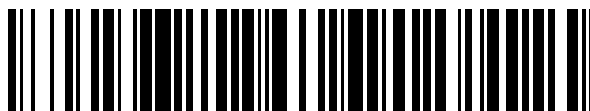


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 321**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09741913 .9**

96 Fecha de presentación: **01.05.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2274370**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Composiciones de polímeros aromáticos de vinilo expansibles con una capacidad de aislamiento térmico mejorada, procedimiento para su preparación y artículos expandidos obtenidos a partir de las mismas**

30 Prioridad:

07.05.2008 IT MI20080823

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**PONTICIELLO, ANTONIO;
GHIDONI, DARIO y
FELISARI, RICCARDO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 392 321 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

Composiciones de polímeros aromáticos de vinilo expansibles con una capacidad de aislamiento térmico mejorada, procedimiento para su preparación y artículos expandidos obtenidos a partir de las mismas.

5

La presente invención se refiere a composiciones de polímeros aromáticos de vinilo expansibles con una capacidad de aislamiento térmico mejorada, al procedimiento para su preparación y a los artículos expandidos obtenidos de las mismas.

Más específicamente, la presente invención se refiere a gránulos a base de polímeros aromáticos de vinilo expansibles, por ejemplo polímeros de estireno expansibles, que después de la expansión, tienen una conductividad térmica reducida, además con una densidad baja, por ejemplo, inferior a 20 g/l y a los productos expandidos obtenidos de este modo, es decir, las láminas extruidas expandidas a partir de dichas composiciones aromáticas de vinilo.

15

Polímeros aromáticos de vinilo expansibles, y entre éstos, en particular, el poliestireno expansible (EPS), son productos conocidos, que se han utilizado durante mucho tiempo para la preparación de artículos expandidos que pueden adoptarse en diversas campos de aplicación, entre los cuales, uno de los más importantes es el campo del aislamiento térmico.

20

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

25

Un campo concreto aplicable de poliestireno expandido es el del aislamiento térmico en la industria de la construcción donde se utiliza generalmente en forma de láminas planas. Las láminas de poliestireno expandido planas se utilizan normalmente con una densidad de aproximadamente 30 g/l ya que la conductividad térmica del polímero tiene un mínimo a estos valores. No presenta ventajas el estar por debajo de este límite, incluso si es técnicamente posible, ya que provoca un aumento drástico de la conductividad térmica de la lámina que debe compensarse con un aumento de su espesor. Para evitar este inconveniente, se han hecho sugerencias para rellenar el polímero con materiales atérmicos tales como grafito, negro de carbón o aluminio. Los materiales atérmicos son de hecho capaces de interactuar con el flujo radiactivo, reduciendo su transmisión y aumentando por lo tanto el aislamiento térmico de los materiales expandidos en los que están contenidos.

30

35

La patente europea 620.246, por ejemplo, describe un procedimiento para preparar perlas de poliestireno expansible que contienen un material atérmico distribuido en la superficie o, como alternativa, incorporado en el interior de la propia partícula.

40

La solicitud de patente internacional WO 1997/45477 describe composiciones a base de poliestireno expansible que comprenden un polímero de estireno, de 0,05 a 25% de negro de carbón del tipo negro de humo, y de 0,6 a 5% de un aditivo bromado para hacer ignífugo el producto.

45

La solicitud de patente japonesa JP 63183941 describe el uso de grafito para mejorar la capacidad de aislamiento de las espumas de poliestireno.

La solicitud de patente JP 60031536 describe el uso de negro de carbón en la preparación de resinas de poliestireno expansible.

50

La solicitud de patente internacional WO 2006/61571 describe composiciones a base de poliestireno expansible que comprenden un polímero de estireno que tiene un peso molecular medio ponderado P_m entre 150.000 y 450.000, del 2 al 20% en peso de un agente de expansión y de 0,05 a menos del 1% negro de carbón, con un área superficial entre 550 y 1.600 m²/g.

55

El solicitante ha descubierto que es posible preparar una composición a base de polímeros aromáticos de vinilo expansibles con propiedades termoaislantes mejoradas, utilizando un aditivo atérmico que nunca ha sido descrito en la bibliografía.

60

Un objeto de la presente invención se refiere por tanto a composiciones de polímeros aromáticos de vinilo expansibles, por ejemplo en forma de gránulos o perlas, que comprenden:

a) una matriz polimérica obtenida por polimerización de una base que comprende 50 a 100% en peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;

65

b) 1 a 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente expansible englobado en la matriz polimérica;

5 c) 0,05 a 25% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una carga atérmica que comprende coque, en forma de partículas, con un diámetro medio de la partículas que oscila entre 0,5 y 100 μm , preferentemente entre 2 y 20 μm , y con un área superficial, medida según la norma ASTM D-3037/89 (BET), que oscila entre 5 y 50 m^2/g , preferentemente entre 5 y 20 m^2/g .

10 La composición polimérica, objeto de la presente invención puede obtenerse, como se ilustra mejor a continuación, por medio de:

- un proceso en suspensión, que comprende la disolución/dispersión de la carga atérmica y los posibles aditivos en el monómero, seguido de la polimerización en suspensión acuosa y adición del agente de expansión, o
- 15 - un proceso de extrusión directa, es decir, alimentando una mezcla de gránulos de polímero vinilaromático y carga atérmica (como tal, o en forma de mezcla madre), directamente a un extrusor.

20 Alternativamente, el polímero puede ya llegar al estado fundido en una planta de polimerización, añadiendo posteriormente la carga atérmica. El agente de expansión se alimenta entonces y el producto relativo se enfría posteriormente y pasa a través de una boquilla para la preparación directa también de platos, tubos o láminas expandidas. De nuevo alternativamente, la composición polimérica obtenida de este modo puede enviarse a una boquilla cortante a presión (por ejemplo según el procedimiento descrito en la patente US nº 7.320.585).

25 El coque está disponible en forma de polvo finamente subdividido con un tamaño (MT50) de las partículas que oscila entre 0,5 y 100 μm , preferentemente entre 2 y 20 μm . El tamaño de partícula (MT50) se mide con un granulómetro láser y es el diámetro que corresponde al 50% en peso de las partículas que tienen un diámetro más pequeño y el 50% en peso que tienen un diámetro mayor.

