



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 41344 B1**
(43) Date de publication : **31.01.2019**
(51) Cl. internationale : **C08J 9/00; C08J 9/14;
C08L 25/04; C08K 3/04;
C08K 3/36; C08J 9/16**

-
- (21) N° Dépôt : **41344**
(22) Date de Dépôt : **13.01.2016**
(30) Données de Priorité : **13.01.2015 EP 15461506**
(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2016/050627 13.01.2016**
(86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation:EP16701911.6
(71) Demandeur(s) : **Synthos S.A., ul. Chemików 1 32-600 Oswiecim (PL)**
(72) Inventeur(s) : **KONDRATOWICZ, Filip Lukasz ; ROJEK, Piotr ; MIKOSZEK-OPERCHALSKA, Marzena ; UTRATA, Kamil**
-
- (54) Titre : **COMBINAISON DE SILICE ET DE GRAPHITE ET SON UTILISATION POUR RÉDUIRE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE D'UNE MOUSSE DE POLYMÈRE AROMATIQUE VINYLIQUE**
(57) Abrégé : L'invention concerne la co-utilisation a) d'un certain type de silice et b) d'un certain type de graphite, la silice et le graphite étant utilisés selon un rapport pondéral dans la plage allant de 1/1 à 1/10, afin de réduire la conductivité thermique d'une mousse de polymère aromatique vinylique.

16 701 911.6

REVENDEICATIONS

1. Utilisation de

- a) silice en combinaison avec
- b) du graphite

5 en vue de diminuer la conductivité thermique d'une mousse de polymère aromatique de vinyle, la diminution étant mesurée en conformité avec la norme ISO 8301,

dans laquelle, les paramètres étant mesurés selon des méthodes divulguées dans la description,

- a) la silice est amorphe et a
 - 10 - une surface BET de 1 à 100 m²/g,
 - une taille moyenne de particule dans une plage de 3 nm à 1000 nm, et

la silice est présente à hauteur de 0,01 à moins de 2 % en poids, rapporté au poids du polymère (additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides
15 inclus, mais à l'exclusion d'un agent propulseur), et

- b) le graphite a
 - une teneur en carbone dans une plage de 50 à 99,99 % en poids et
 - 20 - une taille de particule dans une plage de 0,01 à 100 µm, et

le graphite est présent dans une quantité dans une
plage de 0,1 à 10 % en poids, rapporté au poids du
polymère aromatique de vinyle (additifs solides et, le
cas échéant, additifs liquides inclus, mais à
5 l'exclusion d'un agent propulseur),

dans laquelle la silice et le graphite sont
utilisés dans un rapport en poids dans une plage de 1:1
à 1:10.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans
10 laquelle la silice a une surface BET de 3 à 80 m²/g, de
préférence de 5 à 70 m²/g, de manière davantage
préférée de 8 à 60 m²/g, telle que de 10 à 50 m²/g, en
particulier de 13 à 40 m²/g, de manière préférée entre
15 à 30 m²/g, telle qu'environ 20 m²/g.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou la
15 revendication 2, dans laquelle la silice a une taille
moyenne de particule dans une plage de 20 à 800 nm, de
préférence de 30 à 600 nm, telle que de 40 à 400 nm, en
particulier de 100 à 200 nm.

20 4. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans laquelle la quantité
de silice est de 0,1 à 1,6 % en poids, de préférence de
0,5 à 1,5 % en poids, de manière davantage préférée
d'environ 1,0 % en poids, rapporté au poids du polymère.

25 5. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans laquelle la taille de
particule du graphite est de 0,1 à 30 µm, de préférence
de 0,5 à 25 µm, en particulier de 1 à 10 µm ; par
exemple de 3 à 8 µm.

