, evitando, de este modo, tener que usar cantidades excesivas y alterando asimismo lo menos posible las propiedades de comportamiento de la propia composición polimérica.

35 Con el fin de mejorar la estabilidad térmica de los agentes ignífugos halogenados en las composiciones poliméricas, el solicitante ha identificado un copolímero de bloques que comprende bloques de copolímero obtenidos a partir de monómeros vinilaromáticos y bloques de copolímero que contienen grupos epoxi. Dicho copolímero de bloques se distribuye uniformemente en la composición polimérica y es capaz de estabilizar el haluro de hidrógeno formado por un aditivo orgánico halogenado usado como material ignífugo. En particular, casi cada molécula de haluro de hidrógeno que se desarrolla en la composición polimérica auto-extinguible reacciona con un grupo epoxi, en una proporción por lo tanto de aproximadamente 1:1, de manera sorprendente sin limitar la eficacia de la acción del aditivo halogenado en los ensayos estándar de resistencia a la llama de dichas composiciones.

40 Para los objetivos de la presente invención, un copolímero de bloques está distribuido uniformemente en una composición polimérica cuando está dispersado finamente de tal modo que forma una mezcla uniforme incluso si es heterogénea.

Una distribución homogénea del copolímero de bloques en la composición polimérica es importante ya que permite proteger toda la composición con una cantidad mínima de grupos epoxi.

45 Además, las halohidrinadas formadas a partir de la reacción de los grupos epoxi con el haluro de hidrógeno actúan incluso como materiales ignífugos.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a una composición polimérica auto-extinguible que comprende:

a) una composición polimérica estabilizante que contiene

50 i) de 80 % a 99,5 % en peso de uno o más polímeros vinilaromáticos, compatibles entre sí; y

ii) de 0,5 % a 20 % en peso de al menos un copolímero de bloques que contiene:

1) al menos un bloque de polímero vinilaromático compatible con (i) y que constituye una cantidad en peso igual a o mayor de 15 % en peso respecto de todo el copolímero de bloques, y

2) al menos un bloque de copolímero vinílico que contiene grupos epoxi de tal forma que hay de 0,7 % a 19 % en peso de oxígeno de óxido de etileno calculado con respecto al copolímero de bloques total; y

5 b) de 0,03 ppc o partes por cada cien en peso a 10 ppc o partes por cada cien en peso, cantidades calculadas tomando como base el componente (a), de al menos un agente ignífugo halogenado.

La presencia de grupos epoxi es eficaz para proteger el conjunto de la composición polimérica auto-extinguible de la degradación inducida por la liberación de halógenos derivados de los aditivos halogenados, a las temperaturas adoptadas para mezclar los mismos aditivos.

10 Con un contenido de oxígeno de oxirano (u óxido de etileno) menor de 0,7 % en peso en el copolímero de bloques, no es ventajoso el uso de un copolímero de bloques respecto de un copolímero al azar más sencillo de sintetizar ya que, con un contenido bajo de grupos epoxi, el copolímero al azar se distribuye uniformemente en la composición polimérica de los polímeros vinilaromáticos. Un contenido de oxígeno de oxirano mayor de 19 % en peso en el copolímero de bloques es difícil de obtener y es económicamente desfavorable.

15 La estabilidad mejorada obtenida junto con el sorprendente mantenimiento de la eficacia de la capacidad de auto-extinción conducen a un uso reducido de aditivos halogenados y a una menor producción de haluros de hidrógeno. Una ventaja adicional que se deriva de la mejora en la estabilidad es que se pueden procesar composiciones poliméricas vinilaromáticas auto-extinguibles con una viscosidad mayor, a temperaturas más altas y así se pueden obtener productos finales que tienen propiedades de comportamiento mejoradas.

Descripción detallada

20 Para los objetivos de la presente invención, los términos "comprende" o "incluye" comprenden también los casos "que consiste esencialmente en" o "que solo consiste en".

Para los objetivos de la presente invención, ppc, definido como "partes por cada cien partes de la formulación" significa "partes por cada 100 partes de componente (a)".

La presente invención se refiere a una composición polimérica auto-extinguible que contiene:

25 a) una composición polimérica estabilizante que contiene

i) de 80 % a 99,5 % en peso de uno o más polímeros vinilaromáticos, compatibles entre sí; y

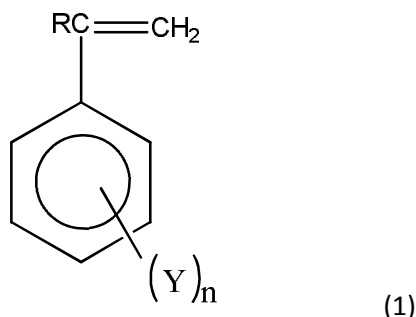
ii) de 0,5 % a 20 % en peso de al menos un copolímero de bloques que contiene:

1) al menos un bloque de polímero vinilaromático compatible con (i) y que constituye una cantidad en peso igual a o mayor de 15 % en peso respecto de todo el copolímero de bloques, y

30 2) al menos un bloque de copolímero vinílico que contiene grupos epoxi de tal forma que hay de 0,7 % a 19 % en peso de oxígeno de óxido de etileno calculado con respecto al copolímero de bloques total; y

b) de 0,03 ppc en peso a 10 ppc en peso, cantidades calculadas tomando como base el componente (a), de al menos un agente ignífugo halogenado.

35 Los polímeros vinilaromáticos (i) usados en las composiciones objeto de la presente invención pueden ser polímeros obtenidos mediante homo o copolimerización de monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general (1):



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

40 Los monómeros vinilaromáticos preferidos que tienen la fórmula general (1) se escogen entre estireno, α -metilestireno, isómeros de viniltolueno, isómeros de etilestireno, isómeros de propilestireno, isómeros de

cloroestireno, isómeros de metilcloroestireno, isómeros de metoxiestireno, isómeros de acetoxiestireno, hidroxiestireno, isómeros de metilhidroxiestireno y sus mezclas. Dichos monómeros vinilaromáticos se pueden escoger más preferiblemente entre estireno y α -metilestireno.