30 El coque se produce por la pirólisis de material orgánico y por lo menos en parte pasa a través de un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización. El material orgánico de partida es preferentemente petróleo, carbón o lignito.

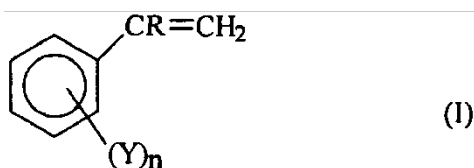
35 El coque utilizado en la preparación de las composiciones poliméricas en gránulos, objeto de la presente invención, es más preferentemente el producto de carbonización de la fracción de hidrocarburos de alto punto de ebullición procedentes de la destilación del petróleo, comúnmente conocida como la fracción residual pesada. En concreto, el coque se obtiene a partir de la coquización de la fracción residual pesada, una operación llevada a cabo a temperatura alta que a su vez produce algunas fracciones ligeras y un sólido (coque de petróleo). El coque de petróleo así obtenido se calcina a una temperatura que oscila entre 1.000 y 1.600°C (coque calcinado).

40 Si se utiliza una fracción pesada residual rica en componentes aromáticos, se produce coque después de la calcinación entre 1800 y 2200°C con una estructura cristalina acicular (coque acicular).

45 Más información sobre el coque, los procedimientos de producción y caracterización de las diferentes calidades disponibles en el mercado (coque verde, coque de brea procedente del carbón, coque retardado, coque fluido, coque de aguja, coque de alta calidad, coque calcinado, granalla, esponjoso, etc.) está disponible en línea, en la página web goldbook.iupac.org o en *Pure Appl. Chem.*, 1995, vol. 67, nº 3, páginas 473-506 "Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)".

50 Según la presente invención, la carga atérmica de coque añadida al polímero aromático de vinilo, puede comprender hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), por ejemplo del 0,01 al 5% en peso, preferentemente del 0,05 al 4,5%, de grafito y/o negro de carbón, respectivamente. El grafito, natural o sintético, puede tener un tamaño medio (MT50) que oscila entre 0,5 y 50 μm , con un área superficial que oscila entre 5 y 50 m^2/g . El negro de carbón puede tener una dimensión media que oscila entre 10 y 1000 nm y un área superficial de 5 a 40 m^2/g .

55 El término "monómero aromático de vinilo", tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, se refiere esencialmente a un producto que presenta la fórmula general siguiente:



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

5 Los ejemplos de monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general mencionada anteriormente son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromo-estireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc. Los monómeros aromáticos de vinilo preferidos son estireno y α -metilestireno.

10 Los monómeros aromáticos de vinilo de fórmula general (I) se pueden utilizar solos o en una mezcla de hasta 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Ejemplos de dichos monómeros son ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos C₁-C₄ de ácido (met)acrílico tales 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 tales como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo.

15 Cualquier agente de expansión capaz de incorporarse en la matriz polimérica de vinilo aromático puede utilizarse en combinación con los polímeros expansibles objeto de la presente invención. Los ejemplos típicos son los hidrocarburos alifáticos, freón, dióxido de carbono, alcoholes tales como alcohol etílico, agua, etc.

20 La carga atérmica que comprende coque puede añadirse al polímero aromático de vinilo bien por polimerización en suspensión o en resuspensión, mediante la tecnología de masa continua o por extrusión directa, en cantidades tales que su concentración final total en el polímero oscila entre 0,05 y 25% en peso, preferentemente entre 0,1 y 8%.

25 Los aditivos convencionales, generalmente utilizados con materiales tradicionales, tales como pigmentos, agentes estabilizantes, agentes de nucleación, sistemas retardantes de la llama, agentes antiestáticos, agentes de despegue, etc., se pueden añadir a las composiciones de polímeros expansibles, objeto de la presente invención. En particular, un sistema retardante de la llama se pueden añadir a la presente composición, que comprende de 0,1 a 8%, con respecto al polímero (a), de un aditivo bromado autoxtinguible que contiene por lo menos 30% en peso de bromo y de 0,05 a 2% en peso, de nuevo con respecto al polímero (a), de un producto sinérgico que contiene por lo menos un enlace lábil C-C o O-O, como se describe a continuación.

30 Al final de la adición de la carga atérmica, el agente de expansión y posibles aditivos, se obtiene un polímero expansible en forma de gránulos, que puede transformarse para producir artículos expandidos con una densidad comprendida entre 5 y 50 g/l, preferentemente entre 10 y 25 g/l. Para la extrusión directa, por otra parte, se utilizan densidades de 20 a 40 g/l.

35 Estos artículos expandidos tienen una capacidad de aislamiento térmico excelente expresada por una conductividad térmica que oscila entre 25 y 50 mW/mK, preferentemente entre 30 y 45 mW/mK, que generalmente es aún más del 10% inferior con respecto a la de los materiales expandidos equivalentes sin cargas actualmente en el mercado, por ejemplo EXTIR A-5000 de Polimeri Europa SpA.

40 Debido a estas características de los polímeros expansibles objeto de la presente invención, es posible preparar artículos termoaislantes con un ahorro significativo de material o, por ejemplo, para preparar láminas con un espesor menor que las preparadas con polímeros sin carga tradicionales, con el consiguiente ahorro de espacio y producto.

45 Están también incluidos en la definición de artículos expandidos las láminas expandidas y extruidas de polímeros aromáticos de vinilo que comprenden una matriz celular de un polímero aromático de vinilo, por ejemplo de poliestireno, que tiene una densidad que oscila entre 10 y 200 g/l, una dimensión de celda media que oscila entre 0,001 y 1,00 mm y que contiene de 0,05 a 25% en peso, calculado con respecto al polímero, preferentemente de 0,1 a 8%, de una carga atérmica que comprende dicho coque en forma de partículas con un diámetro medio de las partículas (dimensional) que oscila entre 0,5 y 100 μ m, y un área superficial, medida según la norma ASTM D-3037-89 (BET), que oscila entre 5 y 20 m²/g, preferentemente entre 5 y 20 m²/g. La carga atérmica de coque, añadida al polímero aromático de vinilo de la lámina extruida y expandida, puede comprender hasta un 5% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo, desde 0,01 a 5% en peso, preferentemente desde 0,05 a 4,5% respectivamente de dicho grafito y/o negro de carbón.

