



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013493A6

NUMERO DE DEPOT : 2001/0220

Classif. Internat. : C08K C08J C08L

Date de délivrance le : 05 Février 2002

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Avril 2001 à 14H05 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BASF Aktiengesellschaft
D-67056 LUDWIGSHAFEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : QUINTELIER Claude, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de Livourne
7, -B 1060 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE POLYMERES DE STYRENE EXPANSIBLES
CONTENANT DE LA POUDRE D'ALUMINIUM.

INVENTEUR(S) : Hahn Klaus, c/o Basf Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE);
Mronga Norbert, c/o Basf Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen; Glück Guiscard,
c/o Basf Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE)

PRIORITE(S) 04.04.00 DE DEA10016626

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Février 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

"PROCÉDE DE PREPARATION DE POLYMERES DE STYRENE EXPANSIBLES CONTENANT DE LA POUDRE D'ALUMINIUM"

La présente invention se rapporte à un procédé de
5 préparation de polymères de styrène expansibles et sous forme de
particules, contenant de la poudre d'aluminium.

Des mousses particulières de polystyrène sont connues
depuis longtemps et ont fait leurs preuves dans de nombreux domaines.
La préparation de ces mousses se fait par expansion de particules de
10 polystyrène imprégnées d'agents porogènes et soudage subséquent des
particules de mousse ainsi préparées, pour obtenir des corps façonnés.
Un important domaine d'application est l'isolation thermique en
construction.

Les plaques de mousses particulières de polystyrène
15 utilisées pour l'isolation thermique présentent la plupart du temps des
masses volumiques d'environ 30 g/l, car c'est à ces masses volumiques
que la conductibilité thermique des mousses particulières de polystyrène
présente un minimum. Pour des raisons d'économie de matière et
d'espace, il serait souhaitable d'utiliser pour l'isolation thermique des
20 plaques de mousse de masse volumique plus faible, en particulier
 ≤ 15 g/l. La production de telles mousses ne pose techniquement aucun
problème. Les plaques de mousse possédant une masse volumique
aussi faible présentent toutefois une capacité d'isolation thermique
nettement moindre, de sorte qu'elles ne répondent pas aux exigences de
25 la classe de conductibilité thermique 035 (DIN 18 164, section 1).

On peut désormais abaisser la conductibilité thermique des
mousses par incorporation de matériaux athermanes tels que du noir de
fumée, des oxydes métalliques, des poudres métalliques ou des

pigments colorés.

EP-A 620 246 décrit des corps façonnés en mousse
particulaire de polystyrène, contenant un matériau particulaire
athermane, en particulier du noir de fumée, mais aussi toutefois de la
5 poudre d'aluminium. La masse volumique des corps façonnés est
inférieure à 20 g/l. De préférence, l'incorporation des particules dans le
corps façonné est entreprise par enrobage en surface des perles de
polystyrène pré-expansées ou par noyage dans les granulés de
polystyrène non encore expansés. Cette distribution des particules à la
10 surface des grains de polystyrène provoque toutefois une nette
dégradation du soudage des perles pré-expansées et, par là même,
conduit à des mousses de moindre qualité, tout en risquant en outre de
provoquer une abrasion à la surface du corps façonné. L'incorporation
des particules athermanes dans les granulés de polystyrène non encore
15 expansés est également qualifiée d'envisageable. Dans les deux cas, les
particules ne sont jamais réparties de manière homogène au sein des
grains de polystyrène.

AT-A 9900099 décrit, outre l'incorporation au polystyrène,
par extrusion, de particules d'aluminium en même temps qu'un agent
20 porogène, la polymérisation en masse de styrène avec un agent
porogène en présence de particules d'aluminium, sous la forme d'un
mélange-maître de polystyrène. Une polymérisation en suspension n'est
pas qualifiée de réalisable, car la poudre d'aluminium ne peut être
absorbée par les gouttelettes de styrène.