5 Los polímeros vinilaromáticos (i) usados en las composiciones, objeto de la presente invención, pueden ser copolímeros que comprenden, como componentes principales, monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula (1) y comonómeros vinílicos escogidos entre dienos, nitrilos, ésteres alquílicos (con grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono) derivados de ácidos acrílico y metacrílico, vinilacetato y mezclas de los mismos, más preferiblemente: copolímeros 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/vinilacetato.

15 Los polímeros vinilaromáticos (i) usados en las composiciones objeto de la presente invención pueden ser mezclas de copolímeros vinilaromáticos endurecidos con otros copolímeros, preferiblemente polietilenos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, polímeros de dienos, terpolímeros dieno-propileno-etileno, polímeros de bloque tales como estireno-butadieno, estireno-isopreno, estireno-etileno-butileno-estireno, estireno-butadieno hidrogenado y estireno-isopreno hidrogenado.

20 Los polímeros vinilaromáticos (i) usados en las composiciones, objeto de la presente invención, pueden ser copolímeros vinilaromáticos injertados sobre otros polímeros preferiblemente los obtenidos a partir de estireno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de metilo, estireno-acrilato de butilo, estireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, estireno-acrilonitrilo-acrilato de butilo, estireno-acrilonitrilo-maleimida injertada sobre polietilenos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, polímeros de dienos, terpolímeros etileno-propileno-dieno, polímeros de bloques como los de estireno-butadieno, estireno-isopreno, estireno-etileno-butileno-estireno, estireno-butadieno hidrogenado y estireno-isopreno hidrogenado.

25 Los copolímeros de bloques (ii) se pueden obtener mediante copolimerización radicalaria de cadena controlada tal como la polimerización mediada con nitróxidos (NMP por sus siglas en inglés), la polimerización radicalaria por transferencia de átomos (ATRP por sus siglas en inglés) y la polimerización por transferencia de cadena adición fragmentación reversible (RAFT, por sus siglas en inglés), como se describe en "Controlled and Living Polymerization Method and Materials", editado por Axel H.E. Müller y Krzysztof Matyjaszewski y publicado por Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, en 2009. En particular, los copolímeros de bloque de monómeros vinilaromáticos se pueden sintetizar convenientemente mediante NMP como se describe en el documento de las patentes EP 0960909 y WO 2004/005361.

30 Los copolímeros de bloques (ii) se pueden obtener también injertando copolímeros que contienen epóxidos sobre copolímeros de monómeros vinilaromáticos y monómeros tales como ácido acrílico o metacrílico y anhídrido maleico, como describen M. Xanthos y S.S. Dagli en Polymer Engineering and Science 31(13), páginas 929-935 (1991).

35 Los copolímeros de bloques (ii) se pueden obtener también mediante la epoxidación de copolímeros de bloques que contienen insaturaciones tales como, por ejemplo, copolímeros de bloques de estireno-butadieno o estireno-butadieno-estireno, que se pueden epoxidar como se describe en los documentos de las patentes US 4.051.199, US 4.131.725, US 6.576.692, US 6.903.164 y en el documento de la solicitud US 2010/0331497.

40 Los copolímeros de bloques (ii) se pueden obtener también mediante epoxidación, con epiclorhidrina, de copolímeros de bloques vinilaromáticos sustituidos en el anillo bencénico, en uno de los bloques, con grupos hidroxilo o hidroximetilo, como describen J.T. Ayres y C.K. Mann en Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters 3 (6), páginas 505-508 (1965).

45 Los copolímeros de bloque (ii) deben contener al menos un bloque de copolímero vinilaromático compatible con (i) con el fin de favorecer la dispersión uniforme de (ii) en (i).

El polímero de bloques vinilaromático compatible con (i) debe ser al menos 15 % en peso del copolímero de bloques (ii) y su composición debe ser igual a la de los polímeros vinilaromáticos (i) o, en cualquier caso, debe ser compatible con ellos.

50 Los monómeros vinílicos que contienen grupos epoxi usados en la presente invención se pueden escoger entre estirenos sustituidos en el anillo bencénico, derivados epoxidados de hidroxiestireno e hidroximetilestireno, ésteres derivados de los ácidos acrílico y metacrílico y epiclorhidrina u oligómeros de bisfenol y epiclorhidrina. Más preferiblemente, dichos monómeros vinílicos que contienen grupos epoxi se pueden escoger entre los siguientes compuestos: metacrilato de glicidilo, glicidiloxiestireno y 2,3-epoxipropilvinilbenciléter y los productos que derivan de la reacción de hidroxiestireno, hidroximetilestireno y ácido metacrílico con resinas epoxi compuestas de bisfenoles y epiclorhidrina. El glicidiloxiestireno se puede preparar tal como se describe en el documento de la patente WO 2008/085513 y el 2,3-epoxipropilvinilbenciléter como se describe en Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, vol. 7, páginas 143-148 (1986) por M. Tomoi, H. Oda y Kakiuchi. El monómero vinílico que

contiene grupos epoxi que se usa más ampliamente y está más disponible a escala comercial es el metacrilato de glicidilo.

5 Las composiciones auto-extinguibles descritas y reivindicadas en el presente texto pueden comprender al menos un agente ignífugo que contiene una sustancia halogenada sobre carbonos alifáticos. Dichos productos ignífugos se pueden escoger entre los siguientes: hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano, pentabromofenilaliléter, un copolímero bromado estireno-butadieno, tetrabromobisfenol A bis-dibromopropiléter. Preferiblemente, los productos ignífugos halogenados pueden estar presentes en una cantidad que varía de 0,03 ppc en peso a 10 ppc en peso, cantidades calculadas tomando como base el componente (a).

