

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 216**

51 Int. Cl.:
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 12/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10168044 .5**
96 Fecha de presentación: **01.07.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2284196**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2011**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros vinil aromáticos expansibles con una conductividad térmica reducida por polimerización en suspensión**

30 Prioridad:
16.07.2009 IT MI20091266

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2012

73 Titular/es:
versalis S.p.A.
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT

72 Inventor/es:
Ghidoni, Dario;
Simonelli, Alessandra;
La Piccirella, Andrea y
Ponticiello, Antonio

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 384 216 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polímeros vinilaromáticos expansibles con una conductividad térmica reducida por polimerización en suspensión.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros vinilaromáticos expansibles con una conductividad térmica reducida por polimerización en suspensión.

10 Más concretamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros vinilaromáticos expansibles por polimerización en suspensión y a las composiciones expansibles basadas en polímeros vinilaromáticos así obtenidos, que pueden proporcionar artículos expandidos con una baja densidad y una mejor capacidad de aislamiento.

15 Aún más específicamente, la presente invención también se refiere a artículos expandidos de polímeros vinilaromáticos que tienen una densidad comprendida entre 5 y 50 g/l, preferentemente entre 10 y 25 g/l, con excelentes propiedades de aislamiento térmico, expresadas por una conductividad térmica comprendida entre 25 y 50 mW/mK, preferentemente entre 30 y 45 mW/mK, que suele ser, de promedio, incluso un 10% inferior a la de artículos expandidos equivalentes obtenidos a partir de materiales sin relleno actualmente en el mercado, por ejemplo EXTIR A-5000 de Polimeri Europa S.p.A. Estos artículos son estables a deformaciones inducidas por exposición a las radiaciones solares.

20 Todas las condiciones mencionadas en la descripción deben considerarse condiciones preferidas, incluso si no indica expresamente.

25 Los polímeros vinilaromáticos expansibles y, entre ellos, en particular, el poliestireno expansible (EPS), son productos conocidos, utilizados hace tiempo para la preparación de artículos expandidos que pueden adoptarse en diversos ámbitos de aplicación, entre los cuales, uno de los más importantes es el aislamiento térmico.

30 Estos productos expandidos se obtienen en primer lugar hinchando los gránulos de polímero, en un entorno cerrado, impregnado de un fluido expansible, por ejemplo un hidrocarburo alifático como pentano o hexano y moldeando a continuación las partículas hinchadas contenidas dentro de un molde, por medio del efecto contemporáneo de presión y temperatura. El hinchamiento de las partículas se efectúa generalmente con vapor u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente superior que la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero.

35 Como se mencionó anteriormente, un campo de aplicación específico de poliestireno expandido es el de aislamiento térmico en la industria de la construcción donde se utiliza generalmente en forma de láminas planas. Las láminas planas de poliestireno expandido se utilizan normalmente con una densidad de aproximadamente 25 a 30 g/l como conductividad térmica del polímero tiene un mínimo en estos valores. No resulta ventajoso estar por debajo de este límite, incluso si es técnicamente posible, ya que produce un aumento drástico en la conductividad térmica de la lámina que debe ser compensada por un aumento de su espesor.

40 Para superar este inconveniente, se ha sugerido, como se ha descrito por ejemplo en la patente publicada US2008/0300328, añadir pequeñas cantidades (0,01-0,0001% en peso) de cera de polietileno de bajo peso molecular a la formulación de polimerización. La conductividad térmica está en realidad reducida, alcanzando por ejemplo 37,4 mW/mk a 14 g/l, mientras que un EPS de referencia tiene una conductividad de aproximadamente 39-40 mW/mk a la misma densidad. Este resultado se obtiene gracias al gran diámetro de la celda (aproximadamente 230-240 μ m) del producto EPS ampliado a 14 g/l, un diámetro que, sin embargo, pone en peligro las propiedades mecánicas del producto final. El esfuerzo de compresión, de hecho, a 10% de deformación se reduce desde 75 KPa de un EPS convencional hasta 55 KPa.

50 También se conoce el relleno del polímero con materiales atóxicos tales como grafito, negro de humo o aluminio. Los materiales atóxicos de hecho son capaces de interactuar con el flujo térmico radiactivo, reducir su transmisión y por consiguiente aumentar el aislamiento de los materiales expandidos en los que se encuentran. De esta manera, es posible preparar artículos aislantes térmicos con una densidad incluso inferior a 20 g/l, con una gran capacidad aislante, sin reducciones aislantes que deban compensarse con aumentos de espesor.

55 Los artículos termoaislantes expandidos de poliestireno expandido rellenos de materiales atóxicos, en particular grafito y/o negro de humo, adolecen del inconveniente de deformarse fácilmente cuando se exponen a irradiación solar, también durante breves períodos, ya que las partículas expandidas de las que están constituidos tienden a contraerse.

60 El solicitante ha descubierto que es posible preparar un poliestireno expandido, también antideflagrante, sin los inconvenientes anteriores, es decir, capaces de proporcionar artículos (por ejemplo láminas) con una conductividad térmica, por ejemplo, de unos 34-36 mW/mk a 17 g/l y con un esfuerzo de compresión, a 10% de deformación, de 75 KPa de 14 g/l y por lo tanto casi idéntica a la de un EPS de referencia, gracias a un diámetro de celda óptimo de aproximadamente 120-130 micras. La conductividad térmica de las láminas es sustancialmente idéntica a la del EPS

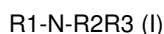
modificado con materiales atérmanos. Las posibles carencias pueden compensarse por un incremento moderado en el espesor.

Este resultado puede considerarse sumamente sorprendente, sobre todo en el caso de EPS antideflagrante, debido al hecho de que, como conocen los expertos en la materia, los sistemas retardantes de la llama generalmente a base de bromo, utilizado actualmente para preparar resinas EPS antideflagrantes, tienden a contener agua del sistema de suspensión en las perlas producidas. Como es conocido, el agua tiene una capacidad de nucleación y contribuye a formar artículos expandidos, es decir, láminas, con una estructura celular con celdas de pequeño tamaño y, por consiguiente, los artículos tienen una capacidad reducida de aislamiento térmico. La presente invención, por otro lado, ha invertido esta tendencia. Además, las láminas obtenidas pueden permanecer expuestas a la radiación solar sin sufrir deformaciones.

Un objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un procedimiento para la preparación de perlas de polímeros aromáticos expansibles de vinilo, además antideflagrantes, capaces de producir artículos expandidos con una conductividad térmica reducida, por polimerización en suspensión acuosa que comprende:

a. polimerizar por lo menos un monómero vinilaromático, por ejemplo, estireno o una mezcla de estireno que contiene hasta 25% en peso de α -metilestireno, en suspensión acuosa en presencia de un sistema iniciador de peróxido, activo a una temperatura superior a 80 °C, un agente de expansión, añadido antes, durante o después de la polimerización y posiblemente en presencia de:

una amina de fórmula general



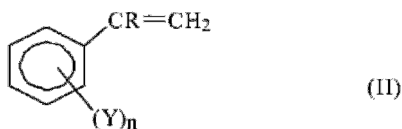
en la que R1 representa un radical alquilo, isoalquilo, aromático, alquilaromático C₁₀-C₂₅, R2 y R3, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₁₀, opcionalmente hidroxilado, un radical isoalquilo C₄-C₁₂, opcionalmente hidroxilado, un radical aromático C₆-C₁₈, un radical alquilaromático C₇-C₁₈ o el grupo -N-R2R3 forma una unidad de melamina o una unidad heterocíclica C₄-C₈ con al menos un nitrógeno en el ciclo; y

un sistema retardante de la llama que comprende un aditivo bromado con un contenido de bromo superior al 30% en peso;

b. enfriar la suspensión acuosa, al final de la polimerización, con una tasa de enfriamiento de 0,2-0,3 °C/min, en el que la tasa de enfriamiento se mide partiendo de una temperatura igual a la temperatura de transición vítrea (Tg), del polímero final producido, aumentada 5-25 °C hasta la Tg del mismo polímero reducida en por lo menos 10 °C, preferentemente reducida en un valor comprendido entre 10 y 40 °C.

