ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901992571A1

Publication Date

20130502

Applicant

POLIMERI EUROPA S.P.A.

Title

COMPOSIZIONI A BASE DI POLIMERI VINILAROMATICI ESPANSIBILI AUTOESTINGUENTI.

Front page automatically generated by WIPO

"COMPOSIZIONI A BASE DI POLIMERI VINILAROMATICI ESPANSIBILI AUTOESTINGUENTI"

La presente invenzione riguarda composizioni di polimeri e/o copolimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti a migliorata stabilità termica. La presente invenzione riguarda inoltre un procedimento per la preparazione di dette composizioni. Più in particolare, la presente invenzione riguarda una composizione a base di polimeri e/o copolimeri espansibili dello stirene che contengono un composto antifiamma a migliorata stabilità termica.

Nella presente domanda di brevetto, tutte le condizioni operative riportate nel testo devono intendersi come condizioni preferite anche se non espressamente dichiarato.

I polimeri e/o copolimeri vinilaromatici espansibili, nel testo indicati come polimeri vinilaromatici espansibili, e tra questi, in particolare, il polimero e/o copolimero dello stirene espansibile (EPS), sono prodotti noti ed utilizzati da lungo tempo per preparare articoli che possono essere utilizzati in diversi settori applicativi, di questi, uno dei più importanti è quello dell'isolamento termico.

Tali articoli sono ottenuti facendo prima rigonfiare (espandere) in un ambiente chiuso i granuli di polimero impregnati con un fluido basso-bollente, ad esempio un idrocarburo alifatico come il pentano o l'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.

Come è ben noto tra gli operatori del settore i polimeri vinilaromatici espansibili e, tra questi, il polistirene espansibile, si presentano sotto forma di granuli impregnati con l'agente espandente e con un diametro dei

granuli compreso generalmente da 0,5 a 1,5 mm. All'interno dei granuli sono dispersi in maniera omogenea anche un numero di additivi volti a migliorare le prestazioni dei granuli stessi e/o degli articoli da loro stampati.

Tra gli additivi incorporati all'interno dei granuli ci sono gli additivi antifiamma. Gli additivi introdotti nel polimero come ritardanti della propagazione della fiamma sono costituiti almeno da un prodotto organico bromurato, ad esempio l'esabromociclododecano, e da un agente sinergico comprendente nella molecola almeno un legame -O-O- ovvero -C-C- termolabile, ad esempio il dicumil perossido o il bicumile.

Le domande di brevetto WO 2008/030399 e WO 2009/029290 riguardano schiume polimeriche alchenil aromatiche contenenti un ritardante di fiamma ed uno stabilizzante.

WO 2008/030399 e WO 2009/029290 hanno lo scopo di proteggere il ritardante di fiamma da un'estesa decomposizione durante i processi di estrusione, e lo scopo di impedire la formazione di difetti superficiali sulla schiuma polimerica, come linee, tagli, fratture ed altre irregolarità.

Per risolvere il primo problema WO 2008/030399 e WO 2009/029290 aggiungono alla composizione polimerica un additivo stabilizzante contenente almeno un composto organostagno allilofilico o dienofilico scelto nel gruppo consistente di alchil stagno tioglicolati, l'alchil stagno mercaptopropionati, alchil stagno mercaptidi, alchil stagno maleati e alchil stagno di(alchilmaleati), in cui l'alchile è scelto fra i gruppi metile, butile e ottile. Lo stabilizzante è presente in concentrazioni fino al 30% in peso rispetto al peso del ritardante di fiamma bromurato.

Per risolvere il secondo problema WO 2008/030399 e WO 2009/029290 aggiungono alla composizione polimerica un agente espandente che include acqua. L'agente espandente è quindi sempre una miscela tra acqua ed almeno un composto scelto fra idrocarburi, idrofluorocarburi e fluorocarburi.

E' noto nell'arte che esiste un'oggettiva difficoltà ad inglobare l'acqua nel polimero vinilaromatico, e che la sua azione in detti polimeri, come agente espandente, è meno efficace.

La domanda di brevetto WO 2005/103133 riguarda un additivo che migliora la stabilità termica di un ritardante di fiamma, il quale contiene atomi di bromuro direttamente attaccati ad uno o più atomi di carbonio alifatici o ciclo alifatici; inoltre detta domanda di brevetto riguarda l'uso dell'additivo antifiamma in combinazione con polimeri vinilaromatici espansibili. WO 2005/103133 vuole migliorare la stabilità termica dei ritardanti di fiamma bromurati senza avere impatti negativi da un punto di vista ambientale.

A tale scopo WO 2005/103133 propone un additivo antifiamma che comprende:

a) almeno un ritardante di fiamma contenente un bromuro che ha almeno 4 atomi di carbonio, che ha un contenuto di bromuro di almeno il 40% in peso e che ha almeno 2 atomi di bromuro direttamente connessi ad uno o più atomi di carbonio alifatico o cicloalifatico;
b) almeno uno stabilizzante termico che comprende un polimero termoplastico acrilato o metacrilato che fonde nell'intervallo compreso tra 50°C e 150°C.

Preferibilmente WO 2005/103133 divulga una composizione polimerica che comprende:

i) almeno un polimero termoplastico stirenico espansibile (EPS);
ii) almeno un ritardante di fiamma contenente un bromuro che ha almeno 4 atomi di carbonio, che ha un contenuto di bromuro di almeno il 40% in peso e che ha almeno 2 atomi di bromuro direttamente connessi ad uno o più atomi di carbonio alifatico o cicloalifatico;
iii) almeno uno stabilizzante termico che contiene un polimero termoplastico acrilato o metacrilato, che

fonde nell'intervallo compreso tra 50°C e 150°C;

iv) almeno un componente scelto fra:

a) una zeolite

b) un'idrotalcite,

c) uno stabilizzante che contiene stagno come per esempio il dimetilstagno bis(isooctilmercaptoacetato) e i derivati analoghi del dibutilstagno e di-n-octilstagno, gli alchillstagno mercaptoalcanoati come il dibutilstagno-β-mercaptopropionato, oppure

d) una combinazione di due componenti scelti tra a)-c).

EP 1092 748 riguarda un additivo che migliora la stabilità termica di un ritardante di fiamma bromurato nei polimeri termoplastici, come polistirene espansibile o schiume polistireniche.

EP 1092 748 ha lo scopo di aumentare la stabilità termica di certi ritardanti di fiamma bromurati risultando più efficaci anche dal punto di vista dei costi.

La soluzione tecnica adottata da EP 1092 748 è un additivo stabilizzante che contiene una miscela formata da almeno un alchilstagno mercaptoalcanoato (B), almeno una zeolite (C) ed almeno un ritardante di fiamma organo bromurato (A) scelto fra:

* un composto ritardante di fiamma avente una pluralità di atomi di bromo direttamente collegati ad un anello ciclo alifatico,
* il bis(2,3-dibromopropil etere) del tetrabromobisfenolo-A,
* il bis(2,3-dibromopropiletere del tetrabromobisfenolo-S.

Detta miscela è composta da 0,01-0,08 parti in peso di B per parti in peso di A, e da 0,01-0,35 parti in peso di C per parti in peso di A.

La domanda di brevetto GB 1,020,291 riguarda composti organo stagno adatti come stabilizzanti contro la degradazione termica di resine sintetiche contenenti cloro

come i polimeri e copolimeri vinil cloruri.

GB 1,020,291 vuole contrastare la degradazione termica delle resine sintetiche contenenti cloro, come i polimeri vinil cloruri, mediante una composizione che contiene polimeri vinil cloruri (PVC) e composti di-alchili organo stagno.

