

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 542**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

B29C 44/34 (2006.01)

C08J 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2007 E 07846638 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2092002**

54 Título: **Polímeros vinil aromáticos expandibles, con aislamiento térmico mejorado, y proceso para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

23.11.2006 IT MI20062245

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 433 542 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

Polímeros vinil aromáticos expandibles, con aislamiento térmico mejorado, y proceso para la preparación de los mismos

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a polímeros vinil aromáticos expandibles, con una capacidad de aislamiento térmico mejorada, y al proceso para la preparación de los mismos.

10 [0002] Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polímeros vinil aromáticos expandibles, los cuales, después de la expansión, presentan una conductividad térmica reducida también con una baja densidad, y a los productos así obtenidos.

15 [0003] Los polímeros vinil aromáticos expandibles, y entre ellos, en particular, el poliestireno expandible, son productos conocidos que se han usado durante mucho tiempo para la preparación de artículos expandidos que pueden adoptarse en varios campos de aplicación, entre los cuales uno de los más importantes es el campo del aislamiento térmico.

20 [0004] Estos productos expandidos se obtienen hinchando, en un molde cerrado, perlas de polímero expandible impregnadas con un gas, y moldeando las partículas hinchadas contenidas en el interior del molde por medio del efecto simultáneo de la presión y la temperatura. El hinchamiento de las partículas se efectúa generalmente con vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente mayor que la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero.

25 [0005] Un campo de aplicación en particular del poliestireno expandido es el del aislamiento térmico en la industria de la construcción, en donde generalmente se usa en forma de láminas planas. Las láminas planas de poliestireno expandidas se usan normalmente con una densidad de aproximadamente 30 g/l ya que la conductividad térmica del polímero presenta un mínimo en estos valores. No resulta ventajoso situarse por debajo de este límite, incluso si fuera técnicamente posible, ya que ello provoca un incremento drástico de la conductividad térmica de la lámina, lo cual debe compensarse mediante un incremento de su grosor. Para evitar este inconveniente, se ha sugerido llenar el polímero con materiales atérmanos tales como grafito, negro de carbón o aluminio.

30 [0006] La patente europea 620.246, por ejemplo, describe un procedimiento para preparar perlas de poliestireno expandible que contienen un material atérmano distribuido en la superficie o, como alternativa, incorporado en el interior de la propia partícula.

35 [0007] La solicitud de patente internacional WO 1997/45477, describe composiciones basadas en poliestireno expandible, que comprenden un polímero de estireno, entre un 0,05 y un 25% de negro de carbón del tipo carbón en fragmentos y entre un 0,6 y un 5% de un aditivo bromado para conseguir que el producto resulte incombustible.

40 [0008] La solicitud de patente Japonesa 63183941 describe el uso de grafito para mejorar el poder aislante de espumas de poliestireno.

[0009] La solicitud de patente JP 60031536 describe el uso de negro de carbón en la preparación de resinas de poliestireno expandibles.

45 [0010] La solicitud de patente internacional WO 2006/108672 A2 describe polímeros vinilaromáticos expandibles que contienen una cantidad definida de un agente de expansión englobado en la matriz polimérica así como una cantidad definida de un aditivo atérmano que comprende negro de carbón distribuido homogéneamente en la matriz polimérica y un proceso para mejorar la capacidad de aislamiento de polímeros vinilaromáticos expandidos.

50 [0011] La solicitud de patente internacional WO 2006/058733 A1 describe granulados de polímero de estireno expandible que contienen una cantidad definida de una sustancia de carga, seleccionada de entre materiales inorgánicos en polvo específicos, y una cantidad definida de negro de carbón o grafito, un método para producir dichos granulados y plásticos expandidos en partículas, obtenidos según la manera mencionada, que presentan una conductividad térmica reducida.

55 [0012] La solicitud de patente internacional WO 2006/61571 describe composiciones basadas en poliestireno expandible que comprenden un polímero de estireno que tiene un peso molecular medio en peso Mw de 150.000-450.000, entre un 2 y un 20% en peso de un agente de expansión y entre un 0,05 y menos de un 1% de negro de carbón con un área superficial que va de 550 a 1.600 m²/g.

60 [0013] El solicitante ha observado en estos momentos que es posible preparar un polímero vinil aromático con propiedades termo-aislantes mejoradas, usando un negro de carbón que presenta características físico-químicas seleccionadas.

