ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902102289A1

Publication Date

20140519

Applicant

VERSALIS S.P.A.

Title

COMPOSIZIONE POLIMERICA AUTOESTINGUENTE

Front page automatically generated by WIPO

"COMPOSIZIONE POLIMERICA AUTOESTINGUENTE"

La presente invenzione riguarda una composizione polimerica vinilaromatica autoestinguente stabilizzata.

Nella preparazione di composizioni polimeriche aventi proprietà ritardanti di fiamma a base di polimeri vinilaromatici si impiegano additivi organici alogenati, dove l'alogeno è il bromo e/o il cloro. Detti additivi possono essere miscelati allo stato fuso con la massa polimerica per conferirvi migliore resistenza al fuoco.

L'additivo organico alogenato è un composto che libera radicali alogeno alle temperature di fiamma, in modo che i radicali prodotti per reazione con l'ossigeno atmosferico reagiscano con tali radicali alogeno invece che con il composto polimerico vinilaromatico. Un buon additivo alogenato ritardante di fiamma deve essere miscibile con la massa polimerica, stabile alle temperature di miscelazione (180°C - 230°C) e instabile alle temperature di fiamma.

I composti organici alogenati idonei come ritardanti di fiamma, come l'esabromociclododecano e i copolimeri stirene-butadiene bromurati, sono efficaci per superare le prove normate di resistenza alla fiamma e hanno una buona miscibilità con il polimero vinilaromatico; tuttavia possono liberare quantità rilevanti di acido alogenidrico alle temperature alle quali vengono preparate le miscele con il polimero vinilaromatico.

Per ovviare all'instabilità del composto organico alogenato, in fase di miscelazione con il polimero si possono aggiungere delle sostanze inorganiche basiche reattive, come gli ossidi o idrossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi, e sostanze organiche contenenti epossidi che catturano l'acido alogenidrico prodotto durante la miscelazione. Tali composti reagiscono con l'acido alogenidrico sviluppato, formando sali di alogeno stabili e aloidrine che però riducono l'alogeno

disponibile all'azione ritardante la fiamma nella miscela polimerica.

E' quindi noto nello stato della tecnica che composti contenenti gruppi epossidici possono essere impiegati come ulteriori additivi, oltre al ritardante di fiamma, per migliorare la stabilità di polimeri autoestinguenti. E' noto anche impiegare ritardanti di fiamma alogenati contenenti gruppi epossidici. Di seguito sono brevemente descritti alcuni documenti brevettuali di arte nota.

US 4,032,481 divulga un procedimento per preparare polistirene espandibile a ridotta infiammabilità. Il procedimento è condotto in sospensione acquosa a temperature non superiori a 115°C, in presenza di agenti ritardanti di fiamma alogenati, oli di soia epossidati, glicidil etere del bisfenolo A, sali di bario di derivati fenolici, sali di cadmio di acidi organici e fosfiti cresolici.

EP 0066686 descrive una composizione polimerica contenente polistirene espandibile e una quantità inferiore a 0.1% in peso di idrocarburi alifatici epossidati, aventi da 6 a 18 atomi di carbonio, solubili nel monomero vinilaromatico. Detta composizione permette di aumentare il tempo minimo di stazionamento alle temperature di espansione per consentire il raffreddamento del manufatto senza peggiorare la struttura delle celle che costituiscono il manufatto espanso. La miscibilità degli idrocarburi epossidati nel monomero non garantisce una buona dispersione degli stessi nel polimero che si ottiene per polimerizzazione della miscela monomerica stessa.

DE 3402539 divulga poliolefine, polimeri vinilaromatici e poliesteri a migliorata stabilità alla degradazione contenenti un ritardante di fiamma, come il tetrabromobisfenolo A bis(dibromopropil) etere o l'esabromociclododecano, e una resina epossidica di bisfenolo A epicloroidrina.

EP 848727 riguarda composizioni polimeriche contenenti esabromociclododecano ed una resina epossidica come stabilizzante termico. Le resine epossidiche impiegate contengono un alogeno, bromo o cloro, ed hanno un equivalente di epossido che varia da 150 g/eq a 800 g/eq. Una composizione particolare descritta in EP 848727 comprende polistirene o copolimeri dello stirene ed almeno una resina epossidica alogenata in quantità pari ad almeno lo 0.5% in peso.

WO 2011/008417 (anche US 2010331497) descrive un composto organico bromurato ed epossidato, contenente contemporaneamente bromo e almeno un gruppo epossidico. Detto composto è impiegato come ritardante di fiamma nei polimeri e copolimeri dello stirene.

Questo composto è ottenuto a partire da polimeri e copolimeri di un monomero dienico coniugato, preferibilmente butadiene, come per esempio copolimeri e copolimeri a blocchi stirene/butadiene. Detti polimeri e copolimeri sono in una fase bromurati con opportuni agenti bromuranti ed in un'altra fase epossidati con un opportuno agente ossidante secondo un ordine arbitrario.

E' obiettivo della presente invenzione migliorare la stabilità termica degli agenti ritardanti di fiamma alogenati nelle composizioni polimeriche autoestinguenti a base di polimeri vinilaromatici, mantenendo l'efficacia dell'agente ritardante di fiamma in concentrazioni economicamente vantaggiose.

A tale scopo la richiedente ha individuato un copolimero vinilaromatico contenente come unità principale unità monomeriche di almeno un tipo di monomero vinilaromatico, e contenente come unità non principale unità monomeriche di almeno un tipo di monomero vinilico contenente gruppi epossidici (nel presente testo indicate anche come comonomeri vinilici contenenti gruppi epossidici). Eventualmente detto copolimero vinilaromatico può contenere inoltre come unità non principale unità monomeriche di uno o più tipi di monomeri

vinilici non contenenti gruppi epossidici. Detto copolimero se distribuito omogeneamente in una composizione polimerica autoestingente è in grado di stabilizzare l'acido alogenidrico sviluppato da un additivo organico alogenato impiegato usualmente come ritardante di fiamma. In particolare quasi ogni molecola di acido alogenidrico che si sviluppa nella composizione polimerica autoestinguente reagisce con un gruppo epossidico, in un rapporto quindi circa di 1:1, sorprendentemente senza limitare l'efficacia dell'azione dell'additivo alogenato nelle prove normate di resistenza alla fiamma di dette composizioni.

