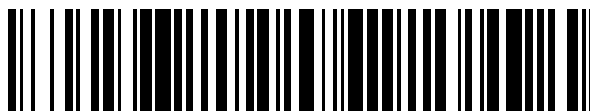


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 888**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2010 PCT/IB2010/002547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2011 WO11042800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010 E 10782373 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2486085**

54 Título: **Composiciones poliméricas de nanocomposite termoplástico expandible con una capacidad de aislamiento térmico mejorada**

30 Prioridad:

07.10.2009 IT MI20091715

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

20.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FELISARI, RICCARDO;
VALENTINO, OLGA y
CASALINI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 625 888 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 poliméricas de nanocomposite termoplástico expandible con una capacidad de aislamiento térmico mejorada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de nanocomposite, basadas en polímeros termoplásticos expandibles rellenos con placas de grafeno a escala nanométrica, apropiadas para la preparación de artículos expandidos con una capacidad de aislamiento térmico mejorada, al proceso para su preparación y a los artículos expandidos obtenidos de ellas.

10 Más específicamente, la presente invención se refiere a gránulos/perlas basadas en polímeros aromáticos vinílicos termoplásticos expandibles, por ejemplo polímeros expandibles de estireno, rellenos con placas de grafeno a escala nanométrica, que, después de la expansión, tienen una conductividad térmica reducida incluso con una baja densidad, menor de 20 g/l, por ejemplo, y los productos expandidos obtenidos de los mismos, es decir, las láminas expandidas extruidas obtenidas a partir de dichas composiciones vinilaromáticas. La presente invención, como se describe aquí a continuación, se puede aplicar también a polímeros vinílicos termoplásticos expandibles, por
15 ejemplo, polietileno, como también se ilustra y reivindica.

Antecedentes de la invención

Los polímeros termoplásticos expandibles y entre estos, en particular, el poliestireno expandible (EPS), son productos que se han conocido y usado durante mucho tiempo para preparar artículos expandidos que pueden ser adoptados en diversas 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, impregnados con un fluido expandible, por ejemplo, un hidrocarburo alifático tal como pentano o hexano, y a continuación moldeando/sinterizando las partículas hinchadas, cargadas dentro de un molde, por el efecto simultáneo de la presión y la temperatura. El hinchamiento de las partículas, así como su sinterización, se efectúa generalmente con vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de
25 transición vítrea (T_g) del polímero.

Un campo de aplicación particular, por ejemplo, del poliestireno expandido, es el de aislamiento térmico en la industria de la construcción, donde se usa generalmente en forma de láminas planas. Las láminas planas de poliestireno expandido se usan normalmente con una densidad de aproximadamente 30 g/l ya que la conductividad
30 térmica del polímero tiene un mínimo a estos valores. No es ventajoso caer por debajo de este límite, incluso si esto es técnicamente posible, ya que provoca un aumento drástico de la conductividad térmica de la lámina que se debe compensar con un incremento de su grosor. Para evitar este inconveniente, se han hecho sugerencias de rellenar el polímero con materiales atérmanos tales como grafito, negro de humo o aluminio. Los materiales atérmanos son de hecho capaces de interactuar con el flujo radiante (radiación infrarroja), reduciendo su transmisión y de este modo incrementando el aislamiento térmico de los materiales expandidos en los que están contenidos.

35 Los mejores rendimientos del aislamiento térmico permiten una reducción significativa de la densidad del artículo expandido o del grosor del mismo sin reducir el valor de resistencia térmica total.

La patente europea 620.246, por ejemplo, describe un proceso para preparar gránulos de poliestireno expandible que contienen un material atérmano, por ejemplo, negro de humo, distribuido en la superficie o, alternativamente, incorporado dentro de la partícula misma.

40 El uso de negro de humo se conoce desde hace mucho tiempo como carga o pigmento, o bien como un agente de nucleación (véase, por ejemplo, Chem. Abstr., 1987, "Carbon Black Containing Polystyrene Beads").

Entre los diversos tipos de negro de humo, los más importantes son el negro de humo de la combustión de petróleo ("negro de petróleo"), negro de humo de la combustión de gas, negro de humo de acetileno, negro de lámpara, negro de canal, negro térmico y negro de humo eléctricamente conductor. La solicitud de patente internacional WO
45 1997/45477 describe composiciones basadas en poliestireno expandible que comprenden un polímero de estireno, de 0,05 a 25% de negro de humo del tipo negro de lámpara y de 0,6 a 5% de un aditivo bromado para hacer el producto ignífugo.

Dependiendo del proceso de fabricación, estos negros de humo tienen diámetros que varían de 10 nm a 1.000 nm aproximadamente, y tienen superficies específicas muy diferentes (de 10 a 2.000 m²/g). Estas diferencias conducen
50 a diferentes capacidades de bloqueo de los rayos infrarrojos. La solicitud de patente internacional WO 2006/61571 describe composiciones basadas en poliestireno expandible que comprenden un polímero de estireno que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 150.000-450.000, de 2 a 20% en peso de un agente de expansión y de 0,05 a menos de 1% de negro de humo, con una superficie específica que varía de 550 a 1.600 m²/g.

Se sabe que el grafito también se puede usar efectivamente como un cuerpo negro (como se describe, por ejemplo,

en los documentos JP 63-183941, WO 04/022636, WO 96/34039). Sin embargo, su uso como agente atenuante de la radiación infrarroja en espumas poliméricas es más reciente. La solicitud de patente JP 63-183941 es una de las primeras en proponer el uso de algunos aditivos activos en el bloqueo de rayos infrarrojos en longitudes de onda que varían de 6 a 14 micrómetros, y obteniendo por lo tanto resinas termoplásticas térmicamente aislantes capaces de mantener permanentemente una baja conductividad térmica. Entre todos los aditivos, se prefiere el grafito.

La patente DE 9305431U describe un método para producir productos moldeados expandidos que tienen una densidad de menos de 20 kg/m³ y una conductividad térmica reducida. Este resultado se alcanza incorporando un material atérmano, tal como grafito y también negro de humo, en la espuma rígida de poliestireno.

La solicitud de patente internacional WO 98/51735 describe partículas de poliestireno expandibles que contienen de 0,05 a 25% en peso de partículas de grafito sintético o natural, distribuidas homogéneamente en la matriz de poliestireno. Preferentemente, el grafito tiene un diámetro medio que varía de 1 a 50 µm, una densidad aparente que varía de 100 a 500 g/l y una superficie específica que varía de 5 a 20 m²/g.

El documento US 2006/0148916 describe paneles poliméricos espumados rígidos que contienen partículas de nanograpito multicapa. Verdejo R; Barroso-Bujans F; Rodriguez-Perez M A; De Saja J A; Lopez-Manchado M A: "Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 18, 19 marzo, 2008, páginas 2221-2226, el documento XP002577551, describe nanocomposites de espuma de silicona rellenos con láminas de grafeno funcionalizado, en el que se observa una interacción favorable entre las nanoláminas de grafeno y el polímero.

Descripción de la invención

El solicitante ha encontrado ahora que es posible preparar una composición basada en polímeros vinílicos o vinil-aromáticos expandibles con propiedades termoaislantes mejoradas, usando placas de grafeno a escala nanométrica como agente atérmano.

Se ha encontrado que las espumas obtenidas a partir de dichos composites expandibles muestran, con la misma densidad obtenida, un aislamiento térmico mejorado si se compara con las espumas de polímeros que no contienen dichas placas de escala nanométrica. La capacidad de aislamiento térmico es sorprendente y generalmente mejor que las espumas obtenidas usando otros agentes atérmanos tales como, por ejemplo, carbón vegetal, grafito y copos de aluminio. Esto es aún más sorprendente considerando que las placas de grafeno de escala nanométrica en polímeros compactos confieren una alta conductividad térmica (véase por ejemplo Wang et al., "Thermal Expansion of Graphene Composites", Macromolecules), consecuentemente un experto en el campo sería inducido a considerarlos no aptos para mejorar el aislamiento térmico, por ejemplo, de EPS.

También se ha encontrado que en estas innovadoras espumas de nanocomposite es posible conferir características retardantes de la llama con una concentración reducida de aditivos retardantes de la llama tradicionales, tales como derivados halogenados.

Las placas de grafeno a escala nanométrica han despertado recientemente gran interés en el campo científico ya que se ha encontrado que son una alternativa eficaz y más económica a los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (CNT) son nanomateriales sobre una base de grafito que, gracias a la alta relación de aspecto (L/D) y excepcionales propiedades eléctricas, mecánicas y otras, se aplican ampliamente en el campo de los nanocomposites poliméricos.

La solicitud de patente internacional WO 2008/091308, por ejemplo, describe espumas poliméricas termoplásticas eléctricamente conductoras basadas en MWNT (Nano Tubo de Paredes Múltiples), usadas en una concentración que varía de 0,05% a 1% en peso.

La solicitud de patente internacional WO 2006/114495 describe espumas poliméricas (termoplásticas y termoendurecibles) con dimensiones de celda < 150 µm, basadas en nanotubos en una concentración inferior al 60% en peso. Estas espumas se usan en el campo del envasado de alimentos, aislamiento térmico, membranas, etc.

La solicitud de patente WO 03/085681 se refiere a espumas poliméricas, rellenas con nanotubos de carbono, que tienen una resistividad volumétrica que varía de 10⁻³ ohm-cm a 10⁸ ohm-cm.

Los CNTs se dividen generalmente en dos grupos principales: nanotubos de pared única (SWNT) y nanotubos de pared múltiple (MWNT). Un SWNT ideal se puede describir como una lámina de grafeno enrollada que forma una estructura tubular cerrada en los extremos por dos semi-fullerenos. Los SWNT tienen típicamente diámetros de 1-10 nm y longitudes en el orden de micrómetros de las cuales hay una relación de aspecto L/D > 1.000. Dependiendo de la dirección de enrollamiento de la lámina de grafeno, es posible distinguir estructuras quirales (helicoidales) y no quirales.

Los estudios sobre las propiedades eléctricas de los SWNTs han mostrado que, en relación con el diámetro y la

quiralidad, éstos pueden tener un comportamiento tanto metálico como semiconductor.

Los MWNTs, descritos como tubos concéntricos de grafeno conectados por fuerzas débiles de Van der Waals, típicamente tienen propiedades electrónicas similares a los SWNTs.

5 Las placas de grafeno de escala nanométrica, a las que se refiere la presente invención, son diferentes de los nanotubos de carbono. Estas placas de grafeno de escala nanométrica consisten en una o más láminas de grafeno. El grafeno es una red bidimensional hexagonal de átomos de carbono. Las láminas de grafeno pueden estar por lo menos parcialmente superpuestas entre sí, formando de este modo placas de grafeno de escala nanométrica.

10 Estas láminas de grafeno se pueden posiblemente funcionalizar o modificar químicamente. Estas funcionalizaciones o modificaciones pueden impartir una distancia interplanar diferente, generalmente mayor, con respecto a la obtenida por la superposición del grafeno puro.

15 En particular, las placas de grafeno de escala nanométrica a las que se refiere la presente invención tienen un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no mayor de 150 nm. El grosor es preferentemente menor de 50 nm, incluso más preferentemente el grosor varía de 0,3 a 5 nm. Dichas placas a escala nanométrica tienen también una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 10 micrómetros, preferentemente no mayor de 1 micrómetro, aún más preferentemente no mayor de 500 nm. Las placas de grafeno de escala nanométrica a las que se refiere la presente invención, tienen una superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferentemente, la superficie específica varía de 100 a $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso más preferentemente la superficie específica varía de 300 a $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$.

20 En la bibliografía se especifica que una sola lámina de grafeno tiene módulos de Young extremadamente altos (alrededor de 1,1 TPa) (Lee et al., Science, 321, 385-388, 2008) y propiedades electrónicas de semiconductor con cero bandas prohibidas.

25 En particular, los estudios llevados a cabo sobre una única lámina de grafeno (R.R. Nair et al., "Universal Dynamic Conductivity and Quantized Visible Opacity of Suspended Graphene", Science 320, 1308, 2008) han mostrado que los últimos, a pesar del grosor comparable a las dimensiones de un átomo (alrededor de 0,3 nm), es capaz de absorber el 2,3% de la luz incidente, independientemente de la longitud de onda λ . Esto indica una estructura electrónica única en el grafeno: los electrones se comportan como fermiones relativistas (Dirac) sin masa, de modo que la interacción con la luz es independiente de la estructura cristalina.

30 En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios dirigidos a optimizar los procesos de síntesis de estos materiales. En un primer procedimiento de producción, dichas placas de grafeno de escala nanométrica se obtienen usando óxido de grafito (GO) como precursor. Hay tres métodos para la oxidación de grafito que son los más ampliamente utilizados y descritos en Brodie B. C., Philos. Trans. R. Soc. London, 149, 249 (1859); Staudenmaier L., Ber. Dtsch. Chem. Ges, 31, 1481 (1898); Hummers W. et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958), según los cuales la oxidación tiene lugar en un medio ácido (por ejemplo ácido sulfúrico y ácido nítrico) en presencia de sales de potasio. El óxido de grafito producido se somete a operaciones de lavado consecutivas en disolución acuosa y filtraciones, para ser finalmente secado al vacío.

35 El óxido de grafito obtenido según uno de los métodos mencionados anteriormente es un material constituido por capas de grafito intercaladas con:

- grupos oxígeno unidos covalentemente (es decir, grupos epoxi, hidroxilo y, en menor grado, grupos carbonilo y carboxílico);

- agua, unida no covalentemente (Stankovich et al., Carbon, 45, 1558-1565 (2007)).

