



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 371 016**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08782853 .9**
96 Fecha de presentación : **12.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2188329**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polimerizados de estireno expandibles y uso del mismo.**

30 Prioridad: **14.09.2007 AT A 1447/2007**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2011

73 Titular/es: **SUNPOR KUNSTSTOFF GmbH**
Stattersdorfer Hauptstrasse 48
3100 St. Pölten, AT

72 Inventor/es: **Eberstaller, Roman y**
Hintermeier, Gerhard

74 Agente: **Sanz-Bermell Martínez, Alejandro**

ES 2 371 016 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 2 371 016 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de polimerizados de estireno expandibles y uso del mismo.

5 La invención se refiere a polimerizados de estireno expandibles (EPS), que pueden transformarse en espumas plásticas rígidas con una estructura celular fina y una baja densidad, y a espumas plásticas de poliestireno extruido (XPS) y en particular a un nuevo procedimiento para su producción.

10 Se conocen diversos métodos para la producción de polimerizados de estireno expandibles. Mediante la polimerización en suspensión se puede producir poliestireno expandible mediante la polimerización de estireno y la aplicación de gas con un agente expansor.

15 Además, los polimerizados de estireno expandibles o expandidos se pueden obtener mecánicamente mediante la extrusión de masas fundidas de polímero y mezclando un agente expansor en la masa fundida polímera y transportándola a continuación a través de una placa de inyección, convirtiéndola en granulado de EPS extruido, o espumándola directamente tras una boquilla, generando placas espumadas.

20 También se conocen métodos en los que los polimerizados de estireno expandibles se generan mediante elementos de mezcla estáticos (EP 0 668 139).

25 En los procedimientos mecánicos arriba mencionados, debido a las elevadas temperaturas y las potentes fuerzas mecánicas en la fusión y el transporte, se produce siempre una degradación de las cadenas de polímero. El peso molecular de los polimerizados de estireno extruidos está en torno a entre 10.000 y 15.000 g/mol por debajo del peso molecular del polímero utilizado originalmente. Se sabe que mediante la adición de antioxidantes y estabilizantes se puede reducir esta degradación.

30 DE 28 12 350 A describe a modo de ejemplo un procedimiento para la extrusión de masas de poliestireno a las que se les añade fenoles con impedimento estérico así como trifosfito (de fenol sustituido) para la estabilización. Este procedimiento ha dado buenos resultados en la extrusión de polímeros de cristal no protegidos contra las llamas y poliestireno generado por polimerización en perlas.

35 Sin embargo, a los polimerizados de estireno protegidos contra las llamas, para reforzar un agente de protección contra las llamas generalmente halogenado, se les añade normalmente uno o varios generadores de radicales como el dicumilo o peróxidos a modo de sinergista de protección contra las llamas, tal y como se desprende, por ejemplo, de la memoria de la patente EP 0 374 812 B1. Son especialmente aptos los generadores de radicales térmicos con periodos de desintegración cortos a temperaturas de entre 140 y 300°C, como p. ej., peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo o hidropéroxido de t-butilo.

40 No obstante, especialmente los radicales generados a partir de peróxidos o de generadores de radicales térmicos conllevan durante su procesamiento, en combinación con altas temperaturas y esfuerzos de cizallamiento, una degradación especialmente marcada de las cadenas de polímero. Por este motivo, el poliestireno protegido contra las llamas al que se añade además del propio agente de protección contra las llamas un generador de radicales térmico como sinergista se degrada de forma especialmente intensa.

45 Aunque esta degradación se puede reducir mediante una adición aumentada de estabilizantes o antioxidantes, al mismo tiempo los captadores de radicales allí contenidos eliminan irreversiblemente del sistema los radicales generados, con lo que ya no se dispone de ellos como sinergistas de protección contra las llamas. Esta desventaja se debe compensar entonces nuevamente mediante la adición aumentada de retardadores de llamas.

50 Pero si se renuncia totalmente a los sinergistas, para superar las pruebas habituales a la llama hay que aplicar una concentración hasta diez veces más elevada de agentes protectores contra las llamas.

55 Conforme a WO 2006/007995 A1, que describe un procedimiento para la fabricación de poliestireno expandible protegido contra las llamas, está previsto un método en el que se intenta mantener baja la degradación de las cadenas mediante un tiempo de permanencia lo más bajo posible, en particular inferior a 15 minutos, del peróxido en la masa fundida de polímero. Esto se puede conseguir, por ejemplo, haciendo que el sinergista no se transporte junto con la masa fundida de polímero a lo largo de toda la longitud del extrusor, sino añadiéndolo únicamente dentro de una de las zonas finales del extrusor, por ejemplo mediante bombas o un extrusor lateral.