30 6. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans laquelle la quantité

de graphite est dans une plage de 1,0 à 8,0 % en poids, de préférence dans une plage de 1,5 à 7,0 % en poids, en particulier dans une plage de 2,0 à 6,0 % en poids, telle que dans une plage de 2,5 à 5,0 % en poids, par exemple dans une plage de 3 à 4 % en poids.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle a) la silice et b) le graphite sont utilisés dans un rapport en poids a):b) dans une plage de 1:1,5 à 1:8, de préférence dans laquelle a) la silice et b) le graphite sont utilisés dans un rapport en poids a):b) dans une plage de 1:2 à 1:5,

de manière davantage préférée dans laquelle a) la silice et b) le graphite sont utilisés dans un rapport en poids a):b) d'environ 1:3.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la mousse de polymère comprend en outre un ou plusieurs additifs athermanes choisis parmi s) un additif inorganique en poudre autre que la silice et t) un additif carboné en poudre autre que le graphite.

9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle l'additif inorganique en poudre est choisi parmi des poudres de phosphate de calcium, un minéral de structure pérovskite, un géopolymère et un composite géopolymère.

10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9, dans laquelle l'additif carboné en poudre est choisi parmi des poudres de noir de carbone, de coke de pétrole, de noir de carbone graphitisé, d'oxydes de graphite et de graphène.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est un homopolymère de styrène ou un copolymère de styrène.

5 12. Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle le polymère est un copolymère de styrène et le comonomère est du p-tert-butylstyrène.

13. Procédé de préparation de granulés de polymère expansible comprenant les étapes suivantes :

10 i) alimentation d'une extrudeuse en polymère aromatique de vinyle,

ii) ajout a) de silice et b) de graphite, et facultativement d'un stabilisateur thermique et d'un agent inhibiteur de flamme,

15 iii) injection d'un agent d'expansion dans la matière fondue de polymère,

iv) extrusion du mélange homogène, et

v) granulation du mélange dans un granulateur sous l'eau, de manière à obtenir le granulat,

20 dans lequel, les paramètres étant mesurés selon des méthodes divulguées dans la description,

a) la silice est amorphe et a

- une surface BET de 1 à 100 m²/g,

- une taille moyenne de particule dans une plage

25 de 3 nm à 1000 nm, et

la silice est présente à hauteur de 0,01 à moins de 2 % en poids, rapporté au poids du polymère (additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides inclus, mais à l'exclusion d'un agent

30 propulseur), et

b) le graphite a

- une teneur en carbone dans une plage de 50 à 99,99 % en poids et

- une taille de particule dans une plage de 0,01 à 100 µm, et

5 le graphite est présent dans une quantité dans une plage de 0,01 à 10 % en poids, rapporté au poids du polymère aromatique de vinyle (additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides inclus, mais à l'exclusion d'un agent propulseur) ;

10 dans lequel la silice et le graphite sont utilisés dans un rapport en poids dans une plage de 1:1 à 1:10.

14. Procédé de préparation de granulats de polymère expansible comprenant les étapes suivantes :

15 i) ajout d'un monomère aromatique de vinyle et facultativement d'un ou plusieurs comonomères à un réacteur, et ultérieurement ajout

i1) d'une aide à la suspension polymérique optionnelle,

i2) de charges athermanes,

20 i3) d'un retardateur de flamme,

i4) d'au moins un peroxyde (ou du mélange de deux ou plus de deux peroxydes) en tant qu'initiateur de réaction,

ii) ajout d'eau déminéralisée, et

25 ii1) d'au moins un agent suspenseur qui est un sel d'acide inorganique,

ii2) d'au moins un peroxyde (ou du mélange de deux ou plus de deux peroxydes) en tant qu'initiateur de réaction,

30 ii3) d'au moins un stabilisateur de suspension choisi dans le groupe des composés



tensioactifs anioniques et/ou des composés de haut poids moléculaire (par exemple des polymères hydrophiles et/ou amphiphiles), et

iii) poursuite de la polymérisation (de préférence
5 jusqu'à ce que la concentration en monomère(s) aromatique(s) de vinyle soit en dessous de 1000 ppm en poids, rapporté au poids du polymère),

iv) ajout d'un agent d'expansion pendant ou après l'étape de polymérisation,

10 v) refroidissement, puis séparation du granulat de l'eau,

dans lequel a) la silice et b) le graphite sont introduits en tant que charges athermanes i2), et peuvent également être introduits dans l'étape ii)
15 et/ou dans l'étape iii), et

