

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2008.09.12	(73) Titular(es): SUNPOR KUNSTSTOFF GMBH
(30) Prioridade(s): 2007.09.14 AT 14472007	STATTERS DORFER HAUPTSTRASSE 48 3100
(43) Data de publicação do pedido: 2010.05.26	ST. PÖLTEN AT
(45) Data e BPI da concessão: 2011.02.16 077/2011	(72) Inventor(es): ROMAN EBERSTALLER AT GERHARD HINTERMEIER AT
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMEROS DE ESTIRENO EXPANSÍVEIS E A SUA UTILIZAÇÃO**

(57) Resumo:

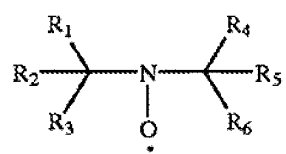
1. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMEROS DE ESTIRENO EXPANSÍVEIS (EPS) OU DE ESPUMAS DA EXTRUSÃO DE POLÍMEROS DE ESTIRENO (XPS) A PARTIR DE POLÍMEROS DE ESTIRENO, OU DE MASSAS FUNDIDAS DE POLÍMEROS DE ESTIRENO, QUE JÁ SE ENCONTRAM NO ESTADO POLIMERIZADO, CONTENDO PELO MENOS UM AGENTE DE EXPANSÃO E/OU PELO MENOS UM AGENTE DE IGNIFUGAÇÃO OU UM AGENTE RETARDADOR DE FOGO E/OU PELO MENOS UM FORMADOR DE RADICAIS COMO SINERGISTA IGNÍFUGO, ADICIONADOS DESDE O INÍCIO E/OU DURANTE O PROCESSO DE PRODUÇÃO, CARACTERIZADO POR - PARA MINORAR O GRAU DE REDUÇÃO DO PESO MOLECULAR EM SEQUÊNCIA DA DECOMPOSIÇÃO DE CADEIA NO DECORRER DO AQUECIMENTO DURANTE O PROCESSO DE PRODUÇÃO, SE MISTURAR O POLÍMERO DE ESTIRENO E/OU A RESPECTIVA MASSA FUNDIDA COM PELO MENOS UM RADICAL LIVRE ESTÁVEL DO GRUPO DOS RADICAIS NITROXILO ORGÂNICOS COM A FÓRMULA GERAL (1), EM QUE RESPECTIVAMENTE R1, R2, R3, R4, R5 E R6 SIGNIFICAM GRUPOS ALQUILO LINEARES OU RAMIFICADOS, SEJAM IGUAIS OU DIFERENTES ENTRE SI, EVENTUALMENTE SUBSTITUÍDOS, OU ENTÃO R2, R3, R5 E R6 TÊM OS SIGNIFICADOS ACABADOS DE REFERIR, MAS R1 E R4 SÃO UM COM O OUTRO UMA CADEIA FECHADA, COMPOSTA POR UNIDADES (-CH2-) OU POR UMA COMBINAÇÃO DE UNIDADES (-CH2-) COM ÁTOMOS DE OXIGÉNIO E/OU DE NITROGÉNIO, ESTANDO ESSA CADEIA EVENTUALMENTE LIGADA A OUTRO ANEL SATURADO, INSATURADO OU AROMÁTICO, E ESTANDO ESTA OUTRA ESTRUTURA EM ANEL ORGÂNICA (ALIFÁTICA) E/OU AROMÁTICA EVENTUALMENTE SUBSTITUÍDA, OU ENTÃO A PRÓPRIA CADEIA TEM PELO MENOS UM SUBSTITUINTE OPCIONAL, OU COM PELO MENOS UM COMPOSTO QUE FORMA OU APRESENTA UM RADICAL NITROXILO DESTE TIPO COM A FÓRMULA.