La domanda di brevetto GB 743,304 riguarda derivati organici dello stagno tetravalente, fra i quali gli alchilstagno mercapto esteri, che possono essere impiegati come stabilizzanti di composti organici alogenati ad alto peso molecolare. Specificatamente detti derivati sono impiegati come stabilizzanti delle resine poliviniliche contenenti cloruri. GB 743,304 divulga i composti di-nbutilstagno-S,S'-di(mercapto etanolo) adipato e il mono-isopropil stagno dimercapto etanolo tereftalato.

WO 2009/138474 riguarda mono-alchil stagno ad elevata purezza ed al loro uso come stabilizzanti di polimeri e copolimeri contenenti cloro. WO 2009/138474 ha lo scopo di stabilizzare i polimeri contenenti cloro usando composti con migliorate proprietà tossicologiche. e specificatamente una composizione polimerica contenente un polimero clorurato (PVC) ed un mono-alchil stagno mercapto estere ad elevata purezza, oppure una miscela contenente un mono-alchil stagno come componente maggiore ed un di-alchil stagno e/o tri-alchil stagno come componenti minori, in quanto tossici. In particolare WO 2009/138474 divulga i composti di formula $RSn(T)_3$, $R_2Sn(T)_2$, $R_3Sn(T)$ ove R è un gruppo monoalchile e T può essere anche un mercapto estere. Composti specifici divulgati sono il mono-metil stagno [tris(2-etilexilmercaptoacetato)], il mono-n-butil stagno[tris(2-etilexilmercaptoacetato)], il mono-n-octil stagno[tris(2-etilexilmercaptoacetato)]. I composti descritti in WO 2009/138474 risultano conferire stabilità termica ai polimeri e copolimeri clorurati coi quali sono mescolati.

Sono noti procedimenti di preparazione di polimeri

vinilaromatici espansibili, come il polistirene espansibile, in massa o in massa continua. In entrambi questi procedimenti la massa polimerica fusa è ottenuta o fondendo del granulo di polimero pre-formato o utilizzando direttamente la massa polimerica fusa come proviene dal processo di produzione e/o dal devolatilizzatore e viene alimentata ad una serie di miscelatori nei quali si dispone la miscelazione con l'agente espandente e con gli additivi richiesti, ad esempio l'additivo antifiamma bromurato ed il sinergico. La fase di miscelazione degli additivi richiede tempi abbastanza lunghi, per assicurare una dispersione omogenea degli stessi nella massa polimerica fusa. Inoltre per avere condizioni di fluidità e, quindi, di miscibilità ottimali, è necessario mantenere il fuso ad alta temperatura, ad esempio tra 170°C e 300°C. In tali condizioni alcuni additivi, e tra questi il composto organico bromurato, tendono a degradare e dare origine a sottoprodotti non desiderati che rimangono incorporati nella massa polimerica. Il composto organico bromurato, in particolare tende a liberare bromo o acido bromidrico che, non solo può creare problemi di natura ambientale, ma può danneggiare/corrodere le apparecchiature di miscelazione. Inoltre, la decomposizione del composto bromurato riduce le proprietà autoestinguenti del materiale finito costringendo i produttori ad aumentare la quantità di tale additivo nelle formulazioni.

La Richiedente ha ora trovato un ulteriore additivo da aggiungere ad una composizione polimerica espansibile che si trova allo stato fuso e che include un polimero e/o copolimero vinilaromatico. Detto additivo è in grado di inibire la degradazione dei composti organici bromurati presenti nella composizione polimerica, quando sono sottoposti ad elevata temperatura, senza creare un peggioramento delle proprietà chimico-fisiche dei granuli espansibili risultanti. La presente invenzione riguarda quindi una composizione a base di polimeri vinilaromatici

espansibili autoestinguenti che comprende:

a. un polimero ottenuto mediante polimerizzazione di uno o più monomeri vinilaromatici presenti in quantità variabile da 50% a 100% in peso, e un monomero copolimerizzabile con i monomeri vinilaromatici, omogeneamente inglobato nel polimero in quantità variabile da 0% a 50% in peso;
b. almeno un sistema espandente in quantità variabile da 3% a 10% in peso, calcolata sul polimero (a);
c. almeno un additivo antifiamma in quantità variabile da 0,005% a 5% in peso, calcolata sul polimero (a), e contenente almeno il 30% in peso di bromo quantità calcolata rispetto all'additivo antifiamma;
d. almeno un additivo sinergico contenente un legame termolabile C-C oppure C-O-O-C in quantità variabile da 0,001% a 2% in peso, calcolata sul polimero (a); e
e. almeno un additivo atermano scelto fra un nerofumo, una grafite, un carbon coke in forma particellare e loro miscele;

detta composizione è caratterizzata dal fatto di contenere un additivo stabilizzante che include almeno un alchil stagno mercapto estere avente purezza superiore o uguale al 95%.

I composti contenenti bromo, come ad esempio l'esabromo-ciclododecano, che conferiscono proprietà di autoestiguenza ai polimeri, quando sono sottoposti a temperature elevate (superiori a 180°C), possono rilasciare acido bromidrico a seguito di processi di decomposizione termica. L'acido sviluppato corrode le macchine per la lavorazione del polimero e la decomposizione del composto bromurato riduce le proprietà autoestinguenti del materiale costringendo il produttore ad aumentare la quantità di additivo bromurato nella formulazione. Sorprendentemente, impiegando l'additivo stabilizzate dell'antifiamma descritto e rivendicato, è stato osservato un marcato effetto stabilizzante nei riguardi dei composti organobromurati

aggiunti al polimero come ritardanti di fiamma. In particolare sono stati osservati un significativo allungamento dei tempi di rilascio di HBr che si libera per effetto della degradazione termica dell'agente organo bromurato ed una significativa riduzione della quantità di acido prodotta. Tale aspetto è molto importante in quanto consente di ridurre drasticamente i fenomeni di corrosione a carico degli impianti di produzione, ad esempio di polistirene espansibile (EPS), durante la preparazione dei prodotti con proprietà autoestinguenti.

Descrizione dettagliata.

Costituisce oggetto della presente invenzione una composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti che comprende:

a. un polimero ottenuto mediante polimerizzazione di uno o più monomeri vinilaromatici presenti in quantità variabile da 50% a 100% in peso, e un monomero copolimerizzabile con i monomeri vinilaromatici, omogeneamente inglobato nel polimero in quantità variabile da 0% a 50% in peso;
b. almeno un sistema espandente in quantità variabile da 3% a 10% in peso, calcolata sul polimero (a);
c. almeno un additivo antifiamma in quantità variabile da 0,005% a 5% in peso, calcolata sul polimero (a), e contenente almeno il 30% in peso di bromo quantità calcolata rispetto all'additivo antifiamma;
d. almeno un additivo sinergico contenente un legame termolabile C-C oppure C-O-O-C in quantità variabile da 0,001% a 2% in peso, calcolata sul polimero (a); e
e. almeno un additivo atermano scelto fra un nerofumo, una grafite, un carbon coke in forma particellare e loro miscele;

detta composizione è caratterizzata dal fatto di contenere un additivo stabilizzante che include almeno un alchil stagno mercapto estere avente purezza superiore o uguale al 95%.

Costituisce inoltre oggetto della presente invenzione una composizione espansibile a base di polimeri vinilaromatici aventi proprietà autoestinguenti, detta composizione comprendente:

A. un polimero ottenuto mediante polimerizzazione di uno o più monomeri vinilaromatici presenti in quantità variabile da 50% a 100% in peso, e un monomero copolimerizzabile con i monomeri vinilaromatici, omogeneamente inglobato nel polimero in quantità variabile da 0% a 50% in peso;

B. un sistema espandente in quantità variabile da 3% a 10% in peso, calcolata sul polimero(A);

C. un additivo antifiamma in quantità variabile da 0,005% a 5% in peso, calcolata sul polimero (A), e contenente almeno il 30% in peso di bromo quantità calcolata rispetto all'additivo antifiamma;

D. un additivo sinergico contenente un legame termolabile C-C oppure C-O-O-C in quantità variabile da 0,001% a 2% in peso, calcolata sul polimero (A);

detta composizione è caratterizzata dal fatto di contenere un additivo stabilizzante che include almeno un mono alchil stagno mercapto estere avente purezza superiore o uguale al 95%.

Gli additivi stabilizzanti oggetto della presente invenzione sono in grado di inibire la degradazione termica del ritardante di fiamma (o additivo antifiamma) anche in presenza del sinergico.

Preferibilmente l'additivo stabilizzante è presente in quantità variabile da 0,001% in peso a 3% in peso, più preferibilmente in quantità compresa tra 0,01 e 1% in peso, calcolata rispetto al polimero (a) o (A) delle composizioni descritte e rivendicate.

Preferibilmente lo stabilizzante comprende almeno un mono alchil stagno mercapto estere, più preferibilmente un mono alchil stagno acetato, e ancor più preferibilmente l'additivo stabilizzante è scelto fra mono-ottilstagno tris alchil mercaptoacetato e mono-ottilstagno tris (2-etilesilmercaptoacetato, e loro miscele.

Nelle composizioni oggetto della presente invenzione i composti alchil stagno mercapto esteri, ed in particolare i composti mono alchil stagno mercapto esteri, devono avere purezza superiore al 95%, e preferibilmente superiore al 99%.

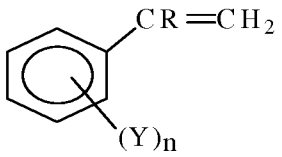
L'elevato grado di purezza consente, infatti, di classificare tali stabilizzanti come nocivi, a differenza degli stabilizzanti convenzionali noti che sono classificati tossici, come per esempio lo stagno dibutil maleato. Pertanto la composizione antifiamma stabilizzata, oggetto della presente invenzione, ha un impatto ambientale migliore rispetto alle composizioni antifiamma stabilizzate note.

Dal confronto della scheda di sicurezza (MSDS) degli additivi stabilizzanti monoalchil stagno mercapto esteri, con quella degli stabilizzanti a base di stagno tradizionalmente usati nelle composizioni polimeriche (dibutil stagno maleato - Baerostab MS di produzione Baerlocher), risultano evidenti i vantaggi, da un punto di vista tossicologico, legati al loro impiego. Se per esempio si considera il composto mono-ottil stagno tris (2-etilesilmercaptoacetato), noto come Thermolite 895 e di produzione ARKEMA, al punto 2 della SAFETY DATA SHEET (Hazard Identification - Classification - Regulation EC N°1272/2008) questi è classificato come Xi; R38/N; R50/53. Sempre secondo lo stesso protocollo il Baerostab MS viene classificato come T/N; R60, R61, R22, R23, R36, R48/25, R68, R50/53. Quindi il mono-ottil stagno tris (2-etilesilmercaptoacetato) ha un profilo di sicurezza migliore rispetto ad un additivo tradizionale quale il

dibutil stagno maleato.

Con i termini polimeri e/o (co)polimeri vinilaromatici, nel presente testo, si intendono i prodotti polimerici che hanno peso molecolare medio ponderale (MW) compreso tra 50.000 e 300.000, preferibilmente compreso tra 70.000 e 220.000. Detti polimeri vinilaromatici possono essere ottenuti polimerizzando una miscela di monomeri che comprende dal 50% al 100% in peso, preferibilmente dal 75% al 98% in peso, di uno o più monomeri vinilaromatici, e almeno un monomero copolimerizzabile con i monomeri vinil aromatici, omogeneamente inglobato nel polimero in quantità variabile da 0% a 50% in peso, preferibilmente da 2% a 25% in peso.

I monomeri vinilaromatici possono essere scelti fra quelli che rispondono alla seguente formula generale (I):



(I)

in cui R è un idrogeno o un gruppo metile, n è zero o un intero compreso fra 1 e 5 e Y un alogeno, preferibilmente scelto fra cloro o bromo, oppure un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio. Esempi di monomeri vinilaromatici aventi la formula generale (I) sono: stirene, α-metilstirene, metilstirene, etilstirene, butilstirene, dimetilstirene, mono-, di-, tri-, tetra- e penta-clorostirene, bromo-stirene, metossi-stirene, acetossi-stirene. 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, preferibilmente dal 2% al 25% in peso, con altri monomeri copolimerizzabili. Esempi di tali monomeri sono 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. Monomeri copolimerizzabili preferiti sono acrilonitrile e metilmetacrilato.

Agenti ritardanti la fiamma preferiti per la presente invenzione sono i composti alifatici, cicloalifatici, aromatici, ad esempio C_6-C_{18}, composti bromurati come esabromociclododecano (EBCD), pentabromomonoclorocicloesano e pentabromofenil allil etere, bis-tetrabromo bisfenolo-A allil etere (noto in commercio come "Chemtura BE51" prodotto dalla società Chemtura), Tetrabromobisfenolo A bis (2,3 dibromopropil etere) (noto in commercio come "Chemtura PE-68") Gli additivi antifiamma possono essere presenti nella composizione polimerica oggetto della presente invenzione in quantità comprese da 0,005% in peso a 5% in peso, preferibilmente comprese da 0,1% in peso a 4 % in peso, quantità calcolata rispetto al polimero (a) o (A) delle composizioni descritte e rivendicate.

Gli additivi ritardanti la fiamma impiegati allo scopo della presente invenzione contengono almeno il 30% in peso di bromo, preferibilmente tra il 50% ed il 90% in peso di bromo.

Additivi sinergici preferiti impiegati nella presente invenzione possono essere scelti fra il dicumilperossido (DCP), il cumene idroperossido, il 3,4-dimetil-3,4-difenil esano, il 2,3-dimetil-2,3-difenil butano, il 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperossinonano e il poli(1,4-diisopropilbenzene). Detti additivi sinergici sono impiegati nella presente invenzione in quantità preferite comprese tra 0,01% e 1% in peso, quantità calcolate rispetto al polimero (a) o (A) delle composizioni descritte e rivendicate.

Qualsiasi agente espandente in grado di essere incorporato

in un polimero può essere impiegato nella presente invenzione. Preferibilmente gli agenti espandenti possono essere sostanze liquide con un punto di ebollizione che varia tra 10°C e 80°C, preferibilmente tra 20°C e 60°C. Agenti espandenti preferiti sono 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 il diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano e 1,1,2-trifluoroetano; l'anidride carbonica.

Il sistema espandente è presente in quantità variabile da 3% a 10% in peso, quantità calcolata rispetto al polimero (a) o (A) delle composizioni descritte e rivendicate.

Allo scopo di favorire la ritenzione dell'agente espandente nel polimero (a) o (A), si possono utilizzare degli additivi in grado di formare dei legami sia di tipo debole (ad esempio ponti di idrogeno) sia di tipo forte (ad esempio addotti acido-base) con l'espandente. Preferibilmente detti additivi sono scelti fra l'alcol metilico, l'alcol isopropilico, il diottilftalato, il dimetilcarbonato, i derivati contenenti un gruppo amminico. L'additivo atermano può essere scelto fra un nerofumo (carbon black), una grafite, un carbon coke in forma particellare e loro miscele.

