

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 358**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2010 PCT/IB2010/001630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2011 WO2011007228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2010 E 10742871 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2454313**

54 Título: **Artículos expandidos térmicamente aislantes y composiciones para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

16.07.2009 IT MI20091267

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

26.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PONTICIELLO, ANTONIO y
GHIDONI, DARIO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 619 358 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

Artículos expandidos térmicamente aislantes y composiciones para la preparación de los mismos

La presente invención se refiere a artículos expandidos térmicamente aislantes y a composiciones para su preparación.

- 5 Más específicamente, la presente invención se refiere a artículos expandidos térmicamente aislantes preparados a partir de polímeros vinil aromáticos expandibles y a las composiciones de artículos expandibles/expandidos adecuadas para su preparación.

- 10 Aún más específicamente, la presente invención se refiere a artículos expandidos compuestos de polímeros vinil aromáticos que tienen densidades que varían de 5 a 50 g/l, preferiblemente de 10 a 25 g/l, que tienen excelentes propiedades de aislamiento térmico, expresado por una conductividad térmica que varía de 25 a 50 mW/mK, preferiblemente de 30 a 45 mW/mK, que generalmente es como media incluso más de 10 % menor con respecto a la de artículos expandidos equivalentes obtenidos a partir de materiales sin cargas disponibles actualmente en el mercado, por ejemplo, EXTIR A-5000 de Polimeri Europa S.p.A. Estos artículos demuestran ser extremadamente estables a las deformaciones inducidas por exposición a radiaciones solares.

- 15 Todas las condiciones citadas en la descripción se considerarán condiciones preferidas, incluso si no se indica de forma expresa.

Los polímeros vinil aromáticos expandibles y, entre estos, en particular, el poliestireno expandible (EPS), son productos conocidos, usados desde hace tiempo para preparar artículos expandidos que pueden adoptarse en varias áreas de aplicación, entre las cuales, una de las más importantes es el aislamiento térmico.

- 20 Estos productos expandidos se obtienen hinchando primero los gránulos de polímero, en un entorno cerrado, impregnado con un fluido expandible, por ejemplo, un compuesto hidrocarbonado alifático tal como pentano o hexano, y moldeando a continuación las partículas hinchadas contenidas en el interior del molde, por medio del efecto contemporáneo de presión y temperatura. El hinchamiento de las partículas se efectúa por lo general con vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero.

- 25 Un campo de aplicación particular del poliestireno expandido es el del aislamiento térmico en la industria de la construcción en la que se usa generalmente en forma de planchas planas. Las planchas de poliestireno expandido planas se usan normalmente con una densidad de aproximadamente 25-30 g/l ya que la conductividad térmica del polímero tiene un mínimo en estos valores. No resulta ventajoso caer por debajo de este límite, incluso si fuera técnicamente posible, puesto que esto causa un aumento drástico en la conductividad térmica de la plancha que debe ser compensado por un aumento en el grosor. Con el fin de evitar este inconveniente, se han propuesto sugerencias para llenar el polímero con materiales atérmicos tales como grafito, negro de carbón o aluminio en forma de polvo. Los materiales atérmicos, dispersados en el producto final (plancha) son capaces, de hecho, de interactuar con el flujo térmico radiactivo, reduciendo su transmisión y aumentando de este modo el aislamiento de los materiales expandidos en los que están contenidos. De este modo, es posible preparar artículos térmicamente aislantes con una menor densidad también a 20 g/l sin tener reducciones en el aislamiento que deban compensarse con aumentos en el grosor.

- 30 Un inconveniente de artículos térmicamente aislantes, por ejemplo, realizados en poliestireno expandido, relleno con materiales atérmicos, en particular con grafito y/o negro de carbón, es que cuando se exponen a la irradiación solar, incluso durante un tiempo corto, tienen tendencia a deformarse puesto que las partículas expandidas, de las cuales están formados, tienden a colapsar.

El solicitante ha descubierto ahora que es posible preparar artículos expandidos térmicamente aislantes, partiendo de EPS modificado con un material atérmano, que no tiene el efecto anterior, incluso si permanecen expuestos a radiación solar también durante períodos de tiempo relativamente prolongados.