RESUMO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMEROS DE ESTIRENO EXPANSÍVEIS E A SUA UTILIZAÇÃO"

1. Processo para a produção de polímeros de estireno expansíveis (EPS) ou de espumas da extrusão de polímeros de estireno (XPS) a partir de polímeros de estireno, ou de massas fundidas de polímeros de estireno, que já se encontram no estado polimerizado, contendo pelo menos um agente de expansão e/ou pelo menos um agente de ignifugação ou um agente retardador de fogo e/ou pelo menos um formador de radicais como sinergista ignífugo, adicionados desde o início e/ou durante o processo de produção, caracterizado por - para minorar o grau de redução do peso molecular em sequência da decomposição de cadeia no decorrer do aquecimento durante o processo de produção, se misturar o polímero de estireno e/ou a respectiva massa fundida com pelo menos um radical livre estável do grupo dos radicais nitroxilo orgânicos com a Fórmula geral (1), em que respectivamente R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 e R_6 significam grupos alquilo lineares ou ramificados, sejam iguais ou diferentes entre si, eventualmente substituídos, ou então R_2 , R_3 , R_5 e R_6 têm os significados acabados de referir, mas R_1 e R_4 são um com o outro uma cadeia fechada, composta por unidades $(-CH_2-)$ ou por uma combinação de unidades $(-CH_2-)$ com átomos de oxigénio e/ou de nitrogénio, estando essa cadeia eventualmente ligada a outro anel saturado, insaturado ou aromático, e estando esta outra estrutura em anel orgânica (alifática) e/ou aromática eventualmente substituída, ou então a própria cadeia tem pelo menos um substituinte opcional, ou com pelo menos um composto que forma ou apresenta um radical nitroxilo deste tipo com a Fórmula

(1) .



(1).

DESCRIÇÃO
"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMEROS DE ESTIRENO
EXPANSÍVEIS E A SUA UTILIZAÇÃO"

A invenção é relativa a polímeros de estireno expansíveis (EPS), que podem ser processados na forma de espumas duras com uma estrutura celular fina e uma baixa densidade, e a espumas de extrusão de polímeros de estireno (XPS) e, em particular, a um novo processo para a sua produção.

Conhece-se vários processos para a produção de polímeros de estireno expansíveis. Através da polimerização em suspensão, é possível produzir poliestireno expansível através da polimerização do estireno e da gaseificação com um agente de expansão.

Além disso, é possível processar de forma mecânica os polímeros de estireno expansíveis ou expandidos, através de extrusão de massas fundidas de polímeros e da introdução por mistura de um agente de expansão na massa fundida polimérica, e posterior condução através de uma placa de injector, na forma de um granulado de EPS extrudado, ou através de espumagem directamente após um injector, na forma de placas espumadas.

Além disso, conhece-se processos em que se produz polímeros de estireno expansíveis por meio de elementos misturadores estáticos (EP 0 668 139).

No caso dos processos mecânicos acima referidos, verifica-se sempre uma decomposição das cadeias poliméricas, na sequência das elevadas temperaturas e das grandes forças

mecânicas no decorrer da fusão e da condução. Normalmente, o peso molecular dos polímeros de estireno extrudados encontra-se nos 10 000 - 15 000 g/mol abaixo do peso molecular do polímero originalmente empregue. Sabe-se que se consegue minorar esta decomposição através da adição de antioxidantes e de estabilizadores.

O DE 28 12 350 A descreve, por exemplo, um processo para a extrusão de massas de poliestireno, a que se adicionou tris-(fenol substituído)-fosfito e fenóis impedidos de forma estérica para fins de estabilização. Este processo deu mostras de ter valor na extrusão de poliestireno e polímeros cristalinos com protecção ignífuga da polimerização em suspensão.

Contudo, aos polímeros de estireno com protecção ignífuga adiciona-se normalmente, como auxiliares de um agente de ignifugação na maior parte das vezes halogenado, um ou mais formadores de radicais térmicos como dicumilo ou peróxidos como sinergista ignífugo, como se pode ver, por exemplo, na patente EP 0 374 812 B1. Particularmente adequados são os formadores de radicais térmicos com tempos de semi-vida curtos a temperaturas de 140 a 300°C, como, por exemplo, o peróxido de dicumilo, o peróxido de di-t-butilo ou o hidroperóxido de t-butilo.

No entanto, em particular os radicais com origem em peróxidos e em formadores de radicais térmicos levam no processamento - na interacção entre elevada temperatura e esforço de cisalhamento - a uma decomposição bastante acentuada das cadeias poliméricas. Por este motivo, o poliestireno com protecção ignífuga, que contém um formador de radicais térmico a par do agente de ignifugação

propriamente dito como sinergistas, sofre uma decomposição particularmente forte.