40 El óxido de grafito se puede caracterizar por difracción de rayos X (XRD). El espectro de XRD típico de GO indica generalmente una distancia interplanar de aproximadamente 0,71 nm (WO 2008/045778) consecuentemente mayor que la distancia de 0,34 nm típica de grafito prístino.

45 Los grupos funcionales de GO hacen este material altamente hidrófilo y por lo tanto fácilmente exfoliable en disolución acuosa. En particular, en la solicitud de patente WO 2008/048295, se usan ondas sonoras, que tienen una frecuencia de aproximadamente 20 kHz, por ejemplo, para exfoliar óxido de grafito en agua, obteniendo finalmente suspensiones coloidales estables.

El óxido de grafito es generalmente un material que es eléctricamente aislante y ópticamente muy grueso, su naturaleza muy hidrófila, además, lo hace incompatible con los polímeros orgánicos más comunes.

50 Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado ahora que el grafito y/o los materiales de grafito también se pueden funcionalizar con grupos oxígeno por medio de tratamientos físicos no convencionales. Según la presente invención, estos tratamientos consisten en oxidaciones térmicas en una atmósfera controlada.

Un primer procedimiento prevé que el tratamiento térmico oxidativo tenga lugar en presencia de oxígeno a una concentración variable, preferentemente con contenidos de O_2 que varían de 0,5 a 100% en volumen con respecto al total, incluso más preferentemente de 1 a 30% en volumen con respecto al total. El nitrógeno u otros gases inertes,

tales como el helio o el argón, se pueden usar para diluir el oxígeno.

Más específicamente, la oxidación se efectúa en un horno que consiste en un tubo de cuarzo en el que se coloca el grafito durante menos de 5 horas, preferentemente de 1 a 3 horas, y a temperaturas apropiadas, preferentemente más bajas de 700°C, incluso más preferentemente de 350°C a 600°C.

- 5 También se puede añadir una cierta cantidad de vapor de agua a la atmósfera oxidante. La concentración de vapor de agua puede variar de 0,5 a 50% en volumen, preferentemente de 0,5 a 10% en volumen, e incluso más preferentemente de 0,5 a 5% en volumen.

10 El solicitante ha encontrado sorprendentemente que el grafito y/o los materiales de grafito también se pueden funcionalizar con grupos oxígeno por medio de ozono o un gas que contiene ozono. El ozono, al que se refiere la presente invención, se puede generar, por ejemplo, según uno de los procedimientos siguientes:

- usando un gas que contiene oxígeno que se hace pasar a través de una descarga eléctrica particular (efecto corona) que se genera entre dos electrodos separados por un material dieléctrico y del área de descarga real;

15 - usando una lámpara de UV que tiene una longitud de onda de alrededor de 185 nm. Un gas que contiene oxígeno, como se ha descrito anteriormente, se hace pasar alrededor de la lámpara y el ozono se genera por medio de la radiación ultravioleta emitida por la lámpara;

- usando un plasma frío creado por una descarga de barrera dieléctrica.

20 El contenido de oxígeno en el gas puede ser variable. Los contenidos más altos proporcionan generalmente un mayor rendimiento de ozono. En casos particulares, el gas puede ser aire, en cuyo caso el oxígeno es típicamente alrededor del 20%, u oxígeno puro. Se puede añadir vapor de agua al flujo de gas antes o después de la ozonización.

La funcionalización del material de grafito haciendo circular el gas que contiene ozono sobre el material de grafito.

El gas que contiene ozono se hace pasar a través del material de grafito durante un tiempo superior a 1 minuto, preferentemente durante un tiempo de más de 1 hora.

25 El gas y/o material de grafito se puede llevar a una temperatura que varía de -200°C a 600°C, preferentemente de -20°C a 200°C.

Una corriente de vapor de agua, que puede estar saturado o sobrecalentado, también se puede alimentar ventajosamente junto con el gas que contiene ozono.

30 El grafito usado en la presente invención puede ser natural o sintético, puede tener un diámetro de partícula, medido como para el negro de humo, que varía de 0,5 a 50 µm, preferentemente de 1 a 15 µm, con una superficie específica de 5-20 m²/g. Un ejemplo es el producto UF2 de Kropfmuhl que tiene un diámetro de partícula igual a 4,5 micrómetros.

Se pretende que el material de grafito sea el descrito por la IUPAC (véase "RECOMMENDED TERMINOLOGY FOR THE DESCRIPTION OF CARBON AS A SOLID", de IUPAC Recommendations, 1995).

35 En la bibliografía se han propuesto varios métodos, tanto físicos como químicos, los cuales, partiendo del óxido de grafito como precursor, permiten obtener placas de grafeno de escala nanométrica para un uso potencial en nanocomposites poliméricos, véase, por ejemplo, el documento WO 2008/045778; Stankovich et al., Carbon, 45, 1558-1565 (2007); Tung et al., Nature Nanotech. 4, 25 - 29 (2008); documento WO 2008/048295; Si and Samulski, Nano Letters, 8, 1679 - 1682 (2008); documento WO 2009/018204; documento WO 2009/049375.

40 El calentamiento rápido de GO, por ejemplo, puede conducir a la volatilización de los compuestos intercalados con la consiguiente expansión y exfoliación térmica de las láminas de grafeno. En la solicitud de patente WO 2008/045778, se especifica que el calentamiento rápido (> 2.000°C/min) de GO (o también de suspensión en agua de GO), en una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno, argón o una mezcla de los dos), conduce a una expansión/deslaminación del óxido de grafito.

45 Se obtienen de este modo placas de grafeno de escala nanométrica, más específicamente del tipo grafeno FGS funcionalizado (con pocos grupos epoxi, hidroxilo y carboxilo), eléctricamente conductor y fácilmente dispersable en los polímeros termoplásticos y elastómeros más comunes. Los materiales FGS con superficies específicas de alrededor de 1.500 m²/g y con un espectro de XRD en el que tanto el pico cristalino típico de grafito prístino como el típico de óxido de grafito están ausentes, corresponden a gradientes del orden de 2.000°C/min.

50 El grafeno funcionalizado (FGS) es diferente del grafito expandido. Este último se ha propuesto varias veces como una carga para materiales plásticos (USA 2008/0171824, USA 2008/0096988). En la Patente de EE.UU. No. 6.444.714, por ejemplo, se usa grafito expandido como aditivo retardante de la llama para polímeros de estireno expandible.

Los grafitos expandidos son grafitos parcialmente exfoliados, típicamente con un aspecto de gusano (documentos USA 2008/0171824 y WO 04/5778), producidos por intercalación de grafito con un agente de expansión volátil, por ejemplo, ácido sulfúrico combinado con ácido nítrico (documentos USA 2008/0171824 y WO 04/5778). El material intercalado se calienta a continuación a una temperatura suficiente para transformar el agente de expansión en gas.

5 La expansión del gas genera una separación de las capas de grafito y por lo tanto un aumento de la distancia en la dirección del eje c (perpendicular a las capas). Aunque el calentamiento conduce a una retirada de las capas en la dirección del eje c, el espectro de XRD del grafito expandido generalmente muestra, sin embargo, el pico cristalino típico del grafito prístino (2θ de alrededor de $26,5^\circ$ para las radiaciones Cu-K α), asociado con la distancia entre capas de aproximadamente 0,34 nm. La presencia de este pico y superficies específicas típicamente más bajas de 10 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ son indicativas de solo una exfoliación parcial del grafito. Las placas de grafeno de escala nanométrica, a las que se refiere la presente invención, tienen un espectro de XRD sin picos cristalinos típicos tanto de grafito prístino como también de óxido de grafito.

Las placas de grafeno de escala nanométrica también se pueden producir por la reducción química de GO, dispersado en disolución acuosa, con el uso de hidrato de hidracina ($\text{H}_2\text{NNH}_2\text{-H}_2\text{O}$) u otros agentes reductores (StanKovich et al., Carbon, 45, 1558-1565 (2007)). A medida que progresa la reducción, pueden surgir fenómenos de coalescencia, ligados a la insolubilidad en medio acuoso del óxido reducido, con los fenómenos de regrafitización parcial consecuentes.

Tung et al. (Nature Nanotech, 4, 25-29 (2008)) han reducido el GO a hidracina pura, obteniendo grafeno de hidracina (HG), eléctricamente conductor, que se puede secar y resuspender en disolventes orgánicos tales como dimetilsulfóxido (DMSO) o N,N-dimetilformamida.

En la solicitud de patente WO 2008/048295, la reducción de GO se efectúa en presencia de un material polimérico (por ejemplo poli(4-estirenosulfonato de sodio) (PSS), usado a una alta concentración (relación en peso PSS:GO = 10:1), lo que permite la producción de placas de grafeno de escala nanométrica injertadas con grupos poliméricos (por ejemplo PSS) gracias a lo cual se evitan los fenómenos de coalescencia durante la reducción.

25 En un procedimiento alternativo, el óxido de grafito se puede funcionalizar por la inserción de grupos isocianato, como se describe en la solicitud de patente WO 2008/048295. El GO funcionalizado con isocianato (iGO) tiene una naturaleza hidrófila reducida, con respecto al óxido de grafito. El iGO puede por lo tanto formar dispersiones estables en disolventes orgánicos apróticos apropiados (por ejemplo N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona) en los que también es posible disolver el polímero de interés.

30 Stankovich et al. (documento WO 2008/048295, Nature, 442, 282-286 (2006)) han propuesto un método para la reducción de iGO, dispersado en una disolución de N, N-dimetilformamida y poliestireno, con dimetilhidracina. Este método permite obtener placas conductoras de grafeno de escala nanométrica, evitando contemporáneamente fenómenos de aglomeración de las mismas durante la reducción.

35 Si e Samulski (Nano Letters, 8, 1679 - 1682 (2008)) han propuesto un método para la preparación de placas de grafeno de escala nanométrica, solubles tanto en agua como en disolventes orgánicos (tales como metanol, acetona, acetonitrilo). El método consiste en tres etapas fundamentales: una pre-reducción del óxido de grafito con borohidruro de sodio; una sulfonación mediante la cual los grupos p-fenil- SO_3H se introducen en el GO; finalmente, una post-reducción con hidracina.

40 Los métodos de síntesis alternativos para la producción de placas de grafeno de escala nanométrica contemplan la exfoliación del grafito o sus derivados (documentos US 2009/0026086, US 2008/0206124, US 2008/0258359, US 2009/0022649, Hernandez et al., Nat. Nanotechnol., 3, N.9, páginas 563-568, 2008, Hernández et al., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (10), páginas 3611-3620; documento US 2009/0155578; Li et al., Science 319, 1229-1232 (2008), Li et al., Nature Nanotech., 3, 538-542 (2008)) con el uso de métodos químicos y/o físicos.

45 La solicitud de patente US 2008/0206124, por ejemplo, describe un método para la producción de placas de grafeno de escala nanométrica, con un grosor menor de 100 nm, a partir de grafito o sus derivados (fibras de carbono, grafito pirolítico altamente orientado, nanofibras de grafito, grafito pre-intercalado, etc.). Este método consiste en pasos fundamentales:

1. intercalación de grafito o sus derivados con el uso de moléculas de halógeno (bromo, yodo, etc.) en fase vapor. El proceso de intercalación se efectúa a temperaturas superiores al punto de fusión o punto de sublimación de dichas moléculas;

2. exfoliación del compuesto intercalado por medio de dos procedimientos alternativos: el primero comprende calentar el compuesto intercalado a temperaturas por encima del punto de ebullición de las moléculas de halógeno, la consiguiente expansión de este último y la exfoliación de las capas de grafito; se puede obtener una separación adicional de las capas con el subsecuente tratamiento mecánico, por ejemplo, mediante la trituración del producto térmicamente exfoliado. La segunda contempla la exfoliación líquida del compuesto intercalado en disolventes específicos combinada con un tratamiento de ultrasonidos.

Hernandez et al., "High-Yield Production of Graphene by Liquid-phase Exfoliation of Graphite", Nat. Nanotechnol. 3,

N. 9, páginas 563-568, 2008, describen un método para obtener suspensiones coloidales de láminas de grafeno individuales de alta calidad por sonicación y la consiguiente exfoliación del grafito en disolventes orgánicos tales como N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida, γ -butirolactona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU).

5 Alternativamente, dicha dispersión de láminas de grafeno se puede obtener a partir de la exfoliación de grafito en disolución acuosa, con el uso de tensioactivos apropiados tales como dodecilmecanosulfonato de sodio (véase por ejemplo Hernandez et al., "Phase Liquid Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions", J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (10), páginas 3611-3620). Como se indica en los artículos de Hernandez et al. mencionados anteriormente, sin embargo, el rendimiento de estos procesos es generalmente limitado, los autores indican rendimientos de 1-12%.

10 La solicitud de patente US 2009/0155578 describe placas de grafeno de escala nanométrica con relaciones longitud/anchura elevadas (mayores de 3) obtenidas por intercalación de fibras de carbono o fibras de grafito y la subsecuente exfoliación del compuesto intercalado. La intercalación se puede efectuar con el uso de diversos agentes intercalantes (por ejemplo ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido carboxílico, moléculas de halógeno en fase líquida o en fase de vapor, metales alcalinos, dióxido de carbono supercrítico, etc.). En un procedimiento alternativo, la intercalación se efectúa electroquímicamente. El producto intercalado se obtiene por medio de una reacción electroquímica en la que se usa un ácido (ácido fórmico, ácido nítrico o carboxílico) como electrolito y como agente intercalante y fibras de carbono o fibras de grafito como ánodo. Los productos intercalados, con uno de los procedimientos anteriores, se exfolian térmicamente a continuación (a temperaturas que varían de 300 a 1.100°C) y finalmente se tratan mecánicamente (por ejemplo por molienda) para obtener placas de grafeno de escala nanométrica con las dimensiones deseadas.