10 Las composiciones auto-extinguibles objeto de la presente invención pueden comprender también una cantidad que varía de 0 ppc en peso a 4 ppc en peso, calculada respecto del componente (a), de un agente sinérgico, más preferiblemente de 0,1 ppc en peso a 1 ppc en peso. El agente sinérgico está presente en particular en las composiciones poliméricas auto-extinguibles, objeto de la presente invención, que comprenden también un agente de expansión, composiciones a partir de las cuales se pueden obtener artículos expandidos y espumas poliméricas. Un agente sinérgico se define como una sustancia capaz de generar radicales que inducen la degradación del agente ignífugo halogenado con formación de radicales halógeno en los puntos de inflamabilidad.

15 Dicho agente sinérgico se puede elegir preferiblemente entre un peróxido y un hidrocarburo inestable. Más preferiblemente, el agente sinérgico se escoge entre 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano y 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxinonano.

20 Para la producción de artículos expandidos y, por lo tanto, en composiciones poliméricas auto-extinguibles expandibles, las composiciones autoextinguibles objeto de la presente invención pueden comprender también una cantidad que varía de 0,2 ppc en peso a 10 ppc en peso, calculada respecto del componente (a), de un agente de expansión, más preferiblemente de 1 ppc en peso a 10 ppc en peso.

25 Se puede usar en las composiciones de la presente invención cualquier agente de expansión utilizado habitualmente, capaz de ser incluido en un polímero vinilaromático. Ejemplos de agentes de expansión usados son hidrocarburos alifáticos, freón, dióxido de carbono, alcoholes tal como el alcohol etílico y agua.

30 Para la producción de artículos expandidos o espumas poliméricas para aplicaciones en aislamiento térmico, las composiciones auto-extinguibles objeto de la presente invención pueden comprender también una cantidad que varía de 0 ppc en peso a 25 ppc en peso, más preferiblemente de 0,2 ppc en peso a 25 ppc en peso, incluso más preferiblemente de 1 ppc en peso a 20 ppc en peso, respecto de la cantidad de componente (a), de un aditivo atérmano. Más preferiblemente, el aditivo atérmano se escoge entre negro de humo, coque o grafito; incluso más preferiblemente, el aditivo atérmano es coque.

35 El coque de carbono (o simplemente coque) está disponible en forma de polvo finamente subdividido con una tamaño de partícula de polvo (MT50) que varía de 0,5 a 100 micrómetros, preferiblemente de 2 a 20 micrómetros. El tamaño de partícula (MT50 o d_{50}) se mide con un granulómetro láser y es el diámetro que corresponde al 50 % en peso de las partículas que tienen un diámetro menor y al 50 % de partículas que tienen un diámetro mayor. El "diámetro" se refiere al tamaño de partícula medido con un granulómetro láser tal y como se describe previamente.

El coque se produce por pirolisis de material orgánico y pasa al menos en parte por un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización. El material de partida orgánico es preferiblemente petróleo, carbono o lignito.

40 El coque usado en la preparación de las composiciones poliméricas en forma granulada, objeto de la presente invención, es más preferiblemente el producto de carbonización de la fracción de hidrocarburos de alto punto de ebullición que proviene de la destilación del petróleo, conocida convenientemente como fracción residual pesada. En particular, el coque se obtiene a partir de la coquización de la fracción residual pesada, una operación que se lleva a cabo a alta temperatura que produce todavía fracciones ligeras y un sólido (coque de petróleo). El coque de petróleo así obtenido se calcina a una temperatura entre 1000 y 1600 °C (coque calcinado).

45 Si se usa una fracción residual pesada rica en componentes aromáticos, se obtiene un coque con una estructura cristalina similar a agujas (coque de aguja), tras su calcinación a 1800 – 2200 °C.

50 Se pueden encontrar más detalles acerca del coque, los métodos de producción del mismo y la caracterización de las diferentes clases disponibles comercialmente (coque verde, coque de brea procedente de carbón, coque "retardado", coque fluido, coque de aguja, coque de alta calidad, coque calcinado, en granalla, esponjoso, etc.) en internet, en el sitio: goldbook.iupac.org o en Pure Appl. Chem., 1995, volumen 67, número 3, páginas 473-506, "Recommended terminology for the description of carbón as a solid (IUPAC Recommendations 1995)".

55 Los aditivos atérmanos se usan principalmente como aditivos en paneles en la industria de la construcción, que están hechos de polímeros vinilaromáticos expandidos o espumados con agentes de expansión y están compuestos principalmente de carbono en forma de coque, grafito natural o expandido y negro de carbono. Estos aditivos disminuyen la estabilidad térmica del agente ignífugo halogenado e imponen temperaturas más bajas de mezcla con

el polímero vinilaromático, con las consecuentes dificultades en la propia mezcla debido a las altas viscosidades de la masa polimérica. Otros aditivos inorgánicos que absorben radiación entre 100 cm^{-1} y 20000 cm^{-1} , como se pone de manifiesto mediante un analizador de luz de infrarrojo próximo-medio, son titanatos, óxidos de titanio, óxidos e hidróxidos de aluminio, sulfato de bario, aluminosilicatos, silicatos de calcio y de magnesio, óxidos de calcio y zinc, bentonita.

Las composiciones objeto de la presente invención son particularmente eficaces cuando contienen coque como aditivo atérmano. Por lo tanto, dichas composiciones son particularmente ventajosas para la producción de artículos expandidos para usarlos en aislamiento térmico. En estos casos, de hecho, se observa una disminución significativa en el fenómeno de formación de haluros de hidrógeno inducido por la degradación térmica del material ignífugo, como se ilustra también mediante los ejemplos proporcionados en el presente texto.

Para la producción de artículos compactos, las composiciones auto-extinguibles descritas y reivindicadas en el presente texto pueden comprender una cantidad que varía de 0 ppc en peso a 50 ppc en peso, preferiblemente de 0,01 ppc en peso a 10 ppc en peso, calculada tomando como base el componente (a), de uno o más aditivos que consisten en lubricantes, colorantes, agentes antiestáticos, agentes separadores, antioxidantes.

