



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 346**

51 Int. Cl.:  
**C08J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05814173 .0**

96 Fecha de presentación : **01.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1819758**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54

Título: **Polímeros expansibles del estireno, protegidos contra la llama, exentos de halógeno.**

30

Prioridad: **03.12.2004 DE 10 2004 058 586**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.09.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.09.2010**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Hahn, Klaus;**  
**Ehrmann, Gerd;**  
**Ruch, Joachim;**  
**Allmendinger, Markus y**  
**Schmied, Bernhard**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 345 346 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 345 346 T3

## DESCRIPCIÓN

Polímeros expansibles del estireno, protegidos contra la llama, exentos de halógeno.

5 La invención se refiere a granulados de polímeros expansibles del estireno, protegidos contra la llama, exentos de halógeno, que contienen

10 a) desde un 5 hasta un 50% en peso de un material de carga, elegido entre materiales inorgánicos en estado pulverulento, tales como el talco, la creta, el caolín, el hidróxido de aluminio, el nitrito de aluminio, el silicato de aluminio, el sulfato de bario, el carbonato de calcio, el dióxido de titanio, el sulfato de calcio, el ácido silícico, la harina de cuarzo, el aerosil, la arcilla o la wollastonita y

15 b) desde un 2 hasta un 40% en peso de grafito expandido con un tamaño medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 10 y 1.000  $\mu\text{m}$ ,

c) desde 0 hasta un 20% en peso de fósforo rojo o de un fosfato, fosfito o fosfonato orgánico o inorgánico,

20 d) desde 0 hasta un 10% en peso de hollín o de grafito.

25 Se conocen polímeros expansibles del estireno, que contienen agentes protectores contra la llama, exentos de halógeno. De conformidad con la publicación EP-A 0 834 529 se emplea como agente protector contra la llama, al menos, un 12% en peso de una mezcla constituida por un compuesto del fósforo y por un hidróxido metálico disociador de agua, por ejemplo el fosfato de trifenilo y el hidróxido de magnesio con objeto de obtener materiales espumados que pasen el ensayo de combustión B2 según la norma DIN 4102.

30 La publicación WO 00/34342 describe polímeros expansibles del estireno, que contienen, a título de agente protector contra la llama, desde un 5 hasta un 50% en peso de grafito expandido así como, en caso dado, desde un 2 hasta un 20% en peso de un compuesto del fósforo.

35 Con objeto de conseguir una protección contra la llama suficiente tienen que ser empleadas por regla general cantidades muy grandes de materias primas costosas en el caso de los agentes protectores contra la llama exentos de halógeno.

40 Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistía en encontrar un agente protector contra llama exento de halógeno, económico y eficaz para polímeros expansibles del estireno. Por lo tanto, se encontraron los granulados de los polímeros expansibles del estireno, descritos más arriba.

45 Los granulados de los polímeros expansibles del estireno preferentes contienen como componente c) desde un 1 hasta un 10% en peso de fósforo rojo, de fosfato de trifenilo o de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfa-fenantreno y a título de componente d) contienen un grafito distinto del grafito expandido, que es activo como absorbedor de los IR, con un tamaño medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ , en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 5% en peso.

50 Por otra parte, se han encontrado piezas moldeadas con espuma en forma de partículas, que pueden ser obtenidas por medio de la soldadura de las partículas de espuma, sometidas a una espumación previa, constituidas por granulados expansibles de polímeros termoplásticos, que contienen materiales de carga, presentando el material espumado en forma de partículas una densidad situada en el intervalo comprendido entre 8 y 200 g/l, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 10 y 50 g/l.

55 De manera sorprendente, las piezas moldeadas con espuma en forma de partículas, de conformidad con la invención, presentan una elevada proporción de celdillas cerradas, a pesar de la presencia de los materiales de carga, siendo la proporción de celdillas cerradas por regla general mayor que el 60%, de manera preferente mayor que el 70, de manera especialmente preferente mayor que el 80% de las celdillas de las partículas de espuma individuales.