60 Este modo de proceder requiere, sin embargo, más aparatos o aparatos más complejos e implica el riesgo de que el sinergista protector contra las llamas finalmente no se mezcle homogéneamente dentro de la propia masa de polímero de estireno. Además, debe debilitarse la degradación producida por los radicales generados mediante captadores de radicales.

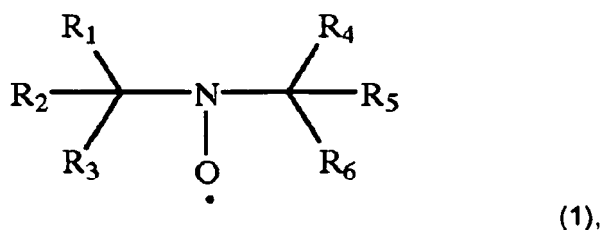
65 Otra desventaja reside en que los materiales de partida que ya contienen peróxidos, como por ejemplo polímeros reciclados protegidos contra las llamas o polímeros de estireno expandibles, en particular los protegidos contra las llamas, como por ejemplo fracciones marginales de la polimerización en perlas, producen una degradación de las cadenas tan marcada que éstos no se pueden emplear como materiales de partida.

ES 2 371 016 T3

El cometido de la presente invención es, por lo tanto, encontrar un procedimiento económico y no agresivo para la producción de poliestireno con protección contra las llamas, que contenga uno o varios generadores de radicales térmicos a modo de sinergista de protección contra las llamas, expandible o expandido, en el que se produzca únicamente una leve reducción del peso molecular por la degradación de cadena y en el que el sinergista de protección contra las llamas no se elimine irreversiblemente del sistema.

Sorprendentemente, se ha logrado encontrar una solución que consiste en la aplicación de al menos un radical libre estable del grupo de los radicales nitroxilo (nitróxidos) de la fórmula general (1).

El objeto de la invención es, por lo tanto, un nuevo procedimiento para la producción de polimerizados de estireno expandibles (EPS) o espumas plásticas de poliestireno extruido (XPS) a partir de polimerizados de estireno o masas fundidas de polimerizados de estireno presentes en un estado ya polimerizado, los cuales contienen de antemano o bien se les añade durante el proceso de fabricación al menos un agente expansor y/o al menos un agente protector contra las llamas o contra los incendios y/o al menos un generador de radicales a modo de sinergista de protección contra las llamas, caracterizado por que, para disminuir el grado de reducción del peso molecular como consecuencia de la degradación de las cadenas durante el calentamiento a lo largo del proceso de producción, el polimerizado de estireno y/o su masa fundida se mezcla con al menos un radical libre estable del grupo de radicales nitroxilo orgánicos de la fórmula general (1),



en la que R1, R2, R3, R4, R5 y R6 representan respectivamente grupos alquilo o bien iguales o bien distintos entre sí, lineales o ramificados, dado el caso sustituidos,

o bien R2, R3, R5 y R6 representan lo arriba mencionado, pero R1 y R4 están unidos entre sí formando una cadena que consta de unidades -CH2- o de una combinación de las unidades -CH2- con átomos de oxígeno y/o nitrógeno, cuya cadena está unida dado el caso con otro anillo saturado, insaturado o aromático, estando esta estructura adicional en forma de anillo orgánica alifática y/o aromática dado el caso sustituida, o bien la propia cadena lleva un sustituyente cualquiera,

o se mezcla con al menos un compuesto que presenta o forma un radical nitroxilo de dicho tipo de la fórmula (1).

Una forma preferente de ejecución del nuevo procedimiento está indicada en la reivindicación 2.

Una forma especialmente preferente es la aplicación de radicales nitroxilo que corresponden a la fórmula general (2) que está detallada en la reivindicación 3.

Los representantes especialmente preferentes de este tipo, en los que R5, R2, R3 y R6 representan grupos metilo, son 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (TEMPO) ("Y" equivale a un átomo de hidrógeno) y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (HTEMPO) ("Y" equivale a un grupo hidroxilo).