15 La solicitud de patente US 2009/0022649 describe placas de grafeno de escala nanométrica ultrafinas, con grosores no mayores de 2 nm, obtenidas por intercalación y posterior exfoliación de placas de escala nanométrica (con grosores <10 nm) obtenidas a su vez por la intercalación de grafito o sus derivados y subsecuente exfoliación del compuesto intercalado. Algunos ejemplos de procesos de intercalación/exfoliación se han descrito previamente (por ejemplo, relacionados con la patente US 2009/0155578). Una vez más, la solicitud de patente US 2009/0022649 describe un procedimiento alternativo para obtener placas de grafeno de escala nanométrica, con grosores no mayores de 2 nm. Este procedimiento alternativo prevé el uso de ultrasonidos, en condiciones apropiadas de tiempo y nivel de energía, para exfoliar grafito en disolución o posiblemente placas de escala nanométrica con grosores intermedios (<10 nm) sin pasar por la etapa de intercalación.

30 Li et al., "Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors", Science 319, 1229-1232 (2008); Li et al., "Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films", Nature Nanotech. 3, 538-542 (2008) describen grafeno químicamente modificado (CMG) obtenido a partir de grafito expandible/expandido. Según un primer procedimiento, el grafito expandido se somete a sonicación en una disolución de dicloroetano y poli(m-fenilenoivinileno-co-2,5-dioctoxi-p-fenilenoivinileno) (PmPV), a partir de la cual se obtiene una suspensión estable de grafeno "nanoribbon" Obtenido (Li et al., "Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors", Science 319, 1229-1232 (2008)).

35 Otro tipo de enfoque (Li et al., "Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films", Nature Nanotech, 3, 538-542 (2008)) se basa en la re-intercalación de grafito expandido con óleum y la posterior expansión del último por la inserción, entre las capas de grafito, de hidróxido de tetrabutilamonio. El grafito de este modo re-intercalado se sonica en N,N-dimetilformamida (DMF) en presencia de un polietilenglicol-fosfolípido (DSPE-mPEG). La suspensión final resultante consiste en alrededor de 90% de láminas de grafeno individuales con cadenas poliméricas adsorbidas.

40 Osváth et al., (Carbon 45, 3022-3026, (2007)) describen un método para obtener capas de grafeno individuales por medio de tratamiento térmico en aire a alta temperatura (450-550°C) de un grafito exfoliado comercial (1 ng en 20 ml de benceno).

45 Las placas de grafeno de escala nanométrica se sinterizaron también a partir de precursores no gráfiticos (documento US 2006/0216222, Stride et al., Nature Nanotech, 4, 30-33 (2009), documento WO 2009/029984). Un primer procedimiento (documento US 2006/0216222) se basa en la grafitización total (1.000-3.000°C) o grafitización parcial (300-1.000°C) de un precursor polimérico (por ejemplo fibras de poliacrilonitrilo y resinas de fenol-formaldehído) o petróleo o alquitrán de hulla fósil. El producto resultante, con una estructura de tipo de carbono o de tipo de grafito, se somete a una exfoliación subsecuente por tratamiento en disolución, en presencia de agentes oxidantes o intercalantes. Las partículas exfoliadas se someten finalmente a un tratamiento mecánico (por ejemplo, trituración) para separar adicionalmente las capas de grafeno y obtener partículas de grafeno con dimensiones nanométricas (placas de escala nanométrica).

50 En un procedimiento alternativo (Stride et al., Nature Nanotech, 4, 30-33 (2009), documento WO 2009/029984), se produjeron cantidades de grafeno del orden de gramos a partir de una reacción entre sodio metálico (Na) y etanol (EtOH). El método de síntesis consiste en hacer reaccionar, a 220°C durante 72 horas, 2 g de Na en 5 ml de EtOH (relación molar 1:1). La reacción genera un precursor de grafeno (un solvotermal tal como, por ejemplo, un alcóxido metálico) que se piroliza subsecuentemente para obtener grafeno; este último se lava a continuación en agua

desionizada, se filtra y se seca.

Las placas de grafeno de escala nanométrica descritas anteriormente se pueden incorporar en la composición polimérica, objeto de la presente invención, como tal o también en forma de mezcla maestra.

5 Un primer método para la preparación de la mezcla maestra es el proceso en disolución en el que el polímero se disuelve en un disolvente apropiado, por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, etc.. Las placas de grafeno de escala nanométrica se añaden a continuación a la disolución y se dispersan, por ejemplo, con el uso de un flujo sónico. En un procedimiento alternativo, las placas de grafeno de escala nanométrica se pueden predispersar en una porción de disolvente y dicha dispersión se mezcla subsecuentemente con la disolución polimérica. En muchos casos, el disolvente puede ser de bajo punto de ebullición para ser retirado del producto por evaporación. Cuando se usa un disolvente de más alto punto de ebullición, el composite se puede recuperar por precipitación seguido de filtración y/o centrifugación. Los métodos en disolución son particularmente útiles cuando las placas de grafeno de escala nanométrica se sintetizan directamente en forma de suspensiones estables en disolventes apropiados (Tung et al., Nature Nanotech, 4, 25-29 (2008), documento WO 2008/048295, Si and Samulski, Nano Letters, 8, 1679-1682 (2008), documento US 2008/0206124, Hernández et al., Nat. Nanotechnol. 3, N. 9, páginas 563-568, 2008); document US 2009/0022649; Li et al., Science 319, 1229-1232 (2008); Li et al., Nature Nanotech. 3, 538-542 (2008)).

20 Un segundo método para la preparación de la mezcla maestra consiste en mezclar en estado fundido, en el que el polímero se lleva a temperaturas superiores al punto de fusión o punto de reblandecimiento y después se mezcla con las placas de grafeno de escala nanométrica. Las placas de escala nanométrica usadas para este fin están preferentemente en forma de polvo, tal como las sintetizadas según los procedimientos descritos en las solicitudes de patente WO 2008/045778; US 2008/0206124; US 2009/0155578; US 2009/0022649; US 2006/0216222; WO 2009/029984. La mezcla se puede efectuar con dispositivos comúnmente usados para el procesado de materiales plásticos (extrusor de dos tornillos, mezclador Brabender, etc.).

25 En un procedimiento alternativo adicional, el polímero en forma de polvo y las placas de grafeno de escala nanométrica, también en forma de polvo, se pueden pre-mezclar mediante mezcla en seco o turbomezcla y subsecuentemente procesar en mezcladores en estado fundido. La premezcla garantiza un mejor grado de dispersión de la nano-carga dentro de la matriz polimérica.

30 Otro método alternativo está representado por la polimerización in situ, en el que las placas de grafeno de escala nanométrica se dispersan en un monómero que se polimeriza subsecuentemente. El monómero también se puede disolver en un disolvente apropiado de modo que las bajas viscosidades puedan asegurar un buen grado de dispersión de las nano-cargas. La polimerización también se puede llevar a cabo en condiciones de agitación para asegurar que las placas de escala nanométrica permanecen dispersas durante el proceso.

35 Las placas de escala nanométrica posiblemente se pueden funcionalizar antes de la polimerización. En particular, se pueden insertar en los grupos vinilo. De esta manera, las placas de escala nanométrica se pueden copolimerizar, evitando de este modo la re-agregación incluso si el polímero mismo se lleva más allá del punto de fusión.

El solicitante también ha encontrado un método para producir dichas placas de grafeno de escala nanométrica durante la polimerización misma. Este método permite obtener una dispersión óptima de las placas de escala nanométrica.

40 En general, las placas de escala nanométrica, de hecho, tienden naturalmente a aglomerarse y, consecuentemente, cuando, por ejemplo, se reduce el óxido de grafito en un medio acuoso, las placas de escala nanométrica tienden a separarse del disolvente y se aglomeran. Para evitar este fenómeno, se pueden oxidar o funcionalizar parcialmente. Estas modificaciones, sin embargo, inducen una variación en la estructura atómica que generalmente provoca una reducción de la capacidad de absorción de la luz infrarroja y consecuentemente una reducción de la conductividad térmica y eléctrica. Por lo tanto, estas variaciones son generalmente indeseadas.

45 El solicitante, sin embargo, ha encontrado un método para prevenir la aglomeración, manteniendo al mismo tiempo una baja concentración de funcionalizaciones en el grafeno.

50 Este método comprende dispersar un precursor de las placas de grafeno de escala nanométrica, tales como óxido de grafito, en una suspensión acuosa. A continuación se añade el monómero y la polimerización se lleva a cabo subsecuentemente en suspensión. Contemporáneamente, o antes de iniciar la polimerización, pero con el monómero ya suspendido en la disolución acuosa, se añaden agentes reductores para reducir el precursor de las placas de grafeno de escala nanométrica.

En este caso, es preferible que la mayor parte del agente reductor sea hidrófila (por ejemplo, hidracina), incluso si todavía se puede usar una cuota de agente reductor hidrófobo (por ejemplo metilhidracina).

La polimerización se puede terminar siguiendo los métodos normales en uso.

55 La presente invención se describe completamente en las reivindicaciones adjuntas.

Un objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a composiciones de polímeros termoplásticos expandibles, por ejemplo en gránulos o partículas, que comprenden:

a) una matriz polimérica termoplástica producida por la polimerización de una base que comprende uno o más monómeros polimerizables;

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

c) 0,004-15% en peso, preferentemente 0,01-5%, incluso más preferentemente 0,05-2%, calculado con respecto al polímero (a), de una carga atérmica que comprende placas de grafeno de escala nanométrica.

10 En particular, las placas de grafeno de escala nanométrica, a las que se refiere la presente invención, tienen un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no mayor de 150 nm. El grosor es preferentemente menor de 50 nm, incluso más preferentemente, el grosor varía de 0,3 a 5 nm. Dichas placas de escala nanométrica tienen también una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 10 micrómetros, preferentemente no mayor de 1 micrómetro, aún más preferentemente no mayor de 500 nm. Las placas de grafeno de escala nanométrica, a las que se refiere la presente invención, tienen una superficie específica > 50 m²/g. Preferentemente, la superficie específica
15 varía de 100 a 2.600 m²/g, incluso más preferentemente la superficie específica varía de 300 a 2.600 m²/g.

Un objeto de la presente invención también se refiere a las espumas que derivan del uso de las composiciones expandibles descritas anteriormente, en las que el agente de expansión, por lo tanto, ya no está contenido en la composición o está contenido en un menor porcentaje.

20 Según la presente invención, los monómeros polimerizables se seleccionan de monómeros vinílicos, tales como etileno o propileno, y monómeros aromáticos vinílicos. Sin embargo, se prefieren los monómeros aromáticos vinílicos.

Según una realización alternativa de la presente invención, la carga atérmica puede comprender, además de dichas placas de grafeno de escala nanométrica, hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo, de 0,01 a 6% en peso, preferentemente de 0,05 a 4,5% en peso, de otros agentes atérmicos tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como agentes sinérgicos. El grafito puede ser natural o sintético, y puede ser
25 posiblemente del tipo expandible o expandido. El grafito, el carbón de coque o el negro de humo pueden tener un diámetro de partícula, medido por difracción láser, que varía de 0,5 a 50 µm.

Las composiciones poliméricas, objeto de la presente invención, se pueden preparar, en relación con la matriz polimérica y el monómero de partida, tal como se ilustra mejor aquí a continuación, por medio de:

30 1. un proceso en suspensión, que comprende la disolución/dispersión de las placas de grafeno de escala nanométrica, y posibles aditivos, en el monómero, seguido de polimerización en suspensión acuosa y adición del agente de expansión; o

35 2. un proceso en suspensión que comprende la suspensión, por ejemplo acuosa, de una composición polimérica preformada que comprende dicha matriz polimérica y dichas placas de grafeno de escala nanométrica, seguido de la adición e incorporación del agente de expansión; o

3. un proceso en masa continuo que incluye las siguientes etapas, en serie:

- mezclar un polímero termoplástico en la forma de gránulos o polvo o ya en estado fundido, con dichas placas de grafeno de escala nanométrica (como tales o en forma de mezcla maestra) y otros posibles aditivos;

40 - posiblemente, si no está ya en el estado fundido, llevar la mezcla polimérica termoplástica a una temperatura más alta que el punto de fusión del polímero;

- incorporar el agente de expansión en el polímero termoplástico fundido, junto con otros posibles aditivos, tales como los sistemas retardantes de la llama descritos aquí a continuación;

- mezclar la composición polimérica obtenida de este modo por medio de elementos mezcla estática o dinámica;

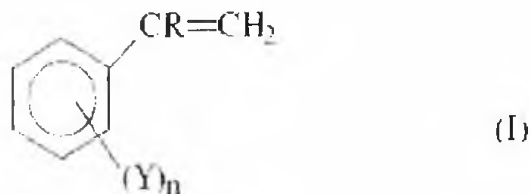
45 - alimentar la composición polimérica obtenida de este modo a un troquel de corte a presión (por ejemplo según los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. 7.320.585);

4. un proceso de extrusión directa, es decir, alimentar una mezcla de gránulos de polímero termoplástico y placas de grafeno de escala nanométrica (como tales, o en forma de mezcla maestra), directamente a un extrusor, en el que también se alimenta el agente de expansión.

50 Alternativamente, en el caso de un polímero aromático vinílico, éste puede venir ya en estado fundido desde una planta de polimerización, añadiendo subsecuentemente la carga atérmica. A continuación se añade el agente de expansión y a continuación se enfría el producto relativo y se hace pasar a través de una boquilla para granulación o

también para la preparación directa (extrusión directa) de láminas, tubos, láminas expandidas, etc.