25 L'invention avait pour but de procurer un procédé plus
simple pour la préparation de polymères expansibles contenant de la
poudre d'aluminium, qui pourraient être retraités pour fournir des
mousses de polystyrène particulières à faible masse volumique et à très
faible conductibilité thermique, et présenteraient de bonnes propriétés
30 d'ouvrabilité et de bonnes propriétés physiques.

Cet objectif a été réalisé par polymérisation en suspension de styrène en présence de poudre d'aluminium.

L'invention se rapporte à un procédé de préparation de polymères de styrène expansibles contenant de la poudre d'aluminium à distribution homogène, dans lequel on polymérise du styrène, éventuellement avec 20% de son poids de comonomères, en suspension aqueuse et en présence de poudre d'aluminium, et l'on ajoute un agent porogène avant, pendant ou après la polymérisation.

WO 98-51734 décrit un procédé de préparation de polymères de styrène expansibles contenant de la poudre de graphite, où le styrène est polymérisé en suspension aqueuse et en présence de particules de graphite et d'agents porogènes. A première vue, il ne semblait pas possible d'extrapoler ce procédé à la poudre d'aluminium, car il était à craindre qu'aux températures élevées à appliquer, il se produise une réaction de l'aluminium avec l'eau de processus et une contamination de la phase aqueuse par l'aluminium et/ou ses produits de décomposition. De manière surprenante, cette crainte s'est tout aussi peu confirmée que l'hypothèse de AT-A 9900099.

On entend par polymères de styrène expansibles des polymères de styrène contenant un agent porogène.

Les polymères de styrène expansibles préparés selon l'invention contiennent, en tant que matrice polymère, en particulier de l'homopolystyrène ou des copolymères de styrène avec jusqu'à 20% en poids, par rapport au poids du polymère, de comonomères éthyléniquement insaturés, en particulier des alkylstyrènes, du divinylbenzène, de l'acrylonitrile ou de l' α -méthylstyrène.

Lors de la polymérisation en suspension selon l'invention, on peut ajouter les adjuvants usuels, comme par exemple des peroxydes initiateurs, des stabilisateurs de suspension, des agents porogènes, des agents de transfert de chaîne, des adjuvants d'expansion, des agents de formation de germes cristallins et des plastifiants. On préférera en

particulier l'addition d'agents ignifuges, de préférence en quantités de 0,6 à 6% en poids, et d'agents ignifuges synergiques en quantités de 0,1 à 2% en poids, à chaque fois par rapport au polymère de styrène résultant. Des agents ignifuges préférentiels sont des composés aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques de brome, comme l'hexabromocyclododécane, le pentabromomonochlorocyclohexane et l'éther pentabromophénylallylique. Des synergiques appropriés sont des composés organiques à liaison C-C- ou O-O- labile, comme le dicumyle et le peroxyde de dicumyle. Les adjuvants sont généralement ajoutés en quantités de 3 à 10% en poids, par rapport au polymère de styrène. On peut les ajouter avant, pendant ou après la polymérisation. Des agents porogènes appropriés sont des hydrocarbures aliphatiques comportant de 4 à 6 atomes de carbone. Il est avantageux d'utiliser comme stabilisateurs de suspension des dispersants de Pickering, par exemple du pyrophosphate de magnésium ou du phosphate de calcium.

La polymérisation en suspension est avantageusement entreprise à deux étapes de température. La suspension est d'abord chauffée pendant un maximum de 2 heures à une température de 90 à 100°C, et la polymérisation est alors initialisée. On fait alors s'élever la température de la réaction jusqu'à 120 à 140°C, et l'on maintient cette température jusqu'à ce que la teneur en monomères résiduels soit tombée au-dessous de 0,1%. Il est avantageux d'assurer une dissipation rapide de la chaleur de réaction, par exemple au moyen d'échangeurs de chaleur usuels, qui peuvent être installés à l'extérieur ou à l'intérieur du réacteur.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé sous différentes formes:

Dans une première réalisation, on s'accommode de la formation d'hydrogène par réaction de la poudre d'aluminium avec l'eau. Il y a toutefois alors lieu de veiller à ce que l'hydrogène soit régulièrement évacué, par exemple via une soupape de surpression à régulation.