Contudo, consegue-se minorar esta decomposição através de uma maior adição de estabilizadores ou de antioxidantes, mas, ao mesmo tempo, devido aos captadores de radicais aí contidos, ocorre a remoção irreversível dos radicais originados do sistema, deixando os mesmos de estar disponíveis como sinergista ignífugo. É depois necessário compensar esta desvantagem através de uma nova maior adição de agentes ignífugos.

No entanto, caso se renuncie totalmente a sinergistas, será necessário utilizar uma concentração até 10 vezes maior de agentes de ignifugação, de modo a preencher os requisitos dos testes à chama usuais.

De acordo com o WO 2006/007995 A1, que descreve um processo para a produção de poliestireno expansível com protecção ignífuga, está previsto um processo em que se tenta manter reduzida a decomposição de cadeia, através de um tempo de permanência o mais baixo possível, em especial inferior a 15 min, do peróxido na massa fundida polimérica. Este objectivo pode ser atingido, por exemplo, ao não se conduzir o sinergista com a massa fundida polimérica ao longo de todo o comprimento da extrusora, sendo em vez apenas adicionado numa das zonas terminais da extrusora, por exemplo, através de bombas ou de extrusora lateral.

No entanto, este procedimento obriga a grandes custos com equipamento e acarreta o risco de uma mistura que não seja ao fim homogénea dos sinergistas ignífugos na massa fundida de poliestireno. É contudo necessário atenuar, através de

captadores de radicais, a decomposição provocada pelos radicais originados.

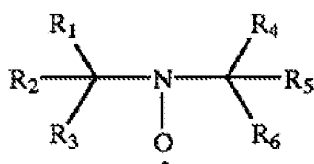
Outra desvantagem tem a ver com o facto de as matérias-primas que contêm peróxidos, como, por exemplo, os produtos reciclados poliméricos com protecção ignífuga ou os polímeros de estireno expansíveis, em particular com protecção ignífuga, como, por exemplo, as fracções marginais da polimerização em suspensão, levarem logo a este tipo de decomposição acentuada de cadeia, pelo que não podem ser empregues como matérias-primas.

Por conseguinte, a presente invenção teve por objectivo arranjar um processo cuidadoso e vantajoso em termos económicos para a produção de poliestireno expandido ou expansível com protecção ignífuga, contendo um ou mais formadores de radicais térmicos como sinergista ignífugo, no qual apenas ocorresse uma pequena redução do peso molecular por decomposição de cadeia e não se removesse de forma irreversível o sinergista ignífugo do sistema.

De forma surpreendente, conseguiu-se descobrir uma solução através da utilização de pelo menos um radical livre estável do grupo dos radicais nitroxilo (nitróxidos) com a Fórmula geral (1).

Por conseguinte, a invenção tem por objecto um novo processo para a produção de polímeros de estireno expansíveis (EPS) ou de espumas de extrusão de polímeros de estireno (XPS) a partir de polímeros de estireno, ou de massas fundidas de polímeros de estireno, que já se encontram no estado polimerizado, contendo pelo menos um agente de expansão e/ou pelo menos um agente de ignifugação

ou um agente retardador de fogo e/ou pelo menos um formador de radicais como sinergista ignífugo, adicionados desde o início e/ou durante a operação de produção, que se caracteriza por, com vista a minorar o grau de redução do peso molecular em consequência da decomposição de cadeia, no decorrer do aquecimento durante o processo de produção - se misturar o polímero de estireno e/ou as respectivas massas fundidas com pelo menos um radical livre estável do grupo dos radicais nitroxilo orgânicos com a Fórmula geral (1),



(1).

em que respectivamente R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 e R_6 significam grupos alquilo iguais ou diferentes entre si, lineares ou ramificados, eventualmente substituídos, ou então R_2 , R_3 , R_5 e R_6 têm os significados agora dados, mas R_1 e R_4 ficam fechados um com o outro numa cadeia, que é composta por unidades $(-CH_2-)$ ou por uma combinação das unidades $(-CH_2-)$ com átomos de oxigénio e/ou de nitrogénio, estando essa cadeia eventualmente ligada a outro anel saturado, insaturado ou aromático, e estando esta outra estrutura em anel orgânica alifática e/ou aromática eventualmente substituída, ou então a própria cadeia tem pelo menos um substituinte opcional, ou com pelo menos um composto apresentando ou formando um radical nitroxilo deste género com a Fórmula (1).

Uma forma de execução preferida do novo processo encontra-se na reivindicação 2.