- 45 El documento DE 203 15 226 U1 describe aislar artículos espumados que comprenden una mezcla de una pluralidad de partículas de polímero de estireno pigmentado y una pluralidad de partículas de polímero de estireno no pigmentado sinterizadas entre sí. El pigmento puede ser grafito o negro de carbón.

- 50 El documento WO 2007/023091 A1 describe un procedimiento para producir artículos moldeados de espuma que comprende sinterizar partículas de poliestireno preespumado en el que las partículas de poliestireno espumado se revisten con un polímero que comprende un compuesto atérmano como grafito, negro de carbón o coque.

El documento EP 2 025 700 A1 describe un procedimiento para la producción de perlas de poliestireno expandible que comprende la etapa de fundir la resina de poliestireno preformada e incorporar en la mezcla un sistema retardante de la llama, negro de carbón y un agente espumante.

El documento EP 0 620 246 A1 describe artículos térmicamente aislantes compuestos de partículas espumadas de

poliestireno sinterizado en el que las partículas espumadas comprenden un material atérmano, como grafito o negro de carbón, incorporar las partículas no expandidas o recubrir las partículas preespumadas.

5 Un objeto de la presente invención se refiere por tanto a artículos expandidos térmicamente aislantes, que tienen una densidad que varía de 5 a 50 g/l, preferiblemente de 10 a 25 g/l, que pueden obtenerse a partir de composiciones de partículas de polímeros vinil aromáticos expandibles que comprenden:

10 a. 10-90 % en peso, preferiblemente 20-80 %, de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible pigmentado con un material atérmano que comprende de 0,05 a 25 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 15 %, de coque en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (tamaño) que varía de 0,5 a 100 μm , preferiblemente de 2 a 20 μm , y una superficie específica, medida según la norma ASTM D-3037-89 (BET), que varía de 5 a 50 m^2/g , preferiblemente de 5 a 20 m^2/g ;

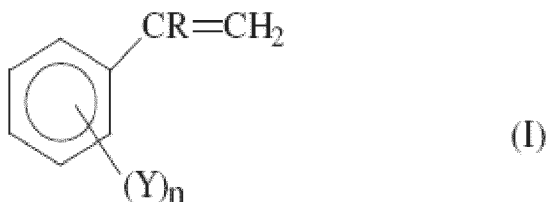
b. 90-10 % en peso, preferiblemente 80-20 %, de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible esencialmente blanco, es decir, tal como se descarga sustancialmente de los procedimientos de polimerización.

Otro objeto de la presente invención se refiere a composiciones de perlas/gránulos de polímero vinil aromático, adecuadas para ser usadas en la preparación de artículos expandidos térmicamente aislantes, que comprenden:

15 a. 10-90 % en peso, preferiblemente 20-80 %, de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible/expandido pigmentado con un material atérmano que comprende de 0,05 a 25 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 15 %, de coque en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (tamaño) que varía de 0,5 a 100 μm , preferiblemente de 2 a 20 μm , y una superficie específica, medida según la norma ASTM D-3037-89 (BET), que varía de 5 a 50 m^2/g , preferiblemente de 5 a 20 m^2/g ;

20 b. 90-10 % en peso, preferiblemente 80-20 %, de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible/expandido esencialmente blanco.

El término "polímero vinil aromático" tal como se usa en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones, significa esencialmente un producto polimérico (polímero y/o copolímero) obtenido a partir de al menos de un monómero, que corresponde a la siguiente fórmula general:



25 en la que R es un hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un número entero que varía de 1 a 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.

30 Ejemplos de monómeros vinil aromáticos que tienen la fórmula general identificada antes son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromo-estireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc. Monómeros vinil aromáticos preferidos son estireno y α -metilestireno.

35 Los monómeros vinil aromáticos que tienen la fórmula general (I) pueden usarse solos o mezclados hasta en un 50 % en peso con otros monómeros co-polimerizables. Ejemplos de tales monómeros son α -metilestireno, ácido (met)acrílico, alquilésteres $\text{C}_1\text{-C}_4$ 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, divinil benceno, anhídrido maleico, etc. Monómeros co-polimerizables preferidos son α -metilestireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

40 El término "perlas/gránulos" de polímero vinil aromático, tal como se usa en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones, se refiere esencialmente a la estructura morfológica o forma del polímero vinil aromático usado para preparar los artículos expandidos térmicamente aislantes, objeto de la presente invención, tanto antes como después de la expansión.

45 En particular, el término "perlas" se refiere esencialmente a la forma del polímero vinil aromático que se obtiene fundamentalmente de un procedimiento de preparación en suspensión, que comprende la posible disolución/dispersión de carga atérmana, y posiblemente otros aditivos, en el monómero vinil aromático, tal como se ha definido antes, y la posterior suspensión en agua de la mezcla monomérica seguida de polimerización en

presencia de todos los aditivos de polimerización, conocidos por los expertos en la técnica, entre los cuales está el agente de expansión. Las “perlas” así obtenidas tienen forma sustancialmente esférica, tanto antes como después de la expansión.

- 5 El término “gránulo” se refiere esencialmente a la forma del polímero vinil aromático que se obtiene fundamentalmente de un procedimiento de preparación por extrusión directa, es decir, alimentando una mezcla de gránulos de polímero vinil aromático, agente de expansión y otros aditivos, por ejemplo, la carga atérmica (como tal o en forma de lote maestro), directamente a una extrusora. Como alternativa, el polímero puede obtenerse ya en estado fundido de una planta de polimerización, añadir seguidamente los aditivos y el agente de expansión. La mezcla relativa se hace pasar a través de una boquilla para la preparación del gránulos. Estos últimos son de una
10 forma sustancialmente esferoidal, en particular antes de la expansión, caracterizados por un factor de forma SF,

$$SF = 36 \cdot \pi \cdot V^2 / A^3$$

donde V es el volumen de la partícula expandible de material compuesto y A es el área de la superficie correspondiente, que varía de 0,60 a 0,99, preferiblemente de 0,70 a 0,98.

- 15 De acuerdo con la presente invención, los artículos expandidos térmicamente aislantes y las composiciones relativas para su preparación están caracterizados por que contienen de 10 a 90 % en peso de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible/expandido que contienen un material atérmico que comprende coque en forma de partículas.

- 20 El coque está disponible como un polvo finamente dividido con un diámetro de partículas de polvo (MT50) que varía de 0,5 a 100 μm , preferiblemente de 2 a 20 μm y una superficie específica, medida según la norma ASTM D-3037-89 (BET), que varía de 5 a 50 m^2/g , preferiblemente de 5 a 20 m^2/g . La dimensión (MT50) se mide con un granulómetro láser y es el diámetro que corresponde a 50 % en peso de partículas que tienen un diámetro menor y 50 % en peso de partículas que tienen un diámetro mayor.

El coque se produce de este modo por la pirólisis de material orgánico y se hace pasar al menos a través de un estado líquido o líquido-cristalino durante el procedimiento de carbonización.

- 25 El material de partida orgánico es preferiblemente petróleo, carbón o lignito.

- 30 El coque usado en la preparación de las composiciones poliméricas en gránulos, objeto de la presente invención, es más preferiblemente el producto de carbonización de la fracción de compuestos hidrocarbonados de alto punto de ebullición procedentes de la destilación de petróleo, conocidos convencionalmente como fracción residual pesada. En particular, el coque se obtiene 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 1000 y 1600 $^{\circ}\text{C}$ (coque calcinado).

Si se usa una fracción residual pesada rica en componentes aromáticos, se produce coque después de la calcinación a 1800 y 2200 $^{\circ}\text{C}$ con una estructura cristalina acicular (coque acicular).

- 35 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 acicular, 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, n° 3, páginas 473-506 “Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)”.

- 40 Según la presente invención, la carga atérmica de coque añadida al polímero vinil aromático, puede comprender hasta un 5 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), por ejemplo, de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 4,5%, de grafito y/o negro de carbón, respectivamente. El grafito, natural o sintético, puede tener un diámetro medio de partículas (MT50) que varía de 0,5 a 50 μm , con una superficie específica que varía de 5 a 50 m^2/g . El negro de carbón puede tener un diámetro medio de partículas de 10 a 1000 nm, y una superficie específica que varía de 5 a 40 m^2/g .

- 45 Según la presente invención, los artículos expandidos térmicamente aislantes y las composiciones relativas para su preparación están caracterizados por que contienen de 90 a 10 % en peso de perlas o gránulos de polímero vinil aromático expandible/expandido esencialmente blanco, es decir, “como tal”. Por tanto, este es el producto que se obtiene directamente de la polimerización en suspensión o en masa. Según una forma de realización alternativa de la presente invención, las perlas o gránulos de polímero vinil aromático expandible/expandido de tipo (b) pueden
50 contener también, además de los aditivos tradicionales, de 0,05 a 25 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 %, de una carga mineral caracterizada por un índice de refracción mayor de 1,6, y un índice de blancura, como se define en el “Colour Index” (tercera edición publicada por “Society of Dyers and Colourists, 1982), <22, preferiblemente entre 21 y 5, tal como dióxido de titanio, sulfato de bario, siliconas, talco, carbonato de calcio, etc., con un diámetro de partículas (MT50) que varía de 0,1 a 50 μm .

- 55 Aditivos convencionales, usados por lo general con materiales tradicionales, tales como agentes estabilizadores,

agentes de nucleación, sistemas retardantes de la llama, agentes antiestáticos, agentes de desmoldeo, etc. pueden añadirse a las perlas o gránulos de polímero vinil aromático expandible/expandido (a) y/o (b). En particular, las perlas/gránulos pueden comprender un sistema retardante de la llama, que comprende de 0,1 a 8 %, con respecto al polímero (a) y/o (b), de un aditivo bromado autoextinguible que contiene al menos 30 % en peso de bromo y de 0,05 a 2 % en peso, de nuevo con respecto al polímero (a) y/o (b), de un producto sinérgico que contiene al menos un enlace lábil C-C u O-O. Ejemplos de aditivos bromados son compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos bromados tales como hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano, pentabromofenil alil éter, bis-tetrabromobisfenol-A alil éter, el último conocido en el mercado como "chemtura BE51", de Chemtura. Productos sinérgicos que pueden usarse son peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexano, 3,4-dimetil-3,4-difenil-butano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxinonano.

Todos los aditivos, en particular, el sistema retardante de la llama, pueden añadirse solo al polímero de perlas/gránulos (a) o solo al polímero de perlas/gránulos (b).

Finalmente, las perlas o gránulos de polímero vinil aromático expandible (a) y (b), según la presente invención, contienen de 1 a 10 % en peso de un aditivo expandible que se añade a la matriz polimérica, según técnicas bien conocidas por los expertos en la materia, durante los procesos de preparación en suspensión o en masa continua. Los agentes de expansión se seleccionan de compuestos hidrocarbonados alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono tales como n-pentano, iso-pentano, ciclo-pentano o mezclas de los mismos; derivados halogenados de compuestos hidrocarbonados 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.

Los artículos expandidos térmicamente aislantes, objeto de la presente invención, comprenden de 10 a 90 % en peso, preferiblemente 20-80 %, de partículas expandidas sinterizadas (a) y 90-10 % en peso, preferiblemente 80-20 %, de partículas expandidas sinterizadas (b). Estos tienen una densidad que varía de 5 a 50 g/l, preferiblemente de 10 a 25 g/l y están caracterizados por una excelente capacidad de aislamiento térmico expresada por una conductividad térmica que varía de 25 a 50 mW/mK, preferiblemente 30 a 45 mW/mK, que generalmente es como media más de un 10 % menor con respecto a la de los artículos expandidos equivalentes obtenidos de materiales sin relleno actualmente en el mercado, por ejemplo, EXTIR A-5000 de Polimeri Europa S.p.A.

Gracias a estas características, pueden prepararse materiales térmicamente aislantes con un ahorro significativo de material o, por ejemplo, pueden prepararse planchas con un menor grosor que las producidas con polímeros sin carga tradicionales, con un consiguiente ahorro de espacio y producto.

Las perlas/gránulos expandibles, tanto del tipo (a) como del tipo (b), usados para preparar los artículos expandidos de la presente invención, consisten en polímeros y/o copolímeros vinil aromáticos que tienen un peso molecular medio Mw que varía de 50000 a 300000, preferiblemente de 70000 a 220000. Las perlas pueden prepararse por medio de procesos de polimerización en suspensión acuosa conocidos, por ejemplo, en Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991). De forma alternativa, los gránulos pueden prepararse con procesos de extrusión o en masa continuos como se describe en la solicitud de patente internacional WO 03/53651.

Al finalizar la polimerización, ya sea en suspensión o extrusión o en masa continua, se obtienen perlas/gránulos sustancialmente esféricos de polímero expandible, con un diámetro medio que varía de 0,2 a 2 mm, preferiblemente de 1 a 1,5 mm, en los que la carga atérmica, polímeros (a), y la posible carga mineral, polímeros (b), están dispersados de forma homogénea.

A continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos no limitantes para un mejor entendimiento de la presente invención y para su realización.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se carga una mezcla en un recipiente cerrado y agitado, que consiste en 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 100 partes de estireno, 0,25 partes de terc-butylperoxi-2-etilhexanoato, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo y 6 partes de Calcinated Coke 4357 comercializado por la compañía Asbury Graphite Mills Inc. (USA), que tiene un diámetro de partículas MT50 % de aproximadamente 5 μm , una superficie BET de aproximadamente 20 m^2/g . A continuación se añaden a esta mezcla 1 % de EBCD (hexabromociclododecano) y 0,3 % de DCP (peróxido de dicumilo). La mezcla se calienta bajo agitación hasta 90 °C.

Después de aproximadamente 2 horas a 90 °C, se añaden 4 partes de una solución de polivinilpirrolidona al 10 %. La mezcla se calienta hasta 100 °C, todavía bajo agitación, durante otras 2 horas, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, se calienta la mezcla completa durante otras 4 horas hasta 125 °C, luego se enfría y se descarga el lote.

Los gránulos de polímero expandible así producidos se recuperan seguidamente y se lavan con agua desmineralizada que contiene 0,05 % de un agente tensioactivo no iónico consistente en un alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, comercializado por Huntsman con el nombre comercial de Empilan 2638. Los gránulos se secan a continuación en una corriente de aire caliente, con la adición de 0,02 % de

un agente tensioactivo no iónico, un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno en una base de glicerina comercializado por Dow (Voranol CP4755) y seguidamente se separa la fracción con un diámetro que varía de 1 a 1,5 mm.

5 Esta fracción mostró representar el 40 %, siendo un 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 a continuación a la fracción de 1 a 1,5 mm 0,2 % de monoestearato de glicerol y 0,1 % de estearato de cinc.

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

10 Los bloques se cortaron seguidamente para preparar planchas planas cuya conductividad térmica se midió. La conductividad térmica, medida después de 5 días de residencia en un horno a 70 °C, fue 31,0 mW/mK mientras que la de una plancha con una densidad igual (17 g/l), preparada con un producto de referencia tradicional (EXTIR A-5000), fue 40 mW/mK.

15 Algunas planchas planas (dimensiones 1040x1030x40 mm) se expusieron al sol en Mantua en agosto durante 2 días. La temperatura de la superficie alcanzó los 90 °C conduciendo a la deformación de la plancha (dimensiones 960x980x40 mm). Se tomaron muestras de prueba de una plancha para la prueba de comportamiento al fuego según la normativa DIN 4102. Las muestras de prueba pasaron la prueba.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

20 Se mezclan en una extrusora de doble husillo 68 partes de poliestireno N1782 producido por Polimeri Europa; 2 partes de etileno-bis-estereamida; 30 partes de Calcinated Coke 4357 usado en el Ejemplo comparativo 1. El producto extrudido se usa como lote maestro en la producción de composiciones expandibles de la presente invención ilustradas a continuación.

Se alimentan a un reactor agitado 80 partes de etilbenceno, 699,6 partes de estireno, 50,2 partes de α -metilestireno y 0,2 partes de divinilbenceno.

25 Se alimentan al reactor y se disuelven (total: 1000 partes) 170 partes del lote maestro como se ha indicado antes. La reacción se lleva a cabo a 125 °C con un tiempo de residencia medio de 2 horas. La composición fluida en la salida se alimenta seguidamente a un segundo reactor en el que se completa la reacción a 135 °C con un tiempo de residencia medio de 2 horas.

30 La composición resultante, a la que en lo sucesivo se hace referencia como "Composición (A)", que tiene una conversión de 72 %, se calienta hasta 240 °C y seguidamente se alimenta al desvolatilizador para eliminar el disolvente y monómero residual. La composición polimérica resultante está caracterizada por una temperatura de transición vítrea de 104 °C, un índice de flujo del fundido (MFI 200 °C, 5 kg) de 8 g/10', un peso molecular Mw de 200000 g/mol y una relación Mw/Mn de 2,8, donde Mw es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número.

35 La Composición (A) se alimenta, desde el desvolatilizador, a un intercambiador de calor para disminuir su temperatura hasta 170 °C.