En los artículos compactos que son casi siempre procesados a temperaturas mayores de 180 °C , no se pueden observar efectos particulares inducidos por los aditivos ignífugos. La ventaja de los copolímeros con epóxidos consiste en que pueden usar cantidades más bajas de aditivo ignífugo y/o que no tienen que usar matrices de baja viscosidad para procesar la mezcla polimérica a temperaturas más bajas de 200 °C . De hecho, las matrices de baja viscosidad tienen propiedades mecánicas más pobres.

Esta ventaja se pone de manifiesto en los ejemplos sobre poliestireno de alto impacto (HIPS, por sus siglas en inglés) que se ilustran.

Las composiciones poliméricas autoextinguibles descritas y reivindicadas en el presente texto se pueden usar para la producción de artículos compactos, bolitas expandidas, artículos expandidos o espumas poliméricas.

Las composiciones objeto de la presente invención son particularmente adecuadas para aplicaciones que necesitan, en el proceso de preparación o procesado, al menos un paso de dicha composición ignífuga en un mezclador dinámico o estático a $180 - 230\text{ °C}$. Más preferiblemente, dichas composiciones son adecuadas para la preparación de bolitas de polímero vinilaromático con un agente de expansión mediante un proceso de masa en continuo; en la preparación de espumas extruidas en presencia de agentes de expansión; en la preparación de mezclas poliméricas para posteriores transformaciones en extrusión, termoendurecimiento o moldeo por inyección.

Para un mejor conocimiento de la invención y de su intervalo de aplicación, se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos, los cuales, no obstante, no se debe considerar que limitan el alcance de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplos de la preparación de copolímeros de monómeros vinilaromáticos y monómeros vinílicos con grupos epoxi enlazados.

En el ejemplo 2, se puede observar que no se puede obtener un copolímero al 50 % de metacrilato de glicidilo como polímero termoplástico (de hecho, es insoluble y no procesable). Por otro lado, el ejemplo 3 muestra que un copolímero de bloques de 50 % de poliestireno y 50 % de estireno – metacrilato de glicidilo con 50 % de metacrilato de glicidilo es procesable y soluble. El ejemplo 1 produce un copolímero al azar estireno – metacrilato de glicidilo con un 14,8 % de metacrilato de glicidilo no compatible con poliestireno. De hecho, en la tabla 3, la mezcla EPS3 que contiene el copolímero del ejemplo 1 no pasa el ensayo para materiales ignífugos. El copolímero de bloques del ejemplo 3 que contiene 25 % de metacrilato de glicidilo respecto de todo el copolímero de bloques es compatible con poliestireno y, en la mezcla EPS4 de la tabla 3 supera el ensayo para materiales ignífugos.

Resumiendo la tabla 3: la muestra EPS1 supera el test, pero produce abundantes bromuros; EPS2 disminuye la cantidad de los bromuros, pero no supera el ensayo ya que el aditivo epoxidado no se distribuye de manera homogénea en toda la composición; EPS3 disminuye la cantidad de bromuros, pero no supera el ensayo ya que el copolímero del ejemplo 1 no está distribuido de manera homogénea en toda la composición; EPS4 – EPS8 disminuyen la cantidad de bromuros y superan el ensayo para materiales ignífugos, mostrando que los copolímeros de bloque de los ejemplos 3-7 son eficaces, probablemente porque están distribuidos de manera uniforme en la composición polimérica.

Ejemplo 1: síntesis de un copolímero al azar

En un reactor de vidrio de 2,4 litros equipado con un agitador de áncora, una sonda de temperatura sumergida en la mezcla de reacción y una camisa termostática con circulación de aceite de silicona termostático y regulado con un baño termostático externo se cargaron, a 20 °C , en atmósfera de nitrógeno, 1479,1 g de estireno (Versalis S.p.A., San Donato Milanese, Italia), 212,9 g de metacrilato de glicidilo (Sigma-Aldrich, Milán, Italia), 108 g de etilbenceno (Versalis S.p.A., San Donato Milanese, Italia) y 1,44 g de ter-dodecilmercaptano (Sigma-Aldrich, Milán, Italia).

Calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 125 °C en 2 horas y luego se mantuvo la temperatura de reacción constante a 125 °C durante 5 horas. Al final de las 5 horas a 125 °C, se descargó la mezcla de reacción que contenía aproximadamente 50 % de polímero en cilindros de acero, en fracciones de 120 g por cada cilindro. Los cilindros se colocaron en un horno con calentamiento eléctrico y se calentaron a 150 °C durante 3 horas. Al final del período de termostato a 150 °C, se hizo vacío en el horno que contenía los cilindros hasta una presión residual de 20 mbar y luego se llevó la temperatura del horno hasta 220 °C en aproximadamente 1 hora y se mantuvo constante durante 30 minutos. Tras enfriar el horno, se extrajo el polímero contenido en los cilindros y se molió en un molino. El granulado de polímero obtenido (1380 g) se analizó y se determinó un contenido en el mismo de 14,8 % peso/peso de metacrilato de glicidilo (mediante análisis de contenido en epóxido con el método ASTM D1652-04); el índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) (200 °C/ 5kg) era de 17,1 g/10 min (método ISO 1133).

Ejemplo 2: síntesis de un copolímero al azar

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto por el hecho de que la formulación era la siguiente: 846 g de estireno, 846 g de metacrilato de glicidilo, 108 g de etilbenceno y 1,1 g de ter-dodecilmercaptano. El polímero obtenido era insoluble y no procesable.