En US 4,581,429 A se encuentra una aplicación conocida de radicales nitroxilo. Aquí se describe que las alcoxaminas, es decir, compuestos de radicales nitroxilo con un iniciador de polimerización, pueden utilizarse para la polimerización radical controlada de monómeros de estireno. Las polimerizaciones radicales libres iniciadas mediante iniciadores de radicales se desarrollan muy rápidamente debido a la reducida estabilidad de los productos intermedios radicales. Las reacciones de interrupción de cadena y de transferencia provocan una amplia distribución de la masa molar de las cadenas de polímero que se generan con ello. Mediante la adición de representantes del grupo de sustancias arriba descrito a los monómeros, es posible controlar las etapas de crecimiento de la polimerización y, de este modo, alcanzar una distribución lo más uniforme posible del peso molecular.

De esta memoria de patente no se deriva ninguna referencia a la posibilidad de estabilizar los polimerizados de estireno únicamente con el procesamiento adicional con radicales nitroxilo o sus compuestos.

Respecto al estado actual de la técnica, también hay que mencionar lo siguiente:

DE 19939031 A1 trata solamente los radicales N-oxilo y su aplicación para la formación de polímeros a partir de monómeros. Estos compuestos se aplican ahí para controlar polimerizaciones radicales y en teoría conducen en menos tiempo a mayores beneficios.

ES 2 371 016 T3

Los radicales nitroxilo conforme a esta DE-A1 se aplican para alcanzar un objetivo completamente distinto al que está previsto conforme a la invención: los radicales nitroxilo sirven conforme a esta DE-A1 para la formación o para acelerar la formación de cadenas de polímeros, partiendo de los monómeros.

5 Sin embargo, conforme a la invención, justo al contrario que el cometido y objetivo de la DE-A1, a un polímero acabado, es decir, a un polímero ya polimerizado, que ya está formado por cadenas de polímero de una longitud considerable, se añaden radicales nitroxilo ya en sí conocidos a fin de contrarrestar de forma efectiva en el subsiguiente procesamiento bajo presión y a una temperatura elevada, por ejemplo en un extrusor, una degradación rápida de las cadenas de polímero en éste como consecuencia del efecto de la temperatura elevada.

10 Por lo tanto, la DE-A1 mencionada no tiene ninguna relevancia en el procedimiento conforme a la invención, según el cual está prevista la aplicación de radicales nitroxilo en polímeros acabados o en sus masas fundidas para evitar o reducir la degradación de las cadenas.

15 También DE 19633996 A1 tiene de la misma manera como objeto la adición de estos radicales N-oxilo a los monómeros en la producción de polímeros a partir de ellos.

En consecuencia, esta DE-A1 tampoco es en absoluto relevante para la presente invención.

20 El objeto de DE 102004034516 A1 es un procedimiento para la producción de polímeros de estireno expandibles (EPS) protegidos contra las llamas mediante la extrusión de una masa fundida de polímero de estireno que contiene un agente expansor y agente de protección contra las llamas a través de una placa de inyección con posterior granulación subacuática, pero se puede contribuir ahí a una reducción de la degradación de las cadenas conforme al corto periodo del estado en fusión del polímero a que aspira esta DE-A1.

25 En esta DE-A1 no menciona en ningún punto la adición de un radical nitroxilo, sino solamente la adición de dicumilo y peróxido de dicumilo a modo de sinergista de protección contra las llamas. Por lo tanto, tampoco esta DE-A1 tiene ninguna relevancia para la presente invención.

30 Conforme a JP 1165534 A, se aplican radicales nitroxilo como inhibidores de la polimerización en monómeros de estireno que se someten, por ejemplo, a una destilación a temperaturas elevadas.

35 El cometido conforme a la invención no es evitar la polimerización de monómeros, sino evitar el acortamiento demasiado rápido de la longitud de cadenas de polímeros ya acabados durante su procesamiento a temperaturas elevadas. Por lo tanto, tampoco puede apreciarse que esta JP-A sea relevante en modo alguno para la presente invención.

40 Finalmente, de la SU-1558888 A1 únicamente puede desprenderse también, de modo similar, la función de los compuestos de N-oxilo ahí descritos añadidos a monómeros a modo de inhibidores de la polimerización, con lo que esta SUA1 no afecta a la invención.

45 En la producción de polimerizados de estireno, el agente expansor se mezcla en la masa fundida de polímero, o bien, cuando se usa poliestireno expansible como material de partida y está fabricado mediante polimerización en perlas, ya está integrado en el material de partida y se puede complementar dado el caso mediante la adición dosificada de otros agentes expansores.