55 Los aditivos convencionales normalmente utilizados con materiales tradicionales, tales como pigmentos, estabilizantes, agentes de nucleación, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y de despegue, etc., también se pueden añadir a dichas láminas expandidas y extruidas

60 Otro objeto de la presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de composiciones a base de polímeros expansibles aromáticos de vinilo, por ejemplo en perlas o gránulos, que tienen un aislamiento térmico mejorado y una densidad, tras la expansión, inferior a 50 g/l.

65 En particular, otro objeto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros expansibles aromáticos de vinilo, en perlas o gránulos, indicados anteriormente, que comprende la polimerización en una suspensión acuosa de uno o más monómeros aromáticos de vinilo, posiblemente junto con al menos un comonómero polimerizable en cantidades de hasta a 50% en peso, en presencia de una carga atérmica

que comprende dicho coque en forma de partículas con un diámetro medio de partícula (dimensional) que oscila entre 0,5 y 100 μm y un área superficial que oscila entre 5 y 50 m^2/g , preferentemente entre 5 y 20 m^2/g , que tiene las características mencionadas anteriormente, y por lo menos en presencia de un iniciador radical peróxido y un agente de expansión añadido antes, durante o al final de la polimerización.

La carga atérmica también pueden comprender hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo desde 0,01 a 5% en peso, preferentemente desde 0,05 a 4,5%, de dicho grafito y/o negro de carbón respectivamente. El grafito sintético o natural puede tener un diámetro de partícula que oscila entre 0,5 y 50 μm , con un área superficial de 5 a 50 m^2/g . El negro de carbón puede tener un diámetro de partícula medio que oscila entre 10 y 1.000 nm, con un área superficial de 5 a 40 m^2/g .

La polimerización se lleva a cabo en una suspensión acuosa con sales inorgánicas de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato tricálcico o fosfato de magnesio. Estas sales se pueden añadir a la mezcla de polimerización ambas finamente subdivididas o sintetizadas *in situ* por reacción, por ejemplo, entre pirofosfato de sodio y sulfato de magnesio.

Dichas sales inorgánicas están asistidas en su acción de suspensión por agentes aniónicos tensioactivos, por ejemplo dodecibenceno sulfonato sódico o sus precursores tales como metabisulfito de sodio, como se describe en la patente US nº 3.631.014.

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

El sistema de iniciación comprende normalmente dos peróxidos, el primero con un tiempo de reducción a la mitad de una hora entre 85 y 95°C y el otro con un tiempo de reducción a la mitad de una hora entre 110 y 120°C. Ejemplos de estos iniciadores son terc-butilperoxi-2-etilhexanoato de terc-butilperbenzoato.

El polímero o copolímero aromático de vinilo que se obtiene tiene un peso molecular medio P_m de 50.000 a 250.000, preferentemente de 70.000 a 200.000. En general, más detalles sobre procedimientos para la preparación de polímeros expansibles aromáticos de vinilo en suspensión acuosa o, más generalmente, polimerización en suspensión, se pueden encontrar en *Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics* C31 (263) 215-299 (1991).

Para mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible aumentar la viscosidad de la solución de reactivo de monómeros aromáticos de vinilo, que debe ponerse en suspensión en agua, disolviendo polímero aromático de vinilo en el mismo, hasta una concentración de 1 a 30% en peso, preferentemente 5 a 20%, calculado con respecto al peso de los monómeros. La solución se puede obtener disolviendo un polímero preformado en la mezcla de reactivos (por ejemplo polímero reciente o los productos de desecho de polimerizaciones y/o expansiones anteriores) o mediante una pre-polimerización de la masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtengan las concentraciones mencionadas anteriormente, y, continuando posteriormente la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los aditivos restantes.

Durante la polimerización en suspensión, se utilizan aditivos para la polimerización, según métodos bien conocidos por los expertos en este campo, que suelen ser los que se destinan a la producción de polímeros aromáticos de vinilo expansibles, tales como agentes estabilizantes de la suspensión, agentes de transferencia de cadena, coadyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes, etc. En particular, durante la polimerización, es preferente añadir un sistema retardante de la llama que comprende retardadores de llama, en una cantidad que oscila entre 0,1 a 8% y productos sinérgicos en cantidades que van desde 0,05 a 2% con respecto al peso resultante del polímero. Agentes ignífugos particularmente adecuados para los polímeros aromáticos de vinilo expansibles objeto de la presente invención son los compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos bromados, tales como el hexabromociclododecano, pentabromo-monoclorociclohexano y éter pentabromofenil alílico. Los productos sinérgicos que pueden utilizarse son el peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 3,4-ditnietil-3, 4-difenil butano, 3,6,9-trietil-3,6,9- trimetil-1,4,7-triperoxiionano.

Los agentes de expansión se añaden preferentemente durante la fase de polimerización, o posteriormente, por medio de la tecnología de resuspensión. En particular, este último comprende las fases siguientes:

- polimerización en suspensión acuosa de uno o más monómeros aromáticos de vinilo, al menos en la presencia de la carga atérmica que comprende coque;
- separación de las perlas o gránulos obtenidos de este modo;
- resuspensión en agua de las perlas o gránulos y calentamiento hasta que se obtiene su forma esférica;
- adición a la suspensión de los agentes de expansión y mantenimiento de las perlas en contacto con la misma hasta su impregnación; y

- reseparación de las perlas.

Los agentes de expansión se seleccionan de entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono, tales como n-pentano, isopentano, ciclopentano o mezclas de los mismos; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoro-etano, 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono; agua, y alcohol etílico.

Al final de la polimerización, se obtienen perlas/gránulos sustancialmente esféricos de polímero expansible, con un diámetro medio que oscila entre 0,2 y 2 mm, preferentemente entre 1 y 1,5 mm, en los que dicha carga atérmica, que comprende coque y dichos otros aditivos posibles, se dispersan de manera homogénea.

Los gránulos se descargan a continuación del reactor de polimerización y se lavan, en continuo o por lotes, con agentes tensioactivos no iónicos o, alternativamente, con ácidos, tal como se describe la patente US nº 5.041.465. Los gránulos de polímero pueden tratarse térmicamente con aire caliente entre 30 y 60°C.