Según la presente invención, en la polimerización en suspensión, la amina que tiene fórmula general (I) se añade en una cantidad comprendida entre 0 y 500 ppm, referida al peso de la base monomérica, preferentemente de 10 a 80 ppm y se selecciona de entre estearil melamina y alquilamina etoxilada en la cual el grupo alquilo tiene 15-16 átomos de carbono.

La expresión "monómero vinilaromático", tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, significa esencialmente un producto correspondiente a la fórmula general siguiente:



en la que R es un hidrógeno o un grupo de metilo, n es cero o un número entero comprendido entre 1 y 5 e y es un halógeno, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos de monómeros vinilaromáticos con la fórmula general identificada anteriormente, son: estireno, α -metilestireno, para-metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromo-estireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc. Los monómeros vinilaromáticos preferidos son estireno, α -metilestireno y para-metilestireno.

Los monómeros vinilaromáticos de fórmula general (II) pueden ser utilizados solos o en una mezcla de hasta un 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Los ejemplos de dichos monómeros son el ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C₁-C₄ de ácido (met)acrílico tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico tal como la

acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

5 Cualquier agente de expansión que pueda ser contenido en la matriz polimérica vinilaromática puede utilizarse en el procedimiento objeto de la presente invención. Los ejemplos típicos de agentes de expansión son los hidrocarburos alifáticos, freón, dióxido de carbono, alcoholes tal como el alcohol etílico, etc.

10 Los agentes de expansión pueden seleccionarse de entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen 3 a 6 átomos de carbono como tales como n-pentano, iso-pentano, ciclopentano o mezclas de los mismos; derivados halogenados de los hidrocarburos alifáticos que contienen 1 a 3 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, diclorodifluometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono; y alcohol etílico.

15 Los agentes de expansión se añaden en una cantidad entre 1 y 10% en peso, referida a la base monomérica, preferentemente durante la fase de polimerización, o posteriormente por medio de la tecnología de resuspensión. En particular, esta última comprende las fases siguientes:

- polimerización de los monómeros en suspensión acuosa en presencia de aditivos, por ejemplo un sistema retardante de la llama;
- 20 - separación de las perlas así obtenidas;
- resuspensión de las perlas en agua y calentamiento hasta obtener su forma esférica;
- adición de los agentes de expansión a la suspensión y mantenimiento de las perlas en contacto con el mismo hasta la impregnación; y
- 25 - reseparación de las perlas.

30 Durante el proceso objeto de la presente invención pueden añadirse aditivos convencionales a la suspensión acuosa, tales como pigmentos, agentes estabilizantes, agentes de nucleación, sistemas retardantes de la llama, agentes antiestáticos, agentes de liberación, etc. En particular, puede añadirse un sistema retardante de la llama, que comprende desde 0,1 al 3%, referido a la base monomérica, preferentemente de 0,4 a 2,2%, de un aditivo bromado autoextinguible que contiene por lo menos 30% en peso de bromo, preferentemente de 50 a 90% en peso y de 0 a 1% en peso, referido a la base monomérica, preferentemente 0,01 a 0,4%, de un producto sinérgico que

35 contiene por lo menos un enlace C-C u O-O termolábil, como se describe a continuación.