Ai fini della presente invenzione, un copolimero è distribuito omogeneamente in una composizione polimerica quando esso è finemente disperso (o uniformemente disperso) in modo da formare una miscela uniforme ancorché eterogenea.

Una distribuzione omogenea del copolimero nella composizione polimerica è importante perché consente di proteggere tutta la composizione con una quantità minima di gruppi epossidici.

Inoltre, le aloidrine che si formano in seguito alla reazione dei gruppi epossidici con l'acido alogenidrico si comportano ancora da ritardanti di fiamma.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione una composizione polimerica autoestinguente che comprende:

a) una composizione polimerica stabilizzante contenente
   i. da 1% in peso a 100% in peso di almeno un copolimero contenente come unità principale unità monomeriche di almeno un tipo di monomero vinilaromatico, e contenente unità monomeriche di almeno un tipo di monomero vinilico contenente gruppi epossidici in cui l'ossigeno ossiranico, calcolato sull'intero copolimero (i), varia da 70 a 5000 ppm in peso,
   ii. da 0% in peso a 99% in peso di uno o più polimeri vinilaromatici tra loro compatibili;
b) da 0.03 phr in peso a 10 phr in peso, calcolato sulla base

del componente (a), di almeno un agente ritardante di fiamma alogenato.

I copolimeri (i) e i polimeri (ii) possono contenere inoltre unità monomeriche di uno o più monomeri vinilici non contenenti gruppi epossidici.

La presenza di gruppi epossidici è efficace nel proteggere l'intera composizione polimerica autoestinguente dalla degradazione indotta dalla liberazione di alogeni provenienti dagli additivi alogenati, alle temperature adottate per la miscelazione degli additivi stessi. Un contenuto di ossigeno ossiranico maggiore di 5000 ppm in peso non consente una distribuzione omogenea del copolimero (i) nella composizione polimerica, penalizzando l'efficacia protettiva della composizione stessa. Quantità inferiori a 70 ppm non sono sufficienti a proteggere la composizione polimerica autoestinguente dagli acidi alogenidrici prodotti dalla decomposizione dell'agente ritardante di fiamma alogenato. La migliore stabilità ottenuta unitamente alla sorprendente conservazione di efficacia autoestinguente si traduce in un ridotto impiego di additivi alogenati e in una minore produzione di acidi alogenidrici. Un ulteriore vantaggio conseguente alla migliore stabilità è che si possono processare composizioni polimeriche vinilaromatiche autoestinguenti a maggiore viscosità, a temperature più elevate e si possono così ottenere manufatti con migliori proprietà a comportamento

Descrizione dettagliata.

Ai fini della presente trattazione il termine "comprendere" o "includere" comprende anche il caso "consistente essenzialmente di" o "consistente solo in".

Ai fini della presente invenzione phr, definito come "parti fatta 100 la ricetta", è inteso come "parti fatto 100 il componente (a)".

La presente invenzione riguarda una composizione polimerica

autoestinguente che comprende:

a. una composizione polimerica stabilizzante contenente

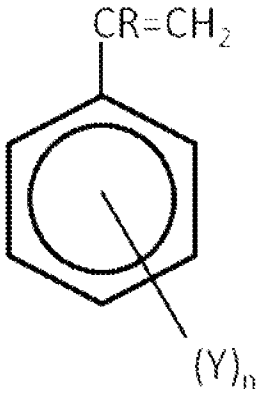
i. da 1% in peso a 100% in peso di almeno un copolimero contenente come unità principale unità monomeriche di almeno un tipo di monomero vinilaromatico, e contenente unità monomeriche di almeno un tipo di monomero vinilico contenente gruppi epossidici in cui l'ossigeno ossiranico, calcolato sull'intero copolimero (i), varia da 70 a 5000 ppm in peso,

ii. da 0% in peso a 99% in peso di uno o più polimeri vinilaromatici tra loro compatibili;

b. da 0.03 phr in peso a 10 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di almeno un agente ritardante di fiamma alogenato.

I copolimeri (i) e i polimeri (ii) possono contenere inoltre unità monomeriche di uno o più monomeri vinilici non contenenti gruppi epossidici.

I polimeri vinilaromatici (ii) impiegati nella presente invenzione possono essere i polimeri ottenuti per omo- o copolimerizzazione di monomeri vinilaromatici (nel presente testo indicate come unità monomeriche di monomeri vinilaromatici) aventi la formula generale (1):



(1)

dove R è un idrogeno o un gruppo metilico, n è zero o un intero da 1 a 3, Y è un alogeno scelto fra cloro o bromo,

oppure Y è un clorometile o un gruppo alchilico o un gruppo alcossilico avente da 1 a 3 atomi di carbonio.

Monomeri vinilaromatici aventi formula (1) preferiti sono scelti fra stirene, α-metilstirene, isomeri del viniltoluene, isomeri dell'etilstirene, isomeri del propilstirene, isomeri del cloro stirene, isomeri del metilclorostirene, isomeri del metossistirene, isomeri dell'acetossistirene, isomeri dell'idrossistirene, isomeri del metilidrossistirene e miscele di questi. Più preferibilmente detti monomeri vinilaromatici possono essere scelti fra stirene e α-metilstirene.

I polimeri vinilaromatici (ii) impiegati nella presente invenzione possono essere scelti fra i copolimeri comprendenti come componenti principali i monomeri vinilaromatici avente formula (1) e comonomeri vinilici quali dieni, nitrili, esteri alchilici C1-C8 derivati dell'acido acrilico e metacrilico, vinilacetato e miscele degli stessi. Più preferibilmente detti polimeri possono essere scelti fra stirene-butadiene, stirene isoprene, stirene butadiene idrogenato, stirene isoprene idrogenato, stirene-acrilonitrile, stirene-alchilacrilato, stirene-alchilmetacrilato, stirene-butadiene-alchilacrilato, stirene-butadiene-alchilmetacrilato, stirene-acrilonitrile-alchilacrilato, stirene-vinilacetato.