60 Como materiales de carga entran en consideración polvos o materiales fibrosos orgánicos e inorgánicos, así como mezclas de los mismos. A título de materiales de carga orgánicos pueden ser empleados, por ejemplo, el serrín de madera, los almidones, las fibras de lino, de cáñamo, de ramio, de yute, de sisal, de algodón, de celulosa o de aramida. A título de materiales de carga inorgánicos pueden ser empleados, por ejemplo, los carbonatos, los silicatos, el espato pesado, las bolas de vidrio, las zeolitas o los óxidos metálicos. Son preferentes los materiales inorgánicos en estado pulverulento, tales como el talco, la creta, el caolín ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), el hidróxido de aluminio, el hidróxido de magnesio, el nitrito de aluminio, el silicato de aluminio, el sulfato de bario, el carbonato de calcio, el sulfato de calcio, el ácido silícico, el harina de cuarzo, el Aerosil, la arcilla o la wollastonita o los materiales inorgánicos en forma de bolas o de fibras, tales como las bolas de vidrio, las fibras de vidrio o las fibras de carbono.

65 El diámetro medio de las partículas o bien, en el caso de materiales de carga en forma de fibras, la longitud debe encontrarse en el intervalo correspondiente al tamaño de las celdillas o por debajo del mismo. Es preferente un

## ES 2 345 346 T3

diámetro medio de las partículas situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ , de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 2 y 50  $\mu\text{m}$ .

Son especialmente preferentes aquellos materiales de carga inorgánicos con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 2,0 y 4,0  $\text{g/cm}^3$ , de manera especial situada en el intervalo comprendido entre 2,5 y 3,0  $\text{g/cm}^3$ . El grado de blancura/luminosidad (DIN/ISO) está comprendido, de manera preferente, entre un 50 y un 100%, de manera especial entre un 70 y un 98%. El índice de aceite según la norma ISO 787/5 de los materiales de carga preferentes se encuentra en el intervalo comprendido entre 2 y 200  $\text{g/100 g}$ , de manera especial en el intervalo comprendido entre 5 y 150  $\text{g/100 g}$ .

Por medio del tipo y de la cantidad de los materiales de carga pueden influenciarse las propiedades de los polímeros termoplásticos expansibles y de las piezas moldeadas con material espumado en forma de partículas, que pueden ser obtenidas a partir de los mismos. La proporción del material de carga se encuentra por regla general situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 50, de manera preferente comprendido entre un 5 y un 30% en peso, referido al polímero termoplástico. En el caso en que el contenido en materiales de carga se encuentre en el intervalo comprendido entre un 5 y un 15% en peso no se observa ningún empeoramiento esencial de las propiedades mecánicas de los materiales espumados en forma de partículas, tales como la resistencia a la flexión o la resistencia a la compresión. Por medio del empleo de los favorecedores de la adherencia, tales como los copolímeros del estireno, modificados con anhídrido del ácido maleico, los polímeros que contienen grupos epóxido, los organosilanos o los copolímeros del estireno con grupos isocianato o con grupos ácido, puede mejorarse claramente el fraguado del material de carga sobre la matriz polímera y, de este modo, las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas con espuma en forma de partículas.

Por regla general, los materiales de carga inorgánicos reducen la combustibilidad. De manera especial, puede mejorarse claramente el comportamiento a la combustión por medio del aporte de polvos inorgánicos, tal como el hidróxido de aluminio.

Sorprendentemente, los granulados polímeros termoplásticos, de conformidad con la invención, presentan una baja pérdida de agente propulsor durante el almacenamiento incluso con ocasión de elevados contenidos en materiales de carga. Como consecuencia del efecto nucleador es posible también una disminución del contenido en agentes propulsores, con relación al polímero.

A título de polímeros termoplásticos pueden ser empleados, por ejemplo, los polímeros del estireno, las poliamidas (PA), las poliolefinas, tales como el polipropileno (PP), el polietileno (PE) o los copolímeros de polietileno-propileno, los poliácridatos, tal como el polimetacrilato de metilo (PMMA), el policarbonato (PC), los poliésteres, tal como el tereftalato de polietileno (PET) o el tereftalato de polibutileno (PBT), las poliétersulfonas (PES), las poliétercetonas o los poliétersulfuros (PES) o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente son empleados los polímeros del estireno.