É dada particular preferência à utilização de radicais nitroxilo, que correspondem à Fórmula geral (2), que se encontra apresentada na reivindicação 3.

Um representante particularmente preferido deste tipo, em que R_5 , R_2 , R_3 e R_6 representam grupos metilo, são 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-N-oxilo (TEMPO) (Y corresponde a um átomo de hidrogénio) e 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino-N-oxilo (HTEMPO) (Y corresponde a um grupo hidroxilo).

Uma aplicação conhecida de radicais nitroxilo encontra-se no US 4,581,429 A. Neste descreve-se que as alcoxaminas, portanto compostos de radicais nitroxilo com um iniciador de polimerização, podem ser utilizadas na polimerização radicalar controlada de monómeros de estireno. As polimerizações radicalares livres, iniciadas por iniciadores de radicais, decorrem muito rapidamente em consequência de uma reduzida estabilidade por parte dos produtos intermediários radicalares. Neste caso, as reacções de quebra de cadeia e de transferência levam a uma ampla distribuição das massas moleculares das cadeias poliméricas originadas no processo. Através da adição de representantes do grupo de substâncias acima descrito nos monómeros, é possível controlar os níveis de crescimento da polimerização e, deste modo, atingir uma distribuição o mais unitária possível do peso molecular.

Esta patente não refere a possibilidade de estabilizar polímeros de estireno apenas aquando da continuação do processamento com radicais nitroxilo, ou os respectivos compostos.

Relativamente ao actual estado da técnica, deverá referir-se ainda o seguinte:

O DE 19939031 A1 trata apenas dos radicais N-óxido e da utilização dos mesmos na formação de polímeros a partir de monómeros. Utiliza-se aí estes compostos no controlo de polimerizações radicalares e os mesmos deverão, em menos tempo, levar a maiores níveis de transformação.

Utiliza-se os radicais nitroxilo de acordo com este DE-A1, com vista a atingir um objectivo inteiramente diferente do previsto de acordo com a invenção: de acordo com este DE-A1, os radicais nitroxilo servem para constituir ou acelerar a constituição das cadeias poliméricas, a partir de monómeros.

No entanto, de acordo com a invenção - mesmo diametralmente ao objecto e ao objectivo do DE-A1 - adiciona-se a um polímero acabado, portanto polimerizado acabado, já formado com cadeias poliméricas com um comprimento considerável, os radicais nitroxilo - de si conhecidos - de modo a, na continuação do processamento sob pressão e a uma temperatura elevada, portanto, por exemplo, numa extrusora, contrariar de forma eficaz uma decomposição rápida das cadeias poliméricas, portanto a redução rápida do comprimento de cadeia do polímero no seguimento da actuação sobre ele da temperatura elevada.

Por conseguinte, o DE-A1 referido não tem qualquer relevância para o processo de acordo com a invenção, no qual está prevista a utilização dos radicais nitroxilo com a função de impedir ou minorar a decomposição de cadeia nos polímeros acabados ou nas respectivas massas fundidas.

Também o DE 19633996 A1 tem igualmente por objecto a adição destes radicais de N-oxilo aos monómeros, na produção de polímeros a partir deles.

Assim sendo, este DE-A1 também não é de forma alguma relevante para a presente invenção.

O DE 102004034516 A1 tem por objecto um processo para a produção de polímeros de estireno expansíveis (EPS) com protecção ignífuga, através da extrusão de uma massa fundida de polímeros de estireno contendo agente de expansão e agentes de ignifugação, através de um placa de injector com posterior granulação subaquática, mas o curto tempo do estado de fusão do polímero que se pretende de acordo com este DE-A1 pode, neste caso, contribuir para uma redução da decomposição de cadeia.

Neste DE-A1 não se refere em lado nenhum a adição de um radical nitroxilo, apenas a adição de dicumilo e de peróxido de dicumilo como sinergistas ignífugos. Por isso, este DE-A1 não tem qualquer relevância para a presente invenção.

De acordo com o JP 1165534 A, utiliza-se radicais nitroxilo como inibidores de polimerização para monómeros de estireno, os quais são sujeitos, por exemplo, a uma destilação a elevadas temperaturas.

O objectivo de acordo com a invenção não consiste em impedir a polimerização de monómeros, mas em impedir a redução demasiado rápida do comprimento de cadeia dos polímeros acabados, aquando do seu processamento a

temperaturas elevadas. Por conseguinte, também não se consegue ver relevância neste JP-A para a presente invenção.