40 Se alimentan a una segunda extrusora de doble husillo 126 partes de poliestireno N2982 producido por Polimeri Europa, 20,9 partes de BR-E 5300 (hexabromociclododecano estabilizado, comercializado por Chemtura) y 3,1 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano), comercializado por Akzo Nobel, para un total de 150 partes (aditivo). Una bomba de engranajes aumenta la presión de alimentación de este aditivo fundido hasta 260 bares manométricos. Se presurizan a continuación 47 partes de una mezcla de n-pentano (75 %) e iso-pentano (25 %) y se inyectan en la alimentación del aditivo. La mezcla se completa con el uso de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190 °C. La composición así obtenida se describe a continuación como "Composición (B)".

45 La Composición (B) se añade a 850 partes de Composición (A) que viene del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan seguidamente por medio de elementos de mezclado estático durante un tiempo de residencia medio calculado de 7 minutos. La composición se distribuye entonces a la boquilla, en la que es extrudida 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 cuchilla giratorias (según el procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos 7.320.585).

La presión en la cámara de granulación es de 5 bares manométricos y la velocidad de cizallamiento se selecciona para obtener gránulos que tengan un diámetro medio de 1,2 mm. El agua se usa como líquido de pulverización de enfriamiento y se usa nitrógeno como gas portador.

Los gránulos resultantes se secan con una secadora centrífuga y luego se cubren con un revestimiento como en el

Ejemplo comparativo 1.

La expansión de los gránulos y el moldeo se efectuaron como se describe en el Ejemplo comparativo 1. Se demostró que la conductividad térmica era de 31 mW/mK a una densidad de 16 g/l.

- 5 Se expusieron algunas planchas planas (dimensiones 1040x1030x40 mm) al sol en Mantua en agosto durante 2 días. La temperatura de la superficie alcanzó 92 °C conduciendo a la deformación de la plancha (dimensiones 940x960x40 mm). Se tomaron muestras de prueba de una plancha para la prueba de comportamiento al fuego según la normativa DIN 4102. Las muestras de prueba pasaron la prueba.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

- 10 Se repite el Ejemplo comparativo 1 pero sin añadir coque. Los bloques preparados con esta base se cortaron a continuación para preparar planchas sobre las cuales se midió la conductividad térmica. La conductividad térmica medida después de 5 días de residencia en un horno a 70 °C, fue 41 mW/mK a 15 g/l.

Se expusieron algunas planchas planas (dimensiones 1040x1030x40 mm) al sol en Mantua en agosto durante 2 días. La temperatura de la superficie alcanzó 35 °C sin que hubiera deformación alguna de la plancha (las dimensiones permanecieron invariables en 1040x1030x40 mm).

15 EJEMPLO 1

Se preparan planchas mezclando 50 % en peso de perlas de poliestireno expandido preparado según el Ejemplo comparativo 1 (6 % de coque) con 50 % en peso de perlas de poliestireno expandido preparado según el Ejemplo comparativo 3.

- 20 La conductividad térmica, medida después de 5 días de residencia en un horno a 70 °C, fue 35 mW/mK a 16 g/l. Se expusieron algunas planchas planas (dimensiones 1040x1030x40 mm) al sol en Mantua en agosto durante 2 días. La temperatura de la superficie alcanzó 40 °C sin que hubiera deformación alguna de la plancha (las dimensiones permanecieron invariables en 1040x1030x40 mm).

EJEMPLO 2

- 25 Se repitió el Ejemplo 1 pero usando 70 % en peso de perlas de poliestireno expandido preparado según el Ejemplo comparativo 1. La conductividad térmica, medida después de 5 días de residencia en un horno a 70 °C, fue 33 mW/mK a 16 g/l. Se expusieron algunas planchas planas (dimensiones 1040x1030x40 mm) al sol en Mantua en agosto durante 2 días. La temperatura de la superficie alcanzó 45 °C sin que hubiera deformación alguna de la plancha (las dimensiones permanecieron invariables en 1038x1029x40 mm).

