(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 526 997**

(51) Int. CI.:

C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/20 (2006.01)
C08K 5/02 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2010 E 10754550 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2475709**

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

(30) Prioridad:

07.09.2009 IT MI20091543

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.01.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

GHIDONI, DARIO;
SIMONELLI, ALESSANDRA;
PONTICIELLO, ANTONIO y
LA PICCIRELLA, ANDREA

(74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

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

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

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros vinílicos aromáticos expansibles mediante polimerización en suspensión y a las composiciones expansibles a base de los polímeros vinílicos aromáticos obtenidos de este modo, capaces de dar lugar a artículos expandidos con una densidad baja y una capacidad aislante mejorada.

Aún más específicamente, la presente invención también se refiere a artículos expandidos de polímeros vinílicos aromáticos con una densidad comprendida entre 5 g/l y 50 g/l, preferentemente entre 10 g/l y 25 g/l, que presenta excelentes propiedades de aislamiento térmico, expresadas por una conductividad térmica comprendida entre 25 y 50 mW/mK, preferentemente entre 30 y 45 mW/mK, que en términos generales es, de promedio, incluso más del 10% menor que la de los artículos expandidos equivalentes obtenidos a partir de materiales convencionales presentes actualmente en el mercado, por ejemplo EXTIR A-5000, de Polimeri Europa S.p.A. Estos artículos expandidos son estables a las deformaciones inducidas por la exposición a las radiaciones solares.

Todas las condiciones mencionadas en la descripción deben considerarse condiciones preferentes, aunque no se indique explícitamente.

Los polímeros vinílicos aromáticos expansibles y entre estos, particularmente, el poliestireno expansible (EPS), son productos conocidos, utilizados desde hace tiempo para preparar artículos expandidos que pueden utilizarse en diversas áreas de aplicación, entre las cuales una de las más importantes es el aislamiento térmico.

Estos productos expandidos se obtienen hinchando, en primer lugar, las bolas de polímero en un ambiente cerrado, impregnado con un fluido expansible, por ejemplo un hidrocarburo alifático, tal como pentano o hexano, y moldeando a continuación las partículas hinchadas contenidas dentro de un molde mediante el efecto simultáneo de la presión y la temperatura. Generalmente, el hinchamiento de las partículas se lleva a cabo con vapor u otro gas, que se mantiene a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero.

Como ya se ha mencionado, un campo de aplicación particular del poliestireno expandido es el del aislamiento térmico en la industria de la construcción, donde generalmente se utiliza en forma de láminas planas. Normalmente, dichas láminas planas de poliestireno expandido se utilizan con una densidad de aproximadamente el 25 al 30 g/l, ya que la conductividad térmica del polímero presenta un mínimo para estos valores. No resulta ventajosa una densidad inferior a estos valores, aunque sea técnicamente posible, ya que provoca un aumento drástico de la conductividad térmica de la lámina, que debe compensarse aumentando su espesor.

A fin de superar este inconveniente, se ha sugerido, tal como se describe, por ejemplo, en la publicación de patente de Estados Unidos US2008/0300328, añadir pequeñas cantidades (0,01-0,0001% en peso) de cera de polietileno de bajo peso molecular a la formulación de polimerización. De hecho, la conductividad térmica baja, llegando por ejemplo a 37,4 mW/mK a 14 g/l, mientras que un EPS de referencia tiene una conductividad de aproximadamente 39-40 mW/mk para esa misma densidad. Este resultado se obtiene gracias al diámetro elevado de celda (aproximadamente 230-240 µm) del producto de EPS expandido a 14 g/l, un diámetro que, sin embargo, afecta negativamente a las propiedades mecánicas del producto final. De hecho, el esfuerzo de compresión se reduce, al 10% de deformación, de 75 kPa de un EPS estándar a 55 kPa.

También se conoce el hecho de rellenar el polímero con materiales atérmanos, tales como grafito, negro de humo o aluminio. De hecho, los materiales atérmanos son capaces de interactuar con el flujo térmico radiactivo, reduciendo su transmisión y, en consecuencia, aumentando el aislamiento de los materiales expandidos en el que están contenidos. De este modo, es posible preparar artículos termoaislantes con una densidad incluso menor de 20 g/l, con una elevada capacidad de aislamiento, sin experimentar reducciones del aislamiento que deban compensarse aumentando el espesor.