I polimeri vinilaromatici (ii) della composizione polimerica oggetto della presente invenzione possono essere scelti fra le miscele di copolimeri vinilaromatici tenacizzati con altri copolimeri, preferibilmente polietileni, copolimeri etilene-vinilacetato, polimeri dienici, terpolimeri etilene-propilene-diene, polimeri a blocchi come stirene - butadiene, stirene - isoprene, stirene - etilene - butilene - stirene, stirene - butadiene idrogenato, stirene isoprene idrogenato.

I polimeri vinilaromatici (ii) della composizione polimerica oggetto della presente invenzione possono essere scelti fra copolimeri vinilaromatici aggraffati su altri polimeri come quelli ottenuti da stirene, stirene-acrilonitrile, stirene-

metilmetacrilato, stirene-butilacrilato, stirene-acrilonitrile- metilmetacrilato, stirene-acrilonitrile-butilacrilato, stirene- acrilonitrile-maleimmide aggraffati su polietileni, copolimeri etilene - vinilacetato, polimeri dienici, terpolimeri etilene - propilene - diene, polimeri a blocchi stirene - butadiene, stirene - isoprene, stirene - etilene - butilene - stirene, stirene - butadiene idrogenato, stirene isoprene idrogenato.

I copolimeri (i) contenenti monomeri vinilaromatici, monomeri vinilici contenenti gruppi epossidici ed eventualmente altri monomeri vinilici non contenenti gruppi epossidici si possono ottenere per copolimerizzazione radicalica secondo leggi ampiamente note e descritte, come ad esempio è descritto in George E. Ham, Copolymerization, Interscience Publisher, 1964.

Detti copolimeri (i) si possono ottenere anche per modifica di copolimeri con monomeri vinilaromatici ed eventualmente con monomeri vinilici non contenenti gruppi epossidici, come ad esempio è descritto da Frechet J.M.J. e Eichler E. in Polymer Bulletin, Vol. 7, Fascicolo 7, pagg. 345-351 (1982).

Il copolimero (i) deve contenere gruppi epossidici tali che l'ossigeno ossiranico in essi contenuto sia compreso da 70 ppm a 5000 ppm in peso calcolato sull'intero copolimero (i). Quantità inferiori a 70 ppm non sono sufficienti a proteggere una composizione polimerica autoestinguente dagli acidi alogenidrici prodotti dalla decomposizione dell'agente ritardante di fiamma alogenato; mentre quantità superiori a 5000 ppm o sono eccessive ed economicamente non convenienti o non consentono di formare una distribuzione omogenea del componente (i) con (ii).

Copolimeri (i) preferiti possono essere stirene-glicidilmetacrilato, stirene-glicidilossistirene, stirene-2,3-epossipropilvinilbenziletere, il terpolimero stirene-alfametilstirene-glicidilmetacrilato e il terpolimero stirene-alfametilstirene-2,3-epossipropilvinilbenziletere.

I monomeri vinilici contenenti gruppi epossidici (nel presente testo indicati come unità monomeriche di monomeri vinilici contenenti gruppi epossidici) possono preferibilmente essere scelti fra stireni sostituiti sull'anello benzenico, derivati epossidati dell'idrossistirene o dell'idrossimetilstirene, esteri derivati dell'acido acrilico e metacrilico ed epicloridrina o oligomeri del bisfenolo ed epicloroidrina. Più preferibilmente detti monomeri possono essere il glicidilmetacrilato, il glicidilossistirene, il 2,3-epossipropilvinilbenziletere e i prodotti derivati dalla reazione dell'idrossistirene, dell'idrossimetilstirene e dell'acido metacrilico con resine epossidiche costituite da bisfenoli ed epicloroidrina. Il glicidilossistirene può essere preparato come descritto in WO 2008/085513 e il 2,3-epossipropilvinilbenziletere come descritto da Tomoi M., Oda H. e Kakiuchi in Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, Vol. 7, pagg. 143-148 (1986). Il monomero vinilico contenete gruppi epossidici più diffuso e disponibile a livello commerciale è il glicidilmetacrilato.

Monomeri vinilici non contenenti gruppi epossidici del copolimero (i) possono essere preferibilmente scelti fra dieni, nitrili, esteri alchilici C_1-C_8 derivati dell'acido acrilico e metacrilico, vinilacetato e loro miscele.

Le composizioni autoestinguenti descritte e rivendicate nel presente testo possono comprendere almeno un agente ritardante di fiamma contenete una sostanza alogenata su carboni alifatici. Ritardanti di fiamma preferiti sono scelti fra esabromociclododecano, pentabromomonoclorocicloesano, pentabromofenilallileteré, un copolimero stirene-butadiene bromurato, tetrabromobisfenolo A bis-dibromopropil etere. I ritardanti di fiamma alogenati possono preferibilmente essere presenti in quantità variabile da 0.03 phr in peso a 10 phr in peso, calcolata sulla base del componente (a).

Le composizioni polimeriche autoestinguenti descritte e

rivendicate nel presente testo possono comprendere inoltre una quantità variabile da 0 phr in peso a 4 phr in peso, calcolata sulla base del componente (a), di un agente sinergico, più preferibilmente da 0.1 phr a 1 phr in peso. Il sinergico è presente in particolare nelle composizioni polimeriche autoestinguenti oggetto della presente invenzione che comprendono anche un agente espandente, da cui è possibile ottenere articoli espansi e schiume polimeriche. Un agente sinergico è definito come una sostanza in grado di generare radicali che inducono la degradazione dell'agente ritardante di fiamma alogenato con formazione di radicali alogeno alle temperature di fiamma. Detto sinergico può preferibilmente essere scelto fra un perossido o un idrocarburo instabile. Più preferibilmente l'agente sinergico è scelto fra 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 3,4-dimetil-3,4-difenilesano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperossinonano.