dans lequel, les paramètres étant mesurés selon des méthodes divulguées dans la description,

a) la silice est amorphe et a

- une surface BET de 1 à 100 m²/g,

20 - une taille moyenne de particule dans une plage de 3 nm à 1000 nm, et

la silice est présente à hauteur de 0,01 à moins de 2 % en poids, rapporté au poids du polymère (additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides
25 inclus, mais à l'exclusion d'un agent propulseur), et

b) le graphite a

- une teneur en carbone dans une plage de 50 à 99,99 % en poids et

- une taille de particule dans une plage de 0,01 à
30 100 µm, et

le graphite est présent dans une quantité dans une
plage de 0,01 à 10 % en poids, rapporté au poids du
polymère aromatique de vinyle (additifs solides et, le
cas échéant, additifs liquides inclus, mais à
5 l'exclusion d'un agent propulseur) ;

dans lequel la silice et le graphite sont utilisés
dans un rapport en poids dans une plage de 1:1 à 1:10.

15. Procédé de préparation de granulats de polymère
expansible comprenant les étapes suivantes :

10 i) fourniture en continu à un réacteur de
prépolymérisation en masse (ou du premier réacteur
d'une cascade de réacteurs) d'un écoulement de :

15 i1) monomère aromatique de vinyle et
facultativement d'au moins un comonomère (de préférence
le p-tert-butylstyrène),

i2) au moins une solution d'additif, et

i3) facultativement un monomère recyclé,

20 ii) poursuite de la polymérisation dans le
réacteur de prépolymérisation ou de la séquence de
réacteurs en cascade,

iii) addition de charges athermanes : a) silice et
b) graphite, et facultativement d'additifs
supplémentaires, de préférence d'un agent extincteur de
flamme,

25 iv) dégazage du polymère,

v) alimentation du polymère à l'état fondu dans
une extrudeuse, de préférence directement depuis
l'installation de polymérisation,

30 vi) ajout facultatif d'un système retardateur de
flamme incluant un synergiste et des stabilisateurs
thermiques,

vii) injection d'agent d'expansion,
viii) extrusion du mélange de polymère homogène,
et

ix) granulation dans un granulateur sous l'eau, de
5 manière à obtenir le granulat,

dans lequel, les paramètres étant mesurés selon
des méthodes divulguées dans la description,

a) la silice est amorphe et a

- une surface BET de 1 à 100 m²/g,

10 - une taille moyenne de particule dans une plage
de 3 nm à 1000 nm, et

la silice est présente à hauteur de 0,01 à moins
de 2 % en poids, rapporté au poids du polymère
(additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides
15 inclus, mais à l'exclusion d'un agent propulseur), et

b) le graphite a

- une teneur en carbone dans une plage de 50 à
99,99 % en poids et

- une taille de particule dans une plage de 0,01 à
20 100 µm, et

le graphite est présent dans une quantité dans une
plage de 0,01 à 10 % en poids, rapporté au poids du
polymère aromatique de vinyle (additifs solides et, le
cas échéant, additifs liquides inclus, mais à
25 l'exclusion d'un agent propulseur) ;

dans lequel la silice et le graphite sont utilisés
dans un rapport en poids dans une plage de 1:1 à 1:10.

16. Granulat de polymère expansible comprenant un
ou plusieurs agents propulseurs, a) de la silice, b) du
30 graphite et c) un polymère aromatique de vinyle, dans

lequel les paramètres étant mesurés selon des méthodes divulguées dans la description,

a) la silice est amorphe et a

- une surface BET de 1 à 100 m²/g,

5 - une taille moyenne de particule dans une plage de 3 nm à 1000 nm, et

la silice est présente à hauteur de 0,01 à moins de 2 % en poids, rapporté au poids du polymère (additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides
10 inclus, mais à l'exclusion d'un agent propulseur), et

b) le graphite a

- une teneur en carbone dans une plage de 50 à 99,99 % en poids et

15 - une taille de particule dans une plage de 0,01 à 100 µm, et

le graphite est présent dans une quantité dans une plage de 0,01 à 10 % en poids, rapporté au poids du polymère aromatique de vinyle (additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides inclus, mais à
20 l'exclusion d'un agent propulseur),

dans lequel la silice et le graphite sont utilisés dans un rapport en poids dans une plage de 1:1 à 1:10.

