

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 477**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/16 (2006.01)
B29B 7/60 (2006.01)
B29B 7/74 (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01)
B29B 9/16 (2006.01)
B29C 44/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/EP2013/077405**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102137**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13814119 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2938661**

54 Título: **Polímeros vinil aromáticos expansibles que comprenden partículas de coque en agujas plaquetarias**

30 Prioridad:

28.12.2012 EP 12199750

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.09.2017

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**URBANCZYK, LAETITIA;
NOWE, STÉPHANE;
MICHEL, JACQUES;
DELEYE, JEAN-CLAUDE;
LAMBRIGHT, NICOLAS y
LODEFIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 632 477 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros vinil aromáticos expansibles que comprenden partículas de coque en agujas plaquetarias

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a los polímeros vinil aromáticos expansibles en partículas que contienen partículas aterogénicas de plaquetas polimodales trituradas, en particular el coque de petróleo, producida su producción y sus espumas a partir de las mismas.

Estado de la técnica

10 Las espumas vinil aromáticas expandidas, en particular, las espumas de poliestireno se conocen desde hace mucho tiempo y tienen numerosas aplicaciones en muchos campos. Tales espumas se producen calentando partículas de poliestireno impregnadas con agentes de soplado para lograr una expansión en un molde en el que las partículas expandidas se sueldan entre sí para lograr piezas moldeadas. Un área de aplicación significativa de tales paneles moldeados es el aislamiento térmico en la construcción y en la edificación. Sin aditivos aterogénicos, los paneles de espumas de poliestireno expandido tienen una conductividad térmica mínima a densidades de aproximadamente 30 Kg/m³. Sin embargo, para ahorrar material, es deseable usar placas de espuma que tengan densidades más bajas, en particular de 15 kg/m³ o incluso menos para el aislamiento térmico. La producción de tales espumas no es un problema en términos técnicos. Sin embargo, sin partículas aterogénicas, tales placas de espuma tienen un rendimiento de aislamiento térmico considerablemente peor, de modo que no cumplen los requisitos de conductividad térmica. La conductividad térmica usualmente supera los 36 mW/m.K.; Típicamente, se puede lograr una conductividad térmica de 36 y 38 mW/m.K con una densidad de espuma de aproximadamente 14 y 18 g/l, respectivamente.

Se sabe que la conductividad térmica de las espumas puede reducirse mediante la incorporación de materiales aterogénicos tales como negro de humo, coque, grafito, óxidos metálicos, polvo metálico o pigmentos.

15 La patente europea EP 1 486 530 se refiere al poliestireno expansible que puede procesarse en una espuma que tiene una estructura celular fina y una densidad baja y que, con el fin de mejorar el valor del aislamiento térmico de la misma, contiene un material que aumenta el valor de aislamiento térmico. El material que aumenta el valor del aislamiento térmico es carbono activo con un tamaño de partícula de menos o igual a 12 µm y está presente en una cantidad de entre un 1 a un 15 % en peso, basándose en la cantidad del polímero de estireno.

20 La patente europea EP 372 343 describe las espumas de poliestireno que contienen de un 1 a un 25 % en peso de negro de humo. El negro de humo tiene un tamaño de partícula de 10 a 100 nm y un área superficial de entre 10 a 1500 m²/g. Las espumas de poliestireno descritas se producen predominantemente por extrusión con expansión y preferentemente tienen una densidad de 32-40 kg/m³, que es típica para estas espumas.

25 La solicitud de patente internacional WO 2004087798 desvela polímeros vinilaromáticos expansibles que comprenden: a) una matriz obtenida por polimerización de un 50 a un 100 % en peso de uno o más monómeros vinil aromáticos y de un 0 a un 50 % en peso de un monómero copolimerizable; b) de un 1 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero de un agente de expansión encerrado en la matriz polimérica; c) de un 0,01 a un 20 % en peso, calculado con respecto al polímero de negro de carbón distribuido en la matriz polimérica que tiene un diámetro medio que varía de 30 a 2000 nm, un área superficial que varía de 5 a 40 m²/g, un contenido en azufre que varía de 0,1 a 2000 ppm y un contenido en cenizas que varía de un 0,001 a un 1 %.

30 La solicitud de patente europea EP 902 804 desvela los polímeros de estireno expansibles, en forma de partículas, que contienen de un 0,05 a un 25 % en peso, en relación al peso del polímero, de negro de humo uniformemente distribuido por todo el polímero, siendo los polímeros procesables para proporcionar los materiales celulares autoextinguibles con una densidad de ≤ 35 kg/m³.

35 La patente europea EP 620 246 describe las piezas moldeadas hechas de espuma de poliestireno expandido que contienen un material aterogénico en partículas, en particular negro de humo y también grafito. La densidad de las piezas moldeadas es menos de 20 kg/m³. Las partículas se incorporan preferentemente en las piezas moldeadas por un revestimiento superficial de las perlas de poliestireno pre-espumado o por una incrustación en los gránulos de poliestireno aún no espumado.

40 La patente europea EP 0 915 127 desvela poliestireno expansible que contiene entre un 0,05 y un 25 % en peso de partículas aterogénicas, más particularmente grafito con un tamaño de partícula entre 2,5 y 12 µm, a través de cual, en una distribución homogénea, las partículas del poliestireno expansible están revestidas con un 0,001 a un 0,5 % en peso de un agente hidrófobo. El poliestireno expansible se produce mezclando partículas aterogénicas, un agente de soplado y poliestireno fundido en una extrusora seguido de extrusión, enfriamiento y granulación. La espuma de poliestireno, preparada a partir del poliestireno expansible por espumación, tiene una densidