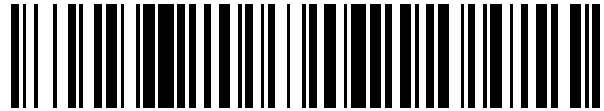


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 126**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09795928 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 2358798**

54 Título: **Composiciones de polímeros vinilaromáticos expandibles con una capacidad de aislamiento térmico mejorada, procedimiento para su producción y artículos expandidos obtenidos a partir de las mismas**

30 Prioridad:

19.12.2008 IT MI20082278

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

20.05.2015

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 2 536 126 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 vinilaromáticos expandibles con una capacidad de aislamiento térmico mejorada, procedimiento para su producción y artículos expandidos obtenidos a partir de las mismas.

5

La presente invención se refiere a composiciones de polímeros vinilaromáticos expandibles 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 vinilaromáticos expandibles, por ejemplo polímeros de estireno expandibles, que, después de la expansión, tienen una conductividad térmica reducida incluso con una densidad baja, por ejemplo, menor que 20 g/l, y a los productos expandidos obtenidos de los mismos, es decir, las láminas extrudidas expandidas obtenidas partiendo de dichas composiciones de vinilo aromático.

15

Los polímeros de vinilo aromático expandibles y, en particular, el poliestireno expandible (EPS), son productos conocidos, usados durante mucho tiempo para la preparación de artículos expandidos que pueden adoptarse en diversas áreas de aplicación, entre las cuales, uno de las más importantes es el aislamiento térmico.

Estos productos expandidos se obtienen en primer lugar hinchando los gránulos de polímero, en un medio cerrado, impregnado con un fluido expandible, 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 particular aplicable de poliestireno expandido es el del aislamiento térmico en la industria de la construcción, en la que se usa generalmente en forma de láminas planas. Las láminas planas de poliestireno expandido se usan normalmente con una densidad de alrededor de 30 g/l, ya que la conductividad térmica del polímero tiene un mínimo a estos valores.

30

No es ventajoso 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 grosor. 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 de este modo el aislamiento térmico de los materiales expandidos en los que están contenidos.

35

La patente europea 620.246, por ejemplo, describe un procedimiento para preparar perlas de poliestireno expandible 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 expandible 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 expandible.

50

La solicitud de patente internacional WO 2006/61571 describe composiciones a base de poliestireno expandible que comprenden un polímero de estireno que tiene un peso molecular medio ponderal M_w de 150.000 a 450.000, de 2 a 20% en peso de un agente de expansión, y de 0,05 a menos de 1% de negro de carbón, con un superficie específica de 550 a 1.600 m²/g.

55

También se conoce el uso, por ejemplo a partir de la patente US 6.444.714, de grafito expandido como aditivo retardante de la llama para polímeros de estireno expandibles. Los artículos moldeados realizados en poliestireno expandido obtenido a partir de gránulos/perlas de poliestireno expandibles que contienen grafito expandido, solo, o posiblemente mezclado con derivados fosforados, son capaces de satisfacer solamente los requisitos de las clasificaciones retardantes de la llama B1 y B2 de las normas DIN 4102.

60

El documento WO 00/06635 se refiere a un método para producir polímeros de estireno expandibles que contienen partículas de grafito exfoliadas con una densidad menor que 1,5 g/cm³.

65

El solicitante ha descubierto que es posible preparar una composición a base de polímeros vinilaromáticos

expandibles con propiedades termoaislantes mejoradas, usando un aditivo atérmano, una mezcla que nunca se ha descrito en la bibliografía, que comprende coque de carbón y grafito expandido. Se ha encontrado, de hecho, que, cuando se usa en combinación con coque de carbón, el grafito expandido no solamente permite reducir la concentración de los agentes retardantes de la llama tradicionales, tales como derivados halogenados, sino también ejerce (junto con el coque) una acción completamente inesperada de agente atérmano.

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

- a) una matriz producida polimerizando una base que comprende 50 a 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;
- b) 1 a 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión embebido en la matriz polimérica; y una carga atérmana que comprende:
 - c) 0,05 a 25% en peso, preferiblemente 0,5 a 10%, calculado con respecto al polímero (a), de coque de carbón en forma de partículas, que tiene un diámetro medio (d_{50}) de las partículas (tamaño) de entre 0,5 y 100 μm , preferentemente de 2 a 20 μm , y una superficie específica, medida según ASTM D-3037/89 (BET), que oscila entre 5 y 200 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g ; y
 - d) 0,05 a 10% en peso, preferiblemente 0,5 a 5%, calculado con respecto al polímero (a), de grafito expandido en forma de partículas, con un diámetro medio de partículas (tamaño) de 1 a 30 μm , preferentemente de 2 a 10 μm , y una superficie específica, medida según ASTM D-3037/89 (BET), que oscila entre 5 y 500 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g , y una densidad de 1,5 a 5 g/cm^3 .

