ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901750676A1

Publication Date

20110116

Applicant

POLIMERI EUROPA S.P.A.

Title

ARTICOLI ESPANSI TERMOISOLANTI E COMPOSIZIONI PER LA LORO PREPARAZIONE

Front page automatically generated by WIPO

“Articoli espansi termoisolanti e composizioni per la loro preparazione”

La presente invenzione si riferisce ad articoli espansi termoisolanti ed alle composizioni per la loro preparazione.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad articoli espansi termoisolanti preparati da polimeri vinilaromatici espansibili ed alle composizioni di particelle espansibili/espanse atte alla loro preparazione.

Più in particolare ancora, la presente invenzione riguarda degli articoli espansi in polimeri vinilaromatici di densità compresa fra 5 e 50 g/l, preferibilmente tra 10 e 25 g/l, che presentano eccellenti proprietà di isolamento termico, espresso da una conduttività termica compresa da 25 a 50 mW/mK, preferibilmente da 30 a 45 mW/mK, che, in generale, risulta mediamente inferiore, anche di più del 10%, rispetto a quella di equivalenti articoli espansi ottenuti da materiali non caricati attualmente in commercio, ad esempio EXTIR A-5000 della Polimeri Europa S.p.A. Tali articoli risultano estremamente stabili alle deformazioni indotte dall’esposizione alle radiazioni solari.

Tutte le condizioni riportate nella descrizione devono intendersi come condizioni preferite anche se non espressamente indicato.

I polimeri vinilaromatici espansibili, e tra questi, in particolare, il polistirene espansibile (EPS), sono prodotti noti ed utilizzati da lungo tempo per preparare articoli espansi che possono essere utilizzati in diversi settori applicativi, tra i quali uno dei più importanti è quello dell’isolamento termico.

Tali prodotti espansi sono ottenuti facendo prima rigonfiare in un ambiente chiuso i granuli di polimero impregnati con un fluido espansibile, ad esempio un idrocarburo alifatico come pentano o esano, e poi nel saldare le particelle rigonfiate,

caricate all'interno di uno stampo, mediante contemporaneo effetto della pressione e della temperatura. Il rigonfiamento delle particelle è generalmente realizzato con vapore, o altro gas, mantenuto ad una temperatura leggermente superiore alla temperatura di transizione vetrosa (Tg) del polimero.

Un particolare settore applicativo del polistirene espanso è quello dell'isolamento termico in edilizia dove viene generalmente impiegato sotto forma di lastre piane. Le lastre piane di polistirene espanso vengono utilizzate di solito con una densità di circa 25-30 g/l perché la conduttività termica del polimero presenta un minimo a quei valori. Scendere al di sotto di questo limite, pur essendo tecnicamente possibile, non è vantaggioso perché causa un drastico aumento della conducibilità termica della lastra che deve essere compensato da un incremento del suo spessore. Per ovviare a tale inconveniente, è stato suggerito di caricare il polimero con materiali atermani quali grafite, nerofumo o alluminio in polvere. Infatti, i materiali atermani, dispersi nel manufatto (lastra) sono in grado di interagire con il flusso termico radioattivo, riducendone la trasmissione, e con ciò incrementando l'isolamento dei materiali espansi in cui sono contenuti. In questo modo, è possibile preparare degli articoli termoisolanti a densità inferiore anche a 20 g/l senza avere riduzioni di isolamento da compensare con incrementi di spessore.

Un inconveniente degli articoli termoisolanti, ad esempio in polistirene espanso, caricati con materiali atermani, in particolare con grafite e/o nerofumo, è che quando sono esposti all'irraggiamento solare, anche per breve tempo, tendono a deformarsi perché le particelle espanse, con le quali sono costituiti, tendono a collassare.

La Richiedente ha ora trovato, che è possibile preparare degli articoli termoisolanti espansi, a partire da EPS modificato

con un materiale atermano, che non presentano il difetto di cui sopra, anche se rimangono esposti alla radiazione solare anche per tempi relativamente lunghi.