[0014] Un objetivo de la presente invención se refiere por lo tanto a polímeros vinil aromáticos expandibles, que comprenden:

- a) una matriz obtenida mediante polimerización de entre un 50 y un 100% en peso de uno o más monómeros vinil aromáticos y entre un 0 y un 50% en peso de por lo menos un monómero co-polimerizable;
- b) entre un 1 y un 10% en peso calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión englobado en la matriz polimérica;
- c) entre un 0,01 y un 20% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una sustancia de carga que incluye negro de carbón eléctricamente conductor, con un área superficial reducida y preparado mediante el uso de aceite mineral o acetileno, distribuido de manera homogénea en la matriz polimérica y con un área superficial, medida de acuerdo con la ASTM D-3037/89, que va de 5 a 200 m²/g, preferentemente de 5 a 100 m²/g.

[0015] De acuerdo con la presente invención, el negro de carbón es eléctricamente conductor en la medida en la que tiene una resistencia eléctrica específica inferior a 15 ohm·cm, preferentemente inferior a 10 ohm·cm. El negro de carbón tiene un tamaño dimensional (d₅₀) que va de 30 a 500 nm, preferentemente de 30 a 100 nm. El tamaño dimensional (d₅₀) se mide por medio de un granulómetro láser y representa el diámetro volumétrico medio del 50% de las partículas en polvo. La conductividad eléctrica (ρ) se mide mediante la incorporación de un 25% de negro de carbón en polietileno de alta densidad y la preparación de una muestra de 2 cm de ancho, por lo menos 4 cm de largo y con un grosor que va de 0,5 a 3 mm. La medición de la conductividad eléctrica se efectúa por medio de un ohmímetro de 4 puntos con una alta resistencia interna y se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$\rho = R \times A/L$$

en donde R es la resistencia (ohmios), A el área (cm²) de la muestra cruzada por la corriente eléctrica y L (cm) la distancia entre los electrodos.

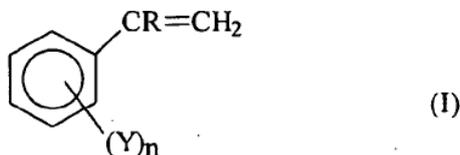
[0016] En una realización preferida de la presente invención, el negro de carbón se prepara partiendo de fueloil o acetileno.

[0017] Un ejemplo de negro de carbón de acuerdo con la presente invención es el negro de carbón Ensaco EN 250 G, producido por Timcal.

[0018] Hay disponible más información sobre negro de carbón conductor, con un área superficial reducida, en "Meeting Application Requirements with Conductive Carbon Blacks" del *Journal of Vinyl and Additive Technology*, de Christine VanBellinqen, Nicolas Probst; *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 48, n.º 7-8/95 págs. 509 a 511; *Carbon Black* de J.B. Donnet, R.C. Barsal y M.J. Wang, Ed. Dekker.

[0019] De acuerdo con la presente invención, la sustancia de carga adicionada al polímero vinil aromático puede incluir hasta un 5% en peso de grafito, por ejemplo, entre un 0,01 y un 5% en peso, preferentemente entre un 0,05 y un 4,5%. El grafito natural o sintético puede tener un tamaño dimensional (d₅₀) que va de 0,5 a 50 µm, con un área superficial de entre 5 y 50 m²/g. Un ejemplo es el producto SFG6 producido por Timcal, que tiene 3,5 µm de d₅₀.

[0020] El término "monómero vinil aromático", según se usa en la descripción y reivindicaciones presentes, se refiere esencialmente a un producto que tiene la siguiente fórmula general:



en donde R es hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un entero que va de 1 a 5 e Y es un halógeno, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcóxilo que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono.

[0021] Son ejemplos de monómeros vinil aromáticos que presentan la fórmula general antes mencionada: estireno, α-metil estireno, metil estireno, etil estireno, butil estireno, dimetil estireno, mono-, di-, tri-, tetra- y pentacloroestireno, bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etcétera. Los monómeros vinil aromáticos preferidos son estireno y α-metil estireno.

[0022] Los monómeros vinil aromáticos que tienen la fórmula general (I) pueden usarse de forma individual o en una mezcla de hasta un 50% en peso con otros monómeros co-polimerizables. Son ejemplos de dichos monómeros ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos C₁-C₄ de ácido metacrílico, 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, met-acrilonitrilo, butadieno, etileno, divinil benceno, anhídrido maleico, etcétera. Los monómeros copolimerizables preferidos son acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

5 **[0023]** Cualquier agente de expansión con capacidad de englobarse en la matriz polimérica vinil aromática puede usarse en combinación con los polímeros expandibles, objeto de la presente invención. Los ejemplos típicos son hidrocarburos alifáticos, Freón, dióxido de carbono, agua, etcétera.