Por fim, no SU-1558888 A1 e de forma semelhante, também apenas se verifica a função dos compostos de N-oxilo, adicionados a monómeros, aí descritos como inibidores de polimerização, pelo que este SU-A1 também não afecta a invenção.

Na produção dos polímeros de estireno, introduz-se o agente de expansão por mistura na massa fundida polimérica, ou o mesmo já está ligado na matéria-prima, no caso da utilização de poliestireno expansível produzido por polimerização em suspensão como matéria-prima, e pode, eventualmente, ser complementado pelo doseamento de mais agente de expansão.

No contexto da presente invenção, o conceito "polímeros de estireno" engloba sobretudo poliestirenos e polímeros mistos ou copolímeros do estireno com outros compostos, como, por exemplo, alfa-metilestireno, acrilnitrilo, anidrido do ácido maleico, butadieno ou divinilbenzeno. Além disso, é possível utilizar todos os polímeros com pesos moleculares habituais.

O processo de produção abrange a produção da massa fundida, uma sequência de mistura, aquecimento ou arrefecimento, condução e posterior granulação e/ou espumagem.

Em princípio, todas estas etapas processuais são há muito de si conhecidas no processamento dos plásticos e podem ser

realizadas em equipamentos e em combinações de equipamentos por si e de si conhecidos.

Particularmente adequados a este fim são as extrusoras ou os misturadores estáticos com posterior granulação. Para a realização da granulação, pode-se recorrer, por exemplo, a granulação subaquática sob pressão, a granulação com lâminas rotativas e arrefecimento com líquido de refrigeração ou a granulação por pulverização.

Os agentes de expansão tratam-se de agentes de expansão físicos, como, por exemplo, os hidrocarbonetos gasosos ou que ficam gasosos a altas temperaturas (também halogenados ou semi-halogenados), tendo um ponto de ebulição abaixo do ponto de amolecimento do respectivo polímero. Os representantes típicos destes compostos são propano, butano, pentano e hexano. Também se pode empregar água, nitrogénio ou CO₂ como agente de expansão. Além disso, é possível utilizar agentes de expansão químicos e agentes de expansão que dissociam componentes voláteis - de indução térmica ou por radiação.

Os agentes de ignifugação utilizados tratam-se, sobretudo, de compostos orgânicos halogenados, com um teor de bromo superior a 50% em peso. Os exemplos conhecidos são hexabromociclododecano ou pentabromo-monoclorociclo-hexano. Além disso, também se pode utilizar todos os outros agentes de ignifugação halogenados mas também sem halogéneos. Os representantes possíveis destas substâncias são, por exemplo, fósforo vermelho, compostos orgânicos de fósforo, por exemplo, DOP (9,10-di-hidro-9-oxa-10-fosfa-fenantreno-10-óxido), compostos de N orgânicos e inorgânicos (por exemplo, polifosfato de amónio), compostos inorgânicos, por

exemplo, hidróxido de magnésio; hidróxido de alumínio; vidro solúvel ou grafite expandida.

A quantidade que se utiliza destes agentes de ignifugação encontra-se usualmente compreendida entre 0,1 e 35% em peso. Estes agentes de ignifugação podem encontrar-se em qualquer combinação opcional com os sinergistas ignífugos acima referidos.

Além disso, pode-se utilizar nas massas fundidas de polímeros todas as substâncias auxiliares usuais, tais como estabilizadores de UV, emolientes, pigmentos, corantes, substâncias de carga orgânicas e inorgânicas, antioxidantes e/ou captores ácidos em quantidades opcionais. Através da adição de partículas atérmicas, como, por exemplo, grafite, negro de carbono, óxidos metálicos, óxidos não metálicos ou pó de alumínio, consegue-se melhorar a condutibilidade térmica dos produtos espumados.

A adição dos radicais nitroxilo ao(s) polímero(s) ou no(s) polímero(s) acabado(s) pode ser realizada logo antes da fusão dos polímeros com os demais componentes como acima referidos, pela introdução por mistura nos mesmos, e/ou então apenas numa posterior etapa à massa fundida de polímeros, pela sua introdução dentro da extrusora ou do misturador, como, por exemplo, através de bombas, extrusora lateral ou linhas extrusoras. Além disso, é possível adicionar de imediato os radicais nitroxilo previstos à matéria-prima polimérica, ou que eles já estejam nesta ligados de forma física ou química.