La composición polimérica objeto de la presente invención puede obtenerse, como se ilustra con mayor detalle continuación, por medio de:

1. un procedimiento en suspensión, que comprende la disolución/dispersión de la carga atérmana y los posibles aditivos en el monómero, seguido de la polimerización en suspensión acuosa y adición del agente de expansión, o
2. un procedimiento en masa continua que incluye las siguientes etapas, en serie:
 - mezclar un polímero vinilaromático en forma de gránulos o polvo o ya en estado fundido, con una carga atérmana (como tal) o en forma de mezcla madre y otros posibles aditivos;
 - posiblemente, si no está ya en el estado fundido, calentar la mezcla polimérica hasta una temperatura mayor que el punto de fusión del polímero vinilaromático;
 - incorporar el agente de expansión en el polímero fundido, junto con otros posibles aditivos, tales como los sistemas retardantes de la llama descritos más abajo;
 - mezclar la composición polimérica así obtenida por medio de elementos mezcladores estáticos o dinámicos;
 - la composición polimérica así obtenida se puede enviar a presión a una boquilla cortadora (por ejemplo según los procedimientos descritos en la patente US 7.320.585); o
3. un procedimiento de extrusión directa, es decir, alimentar una mezcla de gránulos o polvo de polímero vinilaromático y carga atérmana (como tal, o en forma de mezcla madre), directamente a una extrusora, en la que también se alimenta el agente de expansión.

El coque de carbón (o, simplemente, coque) está disponible como un polvo fino con un tamaño (MT50) de partículas que oscila entre 0,5 y 100 μm , preferentemente 2 y 20 μm . El tamaño de partículas (MT50 o, equivalentemente, d_{50}) se mide por medio de un analizador del tamaño de partículas por láser, y es el valor del diámetro que corresponde al 50% en peso de partículas que tienen un diámetro más pequeño y el 50% en peso que tienen un valor mayor del diámetro. Diámetro significa el tamaño de la partícula medido con un analizador del tamaño de partículas por láser como se describe anteriormente.

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.

El coque usado 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, convencionalmente conocida como la fracción residual pesada. En particular, el coque se obtiene a partir de la coquización de la fracción residual pesada, una operación llevada a cabo a temperatura elevada que nuevamente 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).

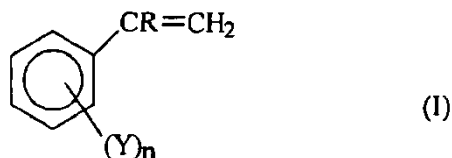
Si se usa una fracción residual pesada rica en componentes aromáticos, se produce coque después de la calcinación a 1.800 y 2.200°C con una estructura cristalina acicular (coque acicular).

Más información sobre el coque, los métodos de producción y caracterización de las diferentes calidades comercialmente disponibles (coque verde, coque de brea procedente del carbón, coque retardado, coque fluido, coque de aguja, coque de alta calidad, coque calcinado, granalla, esponjoso) están disponibles 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)".

El grafito expandido es un producto disponible en el mercado, su preparación es conocida por los expertos en el campo. Se puede encontrar información más detallada sobre grafito expandido en la red en el sitio de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc. (www.nyacol.com/ bajo el apartado "White Papers/Abstracts").

Según la presente invención, dicha carga atérmica, coque y grafito expandido, añadidos al polímero vinilaromático, puede incluir hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de negro de carbón, con un tamaño medio de partículas (d_{50}) entre 10 y 500 nm, y una superficie específica que oscila entre 5 y 40 m²/g.

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



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

Los ejemplos de monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general identificada anteriormente son:

estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y pentacloroestireno, bromo-estireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc. Los monómeros vinilaromáticos preferidos son estireno y α -metilestireno.

Los monómeros vinilaromáticos que corresponden a la fórmula general (I) se pueden usar solos o en una mezcla de hasta 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Los ejemplos de dichos monómeros son ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos de 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 acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

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

La carga atérmica que incluye coque y grafito expandido puede añadirse al polímero vinilaromático bien por polimerización en suspensión o en resuspensión, mediante la tecnología de masa continua, o por extrusión directa, de manera que su concentración final total en el polímero oscila entre 0,1 y 35% en peso, preferentemente de 1 a 15%.

Los aditivos convencionales, generalmente usados con materiales tradicionales, tales como pigmentos, agentes estabilizantes, agentes de nucleación, sistemas retardantes de la llama, agentes antiestáticos, agentes de liberación, etc., se pueden añadir a las composiciones de polímeros expandibles, objeto de la presente invención. En particular, un sistema retardante de la llama se puede añadir a la presente composición, que comprende de 0,1 a 8%, con respecto al polímero (a), de un aditivo bromado autoextinguible que contiene, por ejemplo, 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.

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

Estos artículos expandidos tienen una capacidad de aislamiento térmico excelente, expresada por una conductividad térmica que oscila entre 25 y 50 mW/mK, preferentemente 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.

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

Están también incluidos en la definición de artículos expandidos las láminas expandidas y extrudidas de polímeros vinilaromáticos que comprenden una matriz celular de un polímero vinilaromático, por ejemplo poliestireno, que tiene una densidad que oscila entre 10 y 200 g/l, una dimensión de celda media que oscila entre 0,01 y 1,00 mm y que contiene de 0,1 a 35% en peso, calculado con respecto al polímero, preferentemente de 1 a 15%, de dicha carga atérmica que comprende dicho coque en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) que oscila entre 0,5 y 100 μm , preferentemente 2 y 20 μm , y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), que oscila entre 5 y 200 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g , y dicho grafito expandido en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) (tamaño) que oscila entre 1 y 30 μm , preferentemente 2 y 10 μm , y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), que oscila entre 5 y 500 m^2/g , preferentemente de 8 a 50 m^2/g , y una densidad que oscila preferentemente entre 1,5 y 5 g/cm^3 .