10 **[0024]** El negro de carbón también tiene un contenido de azufre, medido de acuerdo con la ASTM 4527, que va de 0,1 a 2,000 ppm, preferentemente de 50 a 130 ppm, un residuo de cenizas que va de un 0,001 a un 0,05%, preferentemente de un 0,01 a un 0,03% (de acuerdo con la ASTM D-1506-99), una pérdida por calor (medida de acuerdo con la ASTM D-1509) entre un 0,001 y un 1%, preferentemente entre un 0,01 y un 0,5%, un DBPA (medido de acuerdo con la ASTM D-2414) de entre 50 y 500 ml/(100g), preferentemente entre 100 y 300 ml/(100 g) y un índice de yodo (de acuerdo con la ASTM D-1510) que va de 10 a 300 g/kg, preferentemente de 10 a 100 g/kg.

15 **[0025]** El negro de carbón puede adicionarse al polímero vinil aromático o bien a través de polimerización de suspensión o re-suspensión o bien a través de la tecnología de masa continua, en una cantidad tal que su concentración final en el polímero va de un 0,01 a un 20% en peso, preferentemente de un 0,1 a un 6%.

20 **[0026]** Después de la adición de la sustancia de carga, se obtiene un polímero expandible, que puede transformarse para producir artículos expandidos que tienen una densidad que va de 5 a 50 g/l, preferentemente de 10 a 25 g/l. Estos materiales tienen una excelente capacidad de aislamiento térmico, expresada por una conductividad térmica que va de 25 a 50 mW/mK, preferentemente de 30 a 45 mW/mK, la cual es generalmente incluso más de un 10% menor con respecto a la de materiales expandidos equivalentes sin sustancias de carga actualmente en el mercado, por ejemplo, EXTIR A-5,000 de Polimeri Europa SpA. Gracias a esta característica de los polímeros expandibles objeto de la
25 presente invención, es posible preparar artículos térmicamente aislado con un ahorro significativo de material o, por ejemplo, preparar láminas con un grosor menor que las preparadas con polímeros tradicionales sin sustancia de carga, con un ahorro consecuente en espacio y producto.

30 **[0027]** En los polímeros expandibles objeto de la presente invención pueden adicionarse los aditivos convencionales normalmente usados con materiales tradicionales, tales como pigmentos, estabilizadores, agentes retardantes de llama, agentes antiestáticos y separadores, etcétera.

35 **[0028]** Los procedimientos para la preparación de polímeros expandibles con una conductividad térmica mejorada y con una densidad, después de la expansión, menor que 50 g/l, representan un objetivo adicional de la presente invención.

40 **[0029]** En particular, un objetivo adicional de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polímeros vinil aromáticos expandibles, que comprende la polimerización en una suspensión acuosa de uno o más monómeros vinil aromáticos, posiblemente junto con por lo menos un co-monómero polimerizable en cantidades de hasta un 50% en peso, en presencia de una sustancia de carga que incluye negro de carbón eléctricamente conductor que tiene un área superficial que va de 5 a 200 m²/g, con las características antes mencionadas, en presencia de un iniciador radical de peróxido, que posiblemente contiene por lo menos un anillo aromático, y un agente de expansión
adicionado antes, durante o al final de la polimerización.

45 **[0030]** La sustancia de carga puede incluir hasta un 5% en peso de grafito, por ejemplo, entre un 0,01 y un 5% en peso, preferentemente entre un 0,05 y un 4,5%. El grafito sintético o natural puede tener una dimensión que va de 0,5 a 50 μm, con un área superficial de entre 5 y 50 m²/g.

50 **[0031]** 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 pueden adicionarse a la mezcla de polimerización tanto finamente subdivididas como sintetizadas in situ mediante reacción, por ejemplo, entre pirofosfato de sodio y sulfato de magnesio.

55 **[0032]** Estas sales inorgánicas son asistidas en su acción de suspensión por agentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio o precursores tales como metabisulfito de sodio, según se describe US 3.631.014.

[0033] La polimerización también puede llevarse a cabo en presencia de agentes orgánicos de suspensión, tales como polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, etcétera.

60 **[0034]** El sistema de inicio normalmente comprende dos peróxidos, el primero con un tiempo de reducción a la mitad de una hora a entre 85 y 95°C y el otro con un tiempo de reducción a la mitad de una hora a entre 110 y 120°C. Los ejemplos de estos iniciadores son benzoilperóxido y tertbutilperbenzoato.