50 En relación con la presente invención, deben entenderse bajo el concepto "polimerizados de estireno" en particular poliestirenos y polimerizados mixtos o copolímeros de estireno con otros compuestos, como por ejemplo alfa-metilestireno, acrilnitrilo, anhídrido de ácido maleico, butadieno y divinilbenceno. También se pueden emplear todos polimerizados con los pesos moleculares habituales.

55 El proceso de producción abarca la generación de la masa fundida, una secuencia de mezcla, calentamiento o enfriamiento, transporte y finalmente granulación y/o espumado.

Todas estas fases del proceso son de por sí ya conocidas desde hace tiempo en la transformación del plástico y pueden realizarse con o en aparatos y combinaciones de aparatos en sí ya conocidos.

60 Son especialmente aptos para ello los extrusores o mezcladores estáticos con posterior granulación. Para la granulación se pueden utilizar, por ejemplo, granulación subacuática bajo presión, granulación con cuchillas en rotación y enfriamiento mediante líquidos refrigerantes o granulación por pulverización.

65 Como agentes expansores entran en consideración agentes expansores físicos, por ejemplo gaseosos o hidrocarburos que se convierten en gases a altas temperaturas (también halogenados o parcialmente halogenados), cuyo punto de ebullición está por debajo del punto de reblandecimiento del respectivo polimerizado. Los representantes típicos de estos compuestos son el propano, butano, pentano y hexano. También se pueden emplear agua, nitrógeno o CO₂ como agentes expansores. Además, se pueden utilizar agentes expansores químicos y agentes expansores que disocian los componentes volátiles térmicamente o por disociación inducida por radiación.

ES 2 371 016 T3

Como agentes protectores contra las llamas se emplean en particular compuestos orgánicos halogenados con un contenido de bromo superior al 50% en peso. Ejemplos conocidos de éstos son el hexabromociclododecano o el pentabromomonoclorociclohexano. Además se pueden emplear todos los demás agentes protectores contra las llamas, tanto halogenados como también los exentos de halógeno. Los posibles representantes de estas sustancias son, por ejemplo, el fósforo rojo, compuestos orgánicos de fósforo, p. ej. DOP (10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido), compuestos N orgánicos e inorgánicos (p. ej., polifosfato de amonio), compuestos inorgánicos, p. ej., hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, silicato potásico o sódico o grafito expandible.

La cantidad aplicada de estos agentes protectores contra las llamas está normalmente entre el 0,1 y 35% en peso. Estos agentes protectores contra las llamas se pueden combinar a voluntad con los sinergistas protectores contra las llamas arriba indicados.

Además, en las masas fundidas de polímero se pueden emplear todas las sustancias auxiliares habituales, tales como estabilizantes UV, plastificantes, pigmentos, colorantes, materiales de carga orgánicos e inorgánicos, antioxidantes y/o captadores de ácido, en cualquier cantidad. Mediante la adición de partículas atérmicas, como p. ej., grafito, negro de carbón, óxidos metálicos, óxidos no metálicos o polvo de aluminio, se puede mejorar el grado de conductividad térmica de los productos espumados.

La adición de radicales nitroxilo al o a los polímero(s) acabado(s) se puede efectuar ya antes de la fusión de los polímeros con el resto de componentes arriba mencionados mezclándolos en éstos y/o en una etapa posterior de la masa fundida de polímero mediante la adición dentro del extrusor o mezclador, p. ej. mediante bombas, extrusores laterales u órganos de llenado. Además, estos radicales nitroxilo previstos pueden añadirse directamente al material polímero de partida, o estar ya integrados en éstos física o químicamente.

La reivindicación 4 es relativa a la aplicación de radicales nitroxilo especialmente preferentes de la fórmula (2).

Las reivindicaciones 5 y 6 tratan las proporciones de masa de los radicales nitroxilo a aplicar preferentemente en los nuevos polimerizados de estireno.

La reivindicación 7 contiene datos más detallados sobre los agentes de protección contra las llamas y sinergistas de protección contra las llamas aplicables o aplicados ventajosamente.

De la reivindicación 8 se derivan los aditivos a aplicar ventajosamente.

La reivindicación 9 indica los agentes expansores a aplicar preferentemente.

En la reivindicación 10 se señalan los materiales de carga a introducir ventajosamente.