La carga atérmica de coque y grafito expandido, añadida al polímero vinilaromático de la lámina extrudida y expandida, 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% respectivamente de negro de carbón, como se describe anteriormente.

Los aditivos convencionales usados normalmente con materiales tradicionales, tales como pigmentos, estabilizantes, agentes de nucleación, agentes retardantes de la llama como se describen anteriormente, agentes antiestáticos, agentes de liberación, también se pueden añadir a dichas láminas expandidas y extrudidas

Otro objeto de la presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de composiciones a base de polímeros expandibles de vinilo aromático, por ejemplo en perlas o gránulos, que tienen una conductividad térmica reducida y una densidad, tras la expansión, inferior a 50 g/l.

En particular, otro objeto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros vinilaromáticos expandibles, en perlas o gránulos, indicados anteriormente, que comprende la polimerización en una suspensión acuosa de uno o más monómeros vinilaromáticos, posiblemente junto con por lo 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 partículas (d_{50}) (tamaño) que oscila entre 0,5 y 100 μm , preferentemente 2 y 20 μm , y una superficie específica que oscila entre 5 a 200 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g , que tiene las características mencionadas anteriormente, y dicho grafito expandido en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) (tamaño) que oscila entre 1 y 30 μm , preferentemente 2 y 10 μm , y una superficie específica que oscila entre 5 y 500 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g , y una densidad que oscila preferentemente entre 1,5 y 5 g/cm^3 , y por lo menos en presencia de un iniciador de tipo radical peróxido y un agente de expansión añadido antes, durante o al final de la polimerización.

La carga atérmica también puede comprender hasta 5% en peso, calculada con respecto al polímero, por ejemplo de 0,01 a 5% en peso, preferentemente desde 0,05 a 4,5%, de dicho negro de carbón. El negro de carbón puede tener un tamaño de partículas (d_{50}) de 10 a 500 nm, con una superficie específica 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 ya sea ya 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 tensioactivos aniónicos, por ejemplo dodecilsulfonato 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 polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, etc.

El sistema iniciador 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 a 110-120°C. Los ejemplos de estos iniciadores son peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y perbenzoato de terc-butilo.

5 El polímero o copolímero de vinilo aromático que se obtiene tiene un peso molecular medio Mw que oscila entre 50.000 y 250.000, preferentemente 70.000 y 200.000. En general, más detalles sobre procedimientos para la preparación de polímeros vinilaromáticos expandibles en disolución 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).

10 Para mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible aumentar la viscosidad de la disolución de reactivos de monómeros vinilaromáticos, que se deben suspender en agua, disolviendo polímero vinilaromático en el mismo, hasta una concentración de 1 a 30% en peso, preferentemente de 5 a 20%, calculado con respecto a los monómeros. La disolución 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 en masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtengan las concentraciones mencionadas previamente, y continuando posteriormente la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los aditivos restantes.

20 Durante la polimerización en suspensión, se usan aditivos para la polimerización, según métodos bien conocidos por los expertos en la materia, que suelen ser típicamente aquellos para producir polímeros vinilaromáticos expandibles, tales como agentes estabilizantes de la suspensión, agentes de transferencia de cadena, coadyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes. En particular, durante la polimerización, resulta preferido añadir un sistema retardante de la llama que comprende retardantes de la llama, en una cantidad que oscila entre 0,1 y 8%, y productos sinérgicos en cantidades que oscilan entre 0,05 y 2% con respecto al peso resultante del polímero. Los agentes retardantes de la llama particularmente adecuados para los polímeros vinilaromáticos expandibles objeto de la presente invención son los compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos bromados, tales como el hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano y pentabromofenil alil éter, tetrabromobisfenol-A alil éter. Dichos retardantes de la llama se pueden estabilizar térmicamente. Para este fin se pueden usar ventajosamente aditivos organoestánicos, tales como, por ejemplo, dimaleato de dibutil estaño o laurato de dioctil estaño, o sustancias capaces de bloquear el bromo libre, tales como, por ejemplo, hidrotalcita, derivados de hidrotalcita (Baerostab LUC de Baerlocher), moléculas orgánicas que contienen grupos epoxi, por ejemplo F2200HM vendido por Eurobrom.

35 Los productos sinérgicos que se pueden usar son peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 3,4-dimetil-3,4-difenil butano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxiinonano.

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

- 40
- polimerizar en suspensión acuosa uno o más monómeros vinilaromáticos, por lo menos en la presencia de la carga atérmica que comprende coque y grafito expandido;
 - separar las perlas o gránulos obtenidos de este modo;

45

 - resuspender en agua las perlas o gránulos y calentar hasta que se obtiene su forma esférica;
 - añadir a la suspensión los agentes de expansión y mantener las perlas en contacto con la misma hasta su impregnación; y

50

 - volver a separar 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-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono; agua, y alcohol etílico.