- 5 [0035] El polímero o copolímero vinil aromático que se obtiene tiene un peso molecular medio Mw que va de 50.000 a 220.000, preferentemente de 70.000 a 200.000. En general, pueden encontrarse más detalles sobre procedimientos para la preparación de polímeros vinil aromáticos expandibles, en solución acuosa o, de forma más general, en polimerización en suspensión, en *Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics* C31 (263) 215-299 (1991).
- 10 [0036] Para mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible mejorar la viscosidad de la solución de reactivo mediante disolución del polímero vinil aromático en la misma, en una concentración de un 1 a un 30% en peso, preferentemente de un 5 a un 20%, calculada con respecto al monómero solo. En una realización preferida de la presente invención, la polimerización en suspensión tiene lugar a través de una solución de polímero vinil aromático en el monómero, o mezcla de monómeros, en donde la concentración de polímero va de un 1 a un 30% en peso. La solución puede obtenerse mediante disolución de un polímero preformado en la mezcla de reactivo (por ejemplo, polímero nuevo o productos residuales de polimerizaciones y/o expansiones previas) o mediante una pre-polimerización en masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtengan las concentraciones previamente mencionadas, y se continúa posteriormente con la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los aditivos restantes.
- 20 [0037] Durante la polimerización en suspensión, se usan aditivos de polimerización que son típicamente aquellos destinados a la producción de polímeros vinil aromáticos expandibles, tales como agentes de estabilización de la suspensión, agentes de transferencia de cadena, co-adyuvantes de expansión, agentes nucleantes, plastificantes, etcétera. En particular, durante la polimerización, es preferible adicionar retardantes de llama en una cantidad que va de un 0,1 a un 8% y productos sinérgicos en cantidades que van de un 0,05 a un 2% con respecto al peso de polímero resultante.
- 25 [0038] Los retardantes de llama particularmente adecuados para los polímeros vinil aromáticos expandibles objeto de la presente invención, son compuestos alifáticos, ciclo-alifáticos, compuestos aromáticos bromados, tales como hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano y éter alílico de pentabromofenilo.
- 30 [0039] Los agentes de expansión se adicionan preferentemente durante la fase de polimerización, o posteriormente por medio de la tecnología de re-suspensión. En particular, esta última comprende las fases de:
- polimerización de suspensión acuosa o en masa de uno o más monómeros vinil aromáticos en presencia solo de la sustancia de carga, incluyendo negro de carbón;
 - separación de las perlas y gránulos así obtenidos;
 - re-suspensión en agua de las perlas o gránulos y calentamiento hasta que se obtiene su forma esférica;
 - 35 - adición a la suspensión de agentes de expansión y mantenimiento de las perlas en contacto con los mismos hasta la impregnación; y
 - separación repetida de las perlas.
- 40 [0040] En una realización preferida de la invención, los agentes de expansión se adicionan durante la fase de polimerización y se seleccionan de entre hidrocarburos alifáticos o ciclo-alifáticos que contienen entre 3 y 6 átomos de carbono; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen entre 1 y 3 átomos de carbono; dióxido de carbono y agua.
- 45 [0041] Los agentes de expansión se seleccionan a partir de hidrocarburos alifáticos o ciclo-alifáticos que contienen entre 3 y 6 átomos de carbono, tales como n-pentano, iso-pentano, ciclopentano o mezclas de los mismos; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen entre 1 y 3 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, diclorodifluorometano, 1,2,2- trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono y agua.
- 50 [0042] Al final de la polimerización, se obtienen perlas de polímero sustancialmente esféricas, con un diámetro medio que va de 0,2 a 2 mm, en las cuales se demuestra que, la sustancia de carga, que incluye negro de carbón, y otros aditivos posibles, se dispersan de manera homogénea.
- 55 [0043] Las perlas se descargan a continuación desde el reactor de polimerización y se lavan, de manera continua o por lotes, con agentes tensioactivos no iónicos o, de manera alternativa, con ácidos, según se describe en la patente US 5.041.465. Las perlas poliméricas pueden tratarse térmicamente con aire caliente entre 30 y 60°C.
- [0044] Un objetivo adicional de la presente invención se refiere a un proceso para preparar en masa en continuo, polímeros vinil aromáticos expandibles, el cual incluye las siguientes etapas en serie:
- 60 i. mezclar un polímero vinil aromático en forma granular o ya en el estado fundido, con un peso molecular medio Mw que va de 50.000 a 220.000, preferentemente de 70.000 a 200.000, según se ha descrito anteriormente, junto con una sustancia de carga que contiene negro de carbón conductor con un área superficial que va de 5 a 200 m²/g, que presenta las características antes mencionadas. La sustancia de carga puede incluir hasta un 5% en peso de grafito, por ejemplo, entre un 0,01 y un 5% en peso, preferentemente entre un 0,05 y un 4,5%. El grafito natural o sintético

puede tener un tamaño dimensional que va de 0,5 a 50 μm , preferentemente de 1 a 15 μm , con un área superficial de entre 5 y 50 m^2/g ;

ii. opcionalmente, calentar el polímero vinil aromático a una temperatura mayor que el punto de fusión relativo;

iii. incorporar el agente de expansión y posibles retardantes de llama en el polímero fundido, antes de la extrusión a través de una matriz;

iv. mezclar la composición polimérica así obtenida por medio de elementos de mezclado estáticos o dinámicos; y

v. granular la composición así obtenida en un dispositivo que incluye una matriz, una cámara de corte y un sistema de corte.