Se ha observado que los polímeros del estireno, que presentan pesos moleculares  $M_w$  situados por debajo de 160.000, conducen al desgaste por rozamiento del polímero con ocasión de la granulación. De manera preferente, el polímero expansible del estireno presenta un peso molecular situado en el intervalo comprendido entre 190.000 y 400.000  $\text{g/mol}$ , de manera especialmente preferente situado en el intervalo comprendido entre 220.000 y 300.000  $\text{g/mol}$ . Como consecuencia de la degradación del peso molecular debido al cizallamiento y/o debido al efecto de la temperatura, el peso molecular del poliestireno expansible se encuentra por regla general aproximadamente 10.000  $\text{g/mol}$  por debajo del peso molecular del poliestireno empleado.

Con objeto de obtener partículas de granulado tan pequeñas como sea posible, debería ser tan pequeño como fuera posible el ensanchamiento del macarrón después de la salida de la tobera. Se ha observado que el ensanchamiento del macarrón puede ser influenciado, entre otras cosas, por medio de la distribución del peso molecular del polímero del estireno. Por lo tanto, el polímero expansible del estireno debería presentar, de manera preferente, una distribución del peso molecular con una polidispersidad  $M_w/M_n$  de 3,5 como máximo, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre 1,5 y 2,8 y situada, de una manera muy especialmente preferente, en el intervalo comprendido entre 1,8 y 2,6.

De manera especial, son empleados como polímeros del estireno el poliestireno transparente (GPPS), el poliestireno resiliente (HIPS), el poliestireno polimerizado de forma aniónica o el poliestireno resiliente (A-IPS), los copolímeros del estireno-*a*-metilestireno, los polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), los polímeros del estireno-acrilonitrilo (SAN), los polímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), los polímeros de metacrilato-butadieno-estireno (MBS), los polímeros de metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o mezclas de los mismos o con polifeniléneter (PPE).

Los polímeros del estireno citados pueden ser mezclados, con objeto de mejorar las propiedades mecánicas o la resistencia a la temperatura, con polímeros termoplásticos, tales como las poliamidas (PA), las poliolefinas, tales como el polipropileno (PP) o el polietileno (PE), los poliácridatos, tales como el polimetacrilato de metilo (PMMA), el policarbonato (PC), los poliésteres, tales como el tereftalato de polietileno (PET) o el tereftalato de polibutileno (PBT), las poliétersulfonas (PES), las poliétercetonas o los poliétersulfuros (PES) o con mezclas de los mismos, por regla general en una proporción total de hasta un 30% en peso como máximo, de manera preferente situada en el

## ES 2 345 346 T3

intervalo comprendido entre un 1 y un 10% en peso, referido a la fusión de los polímeros. Por otra parte también son posibles mezclas en los intervalos de mezcla citados por ejemplo con polímeros u oligómeros modificados de forma hidrófuga o funcionalizados, con cauchos, tales como poliacrilatos o polidienos, por ejemplo los copolímeros bloque del estireno-butadieno o los copoliésteres alifáticos o alifáticos/aromáticos biodegradables, en caso dado con empleo de agentes favorecedores de la compatibilidad.

Como agentes favorecedores de la compatibilidad son adecuados, por ejemplo, los copolímeros del estireno modificados con anhídrido del ácido maleico, los polímeros que contienen grupos epóxido o los organosilanos.

De la misma manera, con las fusiones de los polímeros del estireno pueden ser mezclados productos polímeros de reciclado de los denominados polímeros termoplásticos, especialmente polímeros del estireno y polímeros expansibles del estireno (EPS) en cantidades que no empeoren esencialmente sus propiedades, por regla general en cantidades de un 50% en peso como máximo, de manera especial en cantidades comprendidas entre un 1 y un 20% en peso.

La fusión de los polímeros del estireno, que contiene agentes propulsores, contiene, por regla general, uno o varios agentes propulsores en distribución homogénea en una proporción total comprendida entre un 2 y un 10% en peso, preferentemente comprendida entre un 3 y un 7% en peso, referido a la fusión de los polímeros del estireno, que contiene agentes propulsores. Como agentes propulsores son adecuados los agentes propulsores físicos que son empleados de manera usual en los EPS, tales como los hidrocarburos alifáticos con 2 hasta 7 átomos de carbono, los alcoholes, las cetonas, los éteres o los hidrocarburos halogenados. De manera preferente, son empleados el iso-butano, el n-butano, el iso-pentano, el n-pentano.