Al final de la polimerización, ya sea en suspensión o en resuspensión, se obtienen perlas/gránulos sustancialmente esféricos de polímero expandible, con un diámetro medio que oscila entre 0,2 y 3 mm, preferentemente entre 1 y 1,5 mm, en los que dicha carga atérmica, que comprende coque y grafito expandido, 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, como se describe la patente US nº 5.041.465. Los gránulos de polímero se pueden tratar subsiguientemente de forma térmica con aire caliente que oscila 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 vinilaromáticos expandibles, en perlas o gránulos, que comprende las siguientes etapas en serie:

- 5 i. mezclar un polímero vinilaromático en forma granular o en polvo o ya en estado fundido, con un peso molecular medio M_w que oscila entre 50.000 y 250.000, preferentemente 70.000 y 200.000, con dicha carga atérmica que comprende dicho coque en forma de partículas, con un diámetro medio de partículas (d_{50}) que oscila entre 0,5 y 100 μm , preferentemente 2 y 20 μm , y una superficie específica que oscila entre 5 y 200 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g , que tiene las características mencionadas anteriormente, y dicho grafito expandido en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) (tamaño) que oscila entre 1 a 30 μm , preferentemente 2 y 10 μm , y una superficie específica que oscila entre 5 y 500 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g , y una densidad que oscila preferentemente entre 1,5 y 5 g/cm^3 . 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 negro de carbón. El negro de carbón puede tener un tamaño medio de partículas (d_{50}) que oscila entre 10 y 500 nm, y una superficie específica que oscila 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 liberación, se pueden añadir también en esta etapa, ya sea total o parcialmente;
- 10 ii. opcionalmente, si no está ya en estado fundido, llevar la mezcla polimérica hasta una temperatura mayor que el punto de fusión del polímero vinilaromático;
- 15 iii. incorporar dicho agente de expansión y posiblemente una parte o la totalidad de dichos otros aditivos en el polímero fundido;
- 20 iv. mezclar la composición polimérica obtenida de este modo por medio de elementos mezcladores estáticos o dinámicos; y
- 25 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, las perlas/gránulos de polímero expandible pueden obtenerse con una forma sustancialmente esférica que tiene un diámetro medio que oscila entre 0,2 y 3 mm, preferentemente 1 y 1,5 mm.

35 Según la presente invención, la etapa (i) se puede efectuar alimentando el gránulo polimérico ya formado, posiblemente mezclado con productos de desecho del procesamiento, en una extrusora. Los componentes individuales de la composición, objeto de la presente invención, se mezclan en la misma, y la fracción polimérica se funde posteriormente y entonces se añaden un agente de expansión y otros posibles aditivos.

40 Alternativamente, el polímero se puede usar ya en estado fundido, procedente directamente en disolución de la planta de polimerización, en particular procedente de unidad de desvolatilización relacionada, según un procedimiento conocido por los expertos en el campo como "procedimiento 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, con el agente de expansión y con el sistema retardante de la llama, y se hace pasar subsiguientemente a través de los orificios de una boquilla para dar las perlas/gránulos expandibles, objeto de la presente invención.

45 Según otro procedimiento, el sistema retardante de la llama se puede incorporar y mezclar en la composición polimérica entre la etapa (iv) y (v) del procedimiento en masa continua descrito previamente.

50 Los gránulos (o perlas) de la composición polimérica se pueden volver a cocer a una temperatura menor o igual a la temperatura de transición vítrea (T_g) o ligeramente mayor, por ejemplo la T_g aumentada en hasta 8°C, posiblemente a presión. Un método detallado para preparar polímeros vinilaromáticos en masa continua se describe en la solicitud de patente internacional WO 03/53651.

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

60 En particular, en el caso de la polimerización en suspensión acuosa, la mezcla maestra en pélets puede disolverse en el monómero vinilaromático. En el caso de la polimerización en masa, por otra parte, la mezcla madre en forma de pélet se puede mezclar con el gránulo o con el polímero en estado fundido procedente de la polimerización en disolución.

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

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

- 10 1. cubrir las perlas o gránulos con un agente antiestático líquido tal como aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno. Dicho agente permite que el revestimiento se adhiera y facilita el cribado de las perlas;
- 15 2. aplicar el revestimiento a dichas perlas o gránulos, consistiendo esencialmente dicho revestimiento 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.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de láminas extrudidas y expandidas de polímeros vinilaromáticos, que comprende:

- 20 a1. mezclar un polímero vinilaromático en forma de pélets o gránulos o perlas y por lo menos una carga atérmica que comprende de 0 a 25% en peso, preferentemente de 0,05 a 25%, más preferentemente de 0,5 a 10%, calculada con respecto al polímero, de dicho coque en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (tamaño) que oscila entre 0,5 y 100 μm , preferentemente 2 y 20 μm , y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), que oscila entre 5 y 200 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g , y de 0,05 a 10% en peso, preferentemente 0,5 a 5%, calculado con respecto al polímero, de dicho grafito expandido en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) que oscila entre 1 y 30 μm , preferentemente 2 y 10 μm , una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), que oscila entre 5 y 500 m^2/g , preferentemente 8 y 50 m^2/g , y una densidad que oscila preferentemente entre 1,5 y 5 g/cm^3 ;
- 25 b1. calentar la mezcla (a1) hasta una temperatura que oscila entre 180 y 250°C a fin de obtener una masa fundida polimérica que se somete a homogeneización;
- 30 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;
- 35 d1. homogeneizar la masa fundida polimérica que engloba el agente de expansión;
- 40 e1. enfriar homogéneamente la masa fundida de polímero (d1) hasta una temperatura no mayor que 200°C y no menor que la Tg de la composición polimérica resultante;
- f1. extruir la masa fundida polimérica a través de una boquilla a fin de obtener una lámina polimérica expandida.