Las reivindicaciones de la 11 a la 13 son relativas a condiciones ventajosas de procesamiento en la producción de los nuevos polimerizados de estireno mezclados con radicales nitroxilo y, de este modo, sometidos a una menor degradación.

Finalmente, las reivindicaciones 14 y 15 conciernen a tipos preferentes de uso de los polimerizados de estireno producidos conforme al procedimiento según la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran con más detalle la invención. Los porcentajes mencionados son relativos al peso o masa del polímero.

Ejemplo 1

Un polímero de estireno (EPS) obtenido por polimerización en perlas, con un agente expansor y protegido contra las llamas, con un peso molecular medio M_w de 200.000 g/mol y que ya contenía una combinación de hexabromociclododecano (HBCD) (0,8% en peso) y peróxido de dicumilo (0,2% en peso) se fundió en un extrusor.

Al polímero de estireno se le añadió adicionalmente un 1,2% en peso de HBCD en la zona de entrada del extrusor. La masa fundida de polímero se transportó a través de una placa de inyección y se granuló mediante un granulador subacuático sometido a presión formando gránulos compactos de EPS.

Ejemplo 2

Se procedió como en el ejemplo 1. Sin embargo, a la mezcla de material de partida se le añadió en la zona de entrada del extrusor un 0,2% de un estabilizante comercial para plásticos (trifosfito (de fenol sustituido)).

Ejemplo 3

Se procedió como en el ejemplo 1. Sin embargo, a la mezcla de material de partida se le añadió en la zona de entrada del extrusor, como está previsto en la invención, un 0,2% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido (HTEMPO).

ES 2 371 016 T3

Ejemplo 4

Se empleó el mismo material de partida que en el ejemplo 1. Las condiciones de extrusión se seleccionaron equivalentes al ejemplo 1, pero no se le añadió ningún agente de protección contra las llamas adicional.

Ejemplo 5

Se procedió como en el ejemplo 1. Sin embargo, como material de partida se empleó un polímero de estireno (EPS) obtenido por polimerización en perlas que contenía un agente expansor y no estaba protegido contra las llamas, con un peso molecular medio Mw de 200.000 g/mol. Además, a la mezcla se le añadió en la zona de entrada un 0,2% de peróxido de dicumilo y se fundió junto con el resto de componentes.

Ejemplo 6

Se procedió como en el ejemplo 5. Sin embargo, a la mezcla de material de partida se le añadió en la zona de entrada del extrusor, como está previsto en la invención, un 0,2% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (HTEMPO).

Resultados

	Peso molecular medio Mw [kg/mol] o bien [kDa]	Degradación del peso molecular [kg/mol] o bien [kDa]	Prueba de comportamiento en fuego B2 DIN 4102
Ejemplo 1	169	31	no superada
Ejemplo 2	171	29	no superada
Ejemplo 3	191	9	superada
Ejemplo 4	178	22	no superada
Ejemplo 5	135	65	no superada
Ejemplo 6	195	15	superada

El acortamiento de las cadenas de polímero o bien la reducción del peso molecular medio Mw en los ejemplos 1 y 2 es tan marcado que los productos obtenidos de ningún modo cumplen ya los requisitos térmicos y mecánicos de estabilidad. Las piezas preformadas producidas con ello no superan la prueba de comportamiento en fuego según la DIN 4102.

En el ejemplo 3, la degradación de cadena, de 9.000 g/mol, está dentro de un margen comparable con la degradación que normalmente se produce en las cadenas de polímeros. Los radicales formados durante la extrusión pueden fijarse hasta tal punto mediante el HTEMPO que éstos ya no son capaces de acelerar las reacciones de degradación de cadenas pero están disponibles como sinergista de protección contra las llamas. Las piezas preformadas producidas con ello superan la prueba de comportamiento en fuego según la DIN 4102.

En el ejemplo 4, el sistema de protección contra las llamas formado por un retardador de llama y sinergista se debilita hasta tal punto que no se supera la prueba de comportamiento en fuego según la DIN 4102. Además, el peróxido de dicumilo existente a modo de sinergista produce una clara degradación de las cadenas de polímero.

En el ejemplo 5 se produce la mayor degradación. El sistema de protección contra las llamas ya no es suficiente para superar la prueba de comportamiento en fuego.

En el ejemplo 6, la degradación de la longitud de cadena es comparativamente reducida. Se cumplen los requisitos de la prueba de comportamiento en fuego.