Para mejorar la aptitud a la espumación pueden incorporarse gotículas finamente distribuidas de agua interna en la matriz de polímero del estireno. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, por medio del aporte de agua en la matriz fundida de los polímeros del estireno. El aporte del agua puede llevarse a cabo localmente antes, junto o después de la dosificación del agente propulsor. Puede conseguirse una distribución homogénea del agua por medio de mezcladores dinámicos o estáticos.

Por regla general, es suficiente desde 0 hasta un 2, de manera preferente desde un 0,05 hasta un 1,5% en peso de agua, referido a los polímeros del estireno.

Los polímeros expansibles del estireno (EPS) con, al menos, un 90% de agua interna en forma de gotículas de agua interna con un diámetro situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 15  $\mu\text{m}$ , forman en el momento de la espumación productos espumados con un número suficiente de celdillas y con una estructura de espuma homogénea.

La cantidad del agente propulsor y del agua, que es aportada, se elige de tal manera, que los polímeros expansibles del estireno (EPS) presenten una capacidad de expansión  $\alpha$ , definida como el peso a granel antes de la espumación/peso a granel después de la espumación, de 125 como máximo, de manera preferente comprendida entre 25 y 100.

Los granulados de los polímeros expansibles del estireno, de conformidad con la invención (EPS) presentan, por regla general, una densidad a granel de 700 g/l como máximo, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 590 y 660 g/l. Cuando se utilizan materiales de carga, pueden presentarse densidades a granel situadas en el intervalo comprendido entre 590 y 1.200 g/l en función del tipo y de la cantidad del material de carga.

Por otra parte, pueden ser aportados a la fusión de los polímeros del estireno, además de los materiales de carga, aditivos, formadores de gérmenes, plastificantes, agentes protectores contra la llama, colorantes y pigmentos inorgánicos y/u orgánicos, solubles e insolubles, por ejemplo absorbentes de los IR, tales como el hollín, el grafito o el polvo de aluminio de manera conjunta o de manera independiente en el espacio, por ejemplo por medio de mezcladores o de extrusoras laterales. Por regla general, los colorantes y los pigmentos son aportados en cantidades que se encuentran en el intervalo comprendido entre un 0,01 y un 30, de manera preferente en el intervalo comprendido entre un 1 y un 5% en peso. Para llevar a cabo la distribución homogénea y microdispersada de los pigmentos en los polímeros del estireno puede ser conveniente, especialmente en el caso de los pigmentos polares, emplear un agente auxiliar de la dispersión, por ejemplo organosilanos, polímeros que contengan grupos epoxi o polímeros del estireno injertados con anhídrido del ácido maleico. Los plastificantes preferentes son los aceites minerales, los polímeros del estireno de bajo peso molecular, los ftalatos, que pueden ser empleados en cantidades comprendidas entre un 0,05 y un 10% en peso, referido al polímero del estireno.

Los con contenidos de un 10% en peso en materiales de carga, con tamaños de partícula situados en el intervalo comprendido entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ , de manera especial situados en el intervalo comprendido entre 0,5 y 10  $\mu\text{m}$ , proporcionan al material espumado de poliestireno una disminución de la conductibilidad térmica comprendida entre 1 y 3 mW. Por lo tanto, pueden conseguirse conductibilidades térmicas comparativamente bajas ya con pequeñas cantidades de absorbentes de los IR, tales como hollín y grafito.

De manera preferente, con objeto de llevar a cabo la disminución de la conductibilidad térmica es empleado un absorbente de los IR, tal como hollín o grafito, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 10% en peso, de manera especial en cantidades comprendidas entre un 2 y un 8% en peso.

## ES 2 345 346 T3

Cuando se emplean menores cantidades de materiales de carga, por ejemplo por debajo de un 5% en peso, también es posible emplear el hollín en cantidades comprendidas entre un 1 y un 25% en peso, de manera preferente situadas en el intervalo comprendido entre un 10 y un 20% en peso. Con ocasión de estos elevados contenidos en hollín, se mezcla con la fusión de los polímeros del estireno el aporte de hollín preferentemente repartido entre la extrusora de corriente principal y una extrusora de corriente lateral. El aporte a través de la extrusora posibilita un desmenuzado sencillo de los aglomerados de hollín hasta un tamaño medio de aglomerado situado en el intervalo comprendido entre 0,3 y 10  $\mu\text{m}$ , de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$  y la coloración homogénea de los granulados de los polímeros expansibles del estireno, que pueden ser espumados con partículas de material espumado de celdillas cerradas con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 5 y 40  $\text{kg}/\text{m}^3$ , de manera especial comprendido entre 10 y 15  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Los materiales espumados en forma de partículas, que se obtienen con un 10 hasta un 20% en peso de hollín después de la espumación y de la sinterización, alcanzan una conductibilidad térmica  $\lambda$ , determinada a 10°C según la norma DIN 52612, situada en el intervalo comprendido entre 30 y 33  $\text{mW}/\text{mK}$ .