Los artículos termoaislantes de poliestireno expandido relleno de materiales atérmanos, en particular grafito y/o negro de humo, presentan la desventaja de deformarse fácilmente cuando se exponen a la irradiación solar, incluso durante períodos breves de tiempo, ya que las partículas expandidas de las que están formados tienden a hundirse.

Ahora, el presente solicitante ha descubierto que es posible preparar un poliestireno pirorretardante sin los inconvenientes anteriores, es decir, capaz de dar lugar a artículos (por ejemplo, láminas) con una conductividad térmica, por ejemplo, de aproximadamente 34-36 mW/mk a 17 g/l y con un esfuerzo de compresión, para el 10% de deformación, de 75 kPa a 14 g/l, y por consiguiente casi idénticos a los de un EPS de referencia, gracias a un diámetro de celda óptimo de aproximadamente 120-130 µm. La conductividad térmica de las láminas es

sustancialmente idéntica a la del EPS modificado con materiales atérmanos. Los posibles defectos pueden compensarse mediante un aumento moderado del espesor.

Este resultado puede considerarse extremadamente sorprendente debido al hecho de que, como saben los expertos en la materia, los sistemas pirorretardantes a base de bromo, que se utilizan actualmente para preparar resinas de EPS pirorretardantes, tienden a incluir agua del sistema de suspensión en las bolas producidas. Como es sabido, el agua tiene capacidad de nucleación y contribuye a la formación de artículos expandidos, es decir láminas, con una estructura de celdas que presenta celdas de pequeño tamaño y, por consiguiente, los artículos tienen una capacidad de aislamiento térmico reducida. La presente invención, en cambio, ha invertido esta tendencia. Además, las láminas obtenidas pueden permanecer expuestas a la radiación solar sin sufrir deformación.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para la preparación de bolas de polímeros vinílicos aromáticos expansibles pirorretardantes, capaces de producir artículos expandidos con una conductividad térmica reducida mediante polimerización en suspensión acuosa, que comprende la polimerización, por lo menos, de un monómero vinílico aromático, por ejemplo estireno o una mezcla de estireno que contiene hasta un 25% en peso de α-metilestireno, en suspensión acuosa, en presencia de un sistema iniciador de peróxido, activo a una temperatura superior al 80ºC, un agente de expansión, que se añade antes, durante o después de la polimerización, y en presencia de:

- una amida de fórmula general (I)

$$R_1CONHCH_2\text{-}CH_2NHCOR_2 \qquad (I)$$

en la que R_1 y R_2, que son iguales o diferentes, representan un radical (iso)alquilo $CH_3(CH_2)_n$, estando comprendido n entre 10 y 20, preferentemente entre 16 y 18, un radical aromático C_6-C_{12} o alquilaromático C_7-C_{25}; y

- un sistema pirorretardante que comprende un aditivo bromado con un contenido de bromo superior al 30% en peso.

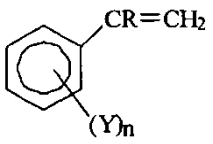
Según la presente invención, en la polimerización en suspensión, la amida de fórmula general (I) se añade en una cantidad comprendida entre 5 y 5000 ppm con respecto al peso de la base monomérica, preferentemente entre 10 y 500 ppm. El producto preferente es la N,N'-etilen-bis-estearamida.

Se conoce la adición de amidas en la polimerización de monómeros aromáticos vinílicos para reducir la formación de coágulos, por ejemplo a través de la patente US nº 3.339.097. Sin embargo, estos polímeros no contienen aditivos bromados y la adición es problemática, ya que tiene que llevarse a cabo con una cierta conversión del monómero en polímero, esto es del 16 al 95%, ya que las adiciones prematuras dan lugar a emulsiones con agua, mientras que las adiciones retardadas ponen en peligro el efecto de la amida.