10 **[0045]** Al final de la granulación, pueden obtenerse perlas expandibles con una forma sustancialmente esférica que tiene un diámetro medio que va de 0,2 a 2 mm.

15 **[0046]** De acuerdo con la presente invención, la etapa (i) puede efectuarse mediante alimentación del gránulo polimérico ya formado, posiblemente mezclado con productos residuales del procesado, en una extrusora. Los componentes individuales se mezclan en la misma, y posteriormente la porción polimérica se funde y se adiciona un agente de expansión.

20 **[0047]** De manera alternativa, el polímero puede usarse ya en el estado fundido, viniendo directamente de la planta de polimerización (en solución), particularmente de la unidad de desvolatilización. El polímero fundido se alimenta a dispositivos adecuados, por ejemplo, una extrusora o un mezclador estático, donde se mezcla con los aditivos y a continuación con el agente de expansión, y posteriormente se extruye para proporcionar el granulado expandible, objeto de la presente invención.

25 **[0048]** Los gránulos de la composición polimérica pueden recalentarse hasta una temperatura menor que o igual a la temperatura de transición vítrea (T_g) o incluso ligeramente mayor, por ejemplo, la T_g más hasta 8°C, posiblemente bajo presión. En la solicitud de patente internacional WO 03/53651 se describe un método detallado para preparar polímeros vinil aromáticos en masa en continuo.

30 **[0049]** Al final de la polimerización, o bien en suspensión o bien en masa en continuo, las perlas expandibles se someten a un pre-tratamiento que normalmente se aplica a perlas expandibles convencionales y que esencialmente consiste en:

1. cubrir las perlas con un agente líquido anti-estático tal como aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, etcétera. Dicho agente permite que el recubrimiento se adhiera y facilita el cribado de las perlas preparadas en suspensión;

2. aplicar el recubrimiento a dichas perlas, que consiste esencialmente en una mezcla de mono-, di- y tri-ésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos, y estearatos metálicos tales como estearato de cinc y/o magnesio, posiblemente mezclados con negro de carbón.

40 **[0050]** A continuación en la presente se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos para entender mejor la presente invención y como realización de la misma.

Ejemplo 1

45 **[0051]** Se carga una mezcla en un contenedor cerrado y agitado, compuesta por 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 100 partes de estireno, 0,25 partes de peróxido de benzoilo, 0,25 partes de perbenzoato de tert-butilo y 1 parte de negro de carbón Ensaco 250G comercializado por TIMCAL de Willebroek (Bélgica), que tiene un diámetro medio de aproximadamente 50 nm, una BET de 67 m^2/g , un contenido de cenizas del 0,02%, un contenido de azufre inferior a 300 ppm, una pérdida por calor del 0,1%, un número DBPA de 190 $\text{ml}/(100 \text{ g})$, y una conductividad eléctrica de 6 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$. La mezcla se calienta bajo agitación a 90 °C.

50 **[0052]** Después de aproximadamente 2 horas a 90°C, se adicionan 4 partes de una solución de polivinilpirrolidona al 10%. La mezcla se calienta a 100°C, todavía bajo agitación, durante 2 horas adicionales, se adicionan 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, la mezcla completa se calienta durante 4 horas adicionales a 125°C, a continuación se enfría y el lote se descarga.

60 **[0053]** Las perlas de polímero expandible así producidas se recogen y lavan posteriormente con agua desmineralizada que contiene un 0,05% de un agente tensioactivo, no iónico, compuesto por un alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, comercializado por Huntsman bajo el nombre comercial de Empilan 2638. A continuación se secan en un flujo de aire apenas tibio, se adiciona un 0,02% de un agente tensioactivo no iónico, compuesto por un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno sobre una base de glicerina, comercializado por Dow (Voranol CP4755) y se criban para separar una fracción con un diámetro que va de 1 a 1,5 mm.

[0054] Esta fracción resultó representar un 40%, siendo un 30% la fracción entre 0,5 y 1 mm, un 15% la fracción entre 0,2 y 0,5 mm, y un 15% la fracción grande, entre 1,5 y 3 mm.

5 [0055] Parte 1: se adicionan un 0,2% de monoestearato de glicerilo y un 0,1% de estearato de cinc a la fracción de 1 a 1,5 mm.

[0056] El producto se pre-expande con vapor a una temperatura de 100°C, se deja madurar durante 1 día y se usa para moldear bloques (que tienen dimensiones de 1040x1030x550 mm).

10 [0057] Los bloques se cortaron a continuación para preparar láminas planas sobre las cuales se mide la conductividad térmica. La conductividad térmica fue de 35,3 mW/mK mientras que la de una lámina que tenía la misma densidad (17 g/l) preparada con un producto de referencia tradicional (EXTIR A-5000) fue igual a 41 mW/mK.