De manera preferente, se emplea un hollín con un tamaño medio de partícula primaria situado en el intervalo comprendido entre 10 y 300 nm, de manera especial situado en el intervalo comprendido entre 30 y 200 nm. La superficie BET se encuentra situada preferentemente en el intervalo comprendido entre 10 y 120  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Como grafito es empleado, de manera preferente, un grafito con un tamaño medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 1 y 50  $\mu\text{m}$ .

Con objeto de llevar a cabo la obtención de los polímeros expansibles del estireno, de conformidad con la invención, se mezcla el agente propulsor en la fusión de los polímeros. El procedimiento comprende las etapas constituidas por a) la formación de la fusión, b) la formación de la mezcla, c) la refrigeración, d) el transporte y e) la granulación. Cada una de estas etapas puede ser llevada a cabo por medio de los aparatos o de las combinaciones de aparatos que se conocen para llevar a cabo la transformación de los materiales sintéticos. Para la realización de la mezcla son adecuados los mezcladores estáticos o dinámicos, por ejemplo las extrusoras. La fusión de los polímeros puede ser retirada directamente a partir de un reactor de polimerización o puede ser generada directamente en la extrusora mezcladora o en una extrusora de fusión independiente por medio de la fusión de los granulados polímeros. La refrigeración de la fusión puede llevarse a cabo en los grupos mezcladores o en refrigeradores independientes. Para llevar a cabo la granulación entran en consideración, por ejemplo, la granulación bajo agua presurizada, la granulación con cuchillas giratorias y refrigeración por medio de nebulizado por aspersión de líquidos termostatación o por medio de la granulación por pulverización. Las disposiciones adecuadas de los aparatos para llevar a cabo el procedimiento son, por ejemplo:

- a) reactor de polimerización-mezclador estático/refrigerador-granulador
- b) reactor de polimerización-extrusora-granulador
- c) extrusora-mezclador estático-granulador
- d) extrusora-granulador.

Por otra parte, la disposición puede presentar extrusoras laterales para llevar a cabo el aporte de aditivos, por ejemplo de materiales sólidos o de aditivos térmicamente sensibles.

La mezcla de los polímeros del estireno, que contiene agentes propulsores, es transportada a través de placas de toberas, por regla general, con una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 140 y 300°C, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 160 y 240°C. No se requiere un enfriamiento hasta el nivel correspondiente a la temperatura de transición vítrea.

La placa de toberas se calienta al menos hasta la temperatura de la fusión de poliestireno que contiene agentes propulsores. De manera preferente, la temperatura de la placa de tobera se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 20 y 100°C por encima de la temperatura de la fusión de poliestireno que contiene agentes propulsores. De este modo, se impiden depósitos de los polímeros en las toberas y se garantiza una granulación exenta de perturbaciones.

Con objeto de obtener tamaños aptos para el comercio de los granulados, el diámetro (D) de los orificios de las toberas en la salida de las toberas debería encontrarse situado en el intervalo comprendido entre 0,2 y 1,5 mm, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 0,3 y 1,2 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo comprendido entre 0,3 y 0,8 mm. De este modo, los tamaños del granulado pueden ser ajustados específicamente, incluso después del ensanchamiento del macarrón, por debajo de 2 mm, de manera especial en el intervalo comprendido entre 0,4 y 1,4 mm.

El ensanchamiento del macarrón puede influenciarse por medio de la geometría de las toberas además de poderse hacer por medio de la distribución del peso molecular. La placa de toberas presenta, de manera preferente, orificios con una relación UD de 2 como mínimo, designando la longitud (L) la zona de las toberas cuyo diámetro corresponde como máximo al diámetro (D) en la salida de las toberas. De manera preferente la relación UD se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 3 y 20.