Per le produzioni di articoli espansi e quindi nelle composizioni polimeriche autoestinguenti espandibili, le composizioni autoestinguenti oggetto della presente invenzione possono comprendere inoltre una quantità variabile da 0.2 phr in peso a 10 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di un agente espandente, più preferibilmente da 1 phr in peso a 10 phr in peso.

Ogni agente espandente comunemente impiegato, in grado di essere inglobato in un polimero vinilaromatico, può essere utilizzato nelle composizioni oggetto della presente invenzione. Esempi di agenti espandenti adottati sono idrocarburi alifatici, freon, anidride carbonica, alcoli come alcol etilico, acqua.

Per le produzioni di articoli espansi o schiume polimeriche per applicazioni nell'isolamento termico, e quindi nelle composizioni polimeriche autoestinguenti espandibili, le composizioni autoestinguenti oggetto della presente invenzione possono comprendere inoltre una quantità variabile da 0 phr in

peso a 25 phr in peso, più preferibilmente da 0.2 phr in peso 25 phr in peso, ancor più preferibilmente da 1 phr a 20 phr in peso calcolata sulla base del componente (a), di un additivo atermano. Più preferibilmente l'additivo atermano è scelto fra nerofumo (carbon black), coke o grafite, ancor più preferibilmente l'agente atermano è coke.

Il carbon coke (o semplicemente coke) è disponibile come polvere finemente suddivisa con una dimensionale (MT50) delle particelle di polvere compresa da 0.5 a 100 micron, preferibilmente da 2 a 20 micron. La dimensionale (MT50 o d50) viene misurata con granulometro laser ed è il diametro cui corrisponde un 50% in peso di particelle aventi un diametro inferiore ed un 50% in peso di particelle aventi un diametro superiore. Per diametro si intende la dimensionale della particella misurata con il granulometro laser come precedentemente descritto.

Il coke è prodotto dalla pirolisi di materiale organico, e passa, almeno in parte, attraverso uno stato liquido o liquido-cristallino durante il processo di carbonizzazione. Preferibilmente, il materiale organico di partenza è il petrolio, il carbone o la lignite.

Più preferibilmente, il coke utilizzato nella preparazione delle composizioni polimeriche in granuli oggetto della presente invenzione è il prodotto della carbonizzazione della frazione di idrocarburi altobollenti provenienti dalla distillazione del petrolio, convenzionalmente nota come frazione residua pesante. In particolare, il coke si ottiene a partire dal coking della frazione residua pesante, un'operazione condotta ad alta temperatura che produce ancora alcune frazioni leggere ed un solido (coke di petrolio). Il coke di petrolio così ottenuto, viene calcinato ad una temperatura compresa fra 1000 e 1600°C (coke calcinato).

Se si utilizza una frazione residua pesante ricca in componenti aromatici si arriva, dopo calcinazione a 1800-

2200°C, ad un coke con struttura cristallina aghiforme (needle coke).

Maggiori informazioni sul coke, metodologie di produzione e caratterizzazione dei diversi gradi commercialmente disponibili (green coke, coal-derived pitch coke, delayed coke, fluid coke, needle coke, premium coke, calcined coke, shot, spange, eccetera) sono disponibili in rete, nel sito goldbook.iupac.org oppure in Pure Appl. Chem., 1995, Vol. 67, N. 3, pagine 473-506 “Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)”.

Gli additivi atermani sono principalmente impiegati come additivi nei pannelli nel settore dell’edilizia costituiti da polimeri vinilaromatici espansi o schiumati con agenti espandenti, e sono costituiti principalmente da carbonio nella forma di coke, di grafite naturale o espansa e di carbon black. Questi additivi riducono la stabilità termica dell’agente ritardante di fiamma alogenato e impongono delle temperature di miscelazione con il polimero vinilaromatico più basse con conseguenti difficoltà nella miscelazione stessa per le alte viscosità della massa polimerica. Altri additivi inorganici che assorbono la radiazione tra 100 cm^{-1} e 20000 cm^{-1}, come rilevato da un analizzatore della luce nel vicino-medio infrarosso, sono titanati, ossidi del titanio, ossidi di silicio, ossidi e idrossidi di alluminio, solfato di bario, alluminosilicati, silicati di calcio e di magnesio, carbonati di calcio e di magnesio, ossido di calcio e di zinco, bentonite.

Le composizioni oggetto della presente invenzione sono particolarmente efficaci quando contengono come additivo atermano il coke. Dette composizioni sono quindi particolarmente vantaggiose per la produzione di articoli espansi da utilizzare nell’isolamento termico. In questi casi, infatti, si osserva una sensibile diminuzione del fenomeno

della formazione di acidi alogenidrici indotta dalla degradazione termica del ritardante di fiamma, come illustrato anche dagli esempi riportati nel presente testo.

Le composizioni autoestinguenti descritte e rivendicate nel presente testo possono comprendere anche una quantità variabile da 0 phr a 50 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di additivi lubrificanti, coloranti, antistatici, distaccanti, antiossidanti, nucleanti.

Per la produzione di articoli compatti le composizioni autoestinguenti descritte e rivendicate nel presente testo possono comprendere una quantità variabile da 0 phr a 50 phr in peso, preferibilmente da 0.01 phr a 10 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di uno o più additivi lubrificanti, coloranti, antistatici, distaccanti, antiossidanti.

Le composizioni polimeriche autoestinguenti descritte e rivendicate nel presente testo possono essere utilizzate per la produzione di articoli compatti, perle espandibili, articoli espansi e schiume polimeriche.

Le composizioni oggetto della presente invenzione sono particolarmente idonee per le applicazioni che richiedono nel processo di preparazione o lavorazione almeno un passaggio di detta composizione ritardante di fiamma in un miscelatore statico o dinamico a 180-230°C. Più preferibilmente dette composizioni sono adatte nella preparazione di perle di polimero vinilaromatico con agente espandente mediante processo in massa in continuo; nella preparazione di schiume estruse in presenza di agenti espandenti; nella preparazione di mescole polimeriche per successive trasformazioni in estrusione, termoformatura o stampaggio ad iniezione.