Ejemplo 3: síntesis de un copolímero de bloques estireno-b-(estireno-metacrilato de glicidilo) mediante polimerización en cadena controlada

Se cargaron, a 20 °C, en el reactor de los ejemplos 1 y 2: 1377 g de estireno, 2,23 g de BPO (Luperox A75, ARKEMA) y 1,55 g de 4OH-TEMPO (Sigma-Aldrich). Calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 125 °C en 2 horas y luego se mantuvo la temperatura de reacción constante a 125 °C durante 2 horas y 15 minutos; a continuación se añadieron al reactor 423 g de metacrilato de glicidilo y se continuó la reacción durante 2 horas. Dos horas después de la adición del metacrilato de glicidilo, se descargó la mezcla de reacción que contenía aproximadamente 49 % de polímero en cilindros de acero, en fracciones de 120 g por cilindro. Los cilindros se colocaron en un horno y se aplicó vacío hasta alcanzar una presión residual de 20 mbar; luego se llevó la temperatura del horno hasta 220 °C en aproximadamente una hora y se mantuvo constante durante 30 minutos. Tras enfriar el horno, se extrajo el polímero contenido en los cilindros y se molió en un molino. El granulado de polímero obtenido (900 g) se analizó y se determinó un contenido en el mismo de 25 % peso/peso de metacrilato de glicidilo; el índice de fluidez (MFR) (200 °C/ 5kg) era de 22 g/10 min.

Ejemplo 4: síntesis de un copolímero de bloques estireno-g-(estireno-metacrilato de glicidilo) injertado

Se cargaron, a 20 °C, en el reactor de los ejemplos 1 a 3: 422,66 g de estireno, 0,34 g de anhídrido maleico, 27 g de etilbenceno y 0,80 g de ter-dodecilmercaptano. Calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 126 °C en 2 horas y luego se mantuvo la temperatura de reacción constante durante 6 horas. Una vez alcanzada la temperatura de 126 °C, se inició la alimentación al reactor de una disolución de 450 g de la misma composición de la mezcla inicial, a un caudal de 75 g/hora, por medio de una bomba de membrana. Tras 6 horas, al final de la alimentación de la disolución de estireno, anhídrido maleico, etilbenceno y ter-dodecilmercaptano, se cargó en el reactor una mezcla compuesta de 336 g de estireno, 510 g de metacrilato de glicidilo, 54 g de etilbenceno y 1,6 g de ter-dodecilmercaptano y, tras llevar la temperatura de la mezcla de reacción hasta 126 °C, la temperatura se mantuvo constante durante 2 horas y 40 minutos. El contenido del reactor que contenía aproximadamente 50 % de polímero se descargó a continuación en cilindros de acero en fracciones de 120 gramos por cilindro. El granulado de polímero obtenido (920 g) se analizó y se determinó un contenido en el mismo de 24 % peso/peso de metacrilato de glicidilo; el índice de fluidez (MFR) (200 °C/ 5kg) era de 16,2 g/10 min.

Ejemplo 5: síntesis de un copolímero de bloques estireno-b-(estireno-glicidiloxiestireno) mediante polimerización radicalica en cadena controlada

En un reactor de acero de 6 litros, con válvula de vaciado por el fondo, equipado con un agitador de áncora movido magnéticamente, con un refrigerante de reflujo, con una sonda de temperatura sumergida en la mezcla de reacción y una camisa termostática con circulación de aceite de silicona termostato y regulado con un baño termostático externo se cargaron, a 20 °C, en atmósfera de nitrógeno, 352 g de ácido p-hidroxicinámico (Sigma-Aldrich, Milán, Italia) y 1112 g de N,N-dimetilacetamida (Sigma-Aldrich, Milán, Italia). Tras 10 minutos, se añadieron, en atmósfera de nitrógeno, 2,94 g de acetato de potasio (Sigma-Aldrich, Milán, Italia) y, calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 150 °C en 2 horas y luego se mantuvo la temperatura de reacción constante a 150 °C durante 3 horas y 30 minutos, convirtiéndose el ácido p-hidroxicinámico en p-hidroxiestireno. Tras enfriar la mezcla de reacción hasta 20 °C, se reemplazó el refrigerante de reflujo por un cabezal de destilación conectado a un enfriador, un depósito para recoger el condensado y una bomba de vacío. La mezcla de reacción se concentró a 40 °C, con 33 Pa de presión residual, eliminando 556 g de N,N-dimetilacetamida y se descargó en un depósito bajo nitrógeno. Se cargaron en el reactor, provisto con un refrigerante de reflujo, lavado con N,N-dimetilacetamida y en un medio ambiente de nitrógeno, 132 g de hidróxido de potasio (Sigma-Aldrich, Milán, Italia), finamente molido en una caja seca, la mezcla de p-

hidroxiestireno y N,N-dimetilacetamida retirada del reactor y 2927 g de epiclorhidrina (Sigma-Aldrich, Milán, Italia). La mezcla de reacción así obtenida se llevó a 90 °C calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se mantuvo a 90 °C durante una hora y luego se enfrió hasta 25 °C. La mezcla de reacción resultante se recogió en matraces de vidrio descargándola por la parte inferior del reactor. En los mismos matraces se recogió el líquido de lavado obtenido pulverizando aproximadamente 500 ml de N,N-dimetilacetamida sobre las paredes del reactor y de sus insertos. Se filtró el contenido de los matraces enfriado a 4 °C en una placa filtrante con una porosidad media y luego sobre un filtro de politetrafluoroetileno con poros que tenían un diámetro promedio de 0,45 micrómetros y se lavó con 100 ml de N,N-dimetilacetamida. El líquido filtrado se concentró en el mismo reactor de acero de 6 litros usado en las reacciones previas. Sustituyendo el refrigerante por un cabezal de condensación y aplicando vacío, se eliminó el exceso de epiclorhidrina junto con parte de la N,N-dimetilacetamida. Al final, se obtiene una disolución con aproximadamente 351 g de p-glicidiloxiestireno y aproximadamente 355 g de N,N-dimetilacetamida.