Otro objeto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar en masa continua, composiciones de polímeros aromáticos de vinilo expansibles, en perlas o gránulos, que comprende las siguientes etapas en serie:

i. mezclar un polímero aromático de vinilo en forma granular o ya en estado fundido, con un peso molecular medio P_m que oscila entre 50.000 y 250.000, preferentemente entre 70.000 y 200.000, con una carga atérmica comprende dicho coque en forma de partículas, con un diámetro medio de partícula de 0,5 a 100 μm , y un área superficial que oscila entre 5 y 50 m^2/g , preferentemente entre 5 y 20 m^2/g , que tiene las características mencionadas anteriormente. La carga atérmica también puede comprender hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo de 0,01 a 5% en peso, preferentemente de 0,05 a 4,5%, de dicho grafito y/o negro de carbón. El grafito natural o sintético puede tener un diámetro de partícula que oscila preferentemente entre 1 y 15 μm , con un área superficial comprendida entre 5 y 50 m^2/g . El negro de carbón puede tener un diámetro de partícula que oscila entre 10 y 1.000 nm, con un área superficial comprendida entre 5 y 40 m^2/g . Otros posibles aditivos, ya descritos, entre los cuales los pigmentos, estabilizantes, agentes de nucleación, sistemas retardantes de la llama, agentes antiestáticos, agentes de despegue, etc. se pueden añadir también en esta etapa ya sea total o parcialmente;

ii. opcionalmente, si no está ya en estado fundido, calentando el polímero aromático de vinilo de la mezcla (i) a una temperatura mayor que el punto de fusión del polímero aromático de vinilo;

iii. incorporar dicho agente de expansión y, posiblemente, una parte o la totalidad de dichos otros aditivos en el polímero fundido;

iv. mezclar la composición polimérica obtenida de este modo por medio de elementos mezcladores estáticos o dinámicos, y

v. granular la composición obtenida de este modo en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.

Al final de la granulación, pueden obtenerse perlas/gránulos de polímero expansible con una forma sustancialmente esférica con un diámetro medio que oscila entre 0,2 y 2 mm, preferentemente entre 1 y 1,5 mm, en los que la carga atérmica que comprende dicho coque, y dichos otros posibles aditivos, demuestra que esta homogéneamente dispersado a simple vista.

Según la presente invención, la etapa (i) se puede efectuar alimentando el gránulo polimérico ya formado, posiblemente mezclado con productos de desecho del tratamiento, en un extrusor. En este momento, los componentes se mezclan en el mismo y la fracción polimérica se funde posteriormente y se añaden un agente de expansión y otros posibles aditivos.

Alternativamente, el polímero se puede utilizar ya en estado fundido, procedente directamente de la planta de polimerización (en solución), en particular procedente de unidad de desvolatilización relacionada, según un proceso conocido para los expertos en este campo como "proceso de masa continuo". El polímero fundido se alimenta a los dispositivos adecuados, por ejemplo a un mezclador dinámico o estático, donde se mezcla con los aditivos, por ejemplo con la carga atérmica, y con el agente de expansión y se extruye posteriormente para dar las perlas/gránulos expansibles, objeto de la presente invención.

Los gránulos (o perlas) de la composición polimérica pueden fundirse a una temperatura inferior o igual a la temperatura de transición vítrea (T_g) o incluso ligeramente superior, por ejemplo, la T_g aumentada hasta en 8°C, posiblemente a presión. Un método detallado para la preparación de polímeros aromáticos de vinilo en masa continua, se describe en la solicitud de patente internacional WO 03/53651.

5 En general, es posible incorporar por lo menos dichos aditivos atérmicos en una mezcla madre, basada en un polímero aromático de vinilo que tiene un peso molecular medio P_m de 50.000 a 250.000, preferentemente de 70.000 a 200.000, para facilitar su mezcla con la corriente polimérica y de simplificar la gestión de la planta. En la mezcla madre, el contenido de carga atérmica, que comprende dicho coque y posiblemente dicho negro de carbón y/o grafito, oscila entre el 15 y el 60% en peso.

10 En particular, en el caso de la polimerización en suspensión acuosa, la mezcla maestra en bolitas puede disolverse en el monómero aromático de vinilo. En el caso de la polimerización en masa, por otra parte, la mezcla madre en forma de bolitas se puede mezclar con los gránulos o con el polímero en estado fundido procedente de la polimerización en disolución.

15 Aún más específicamente, en el caso de la polimerización en masa continua, la mezcla madre en bolitas puede disolverse en el monómero aromático de vinilo/mezcla de disolventes antes de que ésta se alimente al reactor de polimerización en disolución.

20 Al final de la polimerización, ya sea en suspensión o en masa continua, las perlas o gránulos expansibles obtenidos se someten a pretratamiento que se aplica normalmente a las composiciones convencionales expansibles y que consiste esencialmente en:

- 20 - cubrir las perlas o gránulos con un agente antiestático líquido tal como aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, etc. Dicho agente permite que el revestimiento se adhiera y facilita el cribado de las perlas preparadas en suspensión;
- 25 - aplicar el revestimiento a dichas perlas o gránulos, que consiste esencialmente 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 de magnesio.

30 Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de láminas extruidas y expandidas de polímeros aromáticos de vinilo que comprende:

35 a1. mezclar un polímero aromático de vinilo en forma de bolitas, gránulos o perlas y por lo menos una carga atérmica que comprende de 0,05 a 25% en peso, calculada con respecto al polímero, de dicho coque en forma de partículas con un diámetro medio de las partículas (dimensional) que oscila entre 0,5 y 100 μm y un área superficial, medida según la norma ASTM D-3037-89 (BET), que oscila desde 5 a 50 m^2/g , preferentemente de 5 a 20 m^2/g ;

40 b1. calentar la mezcla (a1) a una temperatura que oscila entre 180 y 250°C a fin de obtener una masa fundida polimérica que se somete a homogeneización;

c1. añadir por lo menos un agente de expansión a la masa fundida polimérica, y posiblemente dichos aditivos, por ejemplo dicho sistema retardante de la llama;

45 d1. la homogeneización de la masa fundida polimérica que engloba el agente de expansión;

e1. enfriar homogéneamente la masa fundida de polímero (d1) a una temperatura no superior a 200°C y no inferior a la T_g de la composición polimérica resultante;

50 f1. extrusión de la masa fundida polimérica a través de una boquilla al fin de obtener una lámina de polímero expandido.