También se conoce la adición de amidas, de nuevo en la polimerización de monómeros aromáticos vinílicos sin aditivos pirorretardantes para obtener celdas pequeñas, por ejemplo a través de la patente US nº 3.960.787.

Por otro lado, sorprendentemente, la adición de amidas a polímeros pirorretardantes da lugar a celdas anchas y, por consiguiente, a una mayor capacidad de aislamiento, un efecto que es exactamente opuesto al descrito en la patente de la técnica conocida.

El término "monómero vinílico aromático", tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, se refiere esencialmente a un producto que corresponde a la siguiente fórmula general (II):



(II)

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

Son ejemplos de monómeros aromáticos vinílicos con la fórmula general identificada anteriormente los siguientes: estireno, α-metilestireno, para-metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono, di, tri, tetra y penta-cloroestireno, bromo-estireno, metoxiestireno, acetoxiestireno. Los monómeros aromáticos vinílicos preferentes son estireno, α-metilestireno y para-metilestireno.

Los monómeros aromáticos vinílicos de fórmula general (II) se pueden utilizar solos o en una mezcla de hasta el 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Entre los ejemplos de dichos monómeros se encuentran el

ácido (met)acrílico, los ésteres de alquilo C_1-C_4 del ácido (met)acrílico, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, las amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, tales como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno o anhídrido maleico. Son monómeros copolimerizables preferentes el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo.

Cualquier agente de expansión capaz de ser englobado en la matriz de polímero vinílico aromático se puede utilizar en el procedimiento objeto de la presente invención. Son ejemplos típicos de agentes de expansión los hidrocarburos alifáticos, el freón, el dióxido de carbono o alcoholes como el alcohol etílico.

Los agentes de expansión se pueden seleccionar de entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con entre 3 y 6 átomos de carbono, tales como n-pentano, isopentano, ciclopentano o mezclas de los mismos; derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos con entre 1 y 3 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono; y alcohol etílico.

Los agentes de expansión se añaden en una cantidad comprendida entre el 1% y el 10% en peso con respecto a la base monomérica, preferentemente durante la fase de polimerización, o posteriormente por medio de la tecnología de resuspensión. Particularmente, este último caso comprende las fases de:

- polimerizar los monómeros en suspensión acuosa en presencia de aditivos, por ejemplo, un sistema pirorretardante;
- separar las bolas obtenidas;
- resuspender las bolas en agua y calentar hasta obtener su forma esférica;
- añadir los agentes de expansión a la suspensión y mantener las bolas en contacto con los mismos hasta su impregnación; y
- volver a separar las bolas.

Durante el procedimiento objeto de la presente invención, se pueden añadir a la suspensión acuosa aditivos convencionales, tales como pigmentos, agentes estabilizantes, agentes de nucleación, sistemas pirorretardantes, agentes antiestáticos, agentes de liberación, etc. En particular, se puede añadir un sistema pirorretardante que contiene entre el 0,1 y el 3% en peso, con respecto a la base monomérica, preferentemente entre el 0,4 y el 2,2%, de un aditivo bromado autoextinguible que contiene, por lo menos, el 30% en peso de bromo, preferentemente entre el 50 y el 90% en peso, y entre el 0 y el 1% en peso, con respecto a la base monomérica, preferentemente entre el 0,01 y el 0,4%, de un producto sinérgico que contiene, por lo menos, un enlace C-C o C-O-O-C termolábil, tal como se describe a continuación.

Entre los agentes pirorretardantes particularmente adecuados para la presente invención se encuentran compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos bromados, por ejemplo C_6-C_{18}, tales como hexabromociclododecano (EBCD), pentabromomonoclorociclohexano y pentabromofenil alil éter, bis-tetrabromobisfenol-A alil éter, este último conocido en el mercado como “Chemtura BE51”, de la compañía Chemtura. Entre los productos sinérgicos que se pueden utilizar se encuentran el peróxido de dicumilo (DCP), el hidroperóxido de cumeno, el 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexano, el 2,3-dimetil-2,3-difenil-butano o el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7- triperoxinonano.