Al mismo reactor de 6 litros, que contenía el p-glicidiloxiestireno y la N,N-dimetilacetamida, en un medio ambiente de nitrógeno, se añadieron 249 g de estireno, 2,23 g de BPO y 1,55 g de 4OH-TEMPO. Calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 125 °C en 2 horas y luego se mantuvo la temperatura de reacción constante durante 6 horas y 30 minutos; a continuación se cargaron 4350 g de estireno en el reactor, se llevó de nuevo la temperatura de la reacción a 125 °C y se continuó la reacción durante 1 hora. Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción hasta 95 °C y, aplicando vacío, se destilaron 3050 g de estireno. Tras la destilación, la mezcla de reacción que contenía aproximadamente 50 % de polímero se descargó en cilindros de acero, en fracciones de 120 g por cilindro. Se colocaron los cilindros en un horno y se hizo vacío en el mismo hasta alcanzar una presión residual de 20 mbar, se llevó luego la temperatura del horno hasta 220 °C en aproximadamente 1 hora y se mantuvo constante durante 30 minutos. Tras enfriar el horno, se extrajo el polímero contenido en los cilindros y se molió en un molino. El granulado de polímero obtenido (910 g) se analizó y se determinó un contenido en el mismo de 32,5 % peso/peso de p-glicidiloxiestireno; el índice de fluidez (MFR) (200 °C/ 5kg) era de 20 g/10 min.

Ejemplo 6: síntesis de un copolímero de bloques estireno-b-(estireno-2,3-epoxipropilvinilbenciléter) mediante polimerización radicalica en cadena controlada

Se cargaron en el reactor del ejemplo 5, en un medio ambiente de nitrógeno, 133 g de hidróxido de potasio molido finamente en una caja seca, 338 g de hidroximetilestireno (Sigma-Aldrich, Milán, Italia) y 2940 g de epiclorhidrina. La mezcla de reacción así obtenida se llevó a 90 °C calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se mantuvo a 90 °C durante una hora y luego se enfrió hasta 25 °C. La mezcla de reacción resultante se recogió en matraces de vidrio tras descargarla por el fondo del reactor. En los mismos matraces, se recogió el líquido de lavado obtenido pulverizando aproximadamente 500 ml de N,N-dimetilacetamida sobre las paredes del reactor y sobre los insertos del mismo. El contenido de los matraces enfriado a 4 °C se filtró en una placa filtrante con una porosidad media y luego sobre un filtro de politetrafluoroetileno con poros que tenían un diámetro promedio de 0,45 micrómetros y se lavó con 100 ml de N,N-dimetilacetamida. El líquido filtrado se concentró en el mismo reactor de 6 litros usado en la reacción previa. Sustituyendo el refrigerante por un cabezal de condensación y aplicando vacío, se eliminó el exceso de epiclorhidrina junto con parte de la N,N-dimetilacetamida. Al final, se obtiene una disolución con aproximadamente 384 g de 2,3-epoxipropilvinilbenciléter y aproximadamente 390 g de N,N-dimetilacetamida.

Al mismo reactor de 6 litros, que contenía el 2,3-epoxipropilvinilbenciléter y la N,N-dimetilacetamida, en un medio ambiente de nitrógeno, se añadieron 216 g de estireno, 2,23 g de BPO y 1,55 g de 4OH-TEMPO. Calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 125 °C en 2 horas y luego se mantuvo la temperatura de reacción constante durante 7 horas; a continuación se cargaron 4350 g de estireno en el reactor, se llevó de nuevo la temperatura de la reacción a 125 °C y se continuó la reacción durante 1 hora y 15 minutos. Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción hasta 95 °C y, aplicando vacío, se destilaron 3085 g de estireno. Tras la destilación, la mezcla de reacción que contenía aproximadamente 50 % de polímero se descargó en cilindros de acero, en fracciones de aproximadamente 120 g por cilindro. Se colocaron los cilindros en un horno y se hizo vacío en el mismo hasta alcanzar una presión residual de 20 mbar, se llevó luego la temperatura del horno hasta 220 °C en aproximadamente 1 hora y se mantuvo constante durante 30 minutos. Tras enfriar el horno, se extrajo el polímero contenido en los cilindros y se molió en un molino. El granulado de polímero obtenido (905 g) se analizó y se determinó un contenido en el mismo de 35,2 % peso/peso de 2,3-epoxipropilvinilbenciléter; el índice de fluidez (MFR) (200 °C/ 5kg) era de 24 g/10 min.

Ejemplo 7: síntesis de un copolímero de bloques poliestireno-b-Pbu epoxidado mediante epoxidación de un copolímero de bloques PS-b-PBu.

En un reactor de acero de 15 litros, con válvula de vaciado por el fondo, equipado con un agitador de áncora movido magnéticamente, con un cabezal de destilación conectado mediante un refrigerante a un depósito de recogida, a su vez conectado a una bomba de vacío, con una sonda de temperatura sumergida en la mezcla de reacción y una camisa termostática con circulación de aceite de silicona termostático y regulado con un baño termostático externo se cargaron, a 20 °C, en atmósfera de nitrógeno, bajo agitación, 3000 g de ciclohexano (Versalis S.p.A., San Donato Milanese, Italia) y 2000 g de acetato de etilo (Sigma-Aldrich, Milan, Italia) y 1000 g de EUROPRENE SOL B

183 (copolímero de bloques estireno-butadieno con 11 % de butadieno, en peso/peso, Versalis S.p.A., San Donato Milanese, Italia). Calentando el aceite termostático que circulaba por la camisa del reactor, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 40 °C y luego se mantuvo constante durante 2 horas hasta la disolución completa del elástomero. Cuando se completó la disolución, se añadieron al reactor en 2 horas 540 g de una mezcla de acetato de etilo al 30 % en ácido peracético (Sigma-Aldrich, Milan, Italia), con una bomba de dosificación, y se mantuvo la temperatura a 40 °C durante otra hora más. Al final de la reacción de epoxidación, se enfrió la mezcla de reacción a 4 °C y se añadieron al reactor 5 litros de agua desmineralizada fría, con agitación. Tras 15 minutos de agitación, se paró ésta y se descargaron por la parte inferior del reactor aproximadamente 5 litros de la fase acuosa. Se repitió el lavado con 5 litros de agua dos veces más (de forma que se realizaron tres lavados en total). Posteriormente se calentó la mezcla del reactor hasta 75 °C y se aplicó vacío para destilar los disolventes y concentrar la disolución, de forma que se obtengan 40 partes de elástomero y 60 partes de disolvente. Se descargó la disolución al 40 % de copolímero de butadieno-estireno epoxidado en el disolvente residual de reacción en cilindros de acero en fracciones de aproximadamente 120 g por cilindro. Se colocaron los cilindros en un horno y se hizo vacío en el mismo hasta alcanzar una presión residual de 20 mbar, se llevó luego la temperatura del horno hasta 180 °C en aproximadamente 1 hora y se mantuvo constante durante 15 minutos. Tras enfriar el horno, se extrajo el polímero contenido en los cilindros y se molió en un molino. El granulado de polímero obtenido (990 g) se analizó y se determinó un contenido en el mismo de oxígeno de óxido de etileno de 2,8 % peso/peso.