Si riportano di seguito alcuni esempi dimostrativi per una migliore comprensione dell'invenzione e dell'ambito di applicazione pur non costituendo in alcun modo una limitazione della portata della presente invenzione.

ESEMPI

Esempi di preparazione del copolimero di monomero vinilaromatico e monomero vinilico con gruppi epossidici legati.

ESEMPIO 1: preparazione di un copolimero statistico stirene – glicidilmetacrilato con 2.3% di GMA pari a 2589 wppm di ossigeno ossiranico.

In un reattore di vetro di 2.4 litri munito di agitatore ad ancora, sonda di temperatura immersa nella miscela di reazione, e camicia di termostatazione con circolazione di olio siliconico termostatato con bagno termostatico esterno, sono stati caricati, a 20°C, in ambiente di azoto, 1657.8 g di stirene (Versalis S.p.A., San Donato Milanese – Italia), 34.2 g di glicidilmetacrilato (Sigma-Aldrich, Milano – Italia), 108 g di solvente etilbenzene (Versalis S.p.A., San Donato Milanese – Italia) e 1.1 g di trafseritore di catena terz-dodecilmercaptano (Sigma-Aldrich, Milano – Italia). Scaldando l'olio di termostatazione circolante nella camicia del reattore si è aumentata la temperatura della miscela di reazione fino a 125°C in 2 ore e si è poi mantenuta la temperatura di reazione costante a 125°C per 5 ore. Al termine del periodo di 5 ore a 125°C la miscela di reazione contenete circa il 50% di polimero è stata scaricata in cilindri di acciaio in frazioni di 120 g per cilindro. I cilindri sono stati posti in forno con riscaldamento elettrico e sono stati riscaldati a 150°C per 3 ore. Al termine del periodo di termostatazione a 150°C è stato applicato il vuoto al forno contenente i cilindri fino ad una pressione residua di 20 mbar, quindi si è portata la temperatura del forno a 220°C in circa un'ora e si è mantenuta costante per 30 minuti primi. Dopo raffreddamento del forno il polimero contenuto nei cilindri è stato estratto e macinato in mulino. Il granulo di polimero ottenuto (1350 g) è stato analizzato ed è stato determinato un contenuto di 2.3%p/p di glicidilmetacrilato

(determinato mediante analisi del contenuto di epossidi con metodo ASTM D1652-04) e un MFR (200°C/5kg) di 7.2 g/10 min (metodo ISO 1133).

ESEMPIO 2: preparazione di un copolimero statistico stirene - glicidilmetacrilato con 3.5% di GMA pari a 3940 wppm di ossigeno ossiranico.

E' stata seguita la procedura come per l'esempio 1, ma la formulazione è la seguente: 1640 g di stirene, 52 g di glicidilmetacrilato, 108 g di etilbenzene e 1.1 g di terz-dodecilmercaptano. Il granulo di polimero ottenuto (1360 g) è stato analizzato ed è stato determinato un contenuto di 3.5%p/p di glicidilmetacrilato e un MFR (200°C/5 kg) di 7.3 g/10 min

ESEMPIO 3: preparazione di un copolimero statistico stirene - glicidilmetacrilato con 14.8% di GMA pari a 16658 wppm di ossigeno ossiranico.

E' stata seguita la procedura come per l'esempio 1, ma la formulazione è la seguente: 1479.1 g di stirene, 212.9 g di glicidilmetacrilato, 108 g di etilbenzene e 1.44 g di terz-dodecilmercaptano. Il granulo di polimero ottenuto (1380 g) è stato analizzato ed è stato determinato un contenuto di 14.8%p/p di glicidilmetacrilato e un MFR (200°C/5 kg) di 17.1 g/10 min

ESEMPIO 4

E' stata seguita la procedura come per ESEMPIO 1, ma la formulazione è la seguente: 846 g di stirene, 846 g di glicidilmetacrilato, 108 g di etilbenzene e 1.1 g di terz-dodecilmercaptano. In questo esempio si fa vedere che non si riesce a preparare un copolimero Sirene-Glicidilmetacrilato al 55% di Glicidilmetacrilato perché risulta reticolato (insolubile e non termoplastico). Il polimero ottenuto è risultato insolubile e non processabile.

ESEMPIO 5: preparazione di copolimero stirene - p-glicidilossistirene che contiene il 2.8% di p-glicidilossistirene pari a 2542 wppm di ossigeno ossiranico.

In un reattore di vetro di 0.5 litri, munito di agitatore magnetico, refrigerante a ricadere, sonda di temperatura immersa nella miscela di reazione e camicia di termostatazione con circolazione di olio siliconico termostatato con bagno termostatico esterno, sono stati caricati a 20°C, in ambiente di azoto, sotto agitazione, 43.0 g di acido p-idrossicinnamico (Sigma-Aldrich, Milano - Italia) e 136.2 g di N,N dimetilacetammide (Sigma-Aldrich, Milano - Italia). Dopo 10 min, in ambiente di azoto sono sati aggiunti 0.36 g di acetato di potassio (Sigma-Aldrich, Milano - Italia) e scaldando l'olio di termostatazione circolante nella camicia del reattore si è aumentata la temperatura della miscela di reazione fino a 150°C in 2 ore e si è poi mantenuta la temperatura di reazione costante a 150°C per 3 ore 30 min convertendo l'acido p-idrossicinnamico in p-idrossistirene. Dopo aver raffreddato la miscela di reazione a 20°C si è sostituito il refrigerante a ricadere con una testa di distillazione connessa ad un refrigerante, a un pallone di vetro di raccolta del condensato e a una pompa da vuoto. A 40°C, con 33 Pa di pressione residua, la miscela di reazione è stata concentrata rimuovendo 68.2 g di N,N dimetilacetammide. In un reattore di acciaio da 1 litro con scarico dal fondo con valvola a sfera, con sistema di agitazione a trascinamento magnetico e agitatore ad ancora, sonda di temperatura immersa nella miscela di reazione, camicia di termostatazione con circolazione di olio siliconico termostatato con bagno termostatico esterno e refrigerante a ricadere, sono stati caricati in ambiente di azoto, 16.1 g di idrato di potassio (Sigma-Aldrich, Milano - Italia) macinato finemente in dry box, la miscela di reazione prelevata dal reattore da 0.5 litri e 358.6 g di epicloroidrina (Sigma-Aldrich, Milano -