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione gli articoli espansi termoisolanti, con densità compresa fra 5 e 50 g/l, preferibilmente tra 10 e 25 g/l, ottenibili da composizioni di particelle di polimeri vinilaromatici espansibili che comprendono:

a. 10-90% in peso, preferibilmente 20-80%, di perle/granuli di polimero vinilaromatico espansibile pigmentato con un materiale atermano comprendente da 0,05 a 25% in peso, preferibilmente da 0,5 a 15%, di coke in forma particellare con diametro medio delle particelle (dimensionale) compreso da 0,5 a 100 μm, preferibilmente da 2 a 20 μm, ed area superficiale, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET), compresa da 5 a 50 m^2/g, preferibilmente da 5 a 20 m^2/g;

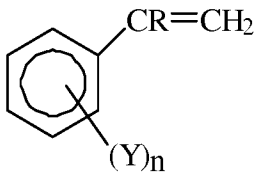
b. 90-10% in peso, preferibilmente 80-20%, di perle/granuli di polimero vinilaromatico espansibile essenzialmente bianco, cioè come si scarica sostanzialmente dai procedimenti di polimerizzazione.

Costituiscono ulteriore oggetto della presente invenzione le composizioni di perle/granuli di polimero vinilaromatico, atte ad essere usate nella preparazione di articoli espansi termoisolanti, comprendenti:

a. 10-90% in peso, preferibilmente 20-80%, di perle/granuli di polimero vinilaromatico espansibile/espanso pigmentato con un materiale atermano comprendente da 0,05 a 25% in peso, preferibilmente da 0,5 a 15%, di coke in forma particellare con diametro medio delle particelle (dimensionale) compreso da 0,5 a 100 μm, preferibilmente da 2 a 20 μm, ed area superficiale, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET), compresa da 5 a 50 m^2/g, preferibilmente da 5 a 20 m^2/g;

b. 90-10% in peso, preferibilmente 80-20%, di perle/granuli di polimero vinilaromatico espansibile/espanso essenzialmente bianco.

Con il termine "polimero vinilaromatico", come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intende essenzialmente un prodotto polimerico (polimero e/o copolimero) ottenuto almeno da un monomero che risponde alla seguente formula generale:



(I)

in cui R è un idrogeno o un gruppo metile, n è zero o un intero compreso fra 1 e 5 e Y è un alogeno, come cloro o bromo, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

Esempi di monomeri vinilaromatici aventi la formula generale identificata sopra sono: stirene, α-metilstirene, metilstirene, etilstirene, butilstirene, dimetilstirene, mono-, di-, tri-, tetra- e penta-clorostirene, bromo-stirene, metossi-stirene, acetossi-stirene, ecc. Monomeri vinilaromatici preferiti sono stirene e α-metilstirene.

I monomeri vinilaromatici di formula generale (I) possono essere utilizzati da soli o in miscela fino al 50% in peso con altri monomeri copolimerizzabili. Esempi di tali monomeri sono α-metilstirene, l'acido (met)acrilico, gli esteri alchilici C_1-C_4 dell'acido (met)acrilico come metil acrilato, metilmetacrilato, etil acrilato, etilmetacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, le ammidi ed i nitrili dell'acido (met)acrilico come acrilammide, metacrilammide, acrilonitrile, metacrilonitrile, il butadiene, l'etilene, il divinilbenzene, l'anidride maleica, ecc. Monomeri copolimerizzabili preferiti sono α-metilstirene,

acrilonitrile e metilmetacrilato.

Con il termine "perle/granuli" di polimero vinilaromatico, come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intende essenzialmente la struttura morfologica o la forma del polimero vinilaromatico utilizzato per preparare gli articoli espansi termoisolanti, oggetto della presente invenzione, sia prima che dopo espansione.

In particolare, con il termine "perle" si intende essenzialmente la forma del polimerico vinilaromatico che deriva principalmente da un procedimento di preparazione in sospensione, che prevede l'eventuale dissoluzione/dispersione della carica atermana, ed eventualmente di ulteriori additivi, in monomero vinilaromatico, come definito precedentemente, e la successiva sospensione in acqua del mix monomerico seguita da polimerizzazione in presenza di tutti gli additivi di polimerizzazione, noti al tecnico del ramo, tra cui l'agente espandente. Le "perle" così ottenute presentano una forma sostanzialmente sferica, sia prima che dopo espansione.

Con il termine "granulo" si intende essenzialmente la forma del polimerico vinilaromatico che deriva principalmente da un procedimento di preparazione di estrusione diretta, ovvero alimentando una miscela di granuli di polimero vinilaromatico, agente espandente ed additivi, ad esempio la carica atermana (tal quale o in forma di master-batch), direttamente ad un estrusore. Alternativamente, il polimero può provenire già allo stato fuso da un impianto di polimerizzazione, aggiungendo in seguito gli additivi e l'agente espandente. La relativa miscela viene fatta passare attraverso una filiera per la preparazione del granulo. Quest'ultimo si presenta con una forma sostanzialmente sferoidale, particolarmente prima dell'espansione, caratterizzata da un fattore di forma SF,

$SF = 36 \cdot \pi \cdot V^2/A^3$

dove V è il volume della particella composita espansibile ed A l'area della superficie corrispondente, compreso tra 0,60 e 0,99, preferibilmente tra 0,70 e 0,98.

Secondo la presente invenzione, gli articoli espansi termoisolanti e le relative composizioni per la loro preparazione sono caratterizzati dal contenere da 10 a 90% in peso di perle/granuli di polimero vinilaromatico espansibile/espanso contenenti un materiale atermano comprendente coke in forma particellare.

Il coke è disponibile come polvere finemente suddivisa con una dimensionale (MT50) delle particelle di polvere compresa da 0,5 a 100 μm, preferibilmente da 2 a 20 μm, ed area superficiale, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET), compresa da 5 a 50 m^2/g, preferibilmente da 5 a 20 m^2/g. La dimensionale (MT50) 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.

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)".

Secondo la presente invenzione, la carica atermana di coke additivata al polimero vinilaromatico può comprendere fino al 5% in peso, calcolato sul polimero (a), ad esempio da 0,01 a 5% in peso, preferibilmente da 0,05 a 4,5%, rispettivamente di grafite e/o carbon black. La grafite, naturale o sintetica, può avere una dimensionale media (MT50) compresa fra 0,5 e 50 μm, con un'area superficiale compresa fra 5 e 50 m^2/g. Il carbon black può avere una dimensionale media compresa fra 10 e 1000 nm ed un'area superficiale compresa fra 5 e 40 m^2/g.

Secondo la presente invenzione, gli articoli espansi termoisolanti e le relative composizioni per la loro preparazione sono caratterizzati dal contenere da 90 a 10% in peso di perle o granuli di polimero vinilaromatico espansibile/espanso essenzialmente bianco, cioè "tal quale". Si tratta, quindi, del prodotto che deriva direttamente dalla polimerizzazione in sospensione o in massa. Secondo una forma di esecuzione alternativa della presente invenzione, le perle o i granuli espansibili/espansi di polimero vinilaromatico di tipo (b) possono contenere, oltre agli additivi tradizionali, anche da 0,05 a 25% in peso, preferibilmente da 0,5 a 10%, di una carica

minerale caratterizzata da un indice di rifrazione superiore a 1,6 ed un indice di bianco, come definito in "Colour Index" (terza edizione pubblicata da "Society of Dyers and Colourists, 1982), ≤ 22, preferibilmente tra 21 e 5, come il biossido di titanio, il sulfato di bario, silici, talco, carbonato di calcio, eccetera con una dimensionale (MT50) compresa da 0,1 a 50 μm.

Le perle/granuli di polimeri vinilaromatici espansibili/espansi (a) e/o (b) possono essere addizionati con i convenzionali additivi, generalmente impiegati con i materiali tradizionali, quali agenti stabilizzanti, agenti nucleanti, sistemi ritardanti la fiamma, antistatici, agenti distaccanti, ecc. In particolare, le perle/granuli possono comprendere un sistema ritardante la fiamma comprendente da 0,1 a 8% in peso, rispetto al polimero (a) e/o (b), di un additivo autoestinguente bromurato contenente almeno il 30% in peso di bromo e da 0,05 a 2% in peso, sempre sul polimero (a) e/o (b), di un sinergico contenente almeno un legame C-C o O-O labile. Esempi di additivi bromurati sono i composti alifatici, cicloalifatici, aromatici bromurati, come esabromociclododecano, pentabromomonoclorocicloesano, pentabromofenil allil etere, bis-tetrabromo bisfenolo-A allil etere, questo ultimo noto in commercio come "chemtura BE51", della Chemtura. Sinergici esemplificativi sono dicumilperossido, cumene idroperossido, 3,4-dimetil-3,4-difenil-esano, 3,4-dimetil-3-4-difenil butano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperossinonano.

Tutti gli additivi, in particolare il sistema ritardante la fiamma, possono essere aggiunti solo al polimero delle perle/granuli (a) o solo al polimero delle perle/granuli (b).

Infine, le perle o i granuli di polimeri vinilaromatici espansibili (a) e (b), secondo la presente invenzione, contengono da 1 a 10% in peso di un additivo di espansione che viene aggiunto alla matrice polimerica, secondo tecniche ben note al

tecnico del ramo, durante i procedimenti di preparazione o in sospensione o in massa continua. Gli agenti di espansione sono scelti fra gli idrocarburi alifatici o cicloalifatici contenenti da 3 a 6 atomi di carbonio come n-pentano, iso-pentano, ciclopentano o loro miscele; i derivati alogenati di idrocarburi alifatici contenenti da 1 a 3 atomi di carbonio come, ad esempio, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; anidride carbonica; acqua; ed alcol etilico.

Gli articoli espansi termoisolanti oggetto della presente invenzione comprendono da 10 a 90% in peso, preferibilmente 20-80%, di particelle espanse sinterizzate (a) e 90-10% in peso, preferibilmente 80-20, di particelle espanse sinterizzate (b). Hanno una densità compresa fra 5 e 50 g/l, preferibilmente tra 10 e 25 g/l e sono caratterizzati da un'eccellente capacità di isolamento termico espresso da una conduttività termica compresa fra 25 e 50 mW/mK, preferibilmente fra 30 e 45 mW/mK, che, in generale, risulta mediamente inferiore anche di più del 10% rispetto a quella di equivalenti articoli espansi ottenuti da materiali non caricati attualmente in commercio, ad esempio EXTIR A-5000 della Polimeri Europa S.p.A.

Grazie a queste caratteristiche, si possono preparare degli articoli termoisolanti con risparmi significativi di materiale o, ad esempio, preparare lastre di spessore inferiore a quelle prodotte con polimeri tradizionali non caricati, con conseguente risparmio di spazio e di prodotto.

Le perle/granuli espansibili, sia di tipo (a) che di tipo (b), usati per preparare gli articoli espansi oggetto della presente invenzione, sono costituiti da polimeri e/o copolimeri vinilaromatici con un peso molecolare medio Mw compreso fra 50.000 e 300.000, preferibilmente fra 70.000 e 220.000. Le perle possono essere preparati mediante procedimenti di polimerizzazione in sospensione acquosa noti, ad esempio, in

Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991). In alternativa, i granuli possono essere preparati con procedimenti in estrusione o in massa continua come descritti nella domanda di brevetto internazionale WO 03/53651.

Al termine della polimerizzazione, sia essa condotta in sospensione che in estrusione o massa continua, si ottengono delle perle/granuli di polimero espansibile sostanzialmente sferici con diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm, preferibimente fra 1 e 1,5 mm, all'interno dei quali la carica atermana, polimeri (a), e l'eventuale carica minerale, polimeri (b), risultano omogeneamente disperse.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

ESEMPIO COMPARATIVO 1

Si caricano in un recipiente agitato e chiuso una miscela di 150 parti in peso di acqua, 0,2 parti di pirofosfato di sodio, 100 parti di stirene, 0,25 parti di ter-butilperossi-2-etilesanoato, 0,25 parti di ter-butilperbenzoato 6 parti di Calcinated Coke 4357 venduto dalla società Asbury Graphite Mills Inc. (USA) con dimensionale MT50% di circa 5 μm, BET di circa 20 m2/g. A questa miscela si aggiungono poi 1% di EBCD (esabromociclododecano) e 0,3% di DCP (dicumil perossido). Si scalda a 90°C sotto agitazione.

Dopo circa 2 ore a 90°C, si aggiungono 4 parti di una soluzione al 10% di polivinilpirrolidone. Sempre sotto agitazione si scalda per altre 2 ore a 100°C, si aggiungono 7 parti di una miscela 70/30 di n-pentano e i-pentano, si riscalda per altre 4 ore a 125°C quindi si raffredda e si scarica il batch.

I granuli di polimero espansibile così prodotti vengono successivamente recuperati e lavati con acqua demineralizzata

contenente 0,05% di un tensioattivo nonionico costituito da un alcool grasso condensato con etilenossido e propilenossido, venduto dalla Huntsman con il nome commerciale Empilan 2638. I granuli vengono quindi asciugati in corrente d'aria tiepida, additivati con 0,02% di tensioattivo nonionico, costituito da un condensato di etilenossido e propilenossido su base glicerina, venduto dalla Dow (Voranol CP4755) e vagliati separando la frazione con un diametro compreso fra 1 e 1,5 mm.

Tale frazione è risultata essere il 40%, essendo il 30% la frazione tra 0,5 e 1 mm, il 15% la frazione tra 0,2 e 0,5 mm e il 15% la frazione grossa, tra 1,5 e 3 mm.

La frazione fra 1 e 1,5 mm viene quindi additivata con 0,2% di glicerilmonostearato e 0,1% di stearato di zinco.

Il prodotto viene pre-espanso con vapore alla temperatura di 100°C, maturato per un giorno ed utilizzato per lo stampaggio di blocchi (dimensioni 1040x1030x550 mm).

I blocchi sono stati quindi tagliati per preparare delle lastre piane su cui misurare la conducibilità termica. La conducibilità termica, misurata dopo 5 gg di permanenza in stufa a 70°C, era di 31,0 mW/mK mentre quella di una lastra di eguale densità (17 g/l), preparata con un prodotto tradizionale di riferimento (EXTIR A-5000), era di 40 mW/mK.

Alcune lastre piane (dimensioni 1040x1030x40 mm) sono state esposte al sole a Mantova in agosto per 2 giorni. La temperatura superficiale ha raggiunto i 90°C portando alla deformazione della lastra (dimensioni 960x980x40 mm). Da una lastra sono stati ricavati i provini per il test al fuoco secondo la norma DIN 4102. Il test viene superato.

ESEMPIO COMPARATIVO 2

In un estrusore bivite vengono mescolati 68 parti di polistirene N1782 prodotto da Polimeri Europa; 2 parti di etilene-bis-stereamide; 30 parti di Calcinated Coke 4357

utilizzato nell'esempio comparativo 1. Il prodotto estruso è impiegato come master-batch, nella produzione delle composizioni espansibili della presente invenzione di seguito illustrate.

In un reattore agitato vengono alimentate 80 parti di etilbenzene, 699,6 parti di stirene, 50,2 parti di α-metilstirene e 0,2 parti di divinilbenzene.

170 parti del master-batch preparato come sopra sono alimentate nel reattore e sciolte (totale: 1000 parti). La reazione è condotta a 125°C con un tempo medio di residenza di 2 ore. La composizione fluida in uscita è poi alimentata ad un secondo reattore dove la reazione viene completata a 135°C con un tempo medio di residenza di 2 ore.

La composizione risultante, cui in seguito si riferirà con "Composizione (A)", avente una conversione del 72%, viene scaldata fino a 240°C e successivamente alimentata al devolatilizzatore per rimuovere il solvente ed il monomero residuo. La composizione polimerica risultante si caratterizza per una temperatura di transizione vetrosa di 104°C, un melt flow index (MFI 200°C, 5kg) di 8 g/10', un peso molecolare Mw di 200.000 g/mol e un rapporto Mw/Mn di 2,8, dove l'Mw è il peso molecolare medio ponderale e Mn è il peso molecolare medio numerico.

Dal devolatilizzatore, la Composizione (A) viene alimentata ad uno scambiatore di calore per abbassare la sua temperatura a 170°C.

In un secondo estrusore bivite sono alimentate 126 parti di polistirene N2982 prodotto da Polimeri Europa, 20,9 parti di BR-E 5300 (esabromociclododecano stabilizzato, venduto dalla Chemtura) e 3,1 parti di Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano), venduto dalla Akzo Nobel, per un totale di 150 parti (additivo). Una pompa ad ingranaggi aumenta la pressione dell'alimentazione di questo additivo fuso a 260 barg. 47 parti di una miscela di n-

pentano (75%) e iso-pentano (25%) sono poi pressurizzati e iniettati all'alimentazione dell'additivo. La miscelazione è completata mediante miscelatori statici, ad una temperatura di circa 190°C. La composizione così ottenuta verrà in seguito descritta come "Composizione (B)".

La Composizione (B) viene aggiunta a 850 parti della Composizione (A) proveniente dallo scambiatore di calore. Gli ingredienti sono quindi mescolati mediante elementi statici di miscelazione per un tempo medio calcolato di residenza di 7 minuti. La composizione è quindi distribuita alla filiera, dove viene estrusa tramite un numero di buchi aventi un diametro 0,5 mm, immediatamente raffreddata con un getto d'acqua e tagliata con una serie di coltelli rotanti (secondo il metodo descritto nel brevetto USA 7.320.585).

La pressione in camera di granulazione è di 5 barg e la velocità di deformazione a taglio (shear rate) viene scelta in modo da ottenere granuli aventi un diametro medio di 1,2 mm. L'acqua viene usata come liquido di spruzzo di raffreddamento ed azoto viene usato come gas di trasporto.

I granuli risultanti sono essiccati con un essiccatore centrifugo e poi ricoperti di coating come nell'esempio comparativo 1.

L'espansione dei granuli e lo stampaggio sono stati effettuati come nell'esempio comparativo 1. La conducibilità termica è risultata di 31 mW/mK alla densità di 16 g/l.

Alcune lastre piane (dimensioni 1040x1030x40 mm) sono state esposte al sole a Mantova in agosto per 2 giorni. La temperatura superficiale ha raggiunto 92°C portando alla deformazione della lastra (dimensioni 940x960x40 mm). Da una lastra sono stati ricavati i provini per il test al fuoco secondo la norma DIN 4102. Il test viene superato.

ESEMPIO COMPARATIVO 3

L'esempio comparativo 1 viene ripetuto ma senza aggiungere coke. I blocchi preparati con questa base sono stati quindi tagliati per preparare delle lastre piane su cui misurare la conducibilità termica. La conducibilità termica, misurata dopo 5 giorni di permanenza in stufa a 70°C, era di 41 mW/mK a 15 g/l. Alcune lastre piane (dimensioni 1040x1030x40 mm) sono state esposte al sole a Mantova in agosto per 2 giorni. La temperatura superficiale ha raggiunto i 35°C senza portare ad alcuna deformazione della lastra (dimensioni rimaste invariate di 1040x1030x40 mm).

ESEMPIO 1

Si preparano delle lastre mescolando il 50% in peso di perle espanse di polistirene preparate secondo l'esempio comparativo 1 (6% in coke) con il 50% in peso di perle espanse di polistirene preparate secondo l'esempio comparativo 3.

La conducibilità termica, misurata dopo 5 giorni di permanenza in stufa a 70°C, era di 35 mW/mK a 16 g/l. Alcune lastre piane (dimensioni 1040x1030x40 mm) sono state esposte al sole a Mantova in agosto per 2 giorni. La temperatura superficiale ha raggiunto i 40°C senza portare ad alcuna deformazione della lastra (dimensioni rimaste invariate di 1040x1030x40 mm).