Ejemplos de verificación de la mejora de la estabilidad térmica del EBCD (ejemplos para poliestireno expandible (EPS, por sus siglas en inglés) y poliestireno de alto impacto (HIPS, por sus siglas en inglés))

Las mezclas indicadas en la tabla 1 (los números se refieren a las partes de cada componente en la mezcla) se prepararon en un cilindro rotativo (mezclador) se extrudieron en un extrusor de doble husillo Werner a 180 – 220 °C, con un tiempo de estancia de 1-2 minutos y se granularon.

Tabla 1

	Coque calcinado Asbury 4023 (partes)	Poliestireno EDISTIR N2982 (partes)	Estabilizador (partes)
MIX CB1	50	50	0
MIX CB2	50	48,6	DGEBPA 1,4
MIX CB3	50	35,5	EJEMPLO 1 14,5
MIX CB4	50	45,4	EJEMPLO 3 4,6
MIX CB5	50	45,2	EJEMPLO 4 4,8
MIX CB6	50	45,6	EJEMPLO 5 4,4
MIX CB7	50	45,6	EJEMPLO 6 4,4
MIX CB8	50	45,3	EJEMPLO 7 4,7

EDISTIR N2982 (Versalis S.p.A., San Donato Milanese, Italia) es un homopolímero de poliestireno para usos generales (GPPS por sus siglas en inglés) con un MFR (200 °C / 5 kg) de 25 g/10 min.

DGEBPA (Sigma-Aldrich, Milán, Italia) es el diglicidiléter de bisfenol A.

Las mezclas MIX CB1 a CB8 se usan para preparar las combinaciones indicadas en la tabla 2, en un mezclador de cilindro rotativo; se extruden en un extrusor Brabender a 190 °C con un tiempo de estancia de 3 minutos y se granulan.

Tabla 2

	EDISTIR N1782 (partes)	Estabilizante (partes)	MIX CB (partes)	PK30 (partes)	EBCD (partes)	Hidrotalcita al 30 % (peso/peso) en EDISTIR N1782 (partes)
MB1	43,2	0	MIX CB1 45,6	1	8,7	1,5
MB2	43,5	DGEBPA 1,2	MIX CB2 45,6	1	8,7	0
MB3	31,9	EJEMPLO 1 12,8	MIX CB3 45,6	1	8,7	0
MB4	40,6	EJEMPLO 3 4,1	MIX CB4 45,6	1	8,7	0
MB5	40,4	EJEMPLO 4 4,3	MIX CB5 45,6	1	8,7	0
MB6	40,9	EJEMPLO 5 3,8	MIX CB6 45,6	1	8,7	0
MB7	41,0	EJEMPLO 6 3,7	MIX CB7 45,6	1	8,7	0
MB8	40,7	EJEMPLO 7 4,0	MIX CB8 45,6	1	8,7	0

EDISTIR N1782 (Versalis S.p.A., San Donato Milanese, Italia) es un homopolímero de poliestireno para usos generales (GPPS por sus siglas en inglés) con un MFR (200 °C / 5 kg) de 8 g/10 min.

5 PK30 (Akzo-Nobel) es 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, Perkadox 30.

EBCD (Albemarle) es hexabromociclododecano, HP900.

Preparación de EPS en continuo

Se mezclan en seco en un cilindro rotativo 77 partes de poliestireno EDISTIR N1782 en forma de gránulos y 23 partes de gránulos que tienen una composición MB1 – MB8 (EPS1 – EPS9 en la tabla 3) y se alimentan a un extrusor de un único husillo el cual alimenta, con un tiempo de residencia de 7 minutos a 260 bar y aproximadamente 190 °C, un mezclador estático por cuya entrada se añaden 5 partes de una mezcla de n-pentano (75 %) e iso-pentano (25 %). La mezcla obtenida de este modo se distribuye a través de orificios que tienen un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y se corta con una serie de cuchillas rotativas, como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos US 7.320.585. La presión en la cámara de granulación es de 5 bar y se determina la tensión de cizallamiento de tal modo que se obtengan gránulos que tengan un diámetro promedio de 1,2 mm. Se pulveriza agua como líquido refrigerante y se emplea nitrógeno como gas portador de los gránulos, los cuales se secan a continuación con un secador centrífugo y se añaden 3 partes de monoestearato de glicerina, una parte de estearato de zinc y 0,2 partes de glicerina por cada 1000 partes de gránulos en un mezclador de husillo continuo. Los gránulos así obtenidos se pre-expanden con vapor a 100 °C, se les deja estar en reposo durante un día y se usan para la formación de cilindros que tienen un diámetro de 260 mm y una altura de 40 mm, con una densidad que varía de 14 a 16 g/dm³. Los cilindros se colocan en una cámara de temperatura regulada con un termostato a 70 °C durante dos días. Tras esos dos días se obtienen muestras de ensayo de 90 x 190 x 20 mm a partir de los cilindros termostatizados para realizar los ensayos de resistencia a la llama según el estándar DIN 4102 y determinación de los bromuros presentes. Los resultados se indican en la tabla 3.