El término "monómero vinilaromático", tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, esencialmente quiere decir un producto que corresponde a la siguiente fórmula general:



5 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 alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Los ejemplos de monómeros aromáticos vinílicos que tienen la fórmula general identificada anteriormente son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono- di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc. Los monómeros aromáticos vinílicos preferidos son estireno y α -metilestireno.

15 Los monómeros de vinilo aromático correspondientes a la fórmula general (I) se pueden usar solos o en una mezcla hasta un 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Los ejemplos de dichos monómeros son ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo de C_1 - 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 tal como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son acrilonitrilo, metacrilato de metilo.

Cualquier agente de expansión capaz de ser englobado en la matriz polimérica termoplástica se puede usar en combinación con los polímeros expandibles objeto de la presente invención. Los ejemplos típicos son hidrocarburos alifáticos, Freón, dióxido de carbono, alcoholes tales como alcohol etílico, agua, etc.

20 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 termoplásticos expandibles objeto de la presente invención. En particular, se puede añadir a la presente composición un sistema retardante de la llama que comprende de 0,1 a 8%, con respecto al polímero (a), de un aditivo bromado autoextinguible que contiene por lo
25 menos un 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 débil C-C u O-O, como se describe aquí a continuación.

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

Estos artículos expandidos tienen una excelente capacidad de aislamiento térmico, expresada por una conductividad térmica que varía de 25 a 50 mW/mK, preferentemente de 29 a 45 mW/mK, que es generalmente incluso más de 10% inferior con respecto a la de los artículos expandidos equivalentes obtenidos a partir de materiales no rellenos actualmente en el mercado, por ejemplo EXTIR A-5000 de Polimeri Europa SpA.

35 Gracias a estas características de los polímeros termoplásticos expandibles objeto de la presente invención, es posible preparar artículos aislantes térmicos con un ahorro significativo de material o, por ejemplo, preparar láminas con un grosor menor que las preparadas con polímeros tradicionales no cargados, con un consecuente ahorro de espacio y producto.

40 Se incluyen en la definición de artículos expandidos láminas extruidas expandidas de polímeros termoplásticos que comprenden una matriz celular, por ejemplo de un polímero vinílico o vinilaromático, tal como polietileno o poliestireno, que tiene una densidad que varía de 10 a 200 g/l, una dimensión media de celda de 0,01 a 1,00 mm y que contiene de 0,004 a 15% en peso, preferentemente de 0,01 a 5%, más preferentemente de 0,05 a 2%, calculado con respecto al polímero termoplástico, de dicha carga atérmica que comprende dichas placas de grafeno de
45 escala nanométrica con un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no mayor de 150 nm. El grosor es preferentemente menor de 50 nm, el grosor incluso más preferentemente varía de 0,3 a 5 nm. Dichas placas de escala nanométrica tienen también una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 10 micrómetros, preferentemente no mayor de 1 micrómetro, aún más preferentemente no mayor de 500 nm. Dichas placas de grafeno de escala nanométrica tienen una superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferentemente, la superficie específica varía de 100 a $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso más preferentemente la superficie específica varía de 300 a $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$.
50 m^2/g .

El agente de carga atérmano, añadido al polímero termoplástico de la lámina extruida expandida, además de comprender dichas placas de escala nanométrica, puede comprender hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo de 0,01 a 6% en peso, preferentemente de 0,05 a 4,5%, respectivamente, de dichos aditivos adicionales atérmanos, tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como agentes sinérgicos.

- 5 Dichas láminas extruidas expandidas también pueden contener aditivos convencionales normalmente usados con materiales tradicionales, tales como pigmentos, estabilizantes, agentes nucleantes, sistemas retardantes de la llama, agentes antiestáticos, agentes de liberación, etc.

10 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a procesos para la preparación de dichas composiciones basadas en polímeros termoplásticos expandibles, por ejemplo, en perlas o gránulos, que tienen una capacidad de aislamiento térmico mejorada y una densidad, después de la expansión, menor de 50 g/l.

En particular, un objeto adicional de la presente invención se refiere a un proceso para preparar polímeros vinilaromáticos expandibles, en perlas o gránulos, que comprende polimerizar en suspensión acuosa uno o más monómeros vinilaromáticos, posiblemente junto con por lo menos un co-monómero polimerizable en cantidades de hasta 50% en peso, en presencia de dicha carga aterómana que comprende:

- 15 - dichas placas de grafito de escala nanométrica con un grosor (ortogonal a la lámina de grafito) no mayor de 150 nm. El grosor es preferentemente menor de 50 nm, el grosor incluso más preferentemente varía de 0,3 a 5 nm. Dichas placas de escala nanométrica tienen también una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 10 micrómetros, preferentemente no mayor de 1 micrómetro, aún más preferentemente no mayor de 500 nm. Dichas placas de grafito de escala nanométrica tienen una superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferentemente, la superficie específica varía de 100 a $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso más preferentemente la superficie específica varía de 300 a $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 20 - un sistema iniciador de radical de peróxido, y
- un agente de expansión añadido antes, durante o al final de la polimerización.

25 La carga aterómana, además de comprender dichas placas de escala nanométrica, puede comprender también hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo, de 0,01 a 6% en peso, preferentemente de 0,05 a 4,5% en peso, respectivamente, de dichos aditivos adicionales de tipo atérmano, tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como agentes sinérgicos.

30 La polimerización se lleva a cabo en una suspensión acuosa con sales inorgánicas de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato de tricalcio o fosfato de magnesio. Estas sales se pueden añadir a la mezcla de polimerización ya sea finamente subdividida o sintetizada in situ por reacción, por ejemplo, entre pirofosfato de sodio y sulfato de magnesio.

Dichas sales inorgánicas son asistidas en su acción de suspensión por agentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio o sus precursores tales como metabisulfito de sodio, como se describe en la Patente de EE.UU. 3.631.014.

35 La polimerización también se puede llevar a cabo en presencia de agentes de suspensión orgánicos tales como polivinilpirrolidona, poli(alcohol vinílico), etc.

El sistema de iniciación comprende normalmente dos peróxidos, el primero con un tiempo de reducción a la mitad de una hora a 85-95°C y el otro con un tiempo de reducción de 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.

40 El polímero o copolímero vinilaromático que se obtiene tiene un peso molecular medio M_w que varía de 50.000 a 300.000, preferentemente de 70.000 a 200.000. En general, se pueden encontrar más detalles sobre los procedimientos para la preparación de polímeros vinilaromáticos expandibles en disolución acuosa o, más generalmente, polimerización en suspensión, en Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991).

45 Para mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible incrementar la viscosidad de la disolución de reactivo de monómeros vinilaromáticos, a suspender en agua, disolviendo el 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 de nueva aportación o productos residuales de polimerizaciones y/o expansiones anteriores) o mediante una prepolimerización en masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtienen las concentraciones mencionadas, y subsecuentemente continuando la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los restantes aditivos.

50

Durante la polimerización en suspensión, se usan aditivos de polimerización, según métodos bien conocidos por los expertos en el campo, que son típicamente aquellos para producir polímeros vinilaromáticos expandibles, tales como

- agentes estabilizantes de la suspensión, agentes de transferencia de cadena, adyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes, etc. En particular, durante la polimerización, es preferible añadir un sistema anti-llama que incluya retardantes de la llama, en una cantidad que varía de 0,1 a 8% y productos sinérgicos en cantidades que varían de 0,05 a 2% con respecto al peso resultante del polímero. Los retardantes de la llama particularmente apropiados para los polímeros vinilaromáticos expandibles objeto de la presente invención son compuestos alifáticos, cicloalifáticos, compuestos aromáticos bromados, tales como hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano y pentabromofenil-alil-éter. Los productos sinérgicos que se pueden usar son peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexano, 3,4-dimetil-3,4-difenilbutano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxi-nonano.
- 5
- 10 Los agentes de expansión se añaden preferentemente durante la fase de polimerización, o subsecuentemente por medio de la tecnología de resuspensión. En particular, esta última comprende las fases de:
- polimerizar en suspensión acuosa uno o más monómeros vinilaromáticos por lo menos en presencia de la carga aterómana;
 - separar las perlas o gránulos obtenidos de este modo;
- 15
- volver a suspender las perlas o gránulos en agua y calentar hasta que se obtiene su forma esférica;
 - añadir los agentes de expansión a la suspensión y mantener las perlas en contacto con los mismos hasta la impregnación; y
 - volver a separar las perlas.
- 20 Los agentes de expansión se seleccionan de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono tales como n-pentano, isopentano, ciclopentano o sus mezclas; 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.
- 25 Al final de la polimerización, ya sea en suspensión o resuspensión, se obtienen perlas/gránulos substancialmente esféricos de polímero expandible, con un diámetro medio que varía de 0,2 a 2 mm, preferentemente de 1 a 1,5 mm, en el que dicha carga aterómana y dichos otros posibles aditivos, están homogéneamente dispersos.
- Los gránulos se descargan entonces del reactor de polimerización y se lavan, de modo continuo o discontinuo, con tensioactivos no iónicos o, alternativamente, con ácidos, como se describe en la patente de EE.UU. 5.041.465. Los gránulos de polímero se pueden tratar posteriormente térmicamente con aire caliente que varía de 30 a 60°C.
- 30 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un proceso para preparar en masa continua, composiciones basadas en polímeros termoplásticos expandibles, en gránulos o perlas, que comprende las siguientes etapas en serie:
- i. mezclar un polímero termoplástico en gránulos/pelets o en forma de polvo o ya en estado fundido, con un peso molecular medio M_w que varía de 50.000 a 300.000, preferentemente de 70.000 a 200.000, con dicha carga aterómana que comprende dichas placas de grafeno de escala nanométrica que tienen un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no superior a 150 nm. El grosor es preferentemente inferior a 50 nm, incluso más preferentemente el grosor varía de 0,3 a 5 nm. Dichas placas de escala nanométrica tienen también una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 10 micrómetros, preferentemente no mayor de 1 micrómetro, aún más preferentemente no mayor de 500 nm. Dichas placas de grafeno de escala nanométrica tienen una superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferentemente, la superficie específica varía de 100 a 2.600 m^2/g , incluso más preferentemente la superficie específica varía de 300 a 2.600 m^2/g . La carga aterómana, además de dichas placas de grafeno de escala nanométrica, puede comprender hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo de 0,01 a 6% en peso, preferentemente de 0,05 a 4,5%, respectivamente, de dichos aditivos aterómanos adicionales, tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como agentes sinérgicos. Otros aditivos posibles, ya descritos, entre los cuales pigmentos, estabilizadores, agentes de nucleación, dichos sistemas retardantes de la llama, agentes antiestáticos, agentes de liberación, etc. se pueden añadir también en esta etapa total o parcialmente;
 - ii. opcionalmente, si aún no está en estado fundido, llevar la mezcla polimérica a una temperatura más alta que el punto de fusión del polímero termoplástico;
 - iii. incorporar dicho agente de expansión y posiblemente la cantidad restante, parcial o total, de dichos otros aditivos en el polímero fundido;
 - iv. mezclar la composición polimérica de este modo obtenida por medio de elementos de mezcla estática o dinámica; y
 - v. granular la composición de este modo obtenida en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.
- 35
- 40
- 45
- 50

Al final de la granulación, se pueden obtener gránulos/perlas de polímero termoplástico expandible con una forma substancialmente esférica que tiene un diámetro medio que varía de 0,2 a 2,3 mm, preferentemente de 1 a 1,5 mm, dentro de las cuales dicha carga aterómana, dichos posibles aditivos aterómanos sinérgicos adicionales y dichos otros aditivos adicionales, están homogéneamente dispersos, a simple vista.

5 Según la presente invención, la etapa (i) se puede efectuar alimentando el gránulo polimérico ya formado, posiblemente mezclado con productos de desecho de proceso, en un extrusor. Se mezclan en él los componentes individuales de la composición objeto de la presente invención, se funde subsecuentemente la parte polimérica y a continuación se añade un agente de expansión y otros posibles aditivos.

10 Alternativamente, en el caso de polímeros vinilaromáticos, el polímero se puede usar ya en el estado fundido, que viene directamente de la planta de polimerización en disolución, en particular de la unidad de desvolatilización relativa, según un proceso conocido por los expertos en el campo en forma de un "Proceso continuo en masa". El polímero fundido se alimenta a dispositivos apropiados, por ejemplo, un mezclador dinámico o un mezclador estático, donde se mezcla con los aditivos, por ejemplo, con la carga aterómana y con el agente de expansión y subsecuentemente se extruye para dar el producto en gránulos/perlas expandibles, objeto de la presente invención.

15 Los gránulos (o perlas) de la composición de polímero termoplástico se pueden volver a hornear por ejemplo a una temperatura inferior o igual a la temperatura de transición vítrea (T_g) o ligeramente superior, por ejemplo la T_g incrementada en hasta 8°C, posiblemente a presión. Un método detallado para preparar polímeros vinilaromáticos en masa continuo, se describe en la solicitud de patente internacional WO 03/53651.

20 En general, es posible incorporar por lo menos dicha carga aterómana en una mezcla maestra, preferentemente basado en un polímero termoplástico compatible con el de la matriz (a) polimérica, que tiene un peso molecular medio M_w de 50.000 a 300.000, preferentemente de 70.000 a 200.000, para facilitar su mezcla con la corriente polimérica y para simplificar la gestión de la planta. En la mezcla maestra, el contenido de carga aterómana, que comprende dichas placas de grafeno de escala nanométrica y posiblemente dicho grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, varía de 15 a 60% en peso.