ESEMPIO 2

L'esempio 1 è stato ripetuto ma utilizzando il 70% in peso di perle espanse preparate secondo l'esempio comparativo 1. La conducibilità termica, misurata dopo 5 giorni di permanenza in stufa a 70°C, era di 33 mW/mK a 16 g/l. Alcune lastre piane (dimensioni 1040x1030x40 mm) sono state esposte al sole a Mantova in agosto per 2 giorni. La temperatura superficiale ha raggiunto i 45°C senza portare a deformazioni significative della lastra (dimensioni rimaste invariate di 1038x1029x40 mm).

ESEMPIO 3

L'esempio 2 è stato ripetuto mescolando il 30% in peso di perle espanse preparate secondo l'esempio comparativo 3 con il 70% in peso di perle espanse preparate secondo l'esempio comparativo 2. La conducibilità termica, misurata dopo 5 giorni di permanenza in stufa a 70°C, è rimasta di 32,5 mW/mK a 16 g/l. Alcune lastre piane (dimensioni 1040x1030x40 mm) sono state esposte al sole a Mantova in agosto per 2 giorni. La temperatura superficiale ha raggiunto i 50°C, ma senza portare ad deformazioni significative della lastra (dimensioni rimaste sostanzialmente invariate di 1037x1028x40 mm). Da una lastra sono stati ricavati i provini per il test al fuoco secondo la norma DIN 4102. Il test viene superato.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Articoli espansi termoisolanti, con densità compresa fra 5 e 50 g/l, ottenibili da composizioni di particelle di polimeri vinilaromatici espansibili che comprendono:

a. 10-90% in peso di perle/granuli di polimero vinilaromatico espansibile pigmentato con un materiale atermano comprendente da 0,05 a 25% in peso di coke in forma particellare con diametro medio delle particelle (dimensionale) compreso da 0,5 a 100 μm ed area superficiale, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET), compresa da 5 a 50 m^2/g;

b. 90-10% in peso di perle/granuli di polimero vinilaromatico espansibile essenzialmente bianco.

2. Articoli espansi secondo la rivendicazione 1, in cui il granulo essenzialmente bianco (b) contiene da 0,05 a 25% in peso di una carica minerale caratterizzata da un indice di bianco inferiore a 22 e dimensionale compresa da 0,1 a 50 μm.

3. Articoli espansi secondo la rivendicazione 1 o 2 comprendenti un sistema ritardante la fiamma comprendente da 0,1 a 8% in peso, rispetto al polimero (a) e/o (b), di un additivo autoestinguente bromurato contenente almeno il 30% in peso di bromo e da 0,02 a 2% in peso, rispetto al polimero (a) e/o (b), di un sinergico contenente almeno un legame C-C o O-O labile.

4. Composizioni di perle/granuli di polimero vinilaromatico, atte ad essere usate nella preparazione di articoli espansi termoisolanti, comprendenti:

a. 10-90% in peso di perle/granuli di polimero vinilaromatico espansibile/espanso pigmentato con un materiale atermano comprendente da 0,05 a 25% in peso di coke in forma particellare con diametro medio delle particelle (dimensionale) compreso da 0,5 a 100 μm ed area superficiale, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET), compresa da 5 a 50 m^2/g;

b. 90-10% in peso di perle/granuli di polimero vinilaromatico

espansibile/espanso essenzialmente bianco.

5. Composizioni secondo la rivendicazione 4, in cui il granulo essenzialmente bianco (b) contiene da 0,05 a 25% in peso di una carica minerale caratterizzata da un indice di bianco inferiore a 22 e dimensionale compresa da 0,1 a 50 μm.

6. Composizioni secondo la rivendicazione 4 o 5 comprendenti un sistema ritardante la fiamma comprendente da 0,1 a 8% in peso, rispetto al polimero (a) e/o (b), di un additivo autoestinguente bromurato contenente almeno il 30% in peso di bromo e da 0,02 a 2% in peso, rispetto al polimero (a) e/o (b), di un sinergico contenente almeno un legame C-C o O-O labile.