El término “bolas”, tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, se refiere esencialmente a la forma del polímero vinílico aromático que se deriva de un proceso de preparación en suspensión. Este proceso puede comprender también, alternativamente, la disolución/dispersión del sistema pirorretardante, y/u otro aditivo, en el monómero vinílico aromático, tal como se ha definido anteriormente, y la suspensión en agua de la mezcla monomérica, seguido de la polimerización en presencia de posibles aditivos de polimerización, conocidos por los expertos en la materia, entre los que se encuentran agentes estabilizantes de la suspensión, agentes de transferencia de cadena, coadyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes. Las “bolas” obtenidas de este modo tienen una forma sustancialmente esférica, tanto antes como después de la expansión.

Las bolas se preparan por polimerización en suspensión acuosa utilizando sales inorgánicas de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato tricálcico o pirofosfato de magnesio, como agentes de suspensión. Estas sales se pueden añadir a la mezcla de polimerización ya subdivididas finamente o sintetizarse in situ por reacción, por ejemplo, entre pirofosfato de sodio y sulfato de magnesio.

Dichas sales inorgánicas se pueden ver favorecidas en su acción de suspensión por agentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo, dodecilbencenosulfonato de sodio o sus precursores, tales como metabisulfito de sodio, como se describe en la patente US nº 3.631.014.

La polimerización también se puede llevar a cabo en presencia de agentes de suspensión orgánicos, tales como polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico.

En el proceso en suspensión, la reacción de polimerización se desencadena generalmente mediante un sistema iniciador. Generalmente, dicho sistema iniciador comprende dos peróxidos, el primero con un tiempo de reducción a la mitad de una hora a 85-95ºC (por ejemplo, peróxido de dibenzoílo) y el otro con un tiempo de reducción a la mitad de una hora a 110-120ºC (son ejemplos el terc-butilperoxi-2-etilhexanoato y el terc-butilperbenzoato).

El polímero vinílico aromático que se obtiene al final de la polimerización tiene un peso molecular medio Mw comprendido entre 50000 y 300000, preferentemente entre 70000 y 250000. En general, pueden encontrarse más detalles sobre los procedimientos para la preparación de polímeros vinílicos aromáticos expansibles en solución acuosa o, más generalmente, la polimerización en suspensión, 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 mezcla de reactivos (base de monómero vinílico aromático más posibles aditivos) que debe suspenderse en agua mediante la disolución de un polímero vinílico aromático en la misma hasta una concentración comprendida entre el 1 y el 30% en peso, preferentemente entre el 5 y el 20%, calculada con respecto a la base monomérica. La solución se puede obtener disolviendo un polímero preformado en la mezcla de reactivos (por ejemplo, polímero recién hecho o productos de desecho de polimerizaciones y/o expansiones anteriores) o mediante una prepolimerización en masa del monómero o mezcla de monómeros, hasta obtenerse las concentraciones mencionadas anteriormente, y prosiguiendo a continuación la polimerización en suspensión acuosa, eventualmente en presencia de los aditivos restantes.

Al final de la polimerización se obtienen bolas sustancialmente esféricas de polímero expansible con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm, preferentemente entre 1 y 1,5 mm.

A continuación, las bolas se descargan del reactor de polimerización y se lavan, en modo continuo o discontinuo, con agentes tensioactivos no iónicos o, alternativamente, con ácidos, tal como se describe en la patente US nº 5.041.465. A continuación, las bolas se pueden someter a un tratamiento térmico con aire caliente a una temperatura comprendida entre 30 y 60ºC.

Al final de la polimerización, las bolas expansibles obtenidas se someten al tratamiento previo que se aplica generalmente a las composiciones expansibles convencionales, y que consiste esencialmente en:

1. cubrir las bolas con un agente antiestático líquido, seleccionado de entre aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno. Dicho agente se utiliza para adherir el recubrimiento y para facilitar el cribado de las bolas preparadas en suspensión;

2. aplicar el recubrimiento a las bolas, consistiendo dicho recubrimiento esencialmente en una mezcla de mono, di y triésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos y estearatos metálicos, tales como estearato de zinc y/o magnesio.