25 En particular, en el caso de polimerización en suspensión acuosa, la mezcla maestra en gránulos se puede disolver en el monómero vinilaromático. En el caso de la polimerización en masa, por otra parte, la mezcla maestra en forma de gránulos se puede mezclar con el gránulo de polímero termoplástico o con el polímero vinilaromático en estado fundido procedente de la polimerización en disolución.

30 Incluso más específicamente, en el caso de la polimerización en masa continua de polímeros vinilaromáticos, la mezcla maestra en gránulos se puede disolver en la mezcla de disolvente/monómero vinilaromático antes de que se alimente al reactor de polimerización en disolución.

Al final de la polimerización de los polímeros vinilaromáticos, ya sea en suspensión o en masa o en masa continua, las perlas o gránulos expandibles obtenidos se pueden someter a un pretratamiento que se aplica normalmente a composiciones expandibles convencionales y que consiste esencialmente en:

35 1. cubrir las perlas o gránulos con un agente antiestático líquido seleccionado de aminas, alquilaminas terciarias etoxiladas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, etc. Dicho agente permite que el revestimiento se adhiera y facilite el cribado de las perlas preparadas en suspensión;

40 2. aplicar el revestimiento a dichas perlas o gránulos, constituido esencialmente por una mezcla de mono-, di- y triésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos, y estearatos metálicos tales como estearato de zinc y/o magnesio, posiblemente también mezclado con negro de humo.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un proceso para la producción de láminas extruidas expandidas de polímeros termoplásticos que comprende:

45 a1. mezclar un polímero termoplástico en forma de pelets o gránulos o perlas, seleccionado de un polímero vinílico o vinilaromático tal como polietileno o poliestireno, y por lo menos dicha carga aterómana que comprende dichas placas de grafeno de escala nanométrica que tienen un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no mayor de 150 nm. El grosor es preferentemente menor de 50 nm, incluso más preferentemente el grosor varía de 0,3 a 5 nm. Dichas placas de escala nanométrica tienen también una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 10 micrómetros, preferentemente no mayor de 1 micrómetro, aún más preferentemente no mayor de 500 nm. Dichas placas de grafeno de escala nanométrica tienen una superficie específica > 50 m²/g. Preferentemente, la superficie específica varía de 100 a 2.600 m²/g, incluso más preferentemente la superficie específica varía de 300 a 2.600 m²/g.

50

b1. calentar la mezcla (a1) a una temperatura que varía de 180 a 250°C para obtener una masa fundida polimérica que se somete a homogeneización;

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

d1. homogeneizar la masa fundida polimérica que engloba por lo menos el agente de expansión;

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

f1. extruir la masa fundida polimérica a través de una boquilla para obtener una lámina polimérica expandida.

5 Según una realización del proceso para la producción de láminas extrudidas expandidas, que es un objeto adicional de la presente invención, la carga aterómana añadida al polímero termoplástico, además de dichas placas de grafeno de escala nanométrica, también puede comprender hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, por ejemplo de 0,01 a 6% en peso, preferentemente de 0,05 a 4,5%, respectivamente, de dichos aditivos adicionales aterómanos, tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como agentes sinérgicos.

10 Según una realización alternativa del proceso para la producción de láminas extrudidas expandidas, objeto de la presente invención, el polímero termoplástico en forma de pelets está substituido total o parcialmente por las composiciones de polímeros termoplásticos vinílicos o vinilaromáticos en perlas/gránulos descritos o preparados según uno de los procesos descritos anteriormente.

15 También en el proceso para la producción de láminas extrudidas expandidas basadas en polímeros termoplásticos vinílicos o vinilaromáticos, dicha carga aterómana se puede ser usar por medio de dicha mezcla maestra.

Se pueden encontrar más detalles sobre los procesos para la preparación de láminas extruidas expandidas de polímeros termoplásticos en la solicitud de patente internacional WO 06/128656.

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

20 Ejemplo 1

Parte A – Preparación de placas de grafeno de escala nanométrica por esfoliación líquida de grafito.

25 20 partes de grafito "UF1 98,5", producido por Kropfmuhl, se dispersan en 880 partes de N-metilpirrolidona (Sigma Aldrich) con un agitador de anclaje magnético. Se aplica bajo agitación un campo ultrasónico por medio de un sonotrodo calibrado a 20 kHz y con una potencia específica, calculada sobre la base de la potencia absorbida del generador, igual a alrededor de 100 W/litro. Después de alrededor de 2 horas, el producto obtenido de este modo se somete a centrifugación. El producto sobrenadante se recoge y se vuelve a poner bajo agitación, esta vez mediante un agitador mecánico (Silverson Machines). 100 partes de poliestireno del tipo EDISTIR N1782 (poliestireno que tiene un Mw igual a 130.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200°C, 5 kg) igual a 25 g/10', producido por Polimeri Europa) se pulverizan y a continuación se vierten lentamente, manteniendo la disolución con agitación continua. La temperatura se mantiene a aproximadamente 120°C durante todo el ciclo de procesado.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

900 partes de poliestireno del tipo EDISTIR N2982 (poliestireno que tiene un Mw igual a 180.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200°C, 5 kg) igual a 7,5 g/10', producido por Polimeri Europa) se funden en un extrusor de un solo tornillo.

35 66 partes de poliestireno N1782 producido por Polimer Europa; 2 partes de etileno-bis-estereamida; 10 partes de Saytex HP900 (hexabromociclododecano vendido por Alberarle); se mezclan 2 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) en un extrusor de dos tornillos. 20 partes de la disolución producida primero en la parte A se alimentan al extrusor de dos tornillos por medio de una entrada lateral.

40 Se añaden 50 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y la corriente que sale del extrusor de dos tornillos a la masa fundida polimérica que sale del extrusor de un solo tornillo. La mezcla obtenida de este modo se mezcla por medio de una serie de elementos estáticos de mezcla. Una bomba de engranajes aumenta la presión de la mezcla obtenida de este modo a 200 barg. A continuación, la mezcla se enfría a alrededor de 170°C por medio de un intercambiador de mezcla (SMR).

45 La composición se distribuye a continuación a la boquilla, donde se extruye a través de varios agujeros 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 la patente de EE.UU. 7.320.585).

La presión en la cámara de granulación es de 5 bares y la velocidad de cizalladura se selecciona de manera que se obtengan gránulos que tienen un diámetro medio de 1,2 mm. El agua se usa como líquido de pulverización de enfriamiento y se usa nitrógeno como gas portador.

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

El producto se pre-expande a 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 tienen dimensiones de 1.040 x 1.030 x 550 mm).

A continuación se cortan los bloques para preparar láminas planas en las que se mide la conductividad térmica. La conductividad térmica resultó ser de 33,8 mW/mK.

- 5 Algunas de las láminas, obtenidas de los mismos bloques, se ponen en un horno a 70°C durante 2 días. Se recogen a continuación 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.

Ejemplo 2

Parte A – Preparación del concentrado

- 10 El producto obtenido según el ejemplo 1, parte A, se pone a vacío y la temperatura se lleva a aproximadamente 170°C, durante 3 horas, bajo agitación continua y con un ligero burbujeo de nitrógeno. Se evaporan de este modo y se recondensan 500 partes de disolvente en un recipiente separado para posible reutilización.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

- 15 89,8 partes de etilbenceno, 730,0 partes de estireno, 56,2 partes de α -metilestireno y 0,2 partes de divinilbenceno se alimentan a un reactor agitado.

123,8 partes de la preparación obtenida en la Parte A se alimentan al reactor y se disuelven (total: 1.000 partes). La reacción se lleva a cabo a continuación a 125°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas. La composición de fluido a la salida se alimenta a continuación a un segundo reactor donde la reacción se completa a 135°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas.

- 20 La composición resultante, que se denomina en adelante "Composición (A)", que tiene una conversión del 72%, se calienta a 240°C y se alimenta subsecuentemente al desvolatilizador para retirar los disolventes y el monómero residual. Está caracterizada por 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 promedio en peso y Mn es el peso molecular medio numérico.

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

- 30 130,9 partes de poliestireno N2982 producido por Polimeri Europa, 14,0 partes de Saytex HP900 (hexabromociclododecano vendido por Alberarle) y 5,1 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) por un total de 150 partes, se alimentan a un segundo extrusor de dos tornillos. Una bomba de engranajes aumenta la presión de alimentación de este aditivo fundido a 260 barg. A continuación se presurizan 50 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) 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 aquí a continuación como "Composición (B)".

- 35 Se añade la composición (B) a 850 partes de Composición (A) procedentes del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan a continuación por medio de elementos estáticos de mezcla durante un tiempo de residencia medio calculado de 7 minutos. La composición se distribuye a continuación a la boquilla, donde se extruye, granula, expande y moldea como se indica en el Ejemplo 1, Parte B. Se toman muestras de ensayo del bloque, se dilatan y moldean a 17 g/l, para la medida de la conductividad térmica y ensayo de comportamiento al fuego, siguiendo completamente el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, Parte B.

- 40 Las muestras de ensayo pasan el ensayo de comportamiento al fuego DIN 4102. La conductividad térmica resultó ser de 30,8 mW/mK.

También se recogen muestras de ensayo para una evaluación de la resistencia a la compresión según EN ISO 844. La tensión al 10% de compresión resultó ser de 130 kPa.

- 45 Se efectúa un análisis termogravimétrico (TGA) de una muestra tomada de los mismos bloques, con el fin de definir el porcentaje de material carbonoso presente. Se adoptó el procedimiento siguiente: se usa un incremento de temperatura igual a 20 grados por minuto, hasta 600°C, en nitrógeno. La pérdida de peso se registra entonces. Se inicia la alimentación de aire y se lleva la temperatura a 800°C. La diferencia de pérdida de peso entre el valor registrado a 600°C en nitrógeno y a 800°C en aire se considera igual al material carbonoso presente. El análisis se repite tres veces. El contenido de material carbonoso se refiere al promedio de los valores obtenidos de los análisis individuales.

- 50 El contenido de material carbonoso en las muestras de ensayo resultó ser igual a 0,4% en peso.

Ejemplo 3

Parte A - Preparación del concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica

Se repite el Ejemplo 1 parte A pero usando N,N-dimetilformamida (DMF) en lugar de N-metilpirrolidona como disolvente. Se vierten 100 partes del producto obtenido de este modo gota a gota en un recipiente que contiene 2.000 partes de metanol. La operación se efectúa manteniendo el recipiente bajo agitación vigorosa. El polvo de composite coagulado se recupera por filtración, se lava con metanol y se seca a 120°C durante 12 horas.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

Se carga una mezcla en un recipiente cerrado y agitado, que consiste en 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato sódico, 99 partes de estireno, 0,25 partes de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo y 1 parte de la preparación preparada en la Parte A. La mezcla se calienta con agitación a 90°C.

Después de alrededor de 2 horas a 90°C, se añaden 4 partes de una disolución de polivinilpirrolidona al 10%. La mezcla se calienta a 100°C, todavía con agitación, durante unas 2 horas adicionales, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, se calienta toda la mezcla durante unas 4 horas adicionales hasta 125°C, se enfría a continuación y se descarga el lote.

Los gránulos de polímero expandible producidos de este modo se recuperan subsecuentemente y se lavan con agua desmineralizada que contiene 0,05% de un tensioactivo no iónico que consiste en un alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, vendido por Huntsman bajo el nombre comercial de Empilan 2638. Los gránulos se secan a continuación en una corriente de aire caliente, se añade 0,02% de un tensioactivo no iónico, que consiste en un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno en una base de glicerina, comercializado por Dow (Voranol CP4755) y se criban subsecuentemente obteniendo una fracción con un diámetro que varía de 1 a 1,5 mm.

Se añaden a continuación a esta fracción 0,2% de monoestearato de glicerilo y 0,1% de estearato de cinc.

El producto se expande con vapor y se moldea según lo que se describe en la parte B del Ejemplo 1. Se recogen muestras de ensayo para medir la conductividad térmica según lo que se especifica en el mismo Ejemplo. La conductividad térmica era de 33,2 mW/mK mientras que la concentración de carbono, calculada según el mismo procedimiento indicado en el ejemplo 2, parte B, resultó ser de 0,2% en peso.

Se recogen muestras de ensayo de dicha lámina para una evaluación de la resistencia a la compresión según EN ISO 844. La tensión al 10% de compresión resultó ser de 110 kPa.

Ejemplo 4

Parte A - Preparación del concentrado

El concentrado se prepara según el ejemplo 3, parte A. El producto obtenido se lava en agua desionizada, se filtra y se seca. El producto se microniza subsecuentemente por medio de un molino de chorro.

PARTE B - Preparación de láminas de poliestireno expandido que contienen placas de grafeno de escala nanométrica

Una mezcla que consiste en 97 partes de poliestireno N1782 y 3 partes del producto preparado en el ejemplo 3 parte A, se alimenta en continuo a un sistema de dos extrusores en serie.

La temperatura dentro del primer extrusor es de 220°C para fundir el poliestireno y mezclarlo con los aditivos.

2 partes de alcohol etílico se alimentan a la mezcla obtenida de este modo junto con 4 partes de dióxido de carbono como agente de expansión por 100 partes de la mezcla.

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

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 la celda (substancialmente esférica) dentro de la lámina es de alrededor de 400 µm. La conductividad térmica resultó ser de 34 mW/mK.

Se obtienen muestras de ensayo de dicha lámina para evaluar la resistencia a la compresión según EN ISO 844. La tensión al 10% de compresión resultó ser de 550 kPa.

Ejemplo 5 (Comparativo)

Preparación de láminas de poliestireno expandido que no contienen placas de grafeno de escala nanométrica.