## ES 2 345 346 T3

En general, el diámetro (E) de los orificios a la entrada de las toberas de la placa de toberas debería ser, al menos, de un tamaño dos veces mayor que el del diámetro (D) en la salida de las toberas.

Una forma de realización de la placa de toberas presenta orificios con una entrada cónica y con un ángulo de entrada  $\alpha$  menor que  $180^\circ$ , de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre  $30^\circ$  y  $120^\circ$ . En otra forma de realización, la placa de toberas tiene orificios con salida cónica y con un ángulo de salida  $\beta$  menor que  $90^\circ$ , de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre  $15^\circ$  y  $45^\circ$ . Con objeto de generar distribuciones específicas del tamaño del granulado de los polímeros del estireno, la placa de toberas puede estar equipada con orificios de diámetros de salida diferentes (D). De la misma manera pueden combinarse entre sí las diversas formas de realización de la geometría de las toberas.

Un procedimiento, que es especialmente preferente para llevar a cabo la obtención de los polímeros expansibles del estireno, comprende las etapas de

- a) la polimerización del estireno monómero y, en caso dado, de monómeros copolimerizables,
- b) la desgasificación de la fusión de los polímeros del estireno obtenida,
- c) la mezcla del agente propulsor y, en caso dado, de los aditivos, en la fusión de los polímeros del estireno por medio de mezcladores estáticos o dinámicos a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  como mínimo, de manera preferente comprendida entre  $180^\circ\text{C}$  y  $260^\circ\text{C}$ ,
- d) la refrigeración de la fusión de los polímeros del estireno, que contiene agentes propulsores, hasta una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  como mínimo, de manera preferente comprendida entre  $150^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ ,
- e) el aporte del material de carga,
- f) la descarga a través de una placa de toberas con orificios, cuyo diámetro a la salida de las toberas es de 1,5 mm como máximo y
- g) la granulación de la fusión, que contiene agentes propulsores.

En la etapa g) puede llevarse a cabo la granulación directamente detrás de la placa de toberas bajo agua a una presión situada en el intervalo comprendido entre 1 y 25 bares, de manera preferente entre 5 y 15 bares.

Como consecuencia de la polimerización en la etapa a) y de la desgasificación en la etapa b) se dispone para la impregnación con el agente propulsor en la etapa c) directamente una fusión de los polímeros y no se requiere una fusión de los polímeros del estireno. Esto no solamente es más económico, sino que también conduce a polímeros expansibles del estireno (EPS) con bajos contenidos en estireno monómero puesto que se evita el efecto de cizallamiento mecánico en la zona de fusión de una extrusora, que conduce, por regla general, a una disociación inversa para dar los monómeros. Con objeto de mantener bajo el contenido en estireno monómero, especialmente contenidos en estireno monómero por debajo de 500 ppm, es conveniente así mismo mantener tan bajo como sea posible el aporte de energía mecánica y térmica en todas las etapas del procedimiento sucesivas. De manera especialmente preferente se respetan, por lo tanto, velocidades de cizallamiento situadas por debajo de 50/segundo, de manera preferente comprendidas entre 5 y 30/segundo, y temperaturas situadas por debajo de los  $260^\circ\text{C}$  así como tiempos de residencia cortos, situados en el intervalo comprendido entre 1 y 20, de manera preferente entre 2 y 10 minutos en las etapas c) hasta e). De manera especialmente preferente son empleados de manera exclusiva mezcladores estáticos y refrigeradores estáticos en todo el procedimiento. La fusión de los polímeros puede ser transportada y descargada por medio de bombas a presión, por ejemplo por medio de bombas de ruedas dentadas.

Otra posibilidad para reducir el contenido en estireno monómero y/o en disolvente residual tal como el etilbenceno, consiste en prever en la etapa b) una elevada desgasificación por medio de agentes de arrastre, por ejemplo agua, nitrógeno o dióxido de carbono o consiste en llevar a cabo por medio de aniones la etapa de polimerización a). La polimerización aniónica del estireno no solamente conduce a polímeros del estireno con bajas proporciones en estireno monómero, sino que, al mismo tiempo, conduce a bajas proporciones en oligómeros del estireno.