55 Según una forma de realización del procedimiento para la producción de ampliación de las láminas expandidas y extruidas, que es otro objeto de la presente invención, la carga atérmica de coque añadida al polímero aromático de vinilo puede comprender hasta un 5% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo de 0,01 a 5% en peso, preferentemente de 0,05 a 4,5%, de grafito y/o negro de carbón, respectivamente. El grafito natural o sintético, puede tener un diámetro de partícula (MT50) que oscila entre 0,5 y 50 μm , con un área superficial que oscila entre 5 y 50 m^2/g . El negro de carbón puede tener un diámetro medio de partícula que oscila entre 10 y 1.000 nm, con un área superficial que oscila entre 5 y 40 m^2/g .

60 Según una forma de realización alternativa del proceso para la producción de ampliación de láminas extruidas y expandidas, objeto de la presente invención, el polímero aromático de vinilo en forma de bolita está total o parcialmente sustituido por las composiciones de polímeros aromáticos de vinilo en perlas/gránulos descritos o preparados, según uno de los procesos descritos anteriormente.

Además en el proceso para la producción de láminas extruidas y expandidas el polímero aromático de vinilo en forma de bolita está total o parcialmente sustituido por polímeros aromáticos de vinilo en los que la carga atérmica se ha dispersado como mezcla madre o como derivados de productos finales tras el consumo.

- 5 Más detalles sobre procedimientos para la preparación de láminas extruidas y expandidas de polímeros aromáticos de vinilo se pueden encontrar en solicitud de patente internacional WO 06/128656.

Se proporcionan a continuación algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos para una mejor comprensión de la presente invención y para su forma de realización.

10

Ejemplo 1

15 Se carga una mezcla en un recipiente cerrado y se agita, consistente en 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 100 partes de estireno, 0,25 partes de t-butilperoxi-2-etilhexanoato, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo y 2 partes de coque calcinado 4023 comercializado por la compañía Asbury Graphite Mills Inc. (EE.UU.), con un diámetro de partícula MT50% de aproximadamente 5 μm , una BET de aproximadamente 20 m^2/g . La mezcla se calienta bajo agitación a 90°C.

20 Después de aproximadamente 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 más a 125°C, se enfría luego y se descarga el lote.

25 Los gránulos de polímero expansible producidos de este modo se recogen posteriormente y se lavan con agua desmineralizada que contiene 0,05% de un agente tensioactivo no iónico consistente en un ácido graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, comercializado por Hunstman con la denominación comercial de Empilan 2638. Los gránulos se secan a continuación en una corriente de aire caliente, se añade 0,02% de un agente tensioactivo no iónico, que consiste en un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno en una base de glicerina, comercializado por Dow (Voranol CP4755) y posteriormente se criban separando una fracción con un diámetro que oscila entre 1 y 1,5 mm.

30

Se demostró que esta fracción representa el 40%, siendo 30% la fracción entre 0,5 y 1 mm, 15% la fracción entre 0,2 y 0,5 mm, y 15% la fracción gruesa, entre 1,5 y 3 mm.

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

El producto se expande previamente con vapor a una temperatura de 100°C, se deja envejecer durante 1 día y se utiliza para el moldeo de bloques (con dimensiones de 1040 x 1030 x 550 mm).

40 Los bloques se cortaron a continuación para preparar placas planas en las que se mide la conductividad térmica. La conductividad térmica, medida después de 5 días de residencia en una estufa a 70°C, fue de 35,0 mW/mK mientras que la de la lámina que tiene la misma densidad (17 g/l) preparada con un producto de referencia tradicional (EXTIR A-5000) fue igual a 40 mW/mK.

45 Ejemplo comparativo 1

Se adopta el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 con la excepción de que el coque se sustituye por negro de carbón N990 producido por Concarb (EE.UU.). Este carbón tiene un diámetro de las partículas primarias de alrededor de 230 nm y un área superficial (BET) de aproximadamente 12 m^2/g .

50

La lámina obtenida tiene una conductividad térmica de 36,5 mW/mK.

Ejemplo 2

55 En un recipiente cerrado y agitado se carga una mezcla, compuesta por 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de fosfato tricálcico y de sodio, 100 partes de estireno, 0,25 partes de terc-butilperoxi-2-etilhexanoato, 0,25 partes de terc-butilperbenzoato, 0,01 partes de metabisulfito de sodio y 2 partes de carbón utilizado en el ejemplo 1. La mezcla se calienta en agitación a 90°C

60 Después de aproximadamente 2 horas a 90°C, la mezcla se calienta durante 2 horas más a 100°C, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e isopentano, la mezcla se calienta durante otras 4 horas a 125°C, a continuación se enfría y se descarga.

65 Los gránulos de polímero expansible producidos de este modo se procesan como en el ejemplo 1, separando la fracción con un diámetro que oscila entre 1 y 1,5 mm.

Se demostró que esta fracción representa el 60%, siendo el 25% la fracción de 0,5 a 1 mm, el 5% la fracción de 0,2 a 0,5 mm y el 10% la fracción gruesa, de 1,5 a 3 mm.

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

La expansión y el moldeo se efectuaron como se describe en el ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser 34,5 mW/mK.

Ejemplo 3

En un recipiente cerrado y agitado se carga una mezcla, compuesta por 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de fosfato tricálcico y de sodio, 100 partes de estireno, 0,30 partes de terc-butilperoxi-2-etilhexanoato, 0,25 partes de terc-butilperbenzoato, 0,01 partes de metabisulfito de sodio y 4 partes de coque utilizado en el ejemplo 1. La mezcla se calienta en agitación a 90°C

Después de aproximadamente 2 horas a 90°C, la mezcla se calienta durante 2 horas más a 100°C, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e isopentano, la mezcla se calienta durante otras 4 horas a 125°C, a continuación se enfría y se descarga.

Los gránulos de polímero expansible producidos de este modo se procesan como en el ejemplo 1, separando la fracción con un diámetro que oscila entre 1 y 1,5 mm.