40 Los agentes retardantes de la llama especialmente adecuados para la presente invención son los compuestos alifáticos, cicloalifáticos aromáticos, bromados, tales como hexabromociclododecano (EBCD), pentabromomonoclorociclohexano y éter alílico de pentabromofenilo, éter alílico de bis-tetrabromobisphenol-A, este último conocido en el mercado como "Chemtura BE51", de la empresa Chemtura, etc. Productos sinérgicos que pueden utilizarse son peróxido de dicumilo (PDC), hidroperóxido de cumeno, 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexano, 3,4-dimetil-3,4-difenil butano, 3,4-dietil-3,4-difenil-butano, 3,6,9-trietilo -3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxino-nano, etc.

45 El término "perlas", como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, se refiere esencialmente a la forma del polímero vinilaromático que procede de un proceso de preparación en suspensión. Este procedimiento alternativamente puede comprender también la disolución y dispersión de los sistema retardante de la llamas y/u otros aditivos, en el monómero aromático vinilo, previamente definido y la suspensión en agua del monómero, seguido de polimerización en presencia de posibles aditivos de polimerización, conocidos por los expertos en la materia, entre los que los agentes estabilizantes de la suspensión, agentes de transferencia de cadena,

50 coadyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes, etc. Las "perlas" obtenidas de este modo tienen una forma sustancialmente esférica, antes y después de la expansión.

Las perlas se preparan por polimerización en suspensión acuosa utilizando sales inorgánicas de ácido fosfórico, por ejemplo fosfato tricálcico o pirofosfato de magnesio, como agentes de suspensión. Estas sales pueden añadirse a la

55 mezcla de polimerización ya finamente subdivididas o se sintetizan *in situ* por reacción, por ejemplo, entre pirofosfato de sodio y sulfato de magnesio.

Dichas sales inorgánicas son ayudadas en su acción de suspensión por agentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo dodecilbenceno sulfonato de sodio o sus precursores tales como metabisulfito de sodio, tal como se describe en la patente US nº 3.631.014.

60

La polimerización también puede llevarse a cabo en presencia de agentes de suspensión orgánicos como polividona, alcohol polivinílico, etc.

65 En el proceso en suspensión, un sistema de iniciación desencadena generalmente la reacción de polimerización. El sistema de iniciación normalmente comprende dos peróxidos, el primero con un tiempo medio de una hora a 85-

95°C y el otro con un tiempo medio de una hora a 110-120°C. Ejemplos de estos iniciadores son terc-butilperoxi-2-etilhexanoato y perbenzoato de terc-butilo.

5 El polímero vinilaromático que se obtiene al final de la polimerización tiene un peso molecular medio P_m comprendido entre 50.000 y 300.000, preferentemente 70.000 y 250.000. En general, más detalles sobre los procedimientos para la preparación de polímeros vinilaromáticos expansible en suspensión acuosa o, más generalmente, polimerización en suspensión, pueden encontrarse en el *Journal of Science Macromolecular, Review in Macromolecular Chemistry and Physics* C31 (263) 215-299 (1991).

10 Para mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible aumentar la viscosidad de la mezcla reactiva (base monomérica vinilaromática más posibles aditivos), que ha de ponerse en suspensión en agua, disolviendo polímero vinilaromático en ésta, hasta una concentración de 1 a 30% en peso, preferentemente 5 a 20%, calculado con respecto a la base monomérica. La solución puede obtenerse disolviendo un polímero preformado en la mezcla reactiva (por ejemplo polímero reciente o productos de desecho de las polimerizaciones y/o expansiones anteriores)

15 o mediante una prepolymerización en masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtengan las concentraciones mencionadas anteriormente y posteriormente continuando la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los aditivos restantes.

20 Al final de la polimerización, se obtienen perlas de polímero expansible sustancialmente esféricas, con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm, preferentemente entre 1 y 1,5 mm, en que dicha carga se dispersa de manera homogénea.