Dans une deuxième réalisation, particulièrement préférentielle, les particules d'aluminium sont mises en œuvre sous forme inertisée, ce qui empêche la formation d'hydrogène, ou tout au moins la réduit. De la poudre d'aluminium inertisée est disponible dans le commerce. L'inertisation est généralement réalisée par passivation au moyen de composés de phosphore, par exemple de l'acide phosphorique, ses sels ou ses dérivés. On peut également procéder à un enrobage par des polymères organiques, par exemple des résines acryliques, ou à une silylation et une hydrophobisation au moyen de composés de silicium.

Dans une troisième réalisation, également préférentielle, les monomères sont d'abord pré-polymérisés, en présence de la poudre d'aluminium, jusqu'à un taux de conversion de 1 à 60%, de préférence de 10 à 50%, dans la masse, après quoi la solution visqueuse est transférée dans un système aqueux et la polymérisation est achevée en suspension. La polymérisation en masse de la première étape est de préférence entreprise à des températures de 80 à 120°C, en présence d'initiateurs solubles dans le styrène, et qui se décomposent à ces températures, par exemple du peroxyde de dibenzoyl ou du peroxy-2-éthylhexanoate de tert.-butyle. Lors de la polymérisation en suspension de la deuxième étape, la température doit se situer entre 110 et 140°C. La suspension contient les stabilisateurs mentionnés ainsi que des initiateurs qui se décomposent aux températures indiquées, par exemple du peroxyde de dicumyle ou du diperoxyde de tert.-amyle. L'agent porogène est avantageusement ajouté dans cette étape.

Dans une quatrième réalisation, on augmente la viscosité de la phase organique de la suspension en mélangeant à l'eau du milieu de suspension, au lieu de styrène, une solution de 1 à 30% en poids de polystyrène dans du monomère de styrène. Ici également, la poudre d'aluminium est alors contenue dans la phase organique. On peut également, au lieu de polystyrène, utiliser d'autres polymères solubles

dans le styrène, par exemple du poly(éther de phénylène).

Il va de soi que l'on peut également combiner les réalisations exposées.

La poudre d'aluminium mise en œuvre se présente de
5 préférence sous la forme de fines paillettes présentant un diamètre
moyen de 1 à 30 μm , de préférence de 3 à 10 μm , et une épaisseur de 1
à 2 μm . Des grains d'aluminium d'un diamètre moyen de 1 à 20 μm
conviennent également.

La poudre d'aluminium est de préférence ajoutée, dans la
10 polymérisation en suspension selon l'invention, en quantités de 0,1 à 10,
en particulier de 0,2 à 5% en poids, par rapport aux monomères. Elle est
mise en œuvre dans le polystyrène sous forme de concentrés
pulvérulents ou granulés. La polymérisation en suspension fournit des
particules en forme de perles, essentiellement sphériques et d'un
15 diamètre moyen de l'ordre de 0,2 à 2 mm, dans lesquelles l'aluminium
est distribué de manière homogène. Elles peuvent être enrobées des
agents de revêtements usuels, par exemple des stéarates métalliques,
des esters de glycérol et des silicates finement divisés.

Les polymères de styrène expansibles contenant des
20 particules d'aluminium peuvent être travaillés en mousses alvéolaires
présentant des masses volumiques de 5 à 35 g/l, de préférence de 8 à
25 g/l et avantageusement de 10 à 15 g/l.

A cet effet, les particules expansibles sont pré-expansées.
Ceci est généralement réalisé par chauffage des particules avec de la
25 vapeur d'eau, dans des appareillages dits de prémoussage.