Para llevar a cabo la mejora de la capacidad de transformación pueden ser recubiertos los granulados de los polímeros expansibles del estireno, ya acabados, por medio de ésteres de la glicerina, de antiestáticos o de agentes antiaglomerantes.

Los granulados de los polímeros expansibles del estireno (EPS), de conformidad con la invención, presentan, por regla general, elevadas densidades a granel, en función del tipo del material de carga y del contenido en material de carga, cuyas densidades se encuentran situadas en general en el intervalo comprendido entre 590 y 1.200 g/l.

Los granulados de los polímeros expansibles termoplásticos, de conformidad con la invención, presentan una buena capacidad de expansión incluso con bajos contenidos en agentes propulsores. De igual modo, la formación de aglomerados, incluso sin recubrimiento, es claramente menor, que en el caso de las perlas de EPS tradicionales.

## ES 2 345 346 T3

Como consecuencia de su estructura de red estratificada, el grafito es capaz de generar formas especiales de compuestos de oclusión. En estos compuestos denominados intersticiales, los átomos o las moléculas foráneos están alojados, en parte, en relación estequiométrica en las cavidades comprendidas entre los átomos de carbono. Estos compuestos del grafito, por ejemplo con ácido sulfúrico como molécula foránea, que son preparados también a escala industrial, se denominan grafito expandido. La densidad de este grafito expandido está situada en el intervalo comprendido entre 1,5 y 2,1 g/cm<sup>3</sup>, el tamaño medio de la partículas está comprendido, en general, convenientemente entre 10 y 1.000 μm, en el caso presente está comprendido, de manera preferente, entre 20 y 500 μm y, de manera especial, está comprendido entre 30 y 300 μm.

A título de compuestos del fósforo pueden ser empleados los fosfatos, los fosfitos o los fosfonatos inorgánicos u orgánicos, así como el fósforo rojo. Los compuestos preferentes del fósforo son, por ejemplo, el fosfato de difenilo, el fosfato de trifenilo, el fosfato de difenilcresilo, el polifosfato de amonio, el difenilfosfato de resorcinol, el fosfato de melamina, el éster de dimetilo del ácido fenilfosfónico o el metilfosfonato de dimetilo.

Los granulados de los polímeros expansibles del estireno, de conformidad con la invención, pueden ser sometidos a una espumación previa por medio de aire caliente o por medio de vapor de agua, para dar partículas de espuma con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 8 y 200 kg/m<sup>3</sup>, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 10 y 50 kg/m<sup>3</sup> y, a continuación, se sueldan en un molde cerrado para dar cuerpos moldeados de material espumado. Como consecuencia del efecto sinérgico de los materiales de carga, tales como la creta con el grafito expandido y el fósforo rojo o un compuesto del fósforo, puede alcanzarse una protección contra la llama exenta de halógeno, económica.

### Ejemplos

Se mezcló un 7% en peso de n-pentano en una fusión de poliestireno constituida por PS 148G de la firma BASF Aktiengesellschaft, con un índice de viscosidad VZ de 83 ml/g (M<sub>w</sub> = 220.000 g/mol, heterogeneidad M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,9). Tras enfriamiento de la fusión, que contiene agentes propulsores, desde 260°C originalmente hasta una temperatura de 190°C, se mezcló en la corriente principal a través de una extrusora de corriente lateral una fusión de poliestireno, que contenía los materiales de carga que están citados en la tabla 1 (creta) y la mezcla correspondiente de agentes protectores contra la llama (grafito expandido: ES 350 F5 de la firma Kropfmühl, fósforo rojo, fosfato de trifenilo (TPP) o el 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfa-fenantreno (DOP)). Las cantidades indicadas en % en peso se refieren al conjunto de la cantidad de poliestireno.

La mezcla constituida por la fusión de poliestireno, por el agente propulsor, por el material de carga y por el agente protector contra la llama se transportó en una cantidad de 60 kg/h a través de una placa de toberas con 32 orificios (diámetro de las toberas 0,75 mm). Se fabricaron granulados compactos con una distribución estrecha del tamaño con ayuda de una granulación bajo agua presurizada.

Estos granulados se sometieron a una espumación previa en corriente de vapor de agua para dar perlas de material espumado con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 10 y 15 kg/m<sup>3</sup>, se almacenaron provisionalmente durante 24 horas y a continuación se soldaron en moldes herméticos a los gases, con vapor de agua, para dar cuerpos de material espumado.