25 Las perlas se descargan a continuación desde el reactor de polimerización y se lavan, en continuo o por lotes, con agentes tensioactivos no iónicos o, alternativamente, con ácidos, como se describe en patente US nº 5.041.465. Las perlas de polímero pueden tratarse a continuación térmicamente con aire caliente comprendido entre 30 y 60°C.

Al final de la polimerización, las perlas expansibles obtenidas se someten a un pretratamiento que generalmente se aplica a composiciones expansibles convencionales y que consiste esencialmente en:

- 30 1. cubrir las perlas con un agente antiestático líquido seleccionado de entre aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, etc. Dicho agente permite el recubrimiento para adherirse y facilita el tamizado de las perlas preparadas en suspensión;
- 35 2. aplicar el recubrimiento a dichas perlas, consistiendo esencialmente dicho recubrimiento en una mezcla de mono-, di- y triésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos y estearatos metálicos tales como estearato de cinc y/o magnesio.

40 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a composiciones expansibles en perlas de base vinilaromática que pueden proporcionar productos expandidos de baja densidad y con una mejor capacidad aislante que comprenden:

- 45 a. una matriz obtenida al polimerizar 50-100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos, por ejemplo estireno o una mezcla de estireno que contiene hasta un 25% en peso de α -metilestireno y 0-50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;
- 50 b. 1-10% en peso, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un agente de expansión;
- c. 0-3% en peso, preferentemente 0,4-2,2%, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un aditivo bromado autoextinguible;
- 55 d. 0-1% en peso, preferentemente 0,01-0,4%, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de por lo menos un agente sinérgico (c) que contiene por lo menos un enlace C-O-O-C o C-C termolábil;
- e. 0-500 ppm en peso, preferentemente 10-80 ppm, calculadas con respecto a la matriz polimérica (a), de una amina de fórmula general (I),

que pueden obtenerse con el proceso en suspensión acuosa descrito anteriormente.

60 Algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos se proporcionan a continuación para una mejor comprensión de la presente invención y para su puesta en práctica.

Ejemplo 1

65 Se carga una mezcla en un recipiente cerrado y agitado, que consta de 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 97 partes de estireno, 3 partes de alfa-metilestireno, 0,30 partes de peróxido de dibenzoilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo, 0,70 partes de hexabromociclododecano Saytex HP 900 comercializado

ES 2 384 216 T3

por Albemarle, 0,2 partes de peróxido de dicumilo y 0,002 partes de alquilamina etoxilada Atmer 163 comercializada por Uniquema. La mezcla se calienta en agitación a 90°C.

5 Después de unas 2 horas a 90°C, se añaden 4 partes de una solución de polividona al 10%. La mezcla se calienta a 100°C, todavía en agitación, durante unas 2 horas más, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, la mezcla total se calienta durante 4 horas más a 120°C, a continuación se enfría a 65°C en una hora y de 65°C a 30°C en 120 minutos. A continuación se descarga el recipiente de reacción.

10 Las perlas de polímero expansible así producidas se recuperan posteriormente y se lavan con agua desmineralizada que contiene 0,05% de un agente tensioactivo no iónico que consta de un alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, comercializado por Huntsman bajo la denominación comercial Empilan 2638. Los gránulos se secan a continuación en una secuencia de aire caliente, con la adición de 0,02% de un agente tensioactivo no iónico, consistente en un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno sobre una base de glicerina, comercializado por Dow (Voranol CP4755) y posteriormente se tamizan para separar la fracción con un
15 diámetro comprendido entre 1 y 1,5 mm.

Esta fracción resultó representar el 40%, siendo el 30% la fracción entre 0,5 y 1 mm, el 15% la fracción entre 0,2 y 0,5 mm y el 15% la fracción bruta, entre 1,5 y 3 mm.

20 0,2% de monoestearato de glicerilo y 0,1% de estearato de cinc se añaden a continuación a la fracción de 1 a 1,5 mm.