Il nerofumo (carbon black) può essere presente in quantità compresa tra 0,01% e 20% in peso, preferibilmente tra 0,05% e 20% in peso, più preferibilmente tra 0.1% e 10% in peso, detta quantità essendo calcolata sul polimero (a) o (A) delle composizioni descritte e rivendicate. La grafite può essere presente in quantità compresa tra 0,01% a 20% in peso, preferibilmente tra 0,05% e 8% in peso, più preferibilmente tra 0,1% e 10% in peso, quantità calcolata sul polimero (a) o (A) delle composizioni descritte e rivendicate. Il carbon coke può essere presente in quantità compresa tra 0,01% a 20% in peso, più preferibilmente tra

0,1% e 10% in peso in peso calcolata sul polimero (a) o (A) delle composizioni descritte e rivendicate.

Preferibilmente il nerofumo (carbon black) ha un diametro medio (d50), misurato mediante granulometro laser, che varia da 30 nm a 1000 nm. La grafite può essere scelta fra grafite naturale, sintetica, espansa, espansibile, e loro miscele. Le particelle di grafite possono avere una dimensione massima (d50), misurata con granulometro laser, che varia da 0,05 µm a 100 µm, preferibilmente da 1 µm a 8 µm, con un'area superficiale di 5-30 m^2/g, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET). Il carbon coke è in forma particellare con diametro medio (d50) delle particelle che varia da 0,5 µm a 100 µm, preferibilmente compreso tra 2 µm a 8 µm, ed area superficiale compresa da 5 m^2/g a 200 m^2/g, preferibilmente da 8 m^2/g a 50 m^2/g, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET).

Quando le composizioni espansibili oggetto della presente invenzione contengono un additivo atermano allora è possibile ottenere granuli espansi a ridotta densità e con migliorata capacità di isolamento termico. I manufatti che contengono dette composizioni e precisamente contenenti il 5 % di calcined coke 4023, presentano una conducibilità termica di 30,5 mW/m*K, alla densità di 16 g/l. I manufatti tradizionali, privi di cariche atermane, hanno una conducibilità termica alla densità di 16 g/l di 38 mW/m*K (misurata secondo il metodo ISO 8301).

Ulteriori additivi convenzionali possono essere aggiunti alle composizioni oggetto della presente invenzione, quali gli additivi generalmente impiegati con i polimeri vinilaromatici tradizionali come i pigmenti, gli agenti stabilizzanti, antistatici e agenti distaccanti.

Costituisce ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per preparare in massa continua la composizione, descritta e rivendicata nel presente testo, a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti che contiene un additivo atermano ed almeno un alchil stagno mercapto estere di purezza superiore al 95%. Detto procedimento comprende le seguenti fasi:

i) aggiungere ad un polimero e/o (co)polimero vinilaromatico in granuli o già allo stato fuso, con peso molecolare medio compreso fra 50.000 e 300.000, almeno un additivo antifiamma (c), almeno un additivo sinergico (d), almeno un additivo atermano (e) e almeno un additivo stabilizzante dell'antifiamma che include almeno un alchil stagno mercapto estere;

ii) se il polimero e/o (co)polimero vinilaromatico è in granuli, riscaldare detto polimero e/o (co)polimero ad una temperatura superiore al relativo punto di fusione;

iii) incorporare nel polimero fuso, prima dell'estrusione e attraverso una filiera, il sistema espandente (b) ottenendo così la composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti.

Costituisce ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per preparare in massa continua la composizione, descritta e rivendicata nel presente testo, a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti contenente almeno un monolachil stagno mercapto estere di purezza superiore od uguale al 95%. Detto procedimento comprende le seguenti fasi:

i) aggiungere ad un polimero e/o (co)polimero vinilaromatico in granuli o già allo stato fuso, con peso molecolare medio compreso fra 50.000 e 300.000, almeno un additivo antifiamma (C), almeno un additivo sinergico (D) e almeno un additivo stabilizzante dell'antifiamma che include un mono alchil stagno mercapto estere avente purezza superiore od uguale al 95%;

ii) se il polimero e/o (co)polimero vinilaromatico è in granuli, riscaldare detto polimero e/o (co)polimero ad una temperatura superiore al relativo punto di fusione;

iii) incorporare nel polimero fuso, prima dell'estrusione e attraverso una filiera, il sistema espandente (B) ottenendo così la composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti.

Una volta ottenute, le composizioni oggetto della presente invenzione possono essere miscelate mediante elementi statici o dinamici, e granulate in un dispositivo che comprende una filiera, una camera di taglio ed un sistema di taglio.

Durante la fase di aggiunta dell'agente espandente ulteriori additivi convenzionali possono essere incorporati.

L'additivo antifiamma è aggiunto in quantità variabile da 0,005% a 5% in peso, calcolata sul polimero (a) o (A) delle composizioni oggetto della presente invenzione, e contiene almeno il 30% in peso, preferibilmente da 50% a 90% in peso, di bromo. L'additivo sinergico dell'additivo antifiamma contiene un legame termolabile C-C oppure C-O-O-C; detto additivo è aggiunto in quantità variabile da 0.001% a 2% in peso, calcolata sul polimero (a) o (A) delle composizioni oggetto della presente invenzione.

Secondo i procedimenti oggetto della presente invenzione, lo stadio (i) si può realizzare alimentando il granulo

polimerico già formato, eventualmente in miscela con scarti di lavorazione, in un estrusore. Qui i singoli componenti si miscelano e, successivamente, la parte polimerica viene fusa e si procede con l'aggiunta degli additivi e dell'agente espandente. In alternativa, si può utilizzare il polimero già allo stato fuso che proviene direttamente dall'impianto di polimerizzazione (procedimento in soluzione), in particolare dall'unità di devolatilizzazione. Il polimero fuso viene alimentato a dispositivi idonei, ad esempio un estrusore o un miscelatore statico, dove si miscela con tutti gli additivi e poi con l'agente espandente e, quindi, viene estruso per dare il granulato espansibile oggetto della presente invenzione.

Al termine della granulazione si possono ottenere granuli espansibili di forma sferica (perle) con diametro medio che varia da 0,2 mm a 2 mm. Le perle espanse, una volta sinterizzate, consentono di ottenere articoli espansi di densità compresa fra 5 g/l e 50 g/l, preferibilmente tra 10 g/l e 25 g/l. In particolare, tali articoli espansi presentano un'ottima capacità di isolamento termico espressa da una conduttività termica compresa fra 25 mW/mK e 50 mW/mK, preferibilmente fra 30 mW/mK e 45 mW/mK. La misura di conduttività termica viene effettuata a 10°C secondo il metodo DIN 13163 sui manufatti ricavati dai blocchi di densità 15 g/l.

I granuli della composizione polimerica possono essere ricotti ad una temperatura minore o uguale a quella di transizione vetrosa (Tg) o leggermente superiore, ad esempio la Tg aumentata fino a 8°C, eventualmente sotto pressione.

A conclusione dei procedimenti oggetto della presente invenzione, i granuli espansibili prodotti possono essere sottoposti ai pre-trattamenti generalmente applicati ai granuli espansibili convenzionali e che consistono essenzialmente nel:

- ricoprire i granuli con un agente liquido antistatico come le ammine, le alchilammine terziarie etossilate, i copolimeri ossido di etilene-ossido di propilene;
- applicare su tali granuli un rivestimento costituito essenzialmente da una miscela di mono-, di- e tri-esteri della glicerina (o altri alcooli) con acidi grassi e da stearati metallici quali stearato di zinco e/o magnesio.

Detto agente serve per far aderire il rivestimento e per facilitare la vagliatura dei granuli preparate in sospensione.