15 [0058] Parte 2: una porción de la fracción de 1 a 1,5 mm se trata en un lecho de aire caliente a 40°C durante 1 hora y posteriormente se enfría, se adicionan a continuación un 0,2% de monoestearato de glicerilo y un 0,1% de estearato de cinc. El producto a continuación se expande y se somete a prueba: la conductividad térmica (método ISO 8301 a 10°C) fue igual a 33,5 mW/mK a 17 g/l.

20 Ejemplo 2

[0059] Se carga una mezcla en un contenedor cerrado y agitado, compuesta por 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de fosfato tricálcico de sodio, 100 partes de estireno, 0,25 partes de peróxido de benzoilo, 0,25 partes de tert-butilperbenzoato, 0,01 partes de metabisulfito de sodio y 1 parte del negro de carbón usado en el ejemplo 1. La mezcla se calienta bajo agitación a 90°C.

25 [0060] Después de aproximadamente 2 horas a 90°C, la mezcla se calienta durante 2 horas más a 100°C, se adicionan 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, la mezcla se calienta durante 4 horas más a 125°C, a continuación se enfría y se descarga.

30 [0061] Las perlas de polímero expandible así producidas se procesan como en el ejemplo 1 y se separa la fracción con un diámetro que va de 1 a 1,5 mm.

[0062] Esta fracción resultó representar un 60%, siendo un 25% la fracción entre 0,5 y 1 mm, un 5% la fracción entre 0,2 y 0,5 mm, y un 10% la fracción grande, entre 1,5 y 3 mm.

35 [0063] Se adiciona un 0,2% de monoestearato de glicerilo y un 0,1% de estearato de cinc a la fracción de 1 a 1,5 mm.

[0064] La expansión y el moldeo se efectuaron según se describe en el ejemplo 1 (Parte 1). La conductividad térmica resultó ser idéntica a la del ejemplo 1.

40 Ejemplo 3

[0065] El Ejemplo 1 se repitió con la adición de 2,5 partes de negro de carbón.

45 [0066] Las perlas de polímero expandible así producidas se procesan como en el ejemplo 1, separando la fracción que va de 1 a 1,5 mm.

50 [0067] La fracción entre 1 y 1,5 mm se procesa a continuación como se describe en el ejemplo 1 (Parte 1). La conductividad térmica resultó ser de 32,1 mW/mK a 17 g/l. Una porción de la fracción que va de 1 a 1,5 mm se trata en un lecho de aire caliente a 40°C durante 1 hora y posteriormente se enfría, se adicionan a continuación un 0,2% de monoestearato de glicerilo y un 0,1% de estearato de cinc. El producto posteriormente se expande y se evalúa: la conductividad térmica resultó ser igual a 31,8 mW/mK a 17 g/l.

55 Ejemplo 3 comparativo

[0068] El Ejemplo 1 (Parte 2) se repitió sustituyendo el negro de carbón EN250G con 5 partes de negro de carbón T990 comercializado por la empresa Continental Carbon de Houston - Texas (EUA), con un diámetro medio de 362 nm, un área BET de 10 m²/g, una conductividad eléctrica superior a 25 ohm·cm. La conductividad térmica resultó ser igual a 33 mW/mK a 17 g/l.

60 Ejemplo 4

[0069] Se repitió el Ejemplo 2, adicionando 4 partes de negro de carbón. La conductividad térmica resultó ser igual a 31 mW/mK a 17 g/l y 32 mW/mK a 13 g/l. Una parte de la fracción que va de 1 a 1,5 mm se trata en un lecho de aire

caliente a 40°C durante 1 hora y posteriormente se enfría, se adicionan a continuación un 0,2% de monoestearato de glicerilo y un 0,1% de estearato de cinc. El producto se posteriormente expande y se evalúa: la conductividad térmica resultó ser igual a 31,0 mW/mK a 17 g/l.

5 Ejemplo 5

10 [0070] Se repitió el Ejemplo 1 (Parte 1) sustituyendo el negro de carbón EN250G con el tipo con Shawinigan Black AB100 de acetileno, comercializado por Chevron Phillips, que tiene un diámetro medio de 42 nm, un área BET de 75 m²/g, un índice de yodo de 90 mg/g, una conductividad eléctrica de 4 ohm·cm. La conductividad térmica resultó ser de 35,8 mW/mk a 17 g/l.

Ejemplo 6

15 [0071] Se repitió el Ejemplo 1 adicionando un 1,2% de hexabromociclododecano Saytex HP900, comercializado por Albermarle, y un 0,3% de dicumilperóxido para conseguir que el producto incombustible. La fracción de 1 a 1,5 mm se procesa a continuación como en el Ejemplo 1 (Parte 1). Las láminas se colocan en un horno a 70°C durante 2 días para eliminar el pentano residual: a continuación las muestras de prueba se recogen (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego, de acuerdo con la regulación DIN 4102. Las muestras de prueba superan la prueba.