El producto se preexpande con vapor a una temperatura de 100°C, a dos densidades, a saber, 14 y 17 g/l, se deja envejecer durante 1 día y se utiliza para el moldeo de bloques (con dimensiones de 1040 x 1030 x 550 mm). El
25 diámetro de las celdas de perlas expandidas a 17 g/l fue de 120-130 micras.

Se cortaron a continuación los bloques para preparar láminas planas en las que se miden la conductividad térmica y el esfuerzo de compresión a 10% de deformación. La conductividad térmica, medida después de 5 días de residencia en una estufa a 70°C, fue de 36,5 mW/mK a 14 g/l y 34 mW/mK a 17 g/l. El esfuerzo de compresión a
30 10% de deformación, medido a 14 g/l fue de 75 Kpa. Se tomaron muestras de una lámina para el ensayo de comportamiento en el fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de ensayo pasaron la prueba.

Ejemplo 2

35 Se repite el ejemplo 1 pero enfriando desde 65°C a 30°C en 140 minutos. La conductividad térmica y todas las demás características permanecieron inalteradas.

Ejemplo 3

40 Se repite el ejemplo 1 pero aumentando el Atmer 163 a 0,004 partes. La conductividad térmica y todas las demás características permanecieron inalteradas.

Ejemplo 4

45 Se repite el ejemplo 1 pero sustituyendo Atmer 163 con una cantidad igual de estearil melamina. La conductividad térmica y todas las demás características permanecieron inalteradas.

Ejemplo comparativo 1

50 Se carga una mezcla en un recipiente cerrado y agitado, que consta de 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 100 partes de estireno, 0,30 partes de peróxido de dibenzoilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo, 0,70 partes de hexabromociclododecano Saytex HP 900 comercializado por Albemarle, 0,2 partes de peróxido de dicumilo y 0,002 de alquilamina etoxilada Atmer 163 comercializada por Uniquema y 0,07 partes de cera de polietileno de bajo peso molecular (5.000 g/mol). La mezcla se calienta en agitación a 90°C.

55 Después de unas 2 horas a 90°C, se añaden 4 partes de una solución de polividona al 10%. La mezcla se calienta a 100°C, todavía en agitación, durante 2 horas más, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, toda la mezcla se calienta durante 4 horas a 120°C, se enfría a continuación a 65°C en una hora y de 65°C a 30°C en 120 minutos. Se descarga el lote a continuación y se adopta el mismo procedimiento de operación que en
60 el ejemplo 1. Se preexpande el producto con vapor a una temperatura de 100°C, con dos densidades, a saber, 14 y 17 g/l, se deja envejecer 1 día y se utiliza para el moldeo de bloques (con dimensiones de 1040 x 1030 x 550 mm). El diámetro de las celdas de perlas expandidas a 17 g/l fue de 80-90 micras.

65 Se cortaron a continuación los bloques para preparar láminas planas en las que se miden la conductividad térmica y el esfuerzo de compresión a 10% de deformación. La conductividad térmica, medida después de 5 días de residencia en una estufa a 70°C, fue de 37,0 mW/mK a 17 g/l. El esfuerzo de compresión a 10% de deformación,

medido a 14 g/l fue de 77 KPa.

Ejemplo comparativo 2

5 Se repite el ejemplo comparativo 1, pero enfriando con agua fría el lote desde 65 a 35°C en 5 minutos. El lote se descarga a continuación y se adopta el mismo procedimiento de operación que en el ejemplo 1. El producto se preexpande con vapor a una temperatura de 100°C, con dos densidades, a saber, 14 y 17 g/l, se deja envejecer 1 día y se utiliza para el moldeo de bloques (con dimensiones de 1040 x 1030 x 550 mm). El diámetro de las celdas de perlas expandidas a 17 g/l fue de 60 micras.