7. Composizioni secondo la rivendicazione 4, 5 o 6, in cui le perle/granuli espansibili, sia di tipo (a) che di tipo (b), sono costituiti da polimeri e/o copolimeri vinilaromatici con un peso molecolare medio Mw compreso fra 50.000 e 300.000.

8. Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 7, in cui le perle/granuli espansibili sono sostanzialmente sferici con diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm, all'interno dei quali la carica atermana, polimeri (a), e l'eventuale carica minerale, polimeri (b), risultano omogeneamente disperse.

9. Articoli e composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il polimero espansibile delle perle/granuli (a) che quello delle perle/granuli (b) è preparato in sospensione, in estrusione o in massa.

10. Articoli e composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui solo il polimero espansibile delle perle/granuli (a) contiene il sistema ritardante la fiamma.

11. Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui solo il polimero espansibile delle perle/granuli (b) contiene il sistema ritardante la fiamma.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1. Thermal-insulating expanded articles, having a density ranging from 5 to 50 g/l, obtainable from compositions of particles of expandable vinyl aromatic polymers comprising:

a. 10-90% by weight of beads/granules of expandable vinyl aromatic polymer pigmented by means of an athermanous material comprising from 0.05 to 25% by weight of coke in particle form with an average particle size (dimensional) ranging from 0.5 to 100 µm and a surface area, measured according to ASTM D-3037-89 (BET), ranging from 5 to 50 m^2/g;

b. 90-10% by weight of beads/granules of essentially white expandable vinyl aromatic polymer.

2. The expanded polymers according to claim 1, wherein the essentially white granule (b) contains from 0.05 to 25% by weight of a mineral filler characterized by a white index lower than 22 and a particle size of 0.1 to 50 µm.

3. The expanded polymers according to claim 1 or 2, comprising a flame retardant system comprising from 0.1 to 8% by weight, with respect to the polymer (a) and/or (b), of a brominated self-extinguishing additive containing at least 30% by weight of bromine and from 0.02 to 2% by weight, with respect to the polymer (a) and/or (b) of a synergic agent containing at least one C-C or O-O weak bond.

4. Compositions of beads/granules of vinyl aromatic polymer suitable for use in the preparation of thermal-insulating expanded articles, comprising:

a. 10-90% by weight of beads/granules of expandable/expanded vinyl aromatic polymer pigmented

with an athermanous material comprising from 0.05 to 25% by weight of coke in particle form with an average particle size (dimensional) ranging from 0.5 to 100 µm and a surface area, measured according to ASTM D-3037-89 (BET), from 5 to 50 m^2/g;

b. 90-10% by weight of beads/granules of essentially white expandable/expanded vinyl aromatic polymer.

5. The compositions according to claim 4, wherein the essentially white bead/granule (b) contains from 0.05 to 25% by weight of a mineral filler characterized by a white index lower than 22 and a particle size (dimensional) from 0.1 to 50 µm.

6. The compositions according to claim 4 or 5, comprising a flame retardant system including from 0.1 to 8% by weight, with respect to the polymer (a) and/or (b), of a brominated self extinguishing additive containing at least 30% by weight of bromine and from 0.02 to 2% by weight, with respect to the polymer (a) and/or (b), of a synergic agent containing at least one C-C or O-O weak bond.

7. The compositions according to claim 4, 5 or 6 wherein the expandable beads/granules, of both type (a) and (b), consist of vinyl aromatic polymers and/or copolymers having an average molecular weight Mw ranging from 50,000 to 300,000.

8. The compositions according to any of the claims from 4 to 7, wherein the expandable beads/granules are substantially spherical with an average diameter ranging from 0.2 to 2 mm, inside which the athermanous filler, polymers (a) and the possible mineral filler, polymers (b), are homogeneously dispersed.

9. The articles and compositions according to any of the previous claims, wherein the expandable polymer of beads/granules (a) and that of beads/granules (b) is prepared in suspension, in extrusion or in mass.

10. The articles and compositions according to any of the previous claims, wherein only the expandable polymer of beads/granules (a) contains the flame retardant system.

11. The composition according to any of the previous claims, wherein only the expandable polymer of beads/granules (b) contains the flame retardant system.