A reivindicação 4 é relativa à utilização de radicais nitroxilo particularmente preferidos com a Fórmula (2).

As reivindicações 5 e 6 tratam de teores de massa de radicais nitroxilo a serem preferencialmente utilizados nos novos polímeros de estireno.

A reivindicação 7 contém indicações mais precisas quanto aos agentes de ignifugação e aos sinergistas ignífugos preferencialmente utilizados ou utilizáveis.

Na reivindicação 8 é possível ver os aditivos a serem preferencialmente empregues.

Os agentes de expansão a serem preferencialmente utilizados são revelados pela reivindicação 9.

A reivindicação 10 nomeia as substâncias de carga a serem favoravelmente aplicadas.

As reivindicações 11 a 13 são relativas às condições de processamento vantajosas na produção dos novos polímeros de estireno misturados com radicais nitroxilo e, deste modo, sujeitos a uma reduzida decomposição.

Por fim, as reivindicações 14 e 15 são relativas a tipos preferidos de utilização dos polímeros de estireno produzidos pelo processo de acordo com a invenção.

Os exemplos que se seguem descrevem a invenção em maior pormenor. As indicações de percentagem referidas dizem respeito ao peso ou à massa do polímero.

Exemplo 1:

Fundiu-se numa extrusora um polímero de estireno (EPS), com protecção ignífuga e contendo agente de expansão, produzido

por polimerização em suspensão, com um peso molecular médio M_w de 200 000 g/mol, que já continha uma combinação de hexabromociclododecano (HBCD) (0,8% em peso) e peróxido de dicumilo (0,2% em peso).

Ao polímero de estireno adicionou-se, na área de alimentação da extrusora, mais 1,2% em peso de HBCD. Conduziu-se a massa fundida polimérica através de uma placa de injector e procedeu-se à sua granulação com um granulador subaquático sob pressão, na forma de granulados de EPS compactos.

Exemplo 2:

Procedeu-se como no Exemplo 1. Contudo, adicionou-se à mistura de matérias-primas na área de alimentação da extrusora, 0,2% de um estabilizador corrente para plásticos (tris-(fenol substituído)-fosfite).

Exemplo 3:

Procedeu-se como no Exemplo 1. Contudo, adicionou-se à mistura de matérias-primas, como previsto de acordo com a invenção, na área de alimentação da extrusora, 0,2% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino-N-óxido (HTEMPO).

Exemplo 4:

Utilizou-se a mesma matéria-prima do Exemplo 1. Escolheu-se as condições de extrusão equivalentes às do Exemplo 1. No entanto, não se adicionou agente de ignifugação adicional.

Exemplo 5:

Procedeu-se como no Exemplo 1. No entanto, utilizou-se como matéria-prima um polímero de estireno (EPS) sem protecção ignífuga, contendo agente de expansão, produzido por

polimerização em suspensão, com um peso molecular médio M_w de 200 000 g/mol. Além disso, adicionou-se à mistura na área de alimentação 0,2% de peróxido de dicumilo e fundiu-se em conjunto com os demais componentes.

Exemplo 6:

Procedeu-se como no Exemplo 5. No entanto, adicionou-se à mistura de matérias-primas, com previsto de acordo com a invenção, na área de alimentação da extrusora 0,2% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino-N-óxido (HTEMPO).

Resultados:

	Peso molecular médio M_w [kg/mol] ou [kDa]	Decomposição do peso molecular [kg/mol] ou [kDa]	Teste à chama B2 DIN 4102
Exemplo 1	169	31	Não superado
Exemplo 2	171	29	Não superado
Exemplo 3	191	9	Superado
Exemplo 4	178	22	Não superado
Exemplo 5	135	65	Não superado
Exemplo 6	195	15	Superado

Os encurtamentos das cadeias poliméricas ou a redução dos pesos moleculares médios M_w nos Exemplos 1 e 2 são de tal maneira grandes, que os produtos obtidos deixam de todo de preencher os requisitos de estabilidade térmicos e mecânicos. As peças moldadas acabadas destes produtos não superam o teste à chama de acordo com a DIN 4102.