45 Según una forma de realización del procedimiento para la producción de láminas expandidas y extrudidas, que es un objeto adicional de la presente invención, la carga atérmica de coque añadida al polímero vinilaromático 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 negro de carbón. El negro de carbón puede tener un diámetro medio de partícula (d_{50}) que oscila entre 10 y 500 nm, y una superficie específica que oscila entre 5 y 40 m^2/g .

50 Según una forma de realización alternativa del procedimiento para la producción de láminas extrudidas expandidas, objeto de la presente invención, el polímero vinilaromático en forma de pélet está total o parcialmente sustituido por las composiciones de polímeros vinilaromáticos en perlas/gránulos, según la presente invención, descritos o preparados según uno de los procedimientos descritos anteriormente.

55 También en el procedimiento para la producción de láminas extrudidas expandidas basadas en polímeros vinilaromáticos, dicha carga atérmica se puede usar por medio de dicha mezcla madre.

Más detalles sobre procedimientos para la preparación de láminas extrudidas expandidas de polímeros vinilaromáticos se pueden encontrar en solicitud de patente internacional WO 06/128656.

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

65 Ejemplo 1 (Comparativo)

Se carga una mezcla en un recipiente cerrado y agitado, que consiste en 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de

ES 2 536 126 T3

5 pirofosfato de sodio, 100 partes de estireno, 0,25 partes de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo y 2 partes de Coque Calcinado 4023 vendido por la compañía Asbury Graphite Mills Inc. (USA), que tiene un tamaño (d_{50}) de aproximadamente 5 μm , una BET de aproximadamente 20 m^2/g . La mezcla se calienta bajo agitación hasta 90°C.

10 Después de aproximadamente 2 horas a 90°C, se añaden 4 partes de una disolución de polivinilpirrolidona al 10%. La mezcla se calienta hasta 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 hasta 125°C, se enfría a continuación y se descarga el lote.

15 Los gránulos de polímero expandible producidos de este modo se recogen posteriormente y se lavan con agua. Los gránulos se secan entonces en un caudal de aire tibio, se añaden 0,02% de un tensioactivo no iónico, que consiste en un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno sobre una base de glicerina, vendido por Dow (Voranol CP4755) y posteriormente se criban separando la fracción con un diámetro que oscila entre 1 y 1,5 mm.

20 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.

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

25 El producto se expande previamente hasta 17 g/l con vapor a una temperatura de 100°C, se deja envejecer durante 1 día y se usa para el moldeo de bloques (que tiene dimensiones de 1040 x 1030 x 550 mm).

Los bloques se cortaron entonces para preparar láminas 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 34,5 mW/mK. La conductividad térmica medida sobre una muestra son carga atérmica fue igual a 40 mW/mK a 17 g/l.

Ejemplo 2 (referencia)

30 Se adopta el mismo procedimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que el coque se sustituye por 1 parte de grafito expandido del tipo ABG1005 producido por la compañía Superior Graphite. Este grafito expandido tiene un tamaño de partículas (d_{50}) de aproximadamente 6,5 μm , una superficie específica (BET) de aproximadamente 16,5 m^2/g y una densidad de 2,15 g/cm^3 . La lámina obtenida tiene una conductividad térmica de 34 mW/mK.

Ejemplo 3

35 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 peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo, 0,01 partes de metabisulfito de sodio, 2 partes del coque usado en el ejemplo 1 comparativo, y 1 parte de grafito expandido usado en el Ejemplo 2. La mezcla se calienta en agitación hasta 90°C.

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

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

50 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.

55 La expansión y el moldeo se efectuaron como se describe en el ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser 32 mW/mK a 17 g/l.

Ejemplo 4 (comparativo)

60 En un recipiente cerrado y agitado se carga una mezcla, que consiste en 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de fosfato tricálcico y de sodio, 100 partes de estireno, 0,30 partes de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo, 0,01 partes de metabisulfito de sodio y 4 partes del coque usado en el ejemplo 1. La mezcla se calienta en agitación hasta 90°C.

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

Los gránulos de polímero expandible 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.

5 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.

10 La expansión y el moldeo se efectuaron como se describe en el ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser 33 mW/mK a 17 g/l.

Ejemplo 5 (Comparativo)

15 Se repitió el ejemplo 4 comparativo sustituyendo el Calcinated Coke 4023 por el tipo de Needle Coke 4727 vendido por Asbury Graphite Mills Inc. (USA) que tiene un tamaño MT50% de alrededor de 6 micrómetros, un BET de alrededor de 11 m²/g. La conductividad térmica resultó ser de 32,5 mW/mK a 17 g/l.

Ejemplo 6

20 Se repitió el ejemplo 5 comparativo añadiendo 3% de Needle Coke 4727 y 1% de Graphite ABG1005. La conductividad térmica resultó ser de 31,2 mW/mK a 17 g/l.