Otro objetivo de la presente invención se refiere a composiciones expansibles en bolas a base de compuestos vinílicos aromáticos, capaces de dar lugar a productos expandidos con una densidad baja y una mayor capacidad aislante, que comprenden:

a. una matriz obtenida por polimerización del 50-100% en peso de uno o más monómeros aromáticos vinílicos, por ejemplo estireno o una mezcla de estireno que contiene hasta el 25% de α-metilestireno, y el 0-50% en peso, por lo menos, de un monómero copolimerizable;

b. del 1 al 10% en peso, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un agente de expansión;

c. del 0,1 al 3% en peso, preferentemente el 0,4-2,2%, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un aditivo bromado autoextinguible;

d. del 0 al 1% en peso, preferentemente del 0,01 al 0,4%, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un agente sinérgico de (c) que contiene, por lo menos, un enlace C-C o C-O-O-C termolábil,

e. de 5 a 5000 ppm en peso, preferentemente 10-500 ppm, calculadas con respecto a la matriz polimérica (a), de una amida que tiene la fórmula general (I),

que puede obtenerse mediante el procedimiento en suspensión acuosa descrito anteriormente.

A continuación, se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

Ejemplo 1

Se carga en un recipiente cerrado y agitado una mezcla que comprende 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 97 partes de estireno, 3 partes de alfa-metilestireno, 0,30 partes de peróxido de dibenzoílo, 0,25 partes de terc-butilperbenzoato, 0,70 partes de hexabromociclododecano Saytex HP 900, comercializado por Albemarle, 0,2 partes de peróxido de dicumilo y 0,002 partes de cera de N,N'-etilen-bis-estearamida, comercializada por Sogis con el nombre comercial Waxo. La mezcla se calienta a 90ºC con agitación.

Tras aproximadamente 2 horas a 90ºC, se añaden 4 partes de una solución de polivinilpirrolidona al 10%. La mezcla se calienta a 100ºC, aún con agitación, durante otras 2 horas, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, la mezcla se calienta durante otras 4 horas a 120ºC, luego se enfría a 65ºC en una hora y el recipiente de reacción se descarga a una presión de 4 bar en una corriente de agua a 10ºC a fin de alcanzar una temperatura final de 30ºC.

A continuación, las bolas de polímero expansible producidas de este modo se recuperan y se lavan con agua desmineralizada, que contiene un 0,05% de un agente tensioactivo no iónico, que consiste en un alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, comercializado por Huntsman con el nombre comercial Empilan 2638. A continuación, los gránulos se secan en una corriente de aire caliente, con la adición de un 0,02% de un agente tensioactivo no iónico, que consiste en 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 la fracción con un diámetro comprendido entre 1 y 1,5 mm.

Se encontró que dicha fracción representaba el 40%, correspondiendo el 30% a la fracción de diámetros comprendidos entre 0,5 y 1 mm, el 15% a la fracción de diámetros comprendidos entre 0,2 y 0,5 mm, y el 15% a la fracción más gruesa, de diámetros comprendidos entre 1,5 y 3 mm.

A continuación se añaden un 0,2% de monoestearato de glicerilo y un 0,1% de estearato de zinc a la fracción de diámetros comprendidos entre 1 y 1,5 mm.

El producto se preexpande con vapor a una temperatura de 100ºC, en dos densidades, concretamente 14 y 17 g/l, se deja madurar durante 1 día y se utiliza para el moldeo de bloques (con un tamaño de 1040 x 1030 x 550 mm). El diámetro de las celdas de las bolas expandidas a 17 g/l fue de 120-130 µm.

A continuación, los bloques se cortaron para preparar láminas planas en las que medir la conductividad térmica y el esfuerzo de compresión al 10% de deformación. La conductividad térmica, medida al cabo de 5 días de residencia en un horno a 70ºC, fue de 36,5 mW/mK a 14 g/l y de 34 mW/mK a 17 g/l. El esfuerzo de compresión al 10% de deformación medido a 14 g/l fue de 75 kPa. Se tomaron muestras de una lámina para llevar a cabo la prueba de comportamiento con fuego según la norma DIN 4102. Las muestras superaron la prueba.

Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1, aunque aumentando la cantidad de cera Waxo a 0,01 partes. La conductividad térmica y todas las demás características, incluyéndose la prueba de comportamiento con fuego, se mantuvieron sin variación.

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el ejemplo 1, aunque sustituyendo la cera Waxo por 0,002 partes de cera de polietileno con un peso molecular bajo (< 5000 g/mol) y un punto de fusión de 113ºC. Se determinó que la conductividad térmica era comparable a la del ejemplo 1 (37 mW/mK a 14 g/l), así como el resultado de la prueba de comportamiento con fuego (superado). El esfuerzo de compresión al 10% de deformación, medido a 14 g/l, fue menor (60 kPa), el diámetro de celda de las bolas expandidas fue, de hecho, de 220-230 µm.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el ejemplo 1, aunque sin la adición de hexabromociclododecano. A continuación, las bolas de polímero expansible producidas de este modo se recuperaron y se sometieron al mismo proceso que en el ejemplo 1. La conductividad térmica fue de 41 mW/mK a 14 g/l. El esfuerzo de compresión al 10% de deformación, medido a 14 g/l, fue de 80 kPa, y el diámetro de celda de las bolas expandidas fue de 90-100 µm. Se tomaron muestras de una lámina para llevar a cabo la prueba de comportamiento con fuego según la norma DIN 4102: las muestras no superaron la prueba.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de bolas de polímeros vinílicos aromáticos expansibles pirorretardantes, capaces de producir artículos expandidos con una conductividad térmica reducida, mediante polimerización en suspensión acuosa, que comprende la polimerización de por lo menos un monómero vinílico aromático en suspensión acuosa, en presencia de un sistema iniciador de peróxido, activo a una temperatura superior a 80ºC, un agente de expansión, que se añade antes, durante o después de la polimerización, y en presencia de:

- una amida de fórmula general

$$R_1CONHCH_2\text{-}CH_2NHCOR_2 \qquad (I)$$

en la que R_1 y R_2, que son iguales o diferentes, representan un radical (iso)alquilo $CH_3(CH_2)_n$, estando comprendido n entre 10 y 20, un radical aromático C_6-C_{12} o alquilaromático C_7-C_{25}; y

- un sistema pirorretardante que comprende un aditivo bromado con un contenido de bromo superior al 30% en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero vinílico aromático es estireno o una mezcla de estireno que contiene hasta un 25% en peso de α-metilestireno, y n está comprendido entre 16 y 18.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la amida de fórmula general (I) se añade en cantidades comprendidas entre 5 y 5000 ppm con respecto al peso de la base monomérica.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la amida es N,N'-etilen-bis-estearamida.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de expansión se selecciona de entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos 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; alcohol etílico.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de expansión se utiliza en una cantidad comprendida entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso de la base monomérica.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema pirorretardante comprende compuestos aromáticos alifáticos, cicloalifáticos, bromados, con un contenido de bromo superior al 30% en peso.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los agentes pirorretardantes se utilizan en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 3% en peso.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema pirorretardante comprende un agente sinérgico que contiene por lo menos un enlace C-C o C-O-O-C termolábil.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente sinérgico se utiliza en unas cantidades comprendidas entre el 0 y el 1% en peso.

11. Composiciones expansibles en forma de bolas a base de compuestos vinílicos aromáticos, capaces de dar lugar a productos expandidos con una densidad baja y una capacidad aislante mejorada, que comprenden:

a. una matriz obtenida por polimerización del 50 al 100% en peso de uno o más monómeros aromáticos vinílicos y del 0 al 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;

b. del 1 al 10% en peso, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un agente de expansión;

c. del 0,1 al 3% en peso, calculado con respecto a la matriz polimérica (a), de un aditivo bromado autoextinguible;

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

e. de 5 a 5000 ppm en peso, calculadas con respecto a la matriz polimérica (a), de una amida que tiene la fórmula general (I),

que se puede obtener mediante el procedimiento en suspensión acuosa descrito en las reivindicaciones anteriores.

12. Artículos expandidos que pueden obtenerse mediante la expansión y sinterización de bolas a base de compuestos aromáticos vinílicos con la composición según la reivindicación 11.