Se demostró que esta fracción representa el 60%, siendo el 25% la fracción de 0,5 a 1 mm, el 5% la fracción de 0,2 a 0,5 mm y el 10% la fracción gruesa, de 1,5 a 3 mm.

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

La expansión y el moldeo se efectuaron como se describe en el ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser 33 mW/mK.

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 2 sustituyendo el coque calcinado 4023 por el tipo de coque de aguja 4727 comercializado por Asbury Graphite Mills Inc. (EE.UU.) que tiene un diámetro de partícula MT50% de aproximadamente 6 micras, un BET de aproximadamente 11 m²/g. La conductividad térmica resultó ser de 34 mW/mK a 17 g/l.

Ejemplo 5

Se repitió el ejemplo 4 añadiendo, además del 2% de coque 4727, 2% de negro de carbón N990, producido por Concarb (EE.UU.). La conductividad térmica resultó ser de 32,5 mW/mK a 17 g/l.

Ejemplo 6

Se repitió el ejemplo 3 añadiendo 1,5% de hexabromociclododecano, Saytex HP900 comercializado por Albmarle y 0,3% de peróxido de dicumilo para preparar el producto ignífugo. La fracción de 1 a 1,5 mm se procesa a continuación como en el ejemplo 1. Se colocan las láminas en una estufa a 70°C durante 2 días para eliminar el pentano residual. Las muestras de ensayo se recogen a continuación (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de la prueba pasan la prueba. La conductividad térmica se mantiene invariable.

Ejemplo 7

En un extrusor de doble husillo se mezclan 78 partes de poliestireno N1782 producidos por Polimeri Europa; 2 partes de etilen-bis-estereamida; 20 partes de coque calcinado 4023 utilizado en el ejemplo 1. El producto extruido se utiliza como mezcla madre, en la producción de las composiciones expansibles de la presente invención ilustradas a continuación.

Un reactor en agitación se alimentaron 89,8 partes de etilbenceno, 730,0 partes de estireno, 56,2 partes de α -metil-estireno y 0,2 partes de divinil-benceno. Se introducen en el reactor 123,8 partes de la mezcla madre preparada como se ha indicado anteriormente y se disuelven (total: 1.000 partes). La reacción se lleva a cabo a 125°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas. La composición líquida a la salida se alimenta entonces a un segundo reactor donde se completa la reacción a 135°C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas.

La composición resultante, que en adelante se denomina "Composición (A)", con una conversión de 72%, se calienta a 240°C y posteriormente se alimenta al desvolatilizador para eliminar el disolvente y monómero residual. Se caracteriza por una temperatura de transición vítrea de 104°C, un índice de fluidez (MFI 200°C, 5 kg) de 8 g/10

minutos, un peso molecular P_m de 200.000 g/mol y una relación P_m/P_n de 2,8, en la que P_m es el peso molecular medio ponderado y P_n es el peso molecular medio numérico.

La composición (A) se alimenta, desde el desvolatilizador, a un intercambiador de calor para bajar su temperatura a 170°C.

Se alimentan 120,7 partes de N2982 de poliestireno producidas por Polimeri Europa, 24,2 partes de BR-E 5300 (hexabromociclo-dodecano estabilizado, comercializado por Chemtura) y 5,1 partes de PerKadox 30[®] (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, comercializado por Akzo Nobel) para un total de 150 partes, a una segundo extrusor de doble husillo. Una bomba de engranajes aumenta la presión de alimentación de este aditivo fundido a 26 MPa manométricos (260 bar g.). 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) se presurizan a continuación y se inyectan en la alimentación del aditivo. La mezcla se completa con la utilización de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C. La composición obtenida de este modo se describe a continuación como "Composición (B)".

La composición (B) se añade a 850 partes de la composición (A) procedentes del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan a continuación por medio de elementos mezcladores estáticos para un tiempo de residencia medio calculado de 7 minutos. La composición se distribuye a la boquilla, donde se extruye a través de una serie de orificios con un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y corte con una serie de cuchillas rotativas (según el método descrito en patente US nº 7.320.585).

La presión en la cámara de granulación es de 0,5 MPa manométricos (5 bar g.) y la velocidad de cizallamiento se seleccionan a fin de obtener gránulos con un diámetro medio de 1,2 mm. El agua se utiliza como un líquido de refrigeración por pulverización y se utiliza nitrógeno como gas portador.

Los gránulos resultantes se secan con un secador centrífugo y a continuación se cubren con un revestimiento. El revestimiento se prepara añadiendo a los gránulos 3 partes de monoestearato de glicerilo, 1 parte de estearato de cinc y 0,2 partes de glicerina por cada 1.000 partes de gránulos secos. Los aditivos del recubrimiento se mezclan con el granulado por medio de un mezclador de husillo continuo.

La expansión de los gránulos y el moldeo se efectúa como se describe en el ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser 32,0 mW/mK.

Algunas de las láminas, obtenidas como se describe en el ejemplo 1, se ponen en una estufa a 70°C durante 2 días. Las muestras de ensayo se recogen a continuación (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de la prueba pasan la prueba.

Ejemplo 8

En un extrusor de doble husillo se mezclan 68 partes de poliestireno N1782; 2 partes de etilen-bis-estereamida y 30 partes de coque de aguja 4727. El producto extruido, denominado en adelante, composición "C", se utiliza como mezcla madre, en la producción de las composiciones expansibles de la presente invención.

Se alimentan a un reactor en agitación 89,8 partes de etilbenceno, 853,8 partes de estireno, 56,4 partes de α -metilbenceno (total: 1.000 partes).

La reacción se lleva a cabo a 125°C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas. La composición de fluido de salida se alimenta entonces a un segundo reactor donde se completa la reacción a 135°C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas.

La composición resultante, denominada en adelante "Composición D", con una conversión de 72%, se calienta a 240°C y posteriormente se alimenta a la desvolatilizador para retirar el disolvente y el monómero residual. La composición se alimenta, desde el desvolatilizador, a un intercambiador de calor para bajar su temperatura a 170°C.

Se alimentan 120,7 partes de poliestireno N2982, 24,2 partes de BR-5300 (hexabromociclododecano estabilizado, comercializado por Chemtura), 5,1 partes de PerKadox 30[®] (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, comercializado por Akzo Nobel) y 133,3 partes de composición C indicada anteriormente, para un total de 283,3 partes, a un segundo extrusor de doble husillo. Una bomba de engranajes aumenta la presión de alimentación de este aditivo fundido a 26 MPa manométricos (260 bar g). Se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) a continuación y se inyectan en la alimentación del aditivo. La mezcla se completa con mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190°C.