Ejemplo 7

25 Se repitió el ejemplo 6 añadiendo 1,5% de hexabromociclododecano, Saytex HP900 vendido por Albmarle y 0,3% de peróxido de dicumilo para obtener el producto ignífugo. La fracción de 1 a 1,5 mm se procesa entonces como en el Ejemplo 1. Las láminas se colocan en una estufa a 70°C durante 2 días para eliminar el pentano residual. Las muestras de ensayo se recogen entonces (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de ensayo pasan el ensayo. La conductividad térmica se mantiene invariable.

Ejemplo 8 (Comparativo)

35 En una extrusora de doble husillo se mezclan 78 partes de poliestireno N1782 producido por Polimeri Europa; 2 partes de etilen-bis-estereamida; 20 partes de Calcinated Coke 4023 usado en el Ejemplo 1. El producto extrudido se usa como mezcla madre, en la producción de las composiciones expandibles de la presente invención ilustradas a continuación.

40 Un reactor agitado fue alimentado con 89,8 partes de etilbenceno, 730,0 partes de estireno, 56,2 partes de α -metil-estireno y 0,2 partes de divinil-benceno.

45 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 entonces a 125°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas. La composición fluida a la salida se alimenta entonces a un segundo reactor en el que se completa la reacción a 135°C con un tiempo medio de residencia de 2 horas.

50 La composición resultante, que en adelante se denomina "Composición (A)", que tiene una conversión de 72%, se calienta hasta 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', un peso molecular Mw de 200.000 g/mol y una relación Mw/Mn de 2,8, en la que Mw es el peso molecular medio ponderal y Mn es el peso molecular medio numérico.

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

60 Se alimentan 120,7 partes de poliestireno N2982 producido por Polimeri Europa, 24,2 partes de BR-E 5300 (hexabromociclododecano estabilizado, vendido por Chemtura) y 5,1 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) para un total de 150 partes, a una segunda extrusora de doble husillo. Una bomba de engranajes aumenta la presión de alimentación de este aditivo fundido hasta 26 MPa manométricos (260 barg). 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) se presurizan entonces y se inyectan en la alimentación del aditivo. La mezcla se completa con el uso de mezcladores estáticos, a una temperatura de alrededor de 190°C. La composición obtenida de este modo se describe a continuación como "Composición (B)".

65 La Composición (B) se añade a 850 partes de la Composición (A) procedentes del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan entonces por medio de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo de residencia medio calculado de 7 minutos. La composición se distribuye entonces a la boquilla, en la que se extruye a través de

una serie de orificios que tienen un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y se corta con una serie de cuchillas giratorias (según el método descrito en patente US 7.320.585).

5 La presión en la cámara de granulación es 5 bares y la velocidad de cizallamiento se seleccionan a fin de obtener gránulos con un diámetro medio de 1,2 mm. El agua se usa como un líquido de refrigeración por pulverización, y se usa nitrógeno como gas portador.

10 Los gránulos resultantes se secan con un secador centrífugo y entonces 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 1.000 partes de gránulos secos. Los aditivos del revestimiento se mezclan con el granulado por medio de un mezclador de husillo continuo.

15 La expansión de los gránulos y el moldeo se efectuaron 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 entonces (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de ensayo pasan el ensayo.

20 **Ejemplo 9 (referencia)**

En una extrusora de doble husillo se mezclan 88 partes de poliestireno N1782; 2 partes de etilen-bis-estereamida y 10 partes de Graphite ABG1005 expandido. El producto extrudido, denominado en adelante "Composición C", se usa como mezcla madre en la producción de las composiciones expandibles de la presente invención.

25 Se alimentan a un reactor agitado 89,8 partes de etilbenceno, 853,8 partes de estireno, 56,4 partes de α -metilestireno (total: 1.000 partes). La reacción se lleva a cabo a 125°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas. La composición fluida de salida se alimenta entonces a un segundo reactor en el que la reacción se completa a 135°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas.

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

35 Se alimentan 154,0 partes de poliestireno N2982, 24,2 partes de BR-E 5300 (hexabromociclododecano estabilizado, vendido por Chemtura), 5,1 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 100 partes de composición C indicada anteriormente, para un total de 283,3 partes, a una segunda extrusora de doble husillo. Una bomba de engranajes incrementa la presión de alimentación de este aditivo fundido hasta 26 MPa manométricos (260 barg). Se presurizan entonces 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan a la alimentación del aditivo. El mezclamiento se completa con mezcladores estáticos, a una temperatura de alrededor de 190°C.

45 La composición así mezclada se añade a 716,7 partes de la Composición (D) procedente del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan a continuación por medio de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo medio de residencia calculado de 7 minutos. La composición se distribuye entonces a la boquilla, en la que se extruye a través de una serie de orificios que tienen 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 8 Comparativo, a fin de, sin embargo, obtener gránulos que tienen un diámetro medio de 1,4 mm.

50 Los gránulos resultantes se secan con un secador centrífugo y después se cubren con un revestimiento, tal como se describe en el Ejemplo 8 Comparativo.

55 La expansión de los gránulos y el moldeo se efectuaron como se describe en el Ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser 32,2 mW/mK.

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 entonces muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) para el ensayo de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de ensayo pasan el ensayo.