ES 2 371 016 T3

Documentos mencionados en la descripción

5 *Esta lista de los documentos mencionados por el solicitante se ha incluido exclusivamente para información del lector y no forma parte del documento de patente europea. Se ha elaborado con el máximo cuidado; sin embargo, la Oficina Europea de Patentes no se hace responsable de posibles errores u omisiones.*

Documentos de patente mencionados en la descripción

- 10 • EP 0668139 A [0004] • DE 19939031 A1 [0022]
- DE 2812350 A [0006] • DE 19633996 A1 [0026]
- EP 0374812 B1 [0007] • DE 102004034516 A1 [0028]
- 15 • WO 2006007995 A1 [0011] • JP 1165534 A [0030]
- US 4581429 A [0019] • SU 1558888 A1 [0032]

20

25

30

35

40

45

50

55

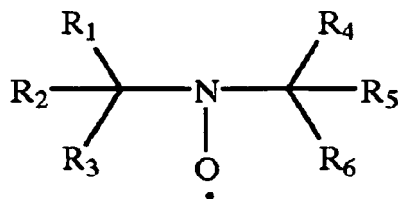
60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de polimerizados de estireno expandibles (EPS) o espumas plásticas de poliestireno extruido (XPS) a partir de polimerizados de estireno o masas fundidas de polimerizado de estireno presentes ya en estado polimerizado, los cuales contienen de antemano o bien se les añade durante el proceso de fabricación un agente expansor y/o al menos un agente protector contra las llamas o contra los incendios y/o al menos un generador de radicales a modo de sinergista de protección contra las llamas, **caracterizado** por que

- para disminuir el grado de reducción del peso molecular como consecuencia de la degradación de las cadenas durante el calentamiento a lo largo del proceso de producción, el polimerizado de estireno y/o su masa fundida se mezcla con al menos un radical libre estable del grupo de radicales nitroxilo orgánicos de la fórmula general (1)



(1),

en la que R1, R2, R3, R4, R5 y R6 representan respectivamente grupos alquilo o bien iguales o bien distintos entre sí, lineales o ramificados, dado el caso sustituidos,

o bien R2, R3, R5 y R6 representan lo arriba mencionado, pero R1 y R4 están unidos entre sí formando una cadena que consta de unidades -CH2- o de una combinación de las unidades -CH2- con átomos de oxígeno y/o nitrógeno, cuya cadena está unida dado el caso con otro anillo saturado, insaturado o aromático, estando esta estructura adicional en forma de anillo orgánica (alifática) y/o aromática dado el caso sustituida, o bien la propia cadena lleva un sustituyente cualquiera,

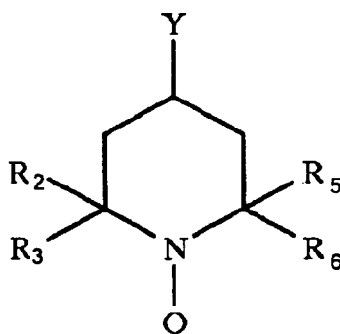
o se mezcla con al menos un compuesto que presenta o forma un radical nitroxilo de dicho tipo de la fórmula (1).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el polimerizado de estireno y/o su masa fundida se mezcla con al menos un radical libre estable del grupo de radicales nitroxilo orgánicos de la fórmula general (1), en la que R1, R2, R3, R4, R5 y R6 representan respectivamente grupos alquilo o bien iguales o bien distintos entre sí, lineales o ramificados, dado el caso sustituidos,

o bien R2, R3, R5 y R6 representan lo arriba mencionado, pero R1 y R4 están unidos entre sí formando una cadena que consta de 3 o 4 unidades -CH2- o de una combinación de las unidades -CH2- con átomos de oxígeno y/o nitrógeno, cuya cadena está unida dado el caso con otro anillo saturado, insaturado o aromático, estando esta estructura adicional en forma de anillo orgánica (alifática) y/o aromática dado el caso sustituida, o bien la propia cadena lleva un sustituyente cualquiera,

o se mezcla con al menos un compuesto que presenta o forma un radical nitroxilo de dicho tipo de la fórmula (1).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** por que se emplea un radical nitroxilo que corresponde a la fórmula general (2),



(2)

ES 2 371 016 T3

en la que R2, R3, R5 y R6 representan lo mencionado en la reivindicación 1 e Y representa un sustituyente cualquiera.