La composición así mezclada se añade a 716,7 partes de la composición (D) procedentes del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan a continuación por medio de elementos mezcladores estáticos para un tiempo medio de residencia calculado de 7 minutos. La composición se distribuye a continuación a la boquilla, donde se

extruye a través de una serie de orificios con un diámetro de 0,7 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y se corta con una serie de cuchillas giratorias como en el Ejemplo 7, a fin de, sin embargo, obtener gránulos que tienen un diámetro medio de 1,4 mm.

5 Los gránulos resultantes se secan con un secador centrífugo y después se cubren con un revestimiento, tal como se describe en el ejemplo 7.

La fracción f vacía resultó ser del 7,7%, mientras que el diámetro medio de las cavidades, observado con ayuda de un microscopio óptico, es de 15 a 60 μm .

10 La expansión de los gránulos y el moldeo se efectuaron como se describe en el ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser 31 mW/mK.

15 Algunas de las láminas, obtenidas como se describe en el ejemplo 1, se colocan en una estufa a 70°C durante 2 días. Se recogen a continuación unas muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de la prueba pasan la prueba.

Ejemplo 9

20 En un extrusor de doble husillo se mezclan 926,5 partes de poliestireno N1782, 40 partes de coque de aguja 4727; 10 partes de talco HTP2 producido por Imi Fabi, 4 partes de Perkadox 30 y 19,5 partes de BR-E 5300 (total: 1.000 partes).

25 La mezcla así obtenida se lleva a una presión de 25 MPa (250 bar) mediante una bomba de engranajes.

95 partes de la composición fundida obtenida de este modo se mezclan con 5 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%).

30 El producto resultante se lleva a una temperatura de 160°C; se granula a continuación, se seca y se cubre con una capa en las condiciones descritas en el ejemplo 8.

La fracción vacía resultó ser del 6,5%.

35 La expansión de los gránulos y el moldeo se efectuaron como se describe en el ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser 30,8 mW/mK.

40 Algunas de las láminas, obtenidas como se describe en el ejemplo 1, se colocan en una estufa a 70°C durante 2 días. Se recogen a continuación muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de la prueba pasan la prueba.

Ejemplo 10

45 Se repitió el ejemplo 7 aumentando la concentración de coque 4023 desde 123,8 partes a 247,6 partes. Como en el ejemplo 7, las 247,6 partes de concentrado se alimentan al reactor y se disuelven (total: 1.000 partes). La conductividad térmica resultó ser 30,5 mW/mK.

Ejemplo 11

50 Una mezcla (A) que consta de 98 partes en peso de poliestireno N1782 y 2 partes de coque calcinado 4023 del Ejemplo 1 se alimenta en continuo a un sistema de dos extrusoras en serie.

La temperatura dentro del primer extrusor es 220°C para permitir que el poliestireno se funda y se mezcle con los aditivos.

55 Se alimentan 2 partes de alcohol etílico y 4 partes de dióxido de carbono como agente de expansión, con respecto a 100 partes de la mezcla (A) a la mezcla así obtenida.

La masa fundida polimérica que comprende el sistema de expansión se homogeneiza y se enfría a 120°C y se extruye a través de una boquilla que tiene una sección transversal rectangular y dimensiones de 300 mm x 1,5 mm.

60 Se obtiene una lámina continua que tiene un espesor de 120 mm. La densidad de la lámina es de 35 g/l, el tamaño medio de las células (sustancialmente esféricas) dentro de la lámina es de aproximadamente 500 μm . La conductividad térmica resultó ser 34 mW/mK.

Ejemplo comparativo 11

Se repite el mismo procedimiento que en el ejemplo 11 con la excepción de que no se incorpora ningún agente atérmico.

5 La lámina obtenida presenta una densidad de 35 g/l y un tamaño medio de las células dentro de la lámina de nuevo de aproximadamente 500 μm . La conductividad térmica resultó ser de 38 mW/mK.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de polímeros aromáticos de vinilo expansibles que comprenden:
 - 5 a) una matriz polimérica obtenida por polimerización de una base que comprende 50 a 100% en peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;
 - b) 1 a 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión englobado en la matriz polimérica;
 - 10 c) 0,05 a 25% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una carga atérmica que comprende coque, en forma de partículas, con un diámetro medio de las partículas comprendido entre 0,5 y 100 μm y con un área superficial, medida según la ASTM D-3037/89 (BET), comprendida entre 5 y 50 m^2/g .
- 15 2. Composiciones según la reivindicación 1, en el que la carga de coque atérmica comprende hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de grafito y/o negro de carbón.
3. Composiciones según la reivindicación 2, en las que el grafito, natural o sintético, presenta un diámetro medio de partícula comprendido entre 0,5 y 50 μm y un área superficial comprendida entre 5 y 50 m^2/g .
- 20 4. Composiciones según la reivindicación 2, en las que el negro de carbón presenta un diámetro medio de partícula comprendido entre 10 y 1.000 nm y un área superficial comprendida entre 5 y 40 m^2/g .
- 25 5. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprenden de 0,1 a 8% en peso, con respecto al polímero (a), de un aditivo bromado autoextinguible que contiene por lo menos 30% en peso de bromo y 0,05 a 2% en peso, de nuevo con respecto al polímero (a), de un producto sinérgico que contiene por lo menos un enlace C-C u O-O lábil.
- 30 6. Artículos expandidos que se pueden obtener con los polímeros aromáticos de vinilo expansibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una densidad comprendida entre 5 y 50 g/l y una conductividad térmica comprendida entre 25 y 50 mW/mK.
- 35 7. Láminas extruidas expandidas de polímeros aromáticos de vinilo que comprende una matriz celular de un polímero aromático de vinilo que presenta una densidad comprendida entre 10 a 200 g/l, unas dimensiones de celda medias comprendidas entre 0,05 y 1,00 mm y que contiene 0,05 a 25 % en peso de una carga atérmica que comprende dicho coque en forma de partículas con un diámetro medio de las partículas comprendido entre 0,5 y 100 μm y un área superficial, medida según la ASTM D-3037/89 (BET), comprendida entre 5 y 50 m^2/g .
- 40 8. Láminas extruidas expandidas según la reivindicación 7, en las que la carga atérmica de coque comprende hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero, de dicho grafito y/o negro de carbón respectivamente.
- 45 9. Procedimiento para la preparación de las composiciones de polímeros aromáticos de vinilo expansibles, en perlas o gránulos, según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende polimerizar en una suspensión acuosa uno o más monómeros aromáticos de vinilo, posiblemente junto con por lo menos un comonómero polimerizable en una cantidad de hasta 50% en peso, en presencia de una carga atérmica que comprende coque en forma de partículas con un diámetro medio de partícula (dimensional) comprendido entre 0,5 y 100 μm y un área superficial comprendida entre 5 y 50 m^2/g y por lo menos en presencia de un iniciador radical peróxido y un agente de expansión añadido antes, durante o al final de la polimerización.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la carga atérmica comprende asimismo hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero, de dicho grafito y/o negro de carbón.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que la viscosidad de la solución de reactivo de monómeros aromáticos de vinilo, que debe ponerse en suspensión en agua, es aumentada al disolver el polímero aromático de vinilo en dicha solución, hasta una concentración comprendida entre 1 y 30 % en peso, con respecto al peso de los monómeros aromáticos de vinilo.
- 60 12. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que la viscosidad de la solución de reactivo de monómeros aromáticos de vinilo, que debe ponerse en suspensión en agua, es aumentada al prepolimerizar el monómero o la mezcla de monómeros en masa, hasta una concentración de polímero comprendida entre 1 y 30% en peso con respecto al peso de los monómeros aromáticos de vinilo es obtenida.
- 65 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que, al final de la polimerización, se obtienen perlas/gránulos sustancialmente esféricos de polímero expansible, con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm, dentro de los cuales se dispersa dicha carga atérmica que comprende dicho coque y dichos otros aditivos posibles.