Come detto precedentemente, i composti bromurati, come ad esempio l'esabromo-ciclododecano, che conferiscono proprietà di autoestiguenza ai polimeri, quando sono sottoposti a temperature elevate (superiori a 180°C), possono rilasciare acido bromidrico a seguito di processi di decomposizione termica. Il problema è particolarmente sentito da chi si occupa di polimeri autoestinguenti in quanto l'acido sviluppato corrode le macchine per la lavorazione del polimero e la decomposizione del composto bromurato riduce le proprietà autoestinguenti del materiale costringendo il produttore ad aumentare la quantità di additivo bromurato nella formulazione.

Impiegando l'additivo stabilizzante dell'antifiamma, come descritto e rivendicato nel presente testo, è stato osservato un marcato effetto stabilizzante nei riguardi dei composti organobromurati aggiunti al polimero come ritardanti di fiamma: in particolare sono stati osservati un significativo allungamento dei tempi di rilascio di HBr che si libera per effetto della degradazione termica dell'agente organo bromurato ed una significativa riduzione della quantità di acido prodotta. Tale aspetto è molto importante in quanto consente di ridurre drasticamente i fenomeni di corrosione a carico degli impianti di produzione, ad esempio di EPS, durante la preparazione dei prodotti con proprietà autoestinguenti.

Inoltre l'aggiunta dello stabilizzante nelle composizioni

descritte e rivendicate nel presente testo consente di migliorare le caratteristiche meccaniche in compressione degli articoli espansi derivati, come illustrato anche negli esempi riportati nel presente testo. Sorprendentemente, il dosaggio dello stabilizzante termico a base di stagno, oggetto della presente invenzione, determina anche un significativo miglioramento delle proprietà meccaniche in compressione, dei provini espansi contenenti le composizioni descritte e rivendicate nel presente testo. Le valutazioni delle caratteristiche meccaniche in compressione sono state effettuate sui singoli provini di materiale espanso (polistirene), utilizzando un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826.

La valutazione del tempo di inizio rilascio di HBr è stata effettuata secondo il metodo di seguito descritto.

Un campione di additivo antifiamma è posto in un vial da 10 ml sigillato, riscaldato alla temperatura scelta, e sottoposto ad un flusso di azoto (60 ml al minuto) che rimuove l'acido bromidrico eventualmente rilasciato. Il flusso d'azoto trasporta l'acido bromidrico (e gli altri prodotti di decomposizione del campione) in una soluzione acquosa basica per idrossido di sodio il cui pH è misurato mediante elettrodo a vetro collegato ad un titolatore automatico Metrohm 736 GP predisposto con una buretta caricata con una soluzione di NaOH a titolo noto. L'acido in fase gas, trasportato dal flusso d'azoto, neutralizza l'idrossido di sodio e abbassa il pH della soluzione. Il titolatore aziona la buretta erogando NaOH in misura tale da mantenere il pH costante. Il volume di titolante è registrato in continuo mediante computer. Dal volume e dal titolo della soluzione di NaOH utilizzata si risale alla quantità di acido bromidrico rilasciato dal campione.

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 1

In un estrusore bivite vengono mescolati 80 parti di polistirene N1782 (Polimeri Europa); 20 parti di "Calcinated Carbon Coke 4023" di produzione Asbury. Il prodotto estruso è impiegato come concentrato di materiale, nella produzione dei compositi espansibili della presente invenzione. In un reattore agitato vengono alimentate 89.8 parti di etilbenzene, 730 parti di stirene, 56.2 parti di α-metilstirene, 0,2 parti di divinilbenzene. 123,8 parti del concentrato 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 polimerica reattiva, 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 risultante ha una temperatura di transizione vetrosa di 104°C, un Melt Flow Index (MFI 200°C, 5 kg) 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. La composizione così ottenuta viene raccolta in un serbatoio riscaldato ed è alimentata ad uno scambiatore di calore per abbassare la sua temperatura a 190°C. In un estrusore bivite sono alimentate 127,9 parti di polistirene N2982 (Polimeri Europa), 15,7 parti di HBCD Saytex HP 900 (esabromociclododecano venduto da Albemarle) e 5,2 parti di Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, venduto da Akzo Nobel) e 1,2 parti Mono-octyltin tris(2-ethylhexylmercapto acetate) con un grado di purezza > 95% (Thermolite 895 prodotto da ARKEMA - totale 150 parti). Una pompa ad ingranaggi aumenta la pressione dell'alimentazione dell'additivo fuso a 260 bar. 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 miscelata viene aggiunta a 850 parti della composizione 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 di 0,5 mm, immediatamente raffreddata con un getto d'acqua e tagliata con una serie di coltelli rotanti (secondo la domanda di brevetto US 2005/0123638). La pressione di granulazione è di 5 bar e la velocità di deformazione a taglio viene scelta in modo da ottenere granulati aventi un diametro medio di 1,2 mm. L'acqua viene usata come liquido di spruzzo e l'azoto come gas di trasporto. Il rapporto tra la portata dell'acqua spruzzata e la portata della massa polimerica è 30 e quello tra l'azoto e la massa polimerica è 20. La temperatura dell'acqua è 40°C.

Le perle granulate risultanti sono essiccate con un essiccatore centrifugo e poi ricoperte di un rivestimento. Il rivestimento è preparato aggiungendo alle medesime 3 parti di gliceril monostearato, 1 parte di zinco stearato e 0,2 parti di glicerina per 1000 parti di perle granulate essiccate. Gli additivi del rivestimento sono mescolati al granulato mediante un miscelatore continuo a coclea. Le perle vengono quindi espanse e stampate. La conducibilità termica dei manufatti ottenuti è risultata di 34,7 mW/mK a 16,4 g/l (secondo il metodo ISO 8301). Alcune lastre ricavate dai manufatti sono state messe in stufa a 70°C per 2 giorni: quindi sono stati ricavati dei provini (9 cm x 19 cm x 2 cm) per il test di comportamento al fuoco secondo la norma DIN 4102. I provini superano il test.

Le perle espandibili così ottenute vengono analizzate per quantificare i bromuri presenti nel polimero. Il contenuto di bromuri nelle perle di EPS è indice della degradazione

subita dall'agente organobromurato introdotto nel polimero come ritardante di fiamma. Le perle di EPS così ottenute presentano 350 ppm di bromuri. La struttura cellulare valutata sui manufatti espansi è risultata omogenea.

Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100X100X50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min. Il valore medio a 10% di compressione è risultato il seguente: 93 Kpa (pressione alla quale il provino si deforma) alla densità di 16,4 g/l.

Esempio comparativo 1

L'esempio 1 è stato ripetuto, senza il dosaggio del monoalchil stagno mercapto estere ad elevata purezza.

Come descritto nell'esempio precedente, la composizione polimerica contenente il "Calcined Coke", viene raccolta in un serbatoio e raffreddata alla temperatura di 190°C. Quindi, in un estrusore bivite, vengono dosate: 129,1 parti di polistirene N2982, 15,7 parti di HBCD Saytex HP 900 e 5,2 parti di Perkadox 30 (totale: 150 parti). Si procede quindi all'aggiunta di 47 parti di agente espandente costituite da una miscela di n-pentano (75%) e iso-pentano (25%). La composizione così ottenuta viene aggiunta a 850 parti della composizione polimerica, come nell'esempio 1. La miscela ottenuta raggiunge quindi la filiera dove si ottengono dei granulati espansibili con un diametro medio di circa 1,2 mm. Tali granuli vengono quindi essiccati e trattati con il coating. Le tipologie e le quantità di additivi di coating impiegati sono quelle dell'esempio 1. Le perle prodotte vengono espanse e stampate. La conducibilità termica misurata sui manufatti ottenuti è risultata 34,6 mW/mK alla densità di 16,2 g/l. Alcune lastre ricavate sono state messe in stufa a 70°C per 2 giorni: quindi sono stati ricavati i provini (9 cm x 19 cm x 2 cm) per il test di comportamento al fuoco secondo la norma DIN 4102. I provini superano il test. L'analisi,

effettuata sulle perle di EPS essiccate e senza coating, conferma la presenza di 1950 ppm di bromuri.

Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100X100X50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min.

Il valore medio Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100X100X50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min. Il valore medio a 10% di compressione è risultato il seguente: 86 Kpa alla densità di 16,2 g/l.

Esempio comparativo 2

L'esempio comparativo 1 è stato ripetuto dosando il dibutil stagno maleato (Baerostab MS) in sostituzione del Thermolite 895. Pertanto, nell'estrusore bivite vengono dosate 127,9 parti di polistirene N2982, 15,7 parti di HBCD Saytex HP 900, 5,2 parti di Perkadox 30 e parti 1,2 di Baerostab MS venduto dalla ditta Baerlocher (totale: 150 parti). Si procede quindi al dosaggio dell'agente espandente e la composizione così miscelata viene aggiunta a 850 parti della composizione polimerica proveniente dallo scambiatore di calore, come indicato nell'esempio 1. Tale composizione raggiunge quindi la filiera. In questo modo vengono prodotti dei granulati espansibili con un diametro medio di circa 1,2 mm. Le perle di polimero espansibili vengono essiccate, quindi ad esse sono aggiunte polveri di rivestimento. Gli additivi di rivestimento e le quantità dosate sono quelle riportate nell'esempio 1. I granulati prodotti vengono espansi e stampati. I manufatti ottenuti presentano una conducibilità termica di 34.4 mW/mK alla densità di 16,3 g/l. Una serie di provini ricavati dai manufatti espansi (9 cm x 19 cm x 2 cm) sono stati condizionati in stufa a 70°C per 2 giorni e sottoposti al test di comportamento al fuoco secondo la norma DIN 4102. I provini superano il test. L'analisi, effettuata sulle

perle di EPS essiccate e senza coating, conferma la presenza di 470 ppm di bromuri.

La struttura cellulare valutata sui manufatti espansi è risultata omogenea.

Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100X100X50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min. Il valore medio a 10% di compressione è risultato il seguente: 87 Kpa alla densità di 16,3 g/l.

Esempio 2

In un reattore agitato vengono alimentate 89.8 parti di etilbenzene, 853,8 parti di stirene, 56.2 parti di α-metilstirene, 0,2 parti di divinilbenzene(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 polimerica reattiva, 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 risultante ha una temperatura di transizione vetrosa di 104°C, un Melt Flow Index (MFI 200°C, 5 kg) 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. La composizione così ottenuta viene raccolta in un serbatoio riscaldato ed è alimentata ad uno scambiatore di calore per abbassare la sua temperatura a 190°C. In un estrusore bivite sono alimentate 127,9 parti di polistirene N2982 (Polimeri Europa), 15,7 parti di HBCD Saytex HP 900 (esabromociclododecano venduto da Albemarle) e 5,2 parti di Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, venduto da Akzo Nobel) e 1,2 parti Mono-octyltin tris(2-ethylhexylmercapto acetate) con un grado di purezza >95% (Thermolite 895

prodotto da ARKEMA - totale 150 parti). Una pompa ad ingranaggi aumenta la pressione dell'alimentazione dell'additivo fuso a 260 bar. 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 miscelata viene aggiunta a 850 parti della composizione 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 di 0,5 mm, immediatamente raffreddata con un getto d'acqua e tagliata con una serie di coltelli rotanti (secondo la domanda di brevetto US 2005/0123638). La pressione di granulazione è di 5 bar e la velocità di deformazione a taglio viene scelta in modo da ottenere granulati aventi un diametro medio di 1,2 mm. L'acqua viene usata come liquido di spruzzo e l'azoto come gas di trasporto. Il rapporto tra la portata dell'acqua spruzzata e la portata della massa polimerica è 30 e quello tra l'azoto e la massa polimerica è 20. La temperatura dell'acqua è 40°C.

Le perle granulate risultanti sono essiccate con un essiccatore centrifugo e poi ricoperte di un rivestimento. Il rivestimento è preparato aggiungendo alle medesime 3 parti di gliceril monostearato, 1 parte di zinco stearato e 0.2 parti di glicerina per 1000 parti di perle granulate essiccate. Gli additivi del rivestimento sono mescolati al granulato mediante un miscelatore continuo a coclea. Le perle vengono quindi espanse e stampate. La conducibilità termica dei manufatti ottenuti è risultata di 36,4 mW/mK a 16,5 g/l (secondo il metodo ISO 8301). Alcune lastre ricavate dai manufatti sono state messe in stufa a 70°C per 2 giorni: quindi sono stati ricavati dei provini (9 cm x 19 cm x 2 cm) per il test di comportamento al fuoco secondo la

norma DIN 4102. I provini superano il test.

Le perle espandibili ottenute sono state analizzate per quantificare i bromuri presenti nel polimero. Il contenuto di bromuri nelle perle di EPS indica la degradazione subita dall'agente organobromurato introdotto nel polimero come ritardante di fiamma. Le perle di EPS così ottenute presentano 140 ppm di bromuri. La struttura cellulare valutata sui manufatti espansi è risultata omogenea.

Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100 X 100 X 50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min. Il valore medio a 10% di compressione è risultato il seguente: 98 Kpa (pressione alla quale il provino si deforma) alla densità di 16,5 g/l.

Esempio 3

L'esempio 1 è stato ripetuto, dosando la stessa quantità di agente stabilizzante (monoalchil stagno mercapto estere ad elevata purezza), ma il "calcined coke" è stato sostituito con carbon black TN 990 UP prodotto dalla ditta Cancarb.

Pertanto, in un estrusore bivite vengono mescolati 80 parti di polistirene N1782 (Polimeri Europa); 20 parti di carbon black di tipo TN990 UP (Cancarb).

Come descritto nell'esempio 1, la composizione polimerica contenente il carbon black, raggiunge quindi la filiera dove si ottengono dei granulati espansibili con un diametro medio di circa 1,2 mm. Tali granuli vengono quindi essiccati e trattati con il coating. Le tipologie e le quantità di additivi di coating impiegati sono quelle dell'esempio 1. Le perle prodotte vengono espanse e stampate. La conducibilità termica misurata sui manufatti ottenuti è risultata 35,3 mW/mK alla densità di 16,7 g/l.

Alcune lastre ricavate sono state messe in stufa a 70°C per 2 giorni: quindi sono stati ricavati i provini (9 cm x 19 cm x 2 cm) per il test di comportamento al fuoco secondo la norma DIN 4102. I provini superano il test. L'analisi,

effettuata sulle perle di EPS essiccate e senza coating, conferma la presenza di 310 ppm di bromuri.

Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100 X 100 X 50 mm) furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min.

Il valore medio Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100X100X50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min. Il valore medio a 10% di compressione è risultato il seguente: 93 Kpa alla densità di 16,7 g/l.

Esempio 4

L'esempio 1 è stato ripetuto, dosando la stessa quantità di agente stabilizzante (monoalchil stagno mercapto estere ad elevata purezza), ma il "calcined coke" è stato sostituito con grafite UF2,prodotta dalla ditta Graphit Kropfmühl AG.

Pertanto, in un estrusore bivite vengono mescolati 80 parti di polistirene N1782 (Polimeri Europa); 20 parti di grafite di tipo UF2 (Graphit Kropfmühl AG).