100 partes de poliestireno N1782 se alimentan continuamente a un sistema de dos extrusores en serie.

La temperatura dentro del primer extrusor es de 220°C para fundir el poliestireno.

2 partes de alcohol etílico se alimentan al poliestireno junto con 4 partes de dióxido de carbono como agente de expansión, por 100 partes de la mezcla (A).

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

Se obtiene una lámina continua que tiene un grosor de 120 µm. La densidad de la lámina es de 35 g/l, el tamaño medio de la celda (substantialmente esférica) dentro de la lámina es de alrededor de 500 µm.

- 10 Se obtienen muestras de ensayo de dicha lámina para evaluar la resistencia a la compresión según la norma EN ISO 844. La tensión a una compresión del 10% resultó ser de 420 kPa.

Ejemplo 6

Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

- 15 0,4 partes de dodecilbencenosulfonato de sodio se dispersan en 1.000 partes de agua desionizada por agitación con un anclaje magnético.

- 20 A continuación se añaden a la disolución 5 partes de grafito "UF1 98,5", producidas por Kropfmuhl, manteniéndolas con agitación constante. Se aplica un campo ultrasónico, todavía bajo agitación continua, por medio de un sonotrodo calibrado a 20 kHz, con una potencia específica, calculada sobre la base de la potencia absorbida por el generador, igual a alrededor de 100 W/litro. Después de alrededor de 2 horas, el producto de este modo obtenido se somete a centrifugación.

Se recogen 150 partes del sobrenadante y se cargan en un recipiente agitado y cerrado. Se añaden a continuación 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 100 partes de estireno, 0,25 partes de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo.

- 25 La mezcla obtenida de este modo se somete a las mismas etapas y condiciones de proceso que se describen en el ejemplo 3. Los gránulos se expanden y moldean en las mismas condiciones.

La conductividad medida a 17 g/l era de 31,7 mW/mK. El contenido de carbono era igual a 0,2% en peso y la tensión a una compresión del 10% era de 120 kPa.

Ejemplo 7

Parte A - Preparación del concentrado

- 30 Se mezclan 68 partes de poliestireno N1782, producido por Polimeri Europa, en un extrusor de dos tornillos; se añaden 2 partes de etilen-bis-estereamida junto con 30 partes de la composición obtenida en el ejemplo 3, parte A. El producto extruido se usa como mezcla maestra.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

- 35 89,8 partes de etilbenceno, 730,0 partes de estireno, 56,4 partes de α -metilestireno se alimentan a un reactor agitado.

Se alimentan al reactor 123,8 partes de la mezcla maestra preparada como anteriormente, y se disuelven (total: 1.000 partes). La reacción se lleva a cabo a 125°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas. La composición de fluido en la salida se alimenta a un segundo reactor en el que la reacción se completa a 135°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas.

- 40 La composición resultante, de aquí en adelante denominada "Composición (A)", que tiene una conversión del 72%, se calienta a 240°C y subsecuentemente se alimenta al desvolatilizador para retirar el disolvente y el monómero residual. La misma está caracterizada por 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 promedio en peso y Mn es el peso molecular medio en número.

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

130,7 partes de poliestireno N2982 producido por Polimeri Europa, 14,2 partes de EBCD estabilizado (Saytex HP900SG, 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, se alimentan a un segundo extrusor de dos tornillos.

Una bomba de engranajes incrementa la presión de alimentación de este aditivo fundido a 260 barg. A continuación se presurizan 47 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) y se inyectan en la alimentación del aditivo. La mezcla se completa con mezcladores estáticos, a una temperatura de alrededor de 190°C. La composición obtenida de este modo se describe a continuación como "Composición (B)".

- 5 Se añade la composición (B) a 850 partes de Composición (A) procedentes del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan a continuación con elementos mezcladores estáticos durante un tiempo de residencia medio de 7 minutos.

10 La composición se distribuye a continuación a la boquilla en la que se extruye, granula, expande y moldea como se indica en la parte B del Ejemplo 1. Las muestras de ensayo se recogen del bloque, se dilatan y moldean a 17 g/l, para la medida de la conductividad térmica y ensayo de comportamiento al fuego, siguiendo de nuevo lo indicado en la parte B del Ejemplo 1.

Las muestras de ensayo pasan el ensayo de comportamiento al fuego DIN 4102. La conductividad térmica resultó ser de 29,8 mW/mK.

- 15 El análisis termogravimétrico (TGA) y la resistencia a la compresión, medidos según lo indicado en la parte B del ejemplo 2, muestran respectivamente un contenido de carbono igual al 0,7% en peso y un esfuerzo a una compresión del 10% igual a 140 kPa.

Ejemplo 8

Parte A - Preparación del concentrado

- 20 La dispersión de las placas de grafeno de escala nanométrica en poliestireno se efectúa siguiendo el Ejemplo 3 del documento WO 2008/048295. El análisis de TGA para el contenido de carbono, efectuado como se describe en la parte B del Ejemplo 1 de la presente invención, resultó ser igual a 2,5% en peso.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

- 25 945 partes de poliestireno N1782, 40 partes de la dispersión preparada en la Parte A, 2 partes de Perkadox 30 y 13 partes de EBCD estabilizado Saytex HP900SG, vendido por Albemarle (total: 1.000 partes) se alimentan a un extrusor de dos tornillos.

La mezcla obtenida de este modo se somete a una presión de 250 bar por medio de una bomba de engranajes.

100 partes de la composición fundida obtenida de este modo se mezclan con 5 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%), se inyectan en la mezcla fundida por medio de una bomba de membrana de alta presión.

- 30 El producto resultante se lleva a una temperatura de 160°C. A continuación se granula, se seca y se cubre con un revestimiento, como en las condiciones mencionadas en la parte B del Ejemplo 1. Los gránulos obtenidos de este modo se expanden y moldean para formar un bloque, siguiendo de nuevo el procedimiento del Ejemplo 1, parte B.

Se recogen muestras de ensayo para la medida del ensayo de comportamiento al fuego y la conductividad térmica, siguiendo de nuevo el procedimiento de la parte B del Ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser de 32,7 mW/mK a 17 g/l. Las muestras de ensayo pasan el ensayo de comportamiento al fuego.

- 35 Se recogen muestras de ensayo del mismo bloque para la evaluación de la resistencia a la compresión, siguiendo el ejemplo 5 (comparativo). La tensión al 10% de compresión resultó ser igual a 115 kPa.

Ejemplo 9 (Comparativo)

PARTE A - Preparación del concentrado

- 40 975 partes de poliestireno N1782, y 25 partes de grafito UF2-96/97 producidas por Kropfmuhl se alimentan en un extrusor de dos tornillos. A continuación, el producto se mezcla y se extruye, y posteriormente se granula.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene grafito

Se repite el ejemplo 8 parte B, pero usando el gránulo producido en la parte A del Ejemplo 9 en lugar de 40 partes de la dispersión de placas de grafeno de escala nanométrica.

- 45 La conductividad en las muestras de ensayo resultantes, a 17 g/l, resultó ser igual a 34,2 mW/mK, mientras que la tensión al 10% de compresión resultó ser igual a 95 kPa.

Ejemplo 10

Parte A - Preparación del concentrado

Las placas de grafeno de escala nanométrica se obtienen a partir de óxido de grafito según el Ejemplo 2 del documento WO 2008/045778.

Se micronizan en un molino 900 partes de poliestireno EDISTIR N1782 (poliestireno que tiene un Mw de 180.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200°C, 5 kg) igual a 7,5 g/10', producido por Polimeri Europa).

- 5 Se mezclan 100 partes de placas de grafeno de escala nanométrica durante 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador de polvo de alta cizalladura (mezclador Plasmec TRL 10) junto con 900 partes de poliestireno micronizado.

10 La mezcla obtenida de este modo se alimenta a un extrusor de dos tornillos donde se funde y se mezcla. La masa fundida polimérica se granula mediante el corte en espagueti. Una sección de desgasificación está presente en el extrusor, donde los componentes volátiles se eliminan por succión a vacío.

Parte B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

Se repite el ejemplo 8 parte B, pero substituyendo las 40 partes de las placas de grafeno de escala nanométrica del Ejemplo 8 parte A por una mezcla de 6 partes de los gránulos obtenidos en la Parte A del Ejemplo 10 y 34 partes de poliestireno en gránulos N1782.

- 15 El material obtenido se expande y moldea, siguiendo de nuevo el procedimiento indicado, obteniendo una densidad de 17 g/l. Una alícuota de las perlas, después de la expansión, se deja envejecer durante 24 horas y a continuación se expande de nuevo usando el mismo procedimiento. El material obtenido, después de un envejecimiento adicional de 24 horas, se moldea formando bloques que tienen una densidad de 12,5 g/l.

20 La TGA, efectuada de nuevo según la parte B del Ejemplo 2, indicaba un contenido de carbono igual a 0,6% en peso.

La conductividad resultó ser de 30,2 mW/mK a 12,5 g/l. Las muestras de ensayo pasaron el ensayo de comportamiento al fuego.

Se obtuvieron muestras de ensayo del mismo bloque para una evaluación de la resistencia a la compresión, siguiendo el Ejemplo 5 (comparativo). La tensión al 10% de compresión resultó ser igual a 85 kPa.

25 **Ejemplo 11 (Comparativo)**

Se repite el Ejemplo 9 (comparativo) pero substituyendo 25 partes de grafito por una cantidad igual de poliestireno N 1782.

Las perlas obtenidas de este modo se expanden y moldean siguiendo el Ejemplo 10, obteniendo bloques a 12,5 g/l.

La conductividad resultó ser de 38 mW/mK a 12,5 g/l.

- 30 La resistencia a la compresión se evalúa siguiendo el ejemplo 5 (comparativo). La tensión al 10% de compresión resultó ser igual a 60 kPa.

Ejemplo 12

Parte A - Preparación del concentrado

- 35 Se prepara un concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica sobre la base de las descripciones contenidas en la solicitud de patente WO 2009/029984. Se hacen reaccionar 20 g de sodio metálico a 220°C durante 72 horas en 50 ml de EtOH (relación molar 1:1). La reacción genera un precursor de grafeno (un producto solvotérmico, tal como, por ejemplo, un alcóxido metálico). Dicho precursor se piroliza en un horno de tubo de Lindberg en una atmósfera de argón. El horno se precalienta a 1.100°C. Un tubo de cuarzo que contiene el precursor
- 40 en una atmósfera de argón se inserta rápidamente en el horno y se extrae después de un minuto. El producto obtenido de este modo se lava a continuación en agua desionizada, se filtra y se seca, y a continuación se microniza por medio de un molino de chorro. Se obtienen de este modo placas de grafeno de escala nanométrica.

La muestra se analiza mediante TGA, siguiendo de nuevo el procedimiento indicado en la parte B del ejemplo 2. La medida indicaba un contenido de carbono igual al 80% en peso.

- 45 El diámetro de partícula se evalúa por medio de un granulómetro de difracción láser. El diámetro medio de partícula resultó ser de 5 µm.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

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

135°C con un tiempo de residencia medio de 2 horas.

5 La composición resultante, denominada de aquí en adelante "Composición (A)", que tiene una conversión del 72%, se calienta a 240°C y se alimenta subsecuentemente al desvolatilizador para retirar el disolvente y el monómero residual. La misma está caracterizada por un índice de fusión (MFI) a 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 promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número.

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

10 123,7 partes de poliestireno N2982 producido por Polimeri Europa, 10,0 partes de la muestra obtenida en la parte A del presente ejemplo, 14,2 partes de EBCD estabilizado (Saytex HP900SG, vendido por Chemtura) y 2,1 partes de Perkadox 30° (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), para un total de 150 partes, se alimentan al segundo extrusor de dos tornillos.

Una bomba de engranajes incrementa la presión de alimentación de este aditivo fundido a 260 barg. La composición obtenida de este modo se describe a continuación como "Composición (B)".

15 La composición (B) se añade a 850 partes de la composición (A) procedente del intercambiador de calor y a 50 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%). La mezcla se completa por medio de mezcladores estáticos, a una temperatura de alrededor de 190°C.

A continuación, los ingredientes se mezclan y granulan como se describe en el Ejemplo 2.

20 La expansión de los gránulos y moldeo se efectuó como en el Ejemplo 10. El análisis de TGA efectuado como en la parte B del Ejemplo 1 de la presente invención, resultó ser igual a 0,8% en peso. La conductividad térmica resultó ser de 30,6 mW/mK a 12,5 g/l.

Ejemplo 13

Parte A - Preparación del concentrado

25 Se producen placas de grafeno de escala nanométrica según el Ejemplo 2 de la solicitud de patente US 2008/0206124.

El producto obtenido de este modo se lava en agua desionizada, se filtra y se seca. El producto se microniza a continuación por medio de un molino de chorro. Se obtienen de este modo placas de grafeno de escala nanométrica.

La muestra se analiza mediante TGA, siguiendo de nuevo el procedimiento indicado en la parte B del Ejemplo 2. La medida indicaba un contenido de carbono igual al 90% en peso.

30 El diámetro de partícula se evalúa por medio de un granulómetro de difracción láser. El tamaño medio resultó ser de 6 µm.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

Se repite la parte B del Ejemplo 12 pero substituyendo las 10 partes de placas de grafeno de escala nanométrica obtenidas según la parte A del ejemplo 12 por las obtenidas en la parte A del presente ejemplo.

35 El análisis de TGA efectuado según la parte B del Ejemplo 1, resultó ser igual a 0,9% en peso.

La conductividad térmica resultó ser de 30,8 mW/mK a 12,5 g/l.