No Exemplo 3, a decomposição de cadeia com 9 000 g/mol encontra-se dentro de valores equiparáveis aos da decomposição das cadeias poliméricas que ocorre usualmente. Os radicais que se formaram durante o processo de extrusão podem ser ligados pelo HTEMPO até ao ponto de deixarem de ser capazes de acelerar as reacções de decomposição de

cadeia, mas ficando disponíveis como sinergista ignífugo. As peças moldadas acabadas desse produto superam o teste à chama de acordo com a DIN 4102.

No Exemplo 4, o sistema de protecção ignífuga, composto por protecção de ignifugação e sinergista, fica de tal forma enfraquecido que o teste à chama de acordo com a DIN 4102 não é superado. Além disso, o peróxido de dicumilo presente como sinergista leva a uma clara decomposição das cadeias poliméricas.

No Exemplo 5 ocorre a maior decomposição. O sistema de protecção ignífuga deixa de ser suficiente para superar o teste à chama.

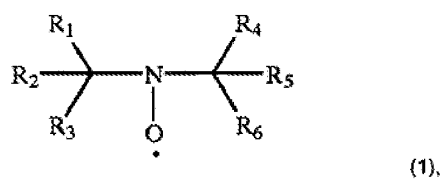
No Exemplo 6, a decomposição do comprimento de cadeia é comparativamente baixa. Preencheu-se os requisitos do teste à chama.

Lisboa, 13 de Abril de 2011

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de polímeros de estireno expansíveis (EPS) ou de espumas de extrusão de polímeros de estireno (XPS) a partir de polímeros de estireno, ou de massas fundidas de polímeros de estireno, que já se encontram no estado polimerizado, contendo pelo menos um agente de expansão e/ou pelo menos um agente de ignifugação ou um agente retardador de fogo e/ou pelo menos um formador de radicais como sinergista ignífugo, adicionados desde o início e/ou durante o processo de produção, caracterizado por

- para minorar o grau de redução do peso molecular em sequência da decomposição de cadeia no decorrer do aquecimento durante o processo de produção, se misturar o polímero de estireno e/ou a respectiva massa fundida com pelo menos um radical livre estável do grupo dos radicais nitroxilo orgânicos com a Fórmula geral (1)



em que respectivamente R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 e R_6 significam, sejam iguais ou diferentes entre si, grupos alquilo lineares ou ramificados, eventualmente substituídos,

ou então R_2 , R_3 , R_5 e R_6 têm os significados agora dados, mas R_1 e R_4 são um com o outro uma cadeia fechada, composta por unidades $(-\text{CH}_2-)$ ou por uma combinação de unidades $(-\text{CH}_2-)$ com átomos de oxigénio

e/ou de nitrogénio, estando essa cadeia eventualmente ligada a outro anel saturado, insaturado ou aromático, e estando esta outra estrutura em anel orgânica (alifática) e/ou aromática eventualmente substituída, ou então a própria cadeia tem pelo menos um substituinte opcional,

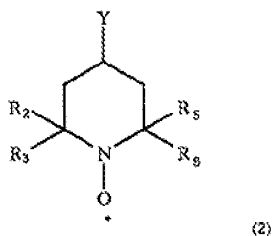
ou com pelo menos um composto que forma ou apresenta um radical nitroxilo deste tipo com a Fórmula (1).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se misturar o polímero de estireno e/ou a sua massa fundida com pelo menos um radical livre estável do grupo dos radicais nitroxilo orgânicos com a Fórmula geral (1), em que respectivamente R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 e R_6 significam, sejam diferentes ou iguais uns aos outros, grupos alquilo lineares ou ramificados, eventualmente substituídos,

ou então R_2 , R_3 , R_5 e R_6 têm também os significados agora dados, mas R_1 e R_4 estão fechados um com o outro numa cadeia, composta por 3 ou 4 unidades $(-CH_2-)$ ou por uma combinação de unidades $(-CH_2-)$ com átomos de oxigénio e/ou de nitrogénio, estando essa cadeia eventualmente ligada a outro anel saturado, insaturado ou aromático, e estando esta outra estrutura em anel orgânica (alifática) e/ou aromática eventualmente substituída, ou então a cadeia tem ela própria pelo menos um substituinte opcional,

ou com pelo menos um composto que apresenta ou forma um radical nitroxilo deste género com a Fórmula (1).