Come descritto nell'esempio 1, la composizione polimerica contenente la grafite raggiunge quindi la filiera dove si ottengono dei granulati espansibili con un diametro medio di circa 1,2 mm. Tali granuli vengono quindi essiccati e trattati con il coating. Le tipologie e le quantità di additivi di coating impiegati sono quelle dell'esempio 1. Le perle prodotte vengono espanse e stampate. La conducibilità termica misurata sui manufatti ottenuti è risultata 34.1 mW/mK alla densità di 16,2 g/l. Alcune lastre ricavate sono state messe in stufa a 70°C per 2 giorni: quindi sono stati ricavati i provini (9 cm x 19 cm x 2 cm) per il test di comportamento al fuoco secondo la norma DIN 4102. I provini superano il test. L'analisi, effettuata sulle perle di EPS essiccate e senza coating, conferma la presenza di 330 ppm di bromuri.

Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state

testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100 X 100 X 50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min.

Il valore medio le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100X100X50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min. Il valore medio a 10% di compressione è risultato il seguente: 92 Kpa alla densità di 16,2 g/l.

Esempio comparativo 3

L'esempio 2 è stato ripetuto, sostituendo l'agente stabilizzante Thermolite 895 (monoalchil stagno mercapto estere ad elevata purezza), con uno stabilizzante a base di stagno di tipo tradizionale (dibutil stagno maleato - Baerostab MS di produzione Baerlocher).

Come descritto nell'esempio 2, la composizione polimerica contenente il dibutil stagno maleato raggiunge la filiera dove si ottengono dei granulati espansibili con un diametro medio di circa 1,2 mm. Tali granuli vengono quindi essiccati e trattati con il coating. Le tipologie e le quantità di additivi di coating impiegati sono quelle dell'esempio 2. Le perle prodotte vengono espanse e stampate. La conducibilità termica misurata sui manufatti ottenuti è risultata 36,6 mW/mK alla densità di 16,4 g/l. Alcune lastre ricavate sono state messe in stufa a 70°C per 2 giorni: quindi sono stati ricavati i provini (9 cm x 19 cm x 2 cm) per il test di comportamento al fuoco secondo la norma DIN 4102. I provini superano il test. L'analisi, effettuata sulle perle di EPS essiccate e senza coating, conferma la presenza di 170 ppm di bromuri.

Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I 2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100 X 100 X 50 mm)furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min.

Il valore medio Le caratteristiche meccaniche in compressione sono state testate con un tensiometro Zwick I

2020, secondo il metodo EN 826. Due provini (100 X 100 X 50 mm) furono ricavati dai manufatti espansi e testati a 5 mm/min. Il valore medio a 10% di compressione è risultato il seguente: 92 Kpa alla densità di 16,4 g/l.

La tabella 1 riporta i risultati delle prove effettuate con le diverse tipologie di agenti atermani ed agenti stabilizzanti. Nella Tabella 1, K è la conducibilità termica (ISO 8301) misurata in [mW/mK], P è la compressione misurata in [Kpa] (EN826)

Tabella 1

	Atermano	HBCD (%)	Stabilizzante a base di stagno (%)	K	Bromuri (ppm)	P
Esempio 1	2% coke	1,3	0,1 Thermolite 895	34,7	350	93
Esempio Comparativo 1	2% coke	1,3	Assente	34,6	1950	86
Esempio Comparativo 2	2% coke	1,3	0,1 Baerostab MS	34,4	470	87
Esempio 2	Assente	1,3	0,1 Thermolite 895	36,4	140	98
Esempio 3	2% carbon black	1,3	0,1 Thermolite 895	35,3	310	93
Esempio 4	2% grafite	1,3	0,1 Thermolite 895	34,1	330	92
Esempio Comparativo 3	Assente	1,3	0,1 Baerostab MS	36,6	170	92

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Una composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti che comprende:
   a) un polimero ottenuto mediante polimerizzazione di uno o più monomeri vinilaromatici presenti in quantità variabile da 50% a 100% in peso, e un monomero copolimerizzabile con i monomeri vinilaromatici, omogeneamente inglobato nel polimero in quantità variabile da 0% a 50% in peso;
   b) almeno un sistema espandente in quantità variabile da 3% a 10% in peso, calcolata sul polimero(a);
   c) almeno un additivo antifiamma in quantità variabile da 0,005% a 5% in peso, calcolata sul polimero (a), e contenente almeno il 30% in peso di bromo quantità calcolata rispetto all'additivo antifiamma;
   d) almeno un additivo sinergico contenente un legame termolabile C-C oppure C-O-O-C in quantità variabile da 0,001% a 2% in peso, calcolata sul polimero (a); e
   e) almeno un additivo atermano scelto fra un nerofumo, una grafite, un carbon coke in forma particellare e loro miscele;

   detta composizione è caratterizzata dal fatto di contenere un additivo stabilizzante che include almeno un alchil stagno mercapto estere avente purezza superiore o uguale al 95%.
2. La composizione secondo la rivendicazione 1 in cui l'additivo stabilizzante è presente in quantità variabile da 0,001% a 3% in peso, quantità calcolata sul polimero (a).
3. La composizione secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui il nerofumo ha un diametro medio (d50), misurato mediante granulometro laser, che varia da 30 a 1000 nm.

4. La composizione secondo la rivendicazione 3 in cui il nerofumo è presente in quantità comprese tra 0,01-20% in peso, calcolata sul polimero (a).
5. La composizione secondo la rivendicazione 1 in cui la grafite è scelta fra una grafite naturale, sintetica, espansa o espansibile, ed ha una dimensione massima (d50), misurata con granulometro laser, che varia da 0,05 a 100 µm ed ha un'area superficiale, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET), di 5-30 m^2/g.
6. La composizione secondo le rivendicazioni 1, 2 e 5 in cui la grafite è presente in quantità compresa tra 0,01-20% in peso, calcolata sul polimero (a).
7. La composizione secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui il carbon coke ha un diametro medio (d50) delle particelle compreso da 0,5 a 100 µm, ed un'area superficiale, misurata secondo ASTM D-3037-89 (BET), compresa da 5 a 200 m^2/g.
8. La composizione secondo le rivendicazioni 1, 2 e 7 in cui il carbon coke è presente in quantità compresa tra 0,1 e 20% in peso, calcolata sul polimero (a).
9. La composizione secondo le rivendicazioni 1-8 in cui l'agente antifiamma è presente in quantità variabile da 0,1 a 5%, calcolata sul polimero e contiene una quantità di bromo compresa tra 50% e 90% in peso, quantità calcolata sull'additivo antifiamma.
10. La composizione secondo le rivendicazioni 1-9 in cui l'additivo stabilizzante include almeno un mono alchil stagno mercapto estere.
11. Un procedimento per preparare in massa continua una composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti secondo le rivendicazioni 1-10, detto procedimento comprendente le seguenti fasi:

a) aggiungere ad un polimero e/o (co)polimero vinilaromatico in granuli o già allo stato fuso, con peso molecolare medio compreso fra 50.000 e 300.000, almeno un additivo antifiamma (c), almeno un additivo sinergico (d), almeno un additivo atermano (e) e almeno un additivo stabilizzante dell'antifiamma che include almeno un alchil stagno mercapto estere;

b) se il polimero e/o (co)polimero vinilaromatico è in granuli, riscaldare detto polimero e/o (co)polimero ad una temperatura superiore al relativo punto di fusione;

c) incorporare nel polimero fuso, prima dell'estrusione e attraverso una filiera, il sistema espandente (b) ottenendo così la composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti.

12. Il procedimento secondo la rivendicazione 11 in cui la composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti formata è miscelata mediante elementi statici o dinamici, e granulata in un dispositivo che comprende una filiera, una camera di taglio ed un sistema di taglio.