10 Se cortaron a continuación los bloques para preparar láminas planas en las que se miden la conductividad térmica y el esfuerzo de compresión a 10% de deformación. La conductividad térmica, medida después de 5 días de residencia en una estufa a 70°C, fue de 38 mW/mK de 17 g/l. El esfuerzo de compresión a 10% de deformación, medido a 14 g/l fue de 80 KPa.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de perlas de polímeros vinilaromáticos expansibles, que pueden producir artículos expandidos con una conductividad térmica reducida, mediante polimerización en suspensión acuosa que comprende:
- 10 a. polimerizar por lo menos un monómero vinilaromático, por ejemplo estireno o una mezcla de estireno que contiene hasta 25% en peso de α -metilestireno, en suspensión acuosa en presencia de un sistema iniciador de peróxido, activo a una temperatura superior a 80 °C, un agente de expansión, añadido antes, durante o después de la polimerización y posiblemente en presencia de:
- una amina que presenta la fórmula general
- 15
$$R1-N-R2R3 (I)$$
- en la que R1 representa un radical alquilo C₁₀-C₂₅, isoalquilo, aromático, alquilaromático, R2 y R3, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente hidroxilado, un radical isoalquilo C₄-C₁₂, opcionalmente hidroxilado, un radical C₆-C₁₈ aromático, un radical alquilaromático C₇-C₁₈ o el grupo -N-R2R3 forma una unidad de melamina o una unidad heterocíclica C₄-C₈ con por lo menos un nitrógeno en el ciclo; y
- 20 un sistema retardante de la llama que comprende un aditivo bromado con un contenido de bromo superior al 30% en peso;
- 25 b. enfriar la suspensión acuosa, al final de la polimerización, con una tasa de enfriamiento de 0,2 a 0,3 °C/min, en el que la tasa de enfriamiento se mide partiendo de una temperatura igual a la temperatura de transición vítrea (T_g), del producto polímero final, aumentada de 5 a 25 °C hasta la T_g del mismo polímero reducida en por lo menos 10 °C, preferentemente reducida en un valor comprendido entre 10 y 40 °C.
- 30 2. Procedimiento según reivindicación 1, en el que se añade la amina que presenta la fórmula general (I) en una cantidad comprendida entre 0 y 500 ppm, con respecto al peso de la base monomérica.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la amina se selecciona de entre estearil melamina y una alquil-amina etoxilada en el que el grupo alquilo presenta 15 a 16 átomos de carbono.
- 35 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de expansión se selecciona de entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono; dióxido de carbono; alcohol etílico.
- 40 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de expansión se utiliza en una cantidad comprendida entre 1 y 10% en peso.
- 45 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema retardante de la llama comprende compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos bromados con un contenido en bromo superior al 30% en peso.
- 50 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los agentes retardantes de la llama se utilizan en una cantidad comprendida entre 0,1 y 3% en peso.
- 55 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema retardante de la llama comprende un agente sinérgico que contiene por lo menos un enlace C-C u O-O termolábil.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente sinérgico se utiliza en una cantidad comprendida entre 0 y 1% en peso.
10. Composiciones expansibles en perlas de base vinilaromática que pueden proporcionar productos expandidos de baja densidad y con una capacidad aislante mejorada que comprenden:
- 60 a. una matriz obtenida al polimerizar 50 a 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;
- b. 1 a 10% en peso, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un agente de expansión;
- 65 c. 0 a 3% en peso, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un aditivo bromado autoextinguible;

d. 0 a 1% en peso, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un agente sinérgico (c) que contiene por lo menos un enlace C-O-O-C o C-C termolábil;

5 e. 0 a 500 ppm en peso, calculadas con respecto a la matriz polimérica (a), de una amina que presenta la fórmula general (I),

que pueden obtenerse con el procedimiento en suspensión acuosa descrito en las reivindicaciones anteriores.

10 11. Artículos expandidos que pueden obtenerse por expansión y sinterización de las perlas de base vinilaromática que presentan la composición según la reivindicación 10.