Italia). La miscela di reazione così ottenuta è stata portata a 90°C scaldando l'olio di termostatazione circolante nella camicia del reattore e mantenuta a 90°C per un'ora e quindi raffreddata a 25°C. La miscela di reazione risultante è stata raccolta in una beuta di vetro dopo scarico dal fondo del reattore. Nelle stessa beuta si è raccolto il liquido di lavaggio ottenuto irrorando sulle pareti del reattore e sugli inserti circa 100 ml di N,N dimetilacetammide. Il contenuto delle beute raffreddato a 4°C è stato filtrato su gutsch a media porosità e quindi su filtro di politetrafluoroetilene con pori di diametro medio di 0.45 micron e lavato con 100 ml di N,N dimetilacetammide. Il liquido filtrato è stato concentrato nello stesso reattore di acciaio da 1 litro impiegato nella reazione con epicloroidrina. Sostituendo il refrigerante on una testa di condensazione e applicando il vuoto è stata rimossa l'epicloroidrina in eccesso e parte della N,N dimetilacetammide. Al termine si ottiene una soluzione con circa 43 g di p-glicidilossistirene e circa 45 g di N,N dimetilacetammide.

Nel reattore e con la procedura come per l'ESEMPIO 1, ma formulazione data da 88g di soluzione di p-glicidilossistirene e N,N dimetilacetammide ottenuta come sopra descritto, 1649 g di stirene, 63 g di etilbenzene e 1.1 g di terz-dodecilmercaptano si ricavano 1340 g di granulo di polimero con un contenuto di 2.8%p/p di p-glicidilossistirene e un MFR (200°C/5 kg) di 8.4 g/10 min

ESEMPIO 6: preparazione di copolimero stirene – p-glicidilossimetilstirene che contiene il 3.0% di p-glicidilossimetilstirene pari a 2523 wppm di ossigeno ossiranico.

In un reattore di acciaio da 1 litro con scarico dal fondo con valvola a sfera, con sistema di agitazione a trascinamento magnetico e agitatore ad ancora, sonda di temperatura immersa nella miscela di reazione, camicia di termostatazione con

circolazione di olio siliconico termostatato con bagno termostatico esterno e refrigerante a ricadere, sono stati caricati in ambiente di azoto, 16.2 g di idrato di potassio macinato finemente in dry box, 41.3 g di idrossimetilstirene (Sigma-Aldrich, Milano - Italia) e 359.0 g di epicloroidrina. La miscela di reazione così ottenuta è stata portata a 90°C scaldando l'olio di termostatazione circolante nella camicia del reattore e mantenuta a 90°C per un'ora e quindi raffreddata a 25°C. La miscela di reazione risultante è stata raccolta in un bicchiere dopo scarico dal fondo del reattore. Nello stesso bicchiere si è raccolto il liquido di lavaggio ottenuto irrorando sulle pareti del reattore e sugli inserti circa 100 ml di N,N dimetilacetammide. Il contenuto del bicchiere è stato filtrato su gutsch a media porosità e quindi su filtro di politetrafluoroetilene con pori di diametro medio di 0.45 micron e lavato con 50 ml di N,N dimetilacetammide. Il liquido filtrato è stato concentrato nello stesso reattore di acciaio da 1 litro impiegato nella reazione con epicloroidrina. Sostituendo il refrigerante on una testa di condensazione e applicando il vuoto è stata rimossa l'epicloroidrina in eccesso e parte della N,N dimetilacetammide. Al termine si ottiene una soluzione con circa 47 g di 2,3-epossipropilvinilbenziletere e circa 50 g di N,N dimetilacetammide.

Nel reattore e con la procedura come per l'ESEMPIO 1, ma formulazione data da 97g di soluzione di 2,3-epossipropilvinilbenziletere e N,N dimetilacetammide ottenuta come sopra descritto, 1645 g di stirene, 58 g di etilbenzene e 1.1 g di terz-dodecilmercaptano si ricavano 1355 g di granulo di polimero con un contenuto di 3.0%p/p di 2,3-epossipropilvinilbenziletere e un MFR (200°C/5 kg) di 7.6 g/10 min.

Esempi di verifica della migliorata stabilità termica dell'EBCD (esempi per EPS e HIPS)

In un cilindro rotante (mescolatore) vengono preparate a secco le miscele riportate in Tabella 1 (i numeri si riferiscono alle parti di ogni componente nella miscela), estruse in estrusore bivite Werner a 180°C - 220°C con tempo di permanenza di 1-2 min e granulate.

Tabella 1

	Coke 4023 Asbury [parti]	Polistirene EDISTIR N2982 [parti]	Stabilizzante [parti]
MIX CB1	50	50	0
MIX CB2	50	0	ESEMPIO 1 50
MIX CB3	50	35.5	ESEMPIO 3 14.5
MIX CB4	50	23.2	LOTADER AX8905 26.8
MIX CB5	50	0	ESEMPIO 5 50
MIX CB6	50	0	ESEMPIO 6 50

EDISTIR N2982 (Versalis SpA, San Donato Milanese - Italia) polistirene omopolimero per usi generali (GPPS) con MFR (200°C/5kg) di 25 g/10 min

LOTADER AX8905 della ditta ARKEMA è un copolimero etilene-metilacrilato-glicidilmetacrilato con 24% in peso di metilacrilato e 8% in peso di glicidilmetacrilato.

Le miscele MIX CB1-CB6 vengono utilizzate per preparare le mescole riportate in Tabella 2 in cilindro rotante (mescolatore), estruse in estrusore Brabender a 190°C con tempo di permanenza 3 min e granulate.