13. Una composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti che comprende:

a) un polimero ottenuto mediante polimerizzazione di uno o più monomeri vinilaromatici presenti in quantità variabile da 50% a 100% in peso, ed un monomero copolimerizzabile con i monomeri vinilaromatici, omogeneamente inglobato nel polimero in quantità variabile da 0% a 50% in peso;

b) un sistema espandente in quantità variabile da 3% a 10% in peso, calcolata sul polimero (A);

c) un additivo antifiamma in quantità variabile da 0.005% a 5% in peso, calcolata sul polimero (A), contenente almeno il 30% in peso di bromo;

d) un additivo sinergico contenente un legame termolabile C-C oppure C-O-O-C in quantità variabile da 0.001% a 2% in peso, calcolata sul polimero (A);

detta composizione è caratterizzata dal fatto di contenere un additivo stabilizzante che include almeno un mono alchil stagno mercapto estere avente purezza superiore o uguale al 95%.

14. Un procedimento per preparare in massa continua una composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti secondo la rivendicazione 13, detto procedimento comprendente le seguenti fasi:

a) aggiungere ad un polimero e/o (co)polimero vinilaromatico in granuli o già allo stato fuso, con peso molecolare medio compreso fra 50.000 e 300.000, almeno un additivo antifiamma (C), almeno un additivo sinergico (D) e almeno un additivo stabilizzante dell'antifiamma che include almeno un mono alchil stagno mercapto estere;

b) se il polimero e/o (co)polimero vinilaromatico è in granuli, riscaldare detto polimero e/o (co)polimero ad una temperatura superiore al relativo punto di fusione;

c) incorporare nel polimero fuso, prima dell'estrusione e attraverso una filiera, il sistema espandente (B) ottenendo così la composizione a base di polimeri vinilaromatici espansibili autoestinguenti.

15. Articoli espansi contenenti la composizione secondo le rivendicazioni 1-10 o 13 aventi densità compresa tra 5 g/l e 50 g/l e capacità di isolamento termico espressa da una conduttività termica compresa tra 25 mW/mK e 50 mW/mK.

16. Granuli espansibili contenenti la composizione secondo le rivendicazioni 1-10 o 13 aventi forma sferoidale con diametro medio compreso da 0,2 mm a 2 mm.

CLAIMS

1. A composition based on self-extinguishing expandable vinyl aromatic polymers, which comprises:

a) a polymer obtained by the polymerization of one or more vinyl aromatic monomers present in a variable quantity ranging from 50 to 100% by weight, and a monomer copolymerizable with the vinyl aromatic monomers, homogeneously englobed in the polymer in an amount ranging from 0% to 50% by weight;

b) at least one expandable system in an amount ranging from 3 to 10% by weight calculated with respect to the polymer (a);

c) at least one flame-retardant additive in an amount ranging from 0.005 to 5% by weight, calculated with respect to the polymer (a), and containing at least 30% by weight of bromine, said amount being calculated with respect to the flame-retardant additive;

d) at least one synergetic additive containing a C-C or C-O-O-C thermolabile bond in an amount of between 0.001% and 2% by weight, calculated on the polymer (a); and

e) at least an athermanous additive selected from carbon-black under particle form and mixtures thereof;

said composition is characterized in that it contains a stabilizing additive including at least one tin alkyl mercapto ester having a purity higher than or equal to 95%.

2. The composition according to claim 1, wherein the stabilizing additive is present in an amount ranging from 0.001 to 3% by weight, amount calculated on the polymer (a).

3. The composition according to claim 1 or 2, wherein carbon-black has an average diameter (d50),

measured by means of laser granulometer varying from 30 to 1,000 nm.

4. The composition according to claim 3, wherein carbon-black is present in an amount of between 0.01 and 20% by weight, calculated on the polymer (a).

5. The composition according to claim 1, wherein graphite is selected from natural, synthetic, expanded or expandable graphite and has a maximum dimension (d50), measured by means of a laser granulometer, ranging from 0.05 to 100 μm and has a surface area, measured according to ASTM D-3037-89 (BET), of 5-30 m^2/g.

6. The composition according to claim 1, 2 and 5, wherein graphite is present in an amount of between 0.01 and 20% by weight calculated on the polymer (a).

7. The composition according to claim 1 and 2, wherein carbon coke has an average diameter (d50) of the particles of between 0.5 and 100 μm and a surface area, measured according to ASTM D-3037-89 (BET), ranging from 5 to 200 m^2/g.

8. The composition according to claim 1, 2 and 7, wherein carbon coke is present in an amount of between 0.1 and 20% by weight calculated on the polymer (a).

9. The composition according to claim 1-8, wherein the flame retardant agent is present in an amount ranging from 0.1 to 5% calculated on the polymer and contains a bromine amount of between 50 and 90% by weight, amount calculated on the flame-retardant additive.

10. The composition according to claim 1-9, wherein the stabilizing additive includes at least one mono alkyl tin mercapto ester.

11. A process for the preparation in continuous mass of a composition based on self-extinguishing expandable

vinyl aromatic polymers according to claim 1-10, said process comprising the following phases:

a. addition of at least one flame-retardant additive (c), at least one synergetic additive (d), at least one athermanous additive (e) and at least one additive stabilizing the flame-retardant which includes al least one alkyl tin mercapto ester to a vinyl aromatic polymer and/or (co)polymer in granules or in the melted state, having an average molecular weight of between 50,000 and 300,000;

b. if the polymer and/or (co)polymer is in granules, said polymer and/or (co)polymer is heated to a temperature higher than the relevant melting point;

c. to incorporate into the melted polymer, before the extrusion and through a die, the expanding system (b) thus obtaining the composition based on self-extinguishing expandable vinyl aromatic polymers.

12. The process according to claim 11 wherein the composition based on self-extinguishing expandable vinyl aromatic polymers formed is mixed by means of static or dynamic elements, and granulated in a device which includes a die, a cutting chamber and a cutting system.

13. A composition based on self-extinguishing expandable vinyl aromatic polymers comprising:

a) a polymer obtained by the polymerization of one or more vinyl aromatic monomers present in variable amount between 50 and 100% by weight, and a monomer copolymerizable with the vinyl aromatic monomers, homogeneously englobed into the polymer in an amount variable from 0 to 50% by weight;

b) an expanding system in an amount of between 3 and 10% by weight, calculated on polymer (a);

c) a flame-retardant additive in an amount of between 0.005 and 5% by weight calculated on polymer (a), containing at least 30% by weight of bromine;

d) a synergetic additive containing a C-C or C-O-O-C thermolabile bond in an amount of between 0.001% and 2% by weight, calculated on the polymer (a);

said composition is characterized in that it contains a stabilizing additive including at least a mono alkyl tin mercapto ester having purity over or equal to 95%.

14. A process for the preparation in continuous mass a composition based on self-extinguishing expandable vinyl aromatic polymers according to claim 13, said process comprising the following phases:

a) adding at least one flame retardant additive (c), at least a synergetic additive (d) and at least one additive stabilizer of the flame-retardant which includes at least one mono alkyl tin mercapto ester, to a vinyl aromatic polymer and/or (co)polymer in granules or already in the melted phase, having an average molecular weight of between 50,000 and 300,000;

b) if the vinyl aromatic polymer and/or (co)polymer is in granules, said polymer and/or (co)polymer is heated to a temperature higher than the relevant melting point;

c) incorporating into the melted polymer, before the extrusion and through a die, the expanding system (b) thus obtaining the composition based on self-extinguishing expandable vinyl aromatic polymers.

15. Expanded articles containing the composition according to claim 1-10 or 13 having density of between 5 and 50 g/l and thermal insulation capacity expressed by a

thermal conductivity of between 25 mW/mK and 50 mW/mK.

16. Expandable granules containing the composition according to the claims 1-10 or 13, having spheroidal shape with average diameter of between 0.2 and 2 mm.