20 [0072] La conductividad térmica permanece sin cambios.

Ejemplo 7

25 [0073] 94,83 partes de un copolímero fundido de estireno/alfa-metilestireno 96/4 que tenía un índice de fusión de 9 g/10' a 200°C/5kg, 2 partes del negro de carbón usado en el Ejemplo 1, 0,5 partes de etileno-bis-estereamida, 2,63 partes de hexabromociclododecano estabilizado (BRE 5300 comercializado por Chemtura) y 0,54 partes de 2,3-dimetilo 2,3-difenilbutano (Perkadox 30, comercializado por Akzo) se alimentan a una extrusora directamente desde la sección de desvolatilización. Después de llevar el polímero a 200°C, se inyectan 5,2 partes de una mezcla de n-pentano/i-pentano, con una relación en peso de 75/25 con respecto a 100 partes de producto fundido.

30 [0074] La masa resultante se mezcla por medio de mezcladores estáticos, se enfría a 180°C, se extruye a través de orificios de matriz que tienen un diámetro de 0,6 mm, se granula por medio de una serie de cuchillas giratorias en contacto con la superficie de la matriz con el fin de obtener perlas aproximadamente esféricas que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1,2 mm. La matriz se somete a enfriamiento por el paso de agua circulante.

35 [0075] Las perlas son transportadas por el flujo de agua, se enfrían a 35°C, se separan del agua, y se secan en una corriente de aire apenas tibio.

40 [0076] Se adicionan a continuación 200 ppm de glicerina a las perlas con el recubrimiento del Ejemplo 1.

[0077] Las perlas posteriormente se expanden, se moldean y, como en los ejemplos previos, se obtienen láminas a 17 g/l para la prueba de comportamiento al fuego (las muestras de prueba superan la prueba al fuego de acuerdo con la DIN 4102) y para la prueba de conductividad térmica, que resultó ser de 31,8 mW/mk.

45 Ejemplo 8

[0078] El Ejemplo 7 se repite pero alimentando 4 partes del negro de carbón del Ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser, a 17,4 g/l, de 30,3 mW/mk, y a 11,2 g/l, de 32,6 mW/mk.

50 Ejemplo 9

[0079] El Ejemplo 7 se repite pero alimentando 5,0 partes del negro de carbón del Ejemplo 1 y 0,2 partes de grafito Timcal SFG6. La conductividad térmica resultó ser, a 18,3 g/l, de 30,1 mW/mk.