Les particules ainsi prémoussées sont ensuite soudées en
corps façonnés. A cet effet, les particules prémoussées sont introduites
dans des moules à fermeture non étanche aux gaz et alimentés en
vapeur d'eau. Les corps façonnés peuvent être démoulés après
30 refroidissement.

Les mousses synthétiques préparées à partir des polymères de styrène expansibles selon l'invention se distinguent par une remarquable isolation thermique. Cet effet se manifeste de manière particulièrement nette aux faibles masses volumiques. Une addition de
5 2% en poids d'aluminium à un polymère de styrène expansible a ainsi pu, pour une masse volumique de la mousse de 10 g/l, abaisser la conductibilité thermique de 44 Mw/m.K à moins de 35 Mw/m.K.

Il s'est avéré, de manière surprenante, qu'une quantité d'aluminium égale à celle de graphite pouvait abaisser plus fortement la
10 conductibilité thermique de mousses alvéolaires de polystyrène.

La possibilité de diminuer nettement les masses volumiques des polymères de styrène pour une conductibilité thermique égale permet de réaliser d'importantes économies de matière. Etant donné qu'il est possible d'atteindre, vis-à-vis des polymères de styrène
15 conventionnels, la même isolation thermique avec des densités apparentes nettement moindres, les particules de polystyrène expansibles préparées selon l'invention permettent d'utiliser des plaques de mousse plus minces, d'où un gain de place.

De manière surprenante, les polymères de styrène
20 expansibles selon l'invention peuvent sans problème être façonnés en mousses synthétiques de faible masse volumique. Il ne se produit ni pertes d'agent porogène ni altération de la structure alvéolaire, bien que le spécialiste doive admettre que la poudre d'aluminium fasse office d'agent de germination et pourrait conduire à une indésirable structure
25 micro-alvéolaire de la mousse. L'addition d'agents ignifuges permet en outre de préparer des mousses synthétiques à auto-extinction, qui satisfont à l'essai de feu B2 et, dans la plupart des cas, pratiquement à B1.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères de styrène expansibles contenant de la poudre d'aluminium à distribution
5 homogène, dans lequel on polymérise du styrène, éventuellement avec jusqu'à 20% de son poids de comonomères, en présence de poudre d'aluminium, et où l'on ajoute avant, pendant ou après la polymérisation un agent porogène, caractérisé en ce que l'on entreprend la polymérisation en suspension aqueuse.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogène formé durant la polymérisation est régulièrement évacué.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules d'aluminium sont présentes sous forme inertisée pendant la polymérisation, de sorte qu'il ne se produit pratiquement pas de
15 développement d'hydrogène.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on pré-polymérise d'abord les monomères en présence de la poudre d'aluminium jusqu'à un taux de conversion de 1 à 60%, dans la masse, et que l'on achève ensuite la polymérisation en suspension aqueuse.
- 20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une solution de 1 à 30% en poids de polystyrène dans du styrène.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on entreprend la polymérisation en présence de 0,1 à 10% en poids de
25 poudre d'aluminium, par rapport aux monomères.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polymérisation en suspension est entreprise en présence d'un composé organique de brome en tant qu'agent ignifuge.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
30 la poudre d'aluminium est mise en œuvre sous forme de paillettes d'un diamètre moyen de 1 à 30 μm .

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre d'aluminium est mise en œuvre en même temps que d'autres substances absorbant les rayons infrarouges, en particulier du noir de fumée ou du graphite.

- 5 10. Utilisation des polymères de styrène expansibles préparés selon la revendication 1 pour la production de mousses synthétiques d'une masse volumique de 5 à 35 g/l.

**PROCEDE DE PREPARATION DE POLYMERES DE STYRENE
EXPANSIBLE CONTENANT DE LA POUDRE D'ALUMINIUM**

ABREGE

5 L'invention se rapporte à un procédé de préparation de polymères de styrène expansibles, où le styrène est polymérisé en suspension aqueuse en présence de poudre d'aluminium et d'agents porogènes.

10