Tabella 2

	EDISTIR N1782 [parti]	Stabilizzante [parti]	MIX CB [parti]	PK30 [parti]	EBCD [parti]	IDROTALCITE al 30%p/p in EDISTIR N1782 [parti]
MB1	43.2	0	MIX CB1 45.6	1	8.7	1.5
MB2	0	ESEMPIO 2 44.7	MIX CB1 45.6	1	8.7	0
MB3	0	ESEMPIO 1 44.7	MIX CB2 45.6	1	8.7	0
MB4	31.9	ESEMPIO 3 12,8	MIX CB3 45.6	1	8.7	0
MB5	21.0	LOTADER AX8905 23.7	MIX CB4 45.6	1	8.7	0
MB6	0	ESEMPIO 5 44.7	MIX CB5 45.6	1	8.7	0
MB7	0	ESEMPIO 6 44.7	MIX CB6 45.6	1	8.7	0

EDISTIR N1782 (Versalis SpA, San Donato Milanese – Italia) è polistirene omopolimero per usi generali (GPPS) con MFR (200°C/5kg) di 8 g/10 min.

PK30 è il 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, Perkadox 30, di Akzo-Nobel. EBCD è esabromociclododecano, HP900, di Albemarle.

Preparazione di EPS in continuo:

77 parti di polistirene EDISTIR N1782 in forma di granulo e 23 parti di granulo di composizione MB1-MB7 sono miscelati a secco in cilindro rotante (EPS1-EPS7 in Tabella 3) e alimentati ad un estrusore monovite che alimenta, con un tempo di permanenza di 7 minuti, a 260 bar e circa 190°C, un mixer statico all'ingresso del quale sono aggiunte 5 parti di miscela di n-pentano (75%) e iso-pentano (25%). La miscela così ottenuta viene distribuita su dei fori di 0.5 mm di diametro, immediatamente raffreddata con un getto di acqua e tagliata con una serie di coltelli rotanti come descritto nel brevetto US 7,320,585. La pressione nella camera di granulazione è di 5 bar e lo sforzo di taglio è determinato in

modo da ottenere granuli di diametro medio 1.2 mm. Si spruzza dell'acqua come liquido di raffreddamento e si usa azoto come gas di trasporto dei granuli che poi sono essiccati con un essiccatore centrifugo e additivati in un miscelatore continuo a vite con 3 parti di monostearato di glicerina, una parte di stearato di zinco e 0,2 parti di glicerina per 1000 parti di granuli. I granuli così ottenuti vengono pre-espansi con vapore a 100°C, lasciati a riposo per un giorno e usati per la formazione di cilindri di 260 mm di diametro e 40 mm di altezza con densità da 14 a 16 g/dm^3. I cilindri vengono posti in una camera termostatata a 70°C per due giorni. Dai cilindri termostatati si ricavano quindi provini 90 x 190 x 20 mm per le prove di resistenza alla fiamma secondo norma DIN 4102 e determinazione dei bromuri presenti.

Tabella 3

	Bromuri ppm p/p	Altezza fiamma [cm]	Supera il test secondo DIN 4102 si/no
EPS1	2000	7.6	si
EPS2	400	7.6	si
EPS3	290	9.0	si
EPS4	390	17.3	no
EPS5	340	18.5	no
EPS6	300	8.5	si
EPS7	290	9.5	si

EPS4 è preparato con lo stabilizzante Sirene – Glicidlmetacrilato di esempio 3. Detto composto ha un contenuto troppo elevato di epossido e non è compatibile con la composizone vinilaromatica. Risulta efficace nel diminuire i bromuri, ma non supera il test di autoestinguenza.

EPS5 è preparato con stabilizzante LOTADER AX8905 che è un copolimero del Glicidilmetacrilato ma non vinilaromatico e non è compatibile con la composizone vinilaromatica. Risulta

efficace nel diminuire i bromuri, ma non supera il test di autoestinguenza.

La norma DIN 4102 richiede che la fiamma non superi 15 cm di altezza.

Metodo di determinazione dei bromuri

Un campione pesato di 0.1 - 1.5 g (in base ai bromuri attesi) di composizione polimerica contenente il composto bromurato è posto in una provetta da 50 ml e sciolto con 15 ml di cloroformio. A dissoluzione avvenuta si aggiungono 25 ml di eluente per cromatografia ionica (soluzione acquosa di $NaHCO_3$ 0.0020M e Na_2CO_3 0.0013M), si chiude la provetta e si agita per 20'. Al termine dell'agitazione si lascia separare la fase organica e acquosa e quest'ultima viene analizzata con cromatografo ionico Metrohm Mod. Compact 761 IC con colonna Metrohm Dual2 (Cod. 6.1006.100) e soppressore di conducibilità, con precolonna Metrosep A Supp 4/5 (Cod. 6.1006.500). Dal cromatogramma si ricava la concentrazione della soluzione espressa in ppm p/p).

ESEMPI di preparazione di HIPS

In un cilindro rotante vengono preparate a secco le miscele riportate in Tabella 4.

Tabella 4

	EDISTIR RT441M parti	EDISTIR N1910 parti	EBCD parti	F2200HM parti	Stabilizzante parti
HIPS1	66	28.3	4.0	1.7	0
HIPS2	66	0	4.0	1.7	ESEMPIO 2 28.3
HIPS3	72.6	0	4.5	0	ESEMPIO 2 22.9
HIPS4	72.6	17.4	4.5	0	ESEMPIO 3 5.5

EDISTIR RT441M (Versalis SpA, San Donato Milanese - Italia) è polistirene antiurto (HIPS) con MFR (200°C/5kg) di 8 g/10 min.

EDISTIR N1910 (Versalis SpA, San Donato Milanese – Italia) è polistirene omopolimero per usi generali (GPPS) lubrificato con olio di paraffina con MFR (200°C/5kg) di 20 g/10 min.