60 **Ejemplo 10**

65 En una extrusora de doble husillo se mezclan 71,33 partes de poliestireno N1782 producido por Polimeri Europa; 2 partes de etilen-bis-estereamida; 20 partes de Calcinated Coke 4023; 6,67 partes de grafito ABG1005, usando los mismos procedimientos operativos del Ejemplo 8 comparativo tanto en la preparación de esta mezcla madre como en todas las otras fases en tanto que el gránulo final que, expandido y moldeado a 17 g/l, mostró una conductividad

térmica de 31, 2 mW/mK.

Ejemplo 11

5 Una mezcla (A) que consiste en 97 partes en peso de poliestireno N1782 y 2 partes de Calcinated Coke 4023 y 1 parte de grafito expandido del Ejemplo 1 se alimenta en continuo a un sistema de dos extrusoras en serie.

La temperatura dentro de la primera extrusora es 220°C para permitir que el poliestireno se funda y se mezcle con los aditivos.

10 La mezcla así obtenida es alimentada con 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).

15 La masa fundida polimérica que comprende el sistema de expansión se homogeneiza y se enfría hasta 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.

20 Se obtiene una lámina continua que tiene un grosor de 120 mm. La densidad de la lámina es de 35 g/l, el tamaño medio de las celdas (sustancialmente esféricas) dentro de la lámina es alrededor de 500 µm. La conductividad térmica resultó ser 33 mW/mK.

Ejemplo 11 (Comparativo)

25 Se repite el mismo procedimiento como en el Ejemplo 11 con la excepción de que no se incorpora ningún agente atérmano.

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

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de polímeros vinilaromáticos expandibles que comprenden:
 - 5 a) una matriz polimérica preparada polimerizando una base que comprende 50 a 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y 0 a 50% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable;
 - b) 1 a 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión embebido en la matriz polimérica; y una carga atérmica que comprende:
 - 10 c) 0,05 a 25% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de coque de carbón en partículas, con un diámetro medio (d_{50}) de las partículas (tamaño) en el intervalo de 0,5 a 100 μm , y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 200 m^2/g ; y
 - 15 d) 0,05 a 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de grafito expandido en partículas, con un diámetro medio (d_{50}) de partículas (tamaño) en el intervalo de 1 a 30 μm , y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 500 m^2/g .
2. Composiciones según la reivindicación 1, en las que la carga atérmica comprende hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de negro de carbón.
3. Composiciones según la reivindicación 2, en las que el negro de carbón presenta un tamaño medio de partículas (d_{50}) en el intervalo de 10 a 500 nm, y una superficie específica en el intervalo de 5 a 40 m^2/g .
- 25 4. 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, y de 0,05 a 2% en peso, todavía basado en el polímero (a), de un producto sinérgico que contiene por lo menos un enlace C-C u O-O lábil.
- 30 5. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el grafito expandido presenta una densidad en el intervalo de 1,5 a 5 g/cm^3 .
6. Artículos expandidos que se pueden obtener con las composiciones de polímeros vinilaromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que presentan una densidad en el intervalo de 5 a 50 g/l y una conductividad térmica en el intervalo de 25 a 50 mW/mK .
- 35 7. Láminas extrudidas expandidas de polímeros vinilaromáticos que comprenden una matriz celular de un polímero vinilaromático que presenta una densidad en el intervalo de 10 a 200 g/l , un tamaño medio de celda en el intervalo de 0,01 a 1,00 mm y que contiene de 0,1 a 35% en peso de dicha carga atérmica que comprende dicho coque en partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) en el intervalo de 0,5 a 100 μm y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 200 m^2/g , y dicho grafito expandido en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) (tamaño) en el intervalo de 1 a 30 μm , una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 500 m^2/g .
- 40 8. Láminas extrudidas según la reivindicación 7, en las que dicha carga atérmica comprende hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero, de dicho negro de carbón.
- 45 9. Láminas extrudidas según la reivindicación 7 u 8, en las que el grafito expandido presenta una densidad en el intervalo de 1,5 a 5 g/cm^3 .
- 50 10. Procedimiento para preparar las composiciones de polímeros vinilaromáticos expandibles, en forma de perlas o gránulos, según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende polimerizar en una suspensión acuosa uno o más monómeros vinilaromáticos, posiblemente junto con por lo menos un comonómero polimerizable en una cantidad de hasta 50% en peso, en presencia de dicha carga atérmica que comprende dicho coque en partículas con un diámetro medio de partículas (tamaño) en el intervalo de 0,5 a 100 μm y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 200 m^2/g y dicho grafito expandido en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) (tamaño) en el intervalo de 1 a 30 μm , una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 500 m^2/g , y por lo menos en presencia de un iniciador de radical peróxido y un agente de expansión añadido antes, durante o al final de la polimerización.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha carga atérmica comprende asimismo hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero, de dicho negro de carbón.
- 60 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que la viscosidad de la disolución reaccionante de monómeros vinilaromáticos, que se debe suspender en agua, se incrementa disolviendo algo de polímero vinilaromático en dicha disolución, hasta una concentración en el intervalo de 1 a 30% en peso, con respecto al peso
- 65

de los monómeros vinilaromáticos.

- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que la viscosidad de la disolución reaccionante de monómeros vinilaromáticos, que se debe suspender en agua, se incrementa prepolimerizando el monómero o la mezcla de monómeros en masa, hasta que se obtiene una concentración de polímero en el intervalo de 1 a 30% en peso.
- 10 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el grafito expandido presenta una densidad en el intervalo de 1,5 a 5 g/cm³.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que al final de la polimerización se obtienen perlas/gránulos sustancialmente esféricos de polímero expandible que presentan un diámetro medio en el intervalo de 0,2 a 3 mm, dispersándose homogéneamente dicha carga atérmica en su interior.
- 20 16. Procedimiento para preparar a través de polimerización en masa en continuo las composiciones de polímeros vinilaromáticos expandibles, como perlas o gránulos, según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende la serie de etapas siguiente:
- 25 i. mezclar un polímero vinilaromático en gránulos o en forma de polvo o ya en estado fundido, con un peso molecular medio Mw en el intervalo de 50.000 a 250.000, con dicha carga atérmica que comprende dicho coque en partículas, con un diámetro medio de partículas (d₅₀) en el intervalo de 0,5 a 100 μm, y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 200 m²/g y dicho grafito expandido en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d₅₀) (tamaño) en el intervalo de 1 a 30 μm, una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 500 m²/g, y con otros posibles aditivos;
- 30 ii. posiblemente, si no se encuentra ya en estado fundido, llevar la mezcla polimérica hasta una temperatura superior al punto de fusión del polímero vinilaromático;
- 35 iii. incorporar el agente de expansión y otros posibles aditivos, tales como dicho sistema extintor, en el polímero fundido;
- iv. mezclar la composición polimérica así obtenida por medio de 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.
- 40 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la carga atérmica comprende asimismo hasta 5% en peso, calculado con respecto al polímero final, de dicho negro de carbón.
- 45 18. Procedimiento según la reivindicación 16 o 17, en el que el grafito expandido presenta una densidad en el intervalo de 1,5 a 5 g/cm³.
- 50 19. Procedimiento según la reivindicación 16, 17 o 18, en el que al final de la granulación se obtienen perlas/gránulos sustancialmente esféricos de polímero expandible con un diámetro medio en el intervalo de 0,2 a 3 mm, dispersándose homogéneamente dicha carga atérmica en su interior.
- 55 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 19, en el que es posible incorporar por lo menos dichos aditivos atérmicos en una mezcla madre, sobre la base de un polímero vinilaromático de peso molecular medio en el intervalo de 50.000 a 250.000.
- 60 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que el contenido de carga atérmica, que comprende dicho coque, dicho grafito expandido y posiblemente dicho negro de carbón, se encuentra en el intervalo de 15 a 60% en peso en la mezcla madre.
- 65 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en el que la mezcla madre en pélets se disuelve en el monómero vinilaromático.
23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que la mezcla madre en pélets se mezcla con el material granulado o con el polímero en estado fundido procedente de la polimerización en disolución.
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que la mezcla madre en pélets se disuelve en la mezcla de monómero vinilaromático/disolvente antes de que el reactor de polimerización en disolución sea alimentado con ésta.
25. Procedimiento para producir láminas expandidas extrudidas de polímeros vinilaromáticos según las

reivindicaciones 7, 8 o 9, que comprende:

- 5 a1. mezclar un polímero vinilaromático en forma de pélet y por lo menos una carga atérmica que comprende de 0 a 25% en peso, calculada con respecto al polímero, de dicho coque en partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) (tamaño) en el intervalo de 0,5 a 100 μm , y una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 200 m^2/g , y de 0,05 a 10% en peso, calculado con respecto al polímero, de dicho grafito expandido en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (d_{50}) (tamaño) en el intervalo de 1 a 30 μm , una superficie específica, medida según ASTM D-3037-89 (BET), en el intervalo de 5 a 500 m^2/g ;
- 10 b1. calentar la mezcla (a1) hasta una temperatura en el intervalo de 180 a 250°C para obtener una masa fundida polimérica, que se somete a homogeneización;
- 15 c1. añadir a la masa fundida polimérica por lo menos un agente de expansión y posiblemente dichos aditivos, por ejemplo dicho sistema extintor;
- d1. homogeneizar la masa fundida polimérica que incorpora el agente de expansión;
- 20 e1. enfriar homogéneamente la masa fundida polimérica (d1) hasta una temperatura que no exceda 200°C y no inferior a la T_g de la composición de polímero resultante;
- f1. extrudir la masa fundida polimérica a través de una boquilla para obtener una lámina polimérica expandida.
- 25 26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que dicha carga atérmica añadida al polímero vinilaromático comprende hasta 5% en peso, calculada con respecto al polímero, de negro de carbón.
27. Procedimiento según la reivindicación 25 o 26, en el que el grafito expandido presenta una densidad en el intervalo de 1,5 a 5 g/cm^3 .
- 30 28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, en el que el polímero vinilaromático en pélet se encuentra sustituido, total o parcialmente, por las composiciones de polímeros vinilaromáticos, en forma de perlas/gránulos, descritas o preparadas según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 24.
- 35 29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, en el que los pélets de polímero vinilaromático se encuentran sustituidos, total o parcialmente, por polímeros vinilaromáticos en los que dicha carga atérmica se ha dispersado como mezcla madre o como derivados de productos posconsumo.