Ejemplo 14

Parte A - Preparación del concentrado

40 70 partes de polietileno lineal de baja densidad del tipo Flexirene FG 30, producido por Polimeri Europa (densidad 0,925 g/l, MFI 190°C, 2,16 kg igual a 1,0 g/10') y 30 partes de la composición obtenida en el Ejemplo 3, Parte A, se mezclan en un extrusor de dos tornillos. El producto extruido se usa como mezcla maestra.

PARTE B - Preparación de láminas de polietileno expandido que contienen placas de grafeno de escala nanométrica

45 Una mezcla que consiste en 80 partes de polietileno lineal de baja densidad del tipo Flexirene FG 30 y 20 partes de la mezcla maestra preparada en la parte A del presente ejemplo, se alimentan continuamente a un sistema de dos extrusores en serie.

La temperatura en el interior del primer extrusor es de 220°C para fundir el polietileno y mezclarlo con los aditivos.

Se alimentan 2 partes de alcohol etílico a la mezcla obtenida de este modo, junto con 4 partes de dióxido de carbono como agente de expansión por 100 partes de la mezcla.

5 La masa fundida polimérica que comprende el sistema de expansión se homogeneiza y enfría a 130°C y a continuación se extruye a través de una boquilla que tiene una sección transversal rectangular con dimensiones de 200 mm x 1,5 mm.

Se obtiene una lámina continua que tiene un grosor de 90 mm. La densidad de la lámina es de 50 g/l, la dimensión media de la celda (substantialmente esférica) dentro de la lámina es de alrededor de 400 µm.

Se obtienen muestras de ensayo de esta lámina para evaluar la resistencia a la compresión según EN ISO 844. La tensión al 10% de compresión resultó ser de 250 kPa.

10 Ejemplo 15

Parte A - Preparación de la mezcla maestra

Las placas de grafeno de escala nanométrica se preparan según el Ejemplo 1 de la solicitud de patente US 2009/0155578. La segunda etapa de reintercalación no se efectúa.

15 900 partes de poliestireno del tipo EDISTIR N1782 (poliestireno con un Mw igual a 180.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200°C, 5 kg) igual a 7,5 g/10', producido por Polimeri Europa) se micronizan en un molino de trituración.

Se mezclan 100 partes de las anteriores placas de grafeno de escala nanométrica durante 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador de polvo de alta cizalladura (mezclador Plasmec TRL 10) con 900 partes de poliestireno micronizado.

20 La mezcla obtenida de este modo se alimenta a un extrusor de dos tornillos, donde se funde y se mezcla. La masa fundida polimérica se granula mediante el corte en espagueti. Una sección de desgasificación está presente en el extrusor, donde los componentes volátiles se retiran mediante succión a vacío.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

25 61 partes de poliestireno N 1782 producido por Polimeri Europa, 2 partes de etileno-bis-estereamida; 20 partes de Saytex HP 900 (hexabromociclododecano vendido por Alberarle) 5 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 12 partes de la mezcla maestra producida en la parte A de este ejemplo, Se mezclan en un extrusor de dos tornillos.

30 Se añaden 50 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) a la masa fundida polimérica en la salida del extrusor de un solo tornillo. La mezcla obtenida de este modo se mezcla por medio de una serie de elementos estáticos de mezcla. Una bomba de engranajes incrementa la presión de la mezcla obtenida de este modo a 200 barg. A continuación, la mezcla se enfría a aproximadamente 170°C por medio de un intercambiador de mezcla (SMR).

La composición se distribuye a continuación a la boquilla, se granula, se expande y se moldea según lo indicado en la parte B del Ejemplo 1.

35 Se obtienen bloques a 17 g/l en una primera expansión y a 12,5 g/l en una segunda expansión como se indica en el la parte B del Ejemplo 10.

El análisis del contenido de carbón a través del análisis de TGA, efectuado como se indica en la parte B del Ejemplo 1, resultó ser igual a 1,2% en peso. La conductividad térmica resultó ser de 29,5 mW/mK a 12,5 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en la parte B del ejemplo 2, resultó ser de 160 kPa a 17 g/l.

Ejemplo 16

40 Parte A - Preparación de la mezcla maestra

Las placas de grafeno de escala nanométrica se preparan según el Ejemplo 1 de la solicitud de patente US 2009/0155578. La segunda etapa de reintercalación se efectúa como se indica en el citado ejemplo.

980 partes de poliestireno del tipo EDISTIR N1782 (poliestireno que tiene un Mw igual a 180.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200°C, 5 kg) igual a 7,5 g/10', producido por Polimeri Europa) se micronizan en un molino de trituración.

45 Se mezclan 20 partes de las anteriores placas de grafeno de escala nanométrica durante 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador de polvo de alta cizalladura (mezclador Plasmec TRL 10) con 900 partes de poliestireno micronizado.

La mezcla en polvo anterior se extruye y se granula siguiendo el mismo procedimiento indicado en la parte A del Ejemplo 15.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

Se repite la parte B del Ejemplo 15, pero usando la mezcla maestra de las placas de grafeno de escala nanométrica obtenidas en la parte A del presente ejemplo.

Se preparan bloques a 12,5 g/l, procediendo con una segunda expansión como se indica en el Ejemplo 10, parte B.

- 5 El análisis del contenido de carbón por medio del análisis de TGA, efectuado como se indica en el Ejemplo 1, parte B, de la presente invención, resultó ser igual a 0,2%. La conductividad térmica resultó ser de 31,9 mW/mK a 12,5 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en la parte B del ejemplo 2, resultó ser de 80 kPa.

Ejemplo 17

Parte A - Preparación de la mezcla maestra

- 10 Se repite la parte A del Ejemplo 16, pero usando una cantidad igual de placas de grafeno de escala nanométrica preparadas según el Ejemplo 4 de la solicitud de patente US 2009/0155578.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

Se repite la parte B del Ejemplo 15, pero usando la mezcla maestra de las placas de grafeno de escala nanométrica obtenidas en la parte A del presente ejemplo.

- 15 Se preparan bloques a 12,5 g/l, procediendo con una segunda expansión como se indica en el Ejemplo 10, parte B.

La conductividad térmica resultó ser de 32,0 mW/mK a 12,5 g/l.

Ejemplo 18

Parte A - Preparación de la mezcla maestra

- 20 Se repite el Ejemplo 16, parte A, pero usando una cantidad igual de placas de grafeno de escala nanométrica preparadas según el Ejemplo 2 de la solicitud de patente US 2009/0026086.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

Se repite la parte B del Ejemplo 15, pero usando la mezcla maestra de las placas de grafeno de escala nanométrica obtenidas en la parte A del presente ejemplo.

Se preparan bloques a 12,5 g/l, procediendo con una segunda expansión como se indica en el Ejemplo 10, parte B.

- 25 La conductividad térmica resultó ser de 32,1 mW/mK a 12,5 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en la parte B del ejemplo 2, resultó ser de 75 kPa.

Ejemplo 19

Parte A - Preparación del concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica

- 30 El polvo de grafito del tipo UF2-96/97 producido por Kropfmuhl se inserta en un tubo de óxido de aluminio. El tubo se inserta en un refrigerador para mantener una temperatura de -18°C.

Se usan una serie de generadores de ozono, del tipo Microlab, producidos por la empresa Biaccabi, alimentados por un cilindro de oxígeno. El ozono producido de este modo se enfría a -18°C y a continuación se hace circular a través del grafito durante 24 h.

- 35 Se disuelven 97,5 partes de poliestireno en N,N-dimetilformamida. Se recogen del tubo de óxido de aluminio 2,5 partes del grafito funcionalizado con grupos oxígeno (FOG) y se dispersan en la disolución con ayuda de un sonotrodo ultrasónico sumergido en la disolución. Este último se calienta a 90°C, se añade a continuación dimetilhidracina y se deja actuar durante 24 h. La disolución se alimenta gota a gota a un recipiente lleno de metanol y se mantiene con agitación vigorosa. El compuesto, separado por centrifugación, se lava, se seca y se usa un mazo para reducirlo a forma de polvo.

- 40 **PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica**

Se repite la parte B del Ejemplo 15 pero usando la mezcla maestra de placas de grafeno de escala nanométrica obtenidas en la parte A del presente ejemplo. Los bloques se producen a 17 g/l.

El contenido de carbono, medido como se indica en el Ejemplo 2, resultó ser igual a 0,2% en peso.

- 45 La conductividad térmica resultó ser de 31,7 mW/mK a 17 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en la parte B del ejemplo 2, resultó ser de 110 kPa.

Ejemplo 20

Parte A1 - Preparación de las placas de grafeno de escala nanométrica

El polvo de grafito del tipo UF2-96/97 producido por Kropfmuhl se inserta en un tubo de óxido de aluminio.

5 Se usan una serie de generadores de ozono, del tipo Microlab, producidos por la compañía Biaccabi, esta vez alimentados con aire seco. El ozono producido de este modo se mezcla con una corriente de vapor de agua sobrecalentado. La mezcla obtenida de este modo se hace circular a continuación a través del grafito durante 12 h.

10 El tubo de óxido de aluminio que contiene el grafito funcionalizado (FOG) se hace circular durante unos pocos minutos en argón, a continuación se inserta rápidamente en un horno de tubo de Lindberg, que se mantiene aún en una atmósfera de argón. El horno se precalienta a 1.100°C. Después de 30 segundos, el tubo se extrae del horno y se deja enfriar bajo un flujo de argón.

PARTE A2 - Preparación del concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica

Se micronizan 980 partes de poliestireno EDISTIR N1782 (poliestireno con un Mw igual a 180.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200°C, 5 kg) igual a 7,5 g/10', producido por Polimeri Europa) en un molino de trituración.

15 20 partes de las anteriores placas de grafeno de escala nanométrica se mezclan durante 30 segundos a 2.000 rpm en un mezclador de polvo de alta cizalladura (mezclador Plasmec TRL 10) junto con las 900 partes de poliestireno micronizado.

La mezcla en polvo anterior se extruye y se granula siguiendo el mismo procedimiento que en la parte A del Ejemplo 15.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

20 Se repite la parte B del Ejemplo 15 pero usando la mezcla maestra de placas de grafeno de escala nanométrica obtenida en la parte A2 del presente ejemplo. Los bloques se producen a 17 g/l.

El contenido de carbono, medido como se indica en el Ejemplo 2, resultó ser igual a 0,2% en peso.

La conductividad térmica resultó ser de 31,5 mW/mK a 17 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en la parte B del Ejemplo 2, resultó ser de 110 kPa.

25 **Ejemplo 21**

Parte A1 - Preparación de las placas de grafeno de escala nanométrica

El polvo de grafito UF2-96/97 producido por Kropfmuhl se inserta en un tubo de óxido de aluminio.

30 El tubo se e en un horno de mufla en una atmósfera de nitrógeno precalentada a 550°C. Se calienta una mezcla de 10 partes de aire, 40 partes de nitrógeno y 50 partes de vapor de agua haciéndola pasar en un tubo enrollado situado en el interior de dicho horno de mufla y a continuación se alimenta al tubo que contiene el grafito. Después de 4 horas a 550°C, se apaga la mufla manteniendo todavía la circulación. El grafito funcionalizado con grupos oxígeno (FOG) se alimenta a un horno de tubo de Lindberg como se indica en la parte A1 del Ejemplo 20.

PARTE A2 - Preparación del concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica

35 La mezcla maestra se prepara usando el mismo procedimiento indicado en la parte A2 del Ejemplo 20, pero usando las placas escala nanométrica producidas en la parte A1 del presente ejemplo.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

Se repite la parte B del Ejemplo 15 pero usando la mezcla maestra de placas de grafeno de escala nanométrica como se obtiene en la parte A2 del presente ejemplo. Los bloques se producen a 17 g/l.

El contenido de carbono, medido como se indica en el Ejemplo 2, resultó ser igual a 0,2% en peso.

40 La conductividad térmica resultó ser de 32,0 mW/mK a 17 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en la parte B del ejemplo 2, resultó ser de 105 kPa.

Ejemplo 22

Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

45 El polvo de grafito UF2-96/97 producido por Kropfmuhl se oxida siguiendo el método Hummers. Una parte del producto obtenido de este modo se dispersa en 100 partes de agua desionizada por sonicación.

El producto obtenido de este modo se carga en un recipiente agitado cerrado. Se añade una mezcla de 50 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 100 partes de estireno, 0,25 partes de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo. Se añaden 20 partes de una disolución al 10% de hidracina con agitación y la mezcla se calienta a 90°C.

5 Después de alrededor de 2 horas a 90°C, se añaden 4 partes de una disolución al 10% de polivinilpirrolidona. La mezcla se calienta, todavía bajo agitación a 100°C durante unas 2 horas adicionales, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, se calienta la mezcla durante unas 4 horas adicionales a 125°C, y a continuación se enfría y se descarga el lote.

10 Los gránulos de polímero expandibles producidos de este modo se tratan posteriormente con el mismo procedimiento indicado en la parte B del Ejemplo 3.

El producto se expande con vapor y se moldea según lo indicado en la parte B del Ejemplo 10. La conductividad térmica era de 30,2 mW/mK a 12,5 g/l mientras que la concentración de carbono, calculada siguiendo el mismo procedimiento indicado en la parte B del ejemplo 2, resultó ser igual a 0,8% en peso.

15 Las muestras de ensayo se preparan a 17 g/l para evaluar la resistencia a la compresión según EN ISO 844. La tensión a una compresión del 10% resultó ser igual a 130 kPa.

Ejemplo 23

Parte A - Preparación del concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica

Las placas de grafeno de escala nanométrica se preparan según el Ejemplo 2 de la solicitud de patente US 2009/0026086.