17. Granulat de polymère expansible selon la revendication 16, dans lequel le granulat peut être
25 obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15,

de préférence dans lequel le granulat de polymère expansible comprend en outre un ou plusieurs additifs choisis parmi s) des poudres de phosphate de calcium,
30 minéral de structure pérovskite, géopolymère et composite de géopolymère, et t) noir de carbone, coke

de pétrole, noir de carbone graphitisé, oxydes de graphite et graphène.

18. Mousse de polymère expansé comprenant a) de la silice, b) du graphite et c) un polymère aromatique de vinyle, dans laquelle, les paramètres étant mesurés selon des méthodes divulguées dans la description,

a) la silice est amorphe et a

- une surface BET de 1 à 100 m²/g,

- une taille moyenne de particule dans une plage de 3 nm à 1000 nm, et

la silice est présente à hauteur de 0,01 à moins de 2 % en poids, rapporté au poids du polymère (additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides inclus, mais à l'exclusion d'un agent propulseur), et

b) le graphite a

- une teneur en carbone dans une plage de 50 à 99,99 % en poids et

- une taille de particule dans une plage de 0,01 à 100 µm, et

le graphite est présent dans une quantité dans une plage de 0,01 à 10 % en poids, rapporté au poids du polymère aromatique de vinyle (additifs solides et, le cas échéant, additifs liquides inclus, mais à l'exclusion d'un agent propulseur),

dans laquelle la silice et le graphite sont présents dans un rapport en poids dans une plage de 1:1 à 1:10,

la mousse ayant

- une masse volumique de 8 à 30 kg/m³, et

- une conductivité thermique de 25 à 35 mW/K·m.

19. Mousse de polymère expansé selon la revendication 18, dans laquelle la mousse peut être obtenue par expansion du granulat de polymère expansible selon l'une quelconque des revendications 16 et 17.

20. Lot-maître comprenant a) de la silice, b) du graphite, et c) un polymère aromatique de vinyle, dans lequel, les paramètres étant mesurés selon des méthodes divulguées dans la description,
- 10 a) la silice est amorphe et a
- une surface BET de 1 à 100 m²/g,
 - une taille moyenne de particule dans une plage de 3 nm à 1000 nm, et
- b) le graphite a
- 15 - une teneur en carbone dans une plage de 50 à 99,99 % en poids et
- une taille de particule dans une plage de 0,01 à 100 µm, et
- dans lequel la quantité totale de a) et b) est
- 20 dans une plage de 10 à 70 % en poids, rapporté au poids du mélange-maître ; et
- dans lequel la silice et le graphite sont de préférence présents dans le mélange-maître dans un rapport en poids dans une plage de 1:1 à 1:10.
- 25 21. Mélange-maître selon la revendication 20, dans lequel la quantité totale de a) et b) est dans une plage de 10 à 65 % en poids, rapporté au poids du mélange-maître,
- de préférence dans lequel la quantité totale de a)
- 30 et b) est dans une plage de 20 à 60 % en poids,

de manière davantage préférée dans lequel la quantité totale de a) et b) est dans une plage de 25 à 55 % en poids.

22. Mélange-maître selon la revendication 20 ou la
5 revendication 21, dans lequel c) est un polymère aromatique de vinyle ayant un indice de fusion dans une plage de 4 à 30 g/10 min, tel que mesuré selon la norme ISO 1133,

de préférence dans lequel le polymère aromatique
10 de vinyle est un homopolymère ou un copolymère avec du p-tert-butyl styrène ou de l'alpha-méthyl styrène.

23. Mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, comprenant en outre un ou plusieurs silanes (de préférence choisis parmi
15 aminopropyltriéthoxysilane, aminopropyltriméthoxysilane, et phényltriéthoxysilane),

de préférence dans lequel la quantité de silane est dans une plage de 0,01 à 1 % en poids, rapporté au poids de l'additif athermane dans le mélange-maître.