5 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 3, **caracterizado** por que se aplica un radical nitroxilo que corresponde a la fórmula general (2), en la que R2, R3, R5 y R6 representan grupos metilo e Y un sustituyente cualquiera.

10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 4, **caracterizado** por que se aplica un radical nitroxilo de las fórmulas generales 1 y/o 2 en una cantidad de entre un 0,01 y 10% en peso, en particular de entre un 0,02 y 2% en peso, con respecto a la masa del polimerizado de estireno respectivamente.

15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 5, **caracterizado** por que la masa fundida de polimerizado de estireno contiene entre un 0,01 y 10% en peso, en particular entre un 0,02 y 2% en peso, de al menos un radical nitroxilo de la fórmula general (1), ya sea de antemano y/o por que el radical nitroxilo se añade o mezcla en ella en esta cantidad.

20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 6, **caracterizado** por que la masa fundida de polimerizado de estireno contiene un agente protector contra las llamas, preferentemente en una cantidad de entre un 0,1 y 10% en peso, y/o por que en la masa fundida de polimerizado se aplica un compuesto orgánico de halógeno, preferentemente con un contenido de halógeno de al menos el 50% en peso, y/o por que en la masa fundida de polimerizado se emplea un retardador de llama exento de halógeno a modo de agente de protección contra las llamas y/o por que a la masa de polimerizado de estireno se aplica al menos un generador de radicales térmico a modo de sinergista de protección contra las llamas y/o por que como generador de radicales térmico se emplea un peróxido orgánico, en particular peróxido de dicumilo o Di(-2-(ter-butilperoxi)2-propil)benceno.

30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 7, **caracterizado** por que en la masa fundida de polimerizado de estireno se incorporan materiales que aíslan la radiación de infrarrojos o que aumentan el aislamiento térmico, en particular grafito, negro de carbón o aluminio.

35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 8, **caracterizado** por que en la masa fundida de polimerizado de estireno se introduce un agente expansor físico, o bien por que se emplea un polimerizado de estireno o una masa fundida de polimerizado de estireno en el que o en la que ya está incorporado un agente expansor de dicho tipo, y/o por que en la masa fundida de polimerizado de estireno se introduce un hidrocarburo gaseoso o líquido a modo de agente expansor, o bien por que se emplea un polimerizado de estireno o una masa fundida de polimerizado de estireno en el que o en la que ya está incorporado un agente expansor de dicho tipo, y/o por que en la masa fundida de polimerizado de estireno se introduce un hidrocarburo halogenado o parcialmente halogenado a modo de agente expansor, o bien por que se emplea un polimerizado de estireno o una masa fundida de polimerizado de estireno en el que o en la que ya está incorporado un agente expansor de dicho tipo, y/o por que en el polimerizado de estireno o en la masa fundida de polimerizado de estireno se introducen agentes expansores químicos o agentes expansores que disocian los componentes volátiles térmicamente o por disociación inducida por radiación.

45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 9, **caracterizado** por que en el polimerizado de estireno o en la masa fundida de polimerizado de estireno se introducen materiales de carga orgánicos y/o inorgánicos.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 10, **caracterizado** por que la masa fundida de polimerizado de estireno se lleva a una temperatura de entre 130 y 250°C.

50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 11, **caracterizado** por que se efectúa una distribución homogénea del radical nitroxilo de la fórmula general (1) o bien (2) en la masa fundida de polimerizado de estireno dentro de un extrusor o en un mezclador estático.

55 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 12, **caracterizado** por que en el curso de la producción de gránulos a partir de los polimerizados de estireno expandibles (EPS) mezclados con los aditivos, incluido el agente de protección contra las llamas y el radical nitroxilo de la fórmula general (1) o bien (2), se produce una granulación de éstos por granulación subacuática.

60 14. Uso de los polimerizados de estireno expandibles (EPS), producidos conforme a uno de los procedimientos según una de las reivindicaciones de la 1 a la 13 y presente en gránulos, para la producción de espumas de partículas de poliestireno y de artículos u objetos a partir de ellas, que presentan una densidad de entre 5 y 80 kg/m³.

65 15. Uso de las espumas plásticas de poliestireno extruido (XPS), producidas conforme a uno de los procedimientos según una de las reivindicaciones de la 1 a la 13 y presente en gránulos, para la producción de artículos u objetos a partir de ellas, que presentan una densidad de entre 10 y 120 kg/m³.