20 Se dispersan 10 partes de las placas de escala nanométrica producidas de este modo en 200 partes de tetrahydrofurano (THF) por sonicación efectuada con un sonotrodo de ultrasonido sumergido en la disolución.

300 partes de poliestireno del tipo N1782 producido por Polimeri Europa se disuelven en un tanque agitado que contiene 3.000 partes de tetrahydrofurano. La disolución de placas de grafeno de escala nanométrica se vierte a continuación en la disolución de poliestireno, bajo agitación continua, y la disolución obtenida de este modo se deja bajo agitación durante 4 horas. El vapor sobrecalentado se insufla en la disolución, evaporando el THF. El concentrado obtenido de este modo se seca en un horno de mufla a vacío.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

30 Se repite la parte B del Ejemplo 15 pero usando el concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica obtenidas en la parte A del presente ejemplo. Los bloques se producen a 12,5 g/l. El contenido de carbono, medido como se indica en el Ejemplo 2, resultó ser igual a 0,4%.

La conductividad térmica resultó ser de 30,0 mW/mK a 12,5 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en la parte B del Ejemplo 2, resultó ser de 120 kPa.

Ejemplo 24

Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

35 Se repite la parte A del Ejemplo 15. 150 partes de poliestireno N 1782 producido por Polimeri Europa, 20 partes de etileno-bis-estereamida; 25 partes de Saytex HP 900 (hexabromociclododecano vendido por Alberarle); 5 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenil butano, vendido por Akzo Nobel) y 800 partes de la mezcla maestra producida en la parte A de este ejemplo, se mezclan en un extrusor de dos tornillos.

40 Se añaden 50 partes de una mezcla de n-pentano (75%) e isopentano (25%) a la masa fundida polimérica en la salida del extrusor de un solo tornillo. La mezcla obtenida de este modo se mezcla por medio de una serie de elementos estáticos de mezcla. Una bomba de engranajes aumenta la presión de la mezcla obtenida de este modo a 200 barg. A continuación, la mezcla se enfría a alrededor de 170°C por medio de un intercambiador de mezcla (SMR).

45 La composición se distribuye a continuación a la boquilla, se granula, se expande y se moldea como se indica en la parte B del Ejemplo 1.

Los bloques se obtienen a 20 g/l en una primera expansión y a 12,5 g/l en una segunda expansión como se indica en la parte B del Ejemplo 10.

50 El análisis del contenido de carbono por medio del análisis de TGA, efectuado como se indica en el Ejemplo 1, parte B de la presente invención, resultó ser igual a 2,6% en peso. La conductividad térmica resultó ser de 30,8 mW/mK a 12,5 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en la parte B del ejemplo 2, resultó ser de 210

kPa a 20 g/l.

La medida de la conductividad eléctrica se efectuó en el producto final a 20 g/l utilizando el método de cuatro puntos. La conductividad resultó ser igual a 0.0001 Siemens cm².

Ejemplo 25

5 Parte A - Preparación del concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica

Se produjo un poliestireno-TEMPO según los métodos indicados en la bibliografía (Georges et al., *Macromolecules*, 26, 5316 (1993) y Hawkar et al., *Macromolecules*, 28, 2993 (1995)) usando estireno y m-xileno (Polimeri Europa), TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) suministrado por Aldrich Chemical Co., peróxido de di-benzoilo (AKZO NOBEL).

10 Las placas de grafeno de escala nanométrica se preparan según el Ejemplo 2 de la solicitud de patente US 2009/0026086.

100 partes de dichas placas de grafeno de escala nanométrica, 1.000 partes de poliestireno-TEMPO y 5.000 partes de m-xileno se mezclan en un tanque.

15 La mezcla se lleva a 125°C y se mantiene bajo agitación constante. Después de 8 horas, la mezcla de reactivos se vierte gota a gota en un segundo recipiente que contiene un exceso de metanol mantenido bajo agitación vigorosa. El precipitado se filtra sobre papel de filtro, se lava con metanol y se seca en un horno a 80°C en una corriente de nitrógeno durante 24 horas.

PARTE B - Preparación de poliestireno expandible que contiene placas de grafeno de escala nanométrica

20 Se repite la parte B del Ejemplo 15 pero usando el concentrado de placas de grafeno de escala nanométrica obtenidas en la parte A del presente ejemplo. Los bloques se producen a 12,5 g/l. El contenido de carbono, medido como se indica en el Ejemplo 2, resultó ser igual a 1,2% en peso.

La conductividad térmica resultó ser de 29,6 mW/mK a 12,5 g/l. La tensión al 10% de compresión, efectuada como se indica en el la parte B del Ejemplo 2, resultó ser de 140 kPa a 17 g/l.

25 En todo el presente documento, el término "parte" se refiere implícitamente a "parte en peso", a menos que se especifique lo contrario. Lo mismo se aplica a los valores porcentuales.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de nanocomposite basadas en polímeros termoplásticos expandibles, que comprenden:
- 5 a) una matriz polimérica producida por polimerización de una base que comprende uno o más monómeros polimerizables;
- b) 1-10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión incrustado en la matriz polimérica;
- 10 c) 0,004-15% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una carga atérmica que comprende placas de grafeno de escala nanométrica con un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no mayor de 150 nm, una dimensión media (longitud, anchura, o diámetro) no mayor de 10 micrómetros y una superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Las composiciones de nanocomposite según la reivindicación 1, en las que los monómeros polimerizables se seleccionan de monómeros vinílicos y monómeros vinilaromáticos.
3. Las composiciones de nanocomposite según la reivindicación 2, en las que los monómeros polimerizables se seleccionan de monómeros vinilaromáticos.
- 15 4. Las composiciones de nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la carga atérmica comprende hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, de grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como productos sinérgicos.
5. Las composiciones de nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) de las placas de grafeno de escala nanométrica es menos de 50 nm.
- 20 6. Las composiciones de nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) de las placas de grafeno de escala nanométrica varía de 0,3 a 5 nm.
7. Las composiciones de nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la dimensión media (longitud, anchura, o diámetro) de las placas de grafeno de escala nanométrica no es mayor de 1 micrómetro.
- 25 8. Las composiciones de nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la dimensión media (longitud, anchura, o diámetro) de las placas de grafeno de escala nanométrica no es mayor de 500 nm.
9. Las composiciones de nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la superficie específica de las placas de grafeno de escala nanométrica varía de 100 a $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 30 10. Las composiciones de nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la superficie específica de las placas de grafeno de escala nanométrica varía de 300 a $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$.
11. Artículos expandidos obtenidos con las composiciones de nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tienen una densidad que varía de 5 a 50 g/l.
- 35 12. Láminas extruidas expandidas de polímeros termoplásticos que comprenden una matriz celular que tiene una densidad que varía de 10 a 200 g/l, una dimensión media de celda que varía de 0,01 a 1,00 mm y que contiene de 0,004 a 15% en peso, calculado con respecto al polímero termoplástico, de dicha carga atérmica que comprende dichas placas de grafeno de escala nanométrica con un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no mayor de 150 nm, una dimensión media (longitud, anchura, o diámetro) no mayor de 10 micrómetros y una superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 40 13. Las láminas extruidas según la reivindicación 12, en las que el polímero termoplástico se selecciona de un polímero vinílico y un polímero vinilaromático.
14. Las láminas extruidas según la reivindicación 13, en las que el polímero termoplástico es un polímero vinilaromático.
- 45 15. Las láminas extruidas según la reivindicación 12, 13, o 14, en las que dicha carga atérmica comprende, además de dichas placas de grafeno de escala nanométrica, hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, de dichos aditivos atérmanos adicionales respectivamente, tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como productos sinérgicos.
- 50 16. Un proceso para preparar composiciones de polímeros termoplásticos vinilaromáticos expandibles, en perlas o gránulos, según las reivindicaciones 1 a 10, que comprende polimerizar en 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 dichas placas de grafeno de escala nanométrica con un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no mayor de 150 nm, una dimensión media (longitud, anchura, o diámetro) no mayor de 10 micrómetros y una superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$ y por lo menos en presencia de un sistema iniciador de radical de peróxido y un agente de expansión añadido antes, durante o al final de la polimerización.
- 5 17. El proceso según la reivindicación 16, en el que la carga atérmica comprende además de dichas placas de grafeno de escala nanométrica, hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, de dichos aditivos atérmicos adicionales respectivamente, tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como productos sinérgicos.
- 10 18. El proceso según la reivindicación 16 o 17, en el que la viscosidad de la disolución de reactivo de monómeros vinilaromáticos, a suspender en agua, se incrementa disolviendo polímero vinilaromático, en dicha disolución, hasta una concentración que varía de 1 a 30% en peso, con respecto al peso de los monómeros.
- 15 19. El proceso según la reivindicación 16 o 17, en el que la viscosidad de la disolución de reactivo de monómeros vinilaromáticos, a suspender en agua, se incrementa pre-polimerizando en masa el monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtiene una concentración de polímero que varía de 1 a 30% en peso.
- 20 20. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 16 a 19, en el que, al final de la polimerización, se obtienen perlas/gránulos de polímero expandible substancialmente esféricos, con un diámetro medio que varía de 0,2 a 2 mm en los que dicha carga atérmica y dichos posibles aditivos atérmicos adicionales se dispersan homogéneamente.
- 20 21. Un proceso en masa continuo para preparar las composiciones de polímeros termoplásticos expandibles, en gránulos o perlas, según las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las siguientes etapas en serie:
- 25 i. mezclar un polímero termoplástico en gránulos o en forma de polvo o ya en el estado fundido con dicha carga atérmica que comprende dichas placas de grafeno de escala nanométrica y con otros aditivos posibles;
- ii. opcionalmente, si no está ya en estado fundido, llevar la mezcla polimérica a una temperatura más alta que el punto de fusión del polímero termoplástico;
- iii. incorporar en el polímero fundido, dicho agente de expansión junto con otros aditivos;
- 30 iv. mezclar la composición polimérica obtenida de este modo por medio de elementos de mezcla estática o dinámica; y
- v. alimentar la composición polimérica obtenida de este modo a una boquilla de corte a presión.
22. El proceso según la reivindicación 21, en el que la carga atérmica comprende, además de dichas placas de grafeno de escala nanométrica, hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, de dichos aditivos atérmicos adicionales respectivamente, tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como productos sinérgicos.
- 35 23. El proceso según la reivindicación 21 o 22, en el que al final de la granulación, se obtienen gránulos/perlas de polímero termoplástico expandible substancialmente esféricas, con un diámetro medio que varía de 0,2 a 2,3 mm en las que dicha carga atérmica y dichos aditivos atérmicos adicionales posibles están dispersos homogéneamente.
- 40 24. El proceso según la reivindicación 21, 22 o 23 en el que el polímero termoplástico es un polímero vinilaromático en el estado fundido, alimentado de modo continuo desde la planta de polimerización en disolución.
25. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 16 a 24, en el que dichos aditivos atérmicos se incorporan en una mezcla maestra que comprende un polímero termoplástico que tiene un peso molecular promedio MW que varía de 50.000 a 300.000.
- 45 26. El proceso según la reivindicación 25, en el que el contenido de carga atérmica, que comprende dichas placas de grafeno de escala nanométrica y posiblemente dicho grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, varía de 15 a 60% en peso.
27. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 16 a 20, en el que la mezcla maestra en pelets se disuelve en el monómero vinilaromático.
- 50 28. El proceso según la reivindicación 24, en el que la mezcla maestra en pelets se disuelve en la mezcla disolvente/monómero vinilaromático antes de que esta se alimente al reactor de la polimerización en disolución.

29. Un proceso para la producción de las láminas extruidas expandidas de polímeros termoplásticos, según las reivindicaciones 12-15, que comprende:
- 5 a1. mezclar un polímero termoplástico en pelets o gránulos o perlas y por lo menos dicha carga atérmana que comprende dichas placas de grafeno de escala nanométrica con un grosor (ortogonal a la lámina de grafeno) no mayor de 150 nm, una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 10 micrómetros y una superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$;
- b1. calentar la mezcla (a1) a una temperatura que varía de 180 a 250°C para obtener un polímero fundido que se somete a homogeneización;
- 10 c1. añadir a la masa fundida polimérica, por lo menos un agente de expansión y posiblemente dichos otros aditivos adicionales, por ejemplo, dicho sistema retardante de la llama;
- d1. homogeneizar la masa fundida polimérica que engloba por lo menos el agente de expansión;
- e1. enfriar homogéneamente la masa fundida polimérica (d1) a una temperatura no mayor de 200°C y no menor de la Tg de la composición polimérica resultante;
- 15 f1. extruir la masa fundida polimérica a través de una boquilla para obtener una lámina expandida polimérica.
30. El proceso según la reivindicación 29, en el que el polímero termoplástico se selecciona de un polímero vinílico o vinilaromático.
31. El proceso según la reivindicación 29, en el que el polímero vinílico es polietileno y el polímero vinilaromático es poliestireno.
- 20 32. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 29 a 31, en el que dicha carga atérmana añadida al polímero vinilaromático comprende hasta 6% en peso, calculado con respecto al polímero, de dichos aditivos adicionales atérmanos respectivamente, tales como grafito y/o carbón de coque y/o negro de humo, como productos sinérgicos.
- 25 33. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 29 a 32, en el que el polímero termoplástico en pelets o gránulos o perlas y dicha carga atérmana son reemplazados, total o parcialmente, por las composiciones de polímeros termoplásticos en perlas/gránulos descritas o preparadas según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 28.
34. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 29 a 33, en el que dicha carga atérmana se usa como mezcla maestra.