EJEMPLO 3

- 30 Se repitió el Ejemplo 2 mezclando 30 % en peso de perlas expandidas preparadas según el Ejemplo comparativo 3 con 70 % en peso de perlas expandidas preparadas según el Ejemplo comparativo 2. La conductividad térmica, medida después de 5 días de residencia en un horno a 70 °C, fue 32,5 mW/mK a 16 g/l. Se expusieron algunas planchas planas (dimensiones 1040x1030x40 mm) al sol en Mantua en agosto durante 2 días. La temperatura de la superficie alcanzó 50 °C sin que hubiera deformación alguna de la plancha (las dimensiones permanecieron invariables en 1037x1028x40 mm). Se tomaron muestras de prueba de una plancha para la prueba de comportamiento al fuego según la normativa DIN 4102. Las muestras de prueba pasaron la prueba.
- 35

REIVINDICACIONES

1. Artículos expandidos térmicamente aislantes, que tienen una densidad que varía de 5 a 50 g/l, obtenibles a partir de composiciones de partículas de polímeros vinil aromáticos expandibles que comprenden:
- 5 a. 10-90 % en peso de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible pigmentado por medio de un material atérmano que comprende de 0,05 a 25 % en peso de coque en forma de partículas con un diámetro medio de partículas (dimensión) que varía de 0,5 a 100 μm , y una superficie específica, medida según la norma ASTM D-3037-89 (BET), que varía de 5 a 50 m^2/g ;
- b. 90-10 % en peso de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible esencialmente blanco.
- 10 2. Artículos expandidos según la reivindicación 1, en los que los gránulos esencialmente blancos (b) contienen de 0,05 a 25 % en peso de una carga mineral caracterizada por un índice de blancura menor de 22 y un tamaño de partículas de 0,1 a 50 μm .
- 15 3. Artículos expandidos según la reivindicación 1 o 2, que comprenden un sistema retardante de la llama que comprende de 0,1 a 8 % en peso, con respecto al polímero (a) y/o (b), de un aditivo autoextinguible bromado que contiene al menos 30 % en peso de bromo y de 0,02 a 2 % en peso, con respecto al polímero (a) y/o (b) de un agente sinérgico que contiene al menos un enlace débil C-C u O-O.
4. Composiciones de perlas/gránulos de polímero vinil aromático, adecuadas para su uso en la preparación de artículos expandidos térmicamente aislantes, que comprenden:
- 20 a. 10-90 % en peso de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible/expandido pigmentado con un material atérmano que comprende de 0,05 a 25 % en peso de coque en forma de partículas con un diámetro medio de partícula (dimensión) que varía de 0,5 a 100 μm y una superficie específica, medida según la norma ASTM D-3037-89 (BET), que varía de 5 a 50 m^2/g ;
- b. 90-10 % en peso de perlas/gránulos de polímero vinil aromático expandible/expandido esencialmente blanco.
- 25 5. Composiciones según la reivindicación 4, en las que las perlas/gránulos esencialmente blancos (b) contienen de 0,05 a 25 % en peso de una carga mineral caracterizada por un índice de blancura menor de 22 y un tamaño de partículas (dimensión) de 0,1 a 50 μm .
6. Composiciones según la reivindicación 4 o 5, que comprenden un sistema retardante de la llama que incluye de 0,1 a 8 % en peso, con respecto al polímero (a) y/o (b), de un aditivo autoextinguible bromado que contiene al menos 30 % en peso de bromo y de 0,02 a 2 % en peso, con respecto al polímero (a) y/o (b) de un agente sinérgico que contiene al menos un enlace débil C-C u O-O
- 30 7. Composiciones según la reivindicación 4, 5 o 6 en las que las perlas/gránulos expandibles, tanto del tipo (a) como (b), consisten en polímeros y copolímeros vinil aromáticos que tienen un peso molecular medio Mw que varía de 50000 a 300000.
- 35 8. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en las que las perlas/gránulos expandibles son sustancialmente esféricos con un diámetro medio que varía de 0,2 a 2 mm, en el interior de los cuales la carga atérmana, los polímeros (a) y la posible carga mineral, los polímeros (b), están dispersados de forma homogénea.
9. Artículos y composiciones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el polímero expandible de perlas/gránulos (a) y el de perlas/gránulos (b) se prepara en suspensión, en extrusión o en masa.
10. Artículos y composiciones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que solo el polímero expandible de perlas/gránulos (a) contiene el sistema retardante de la llama.
- 40 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que solo el polímero expandible de perlas/gránulos (b) contiene el sistema retardante de la llama.