55 Ejemplo 10

60 [0080] El Ejemplo 7 se repite pero alimentando a la extrusora copolímero de estireno/alfa-metil-estireno en gránulos premezclados con negro de carbón, hexabromociclododecano estabilizado y dimetildifenilbutano. La conductividad térmica resultó ser, a 17,3 g/l, de 31,6 mW/mk.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros vinil aromáticos expandibles que comprenden:
- 5 a) una matriz obtenida mediante polimerización de entre un 50 y un 100% en peso de uno o más monómeros vinil aromáticos y entre un 0 y un 50% en peso de por lo menos un monómero co-polimerizable;
- b) entre un 1 y un 10% en peso calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión englobado en la matriz polimérica;
- 10 c) entre un 0,01 y un 20% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una sustancia de carga que incluye negro de carbón eléctricamente conductor y distribuida de manera homogénea en la matriz polimérica, con un área superficial, medida de acuerdo con la ASTM D-3037/89, que va de 5 a 200 m²/g, en donde el negro de carbón tiene una resistencia eléctrica específica menor que 15 Ohm.cm.
2. Polímeros vinil aromáticos expandibles, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el negro de carbón tiene un tamaño dimensional que va de 30 a 500 nm.
3. Polímeros vinil aromáticos expandibles, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el negro de carbón, eléctricamente conductor, está caracterizado por un contenido de azufre que va de 0,1 a 2000 ppm, un residuo de cenizas que va de un 0,001 a un 0,05%, una pérdida por calor que va de un 0,001 a un 1%, un índice de yodo que va de 10 a 300 g/kg y un valor de absorción de dibutilftalato (DBPA) que va de 50 a 500 ml/(100 g).
- 20 4. Polímeros vinil aromáticos expandibles, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el negro de carbón eléctricamente conductor está presente en una cantidad que va de un 0,1 a un 6% en peso, con respecto al polímero.
- 25 5. Artículos expandidos que tienen una densidad que va de 5 a 50 g/l y una conductividad térmica que va de 25 a 50 mW/mK, que se obtienen después de la expansión de los polímeros vinil aromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 6. Proceso para preparar polímeros vinil aromáticos expandibles, según la reivindicación 1, el cual comprende polimerizar uno o más monómeros vinil aromáticos en una suspensión acuosa, opcionalmente junto con por lo menos un comonómero polimerizable en una cantidad de hasta un 50% en peso, en presencia de una sustancia de carga que comprende el negro de carbón eléctricamente conductor según la reivindicación 1 que tiene un área superficial que va de 5 a 200 m²/g y en presencia de un iniciador radical de peróxido, que opcionalmente contiene por lo menos un anillo aromático, y un agente de expansión adicionado antes, durante o al final de la polimerización.
- 35 7. Proceso según la reivindicación 6, en donde el negro de carbón tiene un tamaño dimensional que va de 30 a 500 nm.
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, en donde el negro de carbón está caracterizado por un contenido de azufre que va de 0,1 a 2.000 ppm, un residuo de cenizas que va de un 0,001 a un 0,05%, una pérdida por calor que va de un 0,001 a un 1%, un índice de yodo que va de 10 a 300 g/kg y un valor de absorción de dibutilftalato (DBPA) que va de 50 a 500 ml/(100 g).
- 40 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde al final de la polimerización, se obtienen perlas poliméricas sustancialmente esféricas con un diámetro medio que va de 0,2 a 2 mm, en las cuales la sustancia de carga que comprende negro de carbón eléctricamente conductor se dispersa de manera homogénea.
- 45 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde la sustancia de carga comprende agentes retardantes de llama en una cantidad que va de un 0,1 a un 8% y productos sinérgicos en una cantidad que va de un 0,05 a un 2% con respecto al peso del polímero resultante.
- 50 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en donde las perlas poliméricas se tratan térmicamente con aire caliente que va de 30 a 60°C.
- 55 12. Proceso para la preparación de polímeros vinil aromáticos expandibles según la reivindicación 1, que comprende las siguientes fases:
- 60 - polimerizar uno o más monómeros vinil aromáticos en una suspensión acuosa o en masa, en presencia solo de la sustancia de carga que comprende el negro de carbón eléctricamente conductor según la reivindicación 1;
- separar las perlas o gránulos así obtenidos;
- resuspender las perlas o gránulos en agua y calentar hasta que se obtiene su esferulización;
- adicionar los agentes de expansión a la suspensión y mantener las perlas en contacto con los mismos hasta la impregnación; y
- re-separar las perlas.

13. Proceso para preparar polímeros vinil aromáticos expandibles según la reivindicación 1, en masa en continuo, que comprende las siguientes etapas en serie:
- 5 i. mezclar un polímero vinil aromático en forma granular o ya en el estado fundido, que comprende entre un 50 y un 100% en peso de uno o más monómeros vinil aromáticos y entre un 0 y un 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable, junto con una sustancia de carga que comprende negro de carbón eléctricamente conductor según la reivindicación 1 con un área superficial que va de 5 a 200 m²/g;
- 10 ii. opcionalmente calentar el polímero vinil aromático a una temperatura mayor que el punto de fusión relativo;
- iii. incorporar un agente de expansión y posibles aditivos en el polímero fundido, antes de la extrusión a través de una matriz;
- iv. mezclar la composición polimérica así obtenida por medio de elementos de mezclado estáticos o dinámicos; y
- 15 v. granular la composición así obtenida en un dispositivo que comprende una matriz, una cámara de corte y un sistema de corte.
14. Proceso según la reivindicación 13, en donde el negro de carbón tiene un tamaño dimensional que va de 30 a 500 nm.
15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, en donde el negro de carbón conductor está caracterizado por un contenido de azufre que va de 0,1 a 2.000 ppm, un residuo de cenizas que va de un 0,001 a un 0,05%, una pérdida por calor que va de un 0,001 a un 1%, un índice de yodo que va de 10 a 300 g/kg, y un valor de absorción de dibutilftalato (DBPA) que va de 50 a 500 ml/(100 g).
16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde el polímero vinil aromático ya está en el estado fundido y se obtiene a partir de la etapa de desvolatilización de una planta de polimerización.
17. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16, en donde las perlas expandibles producidas se pre-tratan por medio de los métodos generalmente aplicados a perlas producidas con procesos convencionales y que esencialmente consisten en:
- 30 a) cubrir las perlas con un agente líquido anti-estático tal como aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno;
- b) aplicar el recubrimiento a dichas perlas, que esencialmente consiste en una mezcla de mono-, di- y tri-ésteres de glicerina con ácidos grasos, y estearatos metálicos tales como estearato de cinc y de magnesio.
- 35 18. Proceso según la reivindicación 17, en donde la sustancia de carga que comprende negro de carbón eléctricamente conductor también se adiciona en el recubrimiento junto con las mezclas de ésteres.