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se utilizar um radical nitroxilo, que corresponde à Fórmula geral (2),



- em que R_2 , R_3 , R_5 e R_6 têm, respectivamente, os significados dados na reivindicação 1, e Y representa um substituinte opcional.
4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por se utilizar um radical nitroxilo que corresponde à Fórmula geral (2), em que R_2 , R_3 , R_5 e R_6 representam grupos metilo e Y representa um substituinte opcional.
5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por se utilizar o radical nitroxilo com a Fórmula geral 1 e/ou a Fórmula geral 2, numa quantidade de 0,01 a 10% em peso, em particular de 0,02 a 2% em peso, por sua vez em relação à massa do polímero de estireno.
6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por a massa fundida de polímero de estireno conter 0,01 a 10% em peso, em particular de 0,02 a 2% em peso, de pelo menos um radical nitroxilo com a Fórmula geral (1) desde o início, e/ou por se lhe adicionar ou por se lhe introduzir por mistura o radical nitroxilo nesta quantidade.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por a massa fundida de polímero de estireno conter um agente de ignifugação, de preferência numa quantidade de 0,1 a 10% em peso, e/ou por se utilizar na massa fundida de polímero de estireno, como agente de ignifugação, um composto de halogéneo orgânico, de preferência com um teor de halogéneo de pelo menos 50% em peso, e/ou por se utilizar na massa fundida de polímero de estireno, como agente de ignifugação, um agente de ignifugação sem halogéneos, e/ou por se utilizar na massa fundida de polímero de estireno pelo menos um formador de radicais térmico como sinergista ignífugo, e/ou por se utilizar, como formador de radicais térmico, um peróxido orgânico, em particular o peróxido de dicumilo ou o di-(2-(terc.-butiperoxi)-prop-2-il)-benzeno.
8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por se incorporar, na massa fundida de polímero de estireno, materiais de bloqueio de radiação infravermelha ou que aumentam as propriedades de isolamento térmico, tais como, em particular, a grafite, o negro de carbono ou o alumínio.
9. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por se introduzir, na massa fundida de polímero de estireno, um agente de expansão físico, ou por se utilizar um polímero de estireno ou uma massa fundida de polímero de estireno onde já se tenha introduzido um agente de expansão deste tipo, e/ou por se introduzir na massa fundida de polímero de estireno, como agente de expansão, um hidrocarboneto gasoso ou líquido, ou por se utilizar um polímero de estireno ou

uma massa fundida de polímero de estireno onde já está introduzido um agente de expansão deste tipo e/ou por se introduzir como agente de expansão na massa fundida de polímero de estireno um hidrocarboneto halogenado ou semi-halogenado, ou por se utilizar um polímero de estireno ou uma massa fundida de polímero de estireno onde já se introduziu um agente de expansão deste género, e/ou por se introduzir, no polímero de estireno ou na massa fundida de polímero de estireno, agentes de expansão químicos ou agentes de expansão que dissociam componentes voláteis de indução térmica ou de indução por radiação.

10. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por se introduzir substâncias de carga orgânicas e/ou inorgânicas no polímero de estireno ou na massa fundida de polímero de estireno.
11. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por se aquecer a massa fundida de polímero de estireno para uma temperatura de massa entre 130 e 250°C.
12. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado por se realizar uma distribuição homogénea do radical nitroxilo com a Fórmula geral (1) ou (2) na massa fundida de polímero de estireno na extrusora ou num misturador estático.
13. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado por, no decorrer da produção de granulados dos polímeros de estireno expansíveis (EPS) misturados com os aditivos, inclusive com o agente de

ignifugação e os radicais nitroxilo com a Fórmula geral (1) ou (2), ocorrer uma granulação dos mesmos por meio de granulação subaquática.

14. Utilização dos polímeros de estireno expansíveis (EPS), produzidos por um dos processos de acordo com uma das reivindicações 1 a 13 na forma de granulados, com vista à produção de espumas de partículas de poliestireno e de objectos ou utensílios feitos das mesmas, que apresentam uma densidade de 5 a 80 kg/m³.
15. Utilização das espumas de extrusão de polímero de estireno (XPS) na forma de granulados, produzidas por um dos processos de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, na produção de objectos ou de utensílios feitos das mesmas, que apresentam uma densidade de 10 a 120 kg/m³.

Lisboa, 13 de Abril de 2011