F2200HM è diglicidiletere del tetrabromo-bisfenolo A, di ICL-Industrial Products.

Le miscele così ottenute vengono estruse in estrusore monovite AMUT a 190°C con un tempo di permanenza di 1-2 minuti e granulate. I granuli vengono stampati in pressa Battenfeld 350°C a 190°C per ricavare i provini 127 x 12.7 x 1.59 mm per le prove di resistenza alla fiamma secondo metodo UL-94 V come descritto in "Standard For Tests for Flammability of Plastic Materials For Parts in Devices and Appliances" 3 Edition, January 28, 1980. Le miscele HIPS1-3 risultando di classe V2 e in particolare la miscela HIPS3 ha un minor contenuto di bromo complessivo e un più alto contenuto di polimero vinilaromatico tenacizzato rispetto a HIPS1 e HIPS2. La miscela HIPS4, a parità di frazione di ossigeno ossiranico e di EBCD della prova HIPS3, non supera la prova di resistenza alla fiamma. HIPS4 è preparato con stabilizzante Stirene – Glicidilmetacrilato di esempio 3 che ha un contenuto troppo elevato di epossido e non è compatibile con la composizone vinilaromatica.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Una composizione polimerica autoestinguente che comprende:
   a) una composizione polimerica stabilizzante contenente
      i. da 1% in peso a 100% in peso di almeno un copolimero contenente come unità principale unità monomeriche di almeno un tipo di monomero vinilaromatico, e contenente unità monomeriche di almeno un tipo di monomero vinilico contenente gruppi epossidici in cui l'ossigeno ossiranico, calcolato sull'intero copolimero (i), varia da 70 a 5000 ppm in peso,
      ii. da 0% in peso a 99% in peso di uno o più polimeri vinilaromatici tra loro compatibili;
   b) da 0.03 phr in peso a 10 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di almeno un agente ritardante di fiamma alogenato.
2. La composizione polimerica secondo la rivendicazione 1 in cui i copolimeri (i) e i polimeri (ii) contengono inoltre unità monomeriche di uno o più monomeri vinilici non contenenti gruppi epossidici.
3. La composizione polimerica autoestinguente secondo le rivendicazioni 1 o 2 che comprende inoltre da 0 phr a 4 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di un agente sinergico.
4. La composizione polimerica autoestinguente secondo la rivendicazione 3 che comprende da 0.1 phr in peso a 1 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di un agente sinergico.
5. La composizione polimerica autoestinguente secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 4 che comprende inoltre da 0.2 phr in peso a 10 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di un agente espandente.
6. La composizione polimerica autoestinguente secondo la rivendicazione 5 che comprende inoltre da 1 phr in peso a 10

phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di un agente espandente.

7. La composizione polimerica autoestinguente secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 6 che comprende inoltre da 0 phr in peso a 25 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di un additivo atermano.
8. La composizione polimerica autoestinguente secondo la rivendicazione 7 che comprende inoltre da 0.2 phr in peso a 25 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di un additivo atermano.
9. La composizione polimerica autoestinguente secondo la rivendicazione 8 che comprende inoltre da 1 phr in peso a 20 phr in peso, calcolato sulla base del componente (a), di un additivo atermano.
10. La composizione polimerica autoestinguente secondo una qualunque delle rivendicazioni da 7 a 9 in cui l'additivo atermano è coke.
11. Perle espandibili contenenti la composizione polimerica autoestinguente secondo una qualunque delle rivendicazioni da 5 a 10.
12. Articoli compatti contenenti la composizione polimerica secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 4.
13. Schiume polimeriche contenenti la composizione polimerica secondo una qualunque delle rivendicazioni da 3 a 10.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1. A fireproof polymeric composition which comprises:

a) a stabilizing polymeric composition containing

i. from 1% by weight to 100% by weight of at least a copolymer containing as main unit monomeric units of at least a type of vinylaromatic monomer, and containing monomeric units of at least a type of vinyl monomer containing epoxy groups wherein the oxirane oxygen, calculated on the whole copolymer (i), varies from 70 to 5000 ppm by weight,

ii. from 0% by weight to 99% by weight of one or more vinylaromatic polymers compatible among them;

b) from 0.03 phr by weight to 10 phr by weight, calculated on the base of component (a), of at least a halogenated flame retardant.

2. The polymeric composition according to claim 1 wherein the copolymers (i) and the polymers (ii) further contain monomeric units of one or more vinyl monomers containing epoxy groups.

3. The fireproof polymeric composition according to claims 1 or 2 which further comprises from 0 phr to 4 phr by weight, calculated on the base of the component (a), of a synergic agent.

4. The fireproof polymeric composition according to claim 3 which further comprises from 0.1 phr to 1 phr by weight, calculated on the base of the component (a), of a synergic agent.

5. The fireproof polymeric composition according to anyone of the claims from 1 to 4 which further comprises from 0.2 phr by weight to 10 phr by weight, calculated on the base of the component (a), of an expanding agent.

6. The fireproof polymeric composition according to claim 5

which further comprises from 1 phr by weight to 10 phr by weight, calculated on the base of the component (a), of an expanding agent.

7. The fireproof polymeric composition according to anyone of the claims from 1 to 6 which further comprises from 0 phr by weight to 25 phr by weight, calculated on the base of the component (a), of an athermanous additive.

8. The fireproof polymeric composition according to claim 7 which further comprises from 0.2 phr by weight to 25 phr by weight, calculated on the base of the component (a), of an athermanous additive.

9. The fireproof polymeric composition according to claim 8 which further comprises from 1 phr by weight to 20 phr by weight, calculated on the base of the component (a), of an athermanous additive.

10. The fireproof polymeric composition according to anyone of the claims from 7 to 9 wherein the athermanous additive is coke.

11. Expandable beads containing the fireproof polymeric composition according to anyone of the claims from 5 to 10.

12. Moulded articles containing the fireproof polymeric composition according to anyone of the claims from 1 to 4.

13. Polymeric foams containing the fireproof polymeric composition according to anyone of the claims from 3 to 10.