Las probetas fueron almacenadas al menos durante 72 horas antes de llevarse a cabo el ensayo del comportamiento a la combustión y de la conductibilidad térmica λ (determinada a 10°C según la norma DIN 52612). Los ejemplos 1 a 4 eran autoextinguibles y superaron el ensayo de combustión B2 según la norma DIN 4102.

TABLA 1

Ejemplo	Crete [% en peso]	Grafito expandido [% en peso]	Fósforo (compuesto) [% en peso]	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	Índice de conductibilidad térmica [mW/m*K]
			4, fósforo rojo		
1	5	6	1,5 TPP	12,5	36,0
2	10	6	6, fósforo rojo		
3	5	10	6 TPP	12,7	34,5
4	5	6	6 DOP		

# ES 2 345 346 T3

## REIVINDICACIONES

1. Granulados expansibles de polímeros del estireno, que contienen

- a) desde un 5 hasta un 50% en peso de un material de carga, elegido entre los materiales inorgánicos en estado pulverulento, tales como el talco, la creta, el caolín, el hidróxido de aluminio, el nitrito de aluminio, el silicato de aluminio, el sulfato de bario, el carbonato de calcio, el dióxido de titanio, el sulfato de calcio, el ácido silícico, la harina de cuarzo, el aerosil, la arcilla o la wollastonita y
- b) desde un 2 hasta un 40% en peso de grafito expandido con un tamaño medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 10 y 1.000  $\mu\text{m}$ ,
- c) desde 0 hasta un 20% en peso de fósforo rojo o de un fosfato, fosfito o fosfonato orgánico o inorgánico,
- d) desde 0 hasta un 10% en peso de hollín o de grafito.

2. Granulados expansibles de polímeros del estireno según la reivindicación 1, **caracterizados** porque contienen desde un 1 hasta un 10% en peso de fósforo rojo, de fosfato de trifenilo o de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfa-fenantreno.

3. Granulados expansibles de polímeros del estireno según la reivindicación 2, **caracterizados** porque contienen desde un 0,1 hasta un 5% en peso de grafito con un tamaño medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ .

4. Granulados expansibles de polímeros del estireno según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque contienen desde un 3 hasta un 7% en peso de un agente propulsor orgánico.

5. Procedimiento para la obtención de polímeros expansibles del estireno, que comprende las etapas de

- a) la mezcla de
  - (i) un agente propulsor orgánico,
  - (ii) desde un 5 hasta un 50% en peso, referido al polímero del estireno, de un material de carga, elegido entre los materiales inorgánicos en estado pulverulento, tales como el talco, la creta, el caolín, el hidróxido de aluminio, el nitrito de aluminio, el silicato de aluminio, el sulfato de bario, el carbonato de calcio, el dióxido de titanio, el sulfato de calcio, el ácido silícico, la harina de cuarzo, el Aerosil, la arcilla o la wollastonita y
  - (iii) desde un 2 hasta un 40% en peso, referido al polímero del estireno, de grafito expandido con un tamaño medio de partículas situado en el intervalo comprendido entre 10 y 1.000  $\mu\text{m}$  en la fusión de los polímeros del estireno por medio de mezcladores estáticos o dinámicos a una temperatura de 150°C como mínimo,
- b) la refrigeración de la fusión de los polímeros, que contiene los agentes propulsores y los materiales de carga, hasta una temperatura de 120°C como mínimo,
- c) la descarga a través de una placa de toberas con orificios, cuyo diámetro a la salida de las toberas es de 1,5 mm como máximo y
- d) la granulación de la fusión, que contiene los agentes propulsores, directamente por detrás de la placa de toberas bajo agua a una presión situada en el intervalo comprendido entre 1 y 20 bares.

6. Procedimiento para llevar a cabo la obtención de piezas moldeadas de material espumado en forma de partículas, **caracterizado** porque en una primera etapa se someten a una espumación previa a los granulados expansibles de los polímeros del estireno de conformidad con la reivindicación 1, por medio de aire caliente o de vapor de agua para formar partículas de espuma con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 8 y 200 g/l y, en una segunda etapa, se sueldan en un molde cerrado.