14. Procedimiento para preparar en masa en continuo las composiciones de polímeros de vinilo aromáticos expansibles, en perlas o gránulos, según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas siguientes en serie:
- 5 i. mezclar un polímero aromático de vinilo en gránulos o ya en estado fundido, con un peso molecular medio P_m comprendido entre 50.000 y 250.000, preferentemente entre 70.000 y 200.000, con una carga atérmica que comprende coque en forma de partículas, con un diámetro medio de partícula comprendido entre 0,5 y 100 μm y un área superficial comprendida entre 5 y 50 m^2/g , preferentemente entre 5 y 20 m^2/g y otros aditivos posibles;
 - 10 ii. opcionalmente, si no se encuentra ya en estado fundido, calentar el polímero aromático de vinilo de la mezcla (i) a una temperatura superior al punto de fusión del polímero aromático de vinilo;
 - 15 iii. incorporar dicho agente de expansión y otros aditivos posibles, tales como dicho sistema retardante de la llama, en el polímero fundido;
 - 20 iv. mezclar la composición polimérica así obtenida por medio de unos elementos mezcladores estáticos o dinámicos; y
 - v. granular la composición así obtenida en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la carga atérmica comprende asimismo hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero final, de dicho grafito y/o negro de carbón.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, en el que al final de la granulación, se obtienen perlas/gránulos sustancialmente esféricos de polímero expansible, con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm.
- 30 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en el que los aditivos atérmicos son incorporados a una mezcla madre, sobre la base de un polímero aromático de vinilo que presenta un peso molecular medio P_m comprendido entre 50.000 y 250.000.
- 35 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el contenido de carga atérmica en la mezcla madre, que comprende dicho coque y opcionalmente dicho negro de carbón y/o grafito, está comprendido entre 15 a 60% en peso.
- 40 19. Procedimiento según la reivindicación 17 o 18, en el que la mezcla madre en forma de bolita se disuelve en el monómero aromático de vinilo.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, en el que la mezcla madre en forma de bolitas se mezcla con el gránulo o con el polímero en estado fundido procedente de la polimerización en solución.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, en el que la mezcla madre en forma de bolita se disuelve en la mezcla monómero aromático de vinilo/disolvente antes de que el reactor para la polimerización en solución sea alimentado con ésta.
- 45 22. Procedimiento para la producción de láminas expandidas y extruidas de polímeros aromáticos de vinilo según las reivindicaciones 7 u 8, que comprende:
- 50 a1. mezclar un polímero aromático de vinilo en forma de bolitas y por lo menos una carga atérmica que comprende de 0,05 a 25% en peso, calculado con respecto al polímero, de coque en forma de partículas con un diámetro medio de las partículas (dimensional) comprendido entre 0,5 y 100 μm y un área superficial, medida según la ASTM D-3037-89 (BET), comprendida entre 5 a 50 m^2/g ;
 - 55 b1. calentar la mezcla (a1) a una temperatura comprendida entre 180 y 250°C a fin de obtener una masa fundida polimérica que se somete a homogeneización;
 - c1. añadir por lo menos un agente de expansión a la masa fundida polimérica, y posiblemente dichos aditivos, por ejemplo, dicho sistema retardante de la llama;
 - 60 d1. homogeneizar la masa fundida polimérica que engloba el agente de expansión;
 - e1. enfriar homogéneamente la masa fundida polimérica (d1) hasta una temperatura no superior a 200°C y no inferior a la T_g de la composición polimérica resultante;
 - 65 f1. extrudir la masa fundida polimérica a través de una boquilla con el fin de obtener una lámina polimérica expandida.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que la carga atérmica de coque añadida al polímero aromático de vinilo comprende hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero, de grafito y/o negro de carbón.
- 5 24. Procedimiento según la reivindicación 22 o 23, en el que el polímero de vinilo aromático en forma de bolitas está total o parcialmente sustituido por las composiciones de polímeros aromáticos de vinilo en perlas/gránulos, descritos o preparados en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 21.
- 10 25. Procedimiento según la reivindicación 22 o 23, en el que el polímero de vinilo aromático en forma de bolitas está total o parcialmente sustituido por polímeros de vinilo aromáticos en el que la carga atérmica se ha dispersado como mezcla madre o como derivados de los productos finales después del consumo.