Tabla 3

	Bromuros ppm (peso/peso)	Altura de la llama cm	Cumplimiento del ensayo según el estándar DIN 4102 si/no
EPS1	2000	7,6	si
EPS2	380	16,9	no
EPS3	390	17,3	no
EPS4	300	8,5	si
EPS5	315	9,4	si
EPS6	320	9,7	si
EPS7	330	9,5	si
EPS8	340	10,1	si

El estándar DIN 4102 solicita que la llama no supere una altura de 15 cm.

Método para determinar los bromuros

- 5 Se coloca una muestra pesada de 0,1 – 1,5 g (según la cantidad esperada de bromuros) que tiene una composición polimérica que contiene el compuesto bromado en un tubo de ensayo de 50 ml y se disuelve con 15 ml de cloroformo. Cuando se ha completado la disolución, 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 la mezcla durante 20 minutos. Al final de la agitación, se deja que se separen las fases orgánica y acuosa y esta última se
- 10 analiza con un cromatógrafo iónico Metrohm modelo Compact 761 IC con una columna Metrohm Dual2 (código 6.1006.100) y un supresor de conductividad, con una pre-columna Metrosep A Supp 4/5 (código 6.1006.500). Del cromatograma se obtiene la concentración de la disolución, expresada en ppm (peso/peso).

Preparación de ejemplos de HIPS (poliestireno de alta resistencia al impacto, por sus siglas en inglés)

Las mezclas indicadas en la tabla 4 se prepararon en seco en un cilindro rotatorio.

15

Tabla 4

	EDISTIR RT 441M (partes)	EDISTIR N1910 (partes)	EBCD (partes)	F2200HM (partes)	Estabilizador (partes)
HIPS1	66	28,3	4,0	1,7	0
HIPS2	75	17,0	4,5	0	Ejemplo 3 3,5
HIPS3	75	16,8	4,5	0	Ejemplo 4 3,7
HIPS4	66	19,5	4,5	0	Ejemplo 1 10,0

EDISTIR RT441M (Versalis S.p.A., San Donato Milanese, Italia) es un poliestireno de alta resistencia al impacto (HIPS) con un MFR (200 °C / 5 kg) de 8 g/10 min.

- 20 EDISTIR N1910 (Versalis S.p.A., San Donato Milanese, Italia) es un poliestireno homopolímero para usos generales (GPPS) lubricado con aceite de parafina con un MFR (200 °C / 5 kg) de 20 g/10 min.

ES 2 619 415 T3

F2200HM es el diglicidiléter de tetrabromo-bisfenol A, de ICL-Industrial Products.

5 Las mezclas así obtenidas se extruden en un extrusor de husillo único AMUT a 190 °C con un tiempo de estancia de 1-2 minutos y se granulan. Los gránulos se moldean en una prensa Battenfeld 350 a 190 °C para obtener muestras de ensayo de 127 x 12,7 x 1,59 mm para los ensayos de resistencia a la llama de acuerdo con el método UL-94, tal como se describe en "Standards for Tests for Flammability of Plastics Materials for Parts in devices and Appliances", 3ª edición, 28 enero, 1980. Las mezclas HIPS 1-3 que pertenecen a la clase V2 y, en particular las mezclas HIPS2 y HIPS3 tienen un menor contenido global de bromo y un mayor contenido de polímero vinilaromático endurecido, en comparación con la mezcla HIPS1. La mezcla HIPS4, con la misma fracción de EBCD, no supera el ensayo de resistencia a la llama, incluso aunque tiene un contenido de oxígeno de oxirano aproximadamente el doble que el de la mezcla HIPS2.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica auto-extinguible que comprende:
 - a) una composición polimérica estabilizante que contiene
 - i) de 80 % a 99,5 % en peso de uno o más polímeros vinilaromáticos, compatibles entre sí; y
 - 5 ii) de 0,5 % a 20 % en peso de al menos un copolímero de bloques que contiene:
 - 1) al menos un bloque de polímero vinilaromático compatible con (i) y que constituye una cantidad en peso igual a o mayor de 15 % en peso respecto de todo el copolímero de bloques, y
 - 2) al menos un bloque de copolímero vinílico que contiene grupos epoxi de tal forma que hay de 0,7 % a 19 % en peso de oxígeno de óxido de etileno calculado con respecto al copolímero de bloques total; y
 - 10
 - b) de 0,03 ppc en peso a 10 ppc, cantidades calculadas tomando como base el componente (a), de al menos un agente ignífugo halogenado.
2. La composición polimérica auto-extinguible según la reivindicación 1 que comprende además de 0 ppc a 4 ppc en peso, cantidad calculada tomando como base el componente (a), de un agente sinérgico.
- 15 3. La composición polimérica auto-extinguible según la reivindicación 2 que comprende además de 0,1 ppc a 1 ppc en peso, cantidad calculada tomando como base el componente (a), de un agente sinérgico.
4. La composición polimérica auto-extinguible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende además de 0,2 ppc en peso a 10 ppc en peso, cantidad calculada tomando como base el componente (a), de un agente de expansión.
- 20 5. La composición polimérica auto-extinguible según la reivindicación 4 que comprende además de 1 ppc en peso a 10 ppc en peso, cantidad calculada tomando como base el componente (a), de un agente de expansión.
6. La composición polimérica auto-extinguible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además de 0 ppc en peso a 25 ppc en peso, cantidad calculada tomando como base el componente (a), de un aditivo atérmano.
- 25 7. La composición polimérica auto-extinguible según la reivindicación 6 que comprende además de 0,2 ppc en peso a 25 ppc en peso, cantidad calculada tomando como base el componente (a), de un aditivo atérmano.
8. La composición polimérica auto-extinguible según la reivindicación 7 que comprende además de 1 ppc en peso a 20 ppc en peso, cantidad calculada tomando como base el componente (a), de un aditivo atérmano.
9. La composición polimérica auto-extinguible según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 en la que el aditivo atérmano es coque.
- 30 10. Bolitas expansibles que contienen la composición polimérica auto-extinguible según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9.
11. Artículos moldeados que contienen la composición polimérica auto-extinguible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 35 12. Espumas poliméricas que contienen la composición polimérica auto-extinguible según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9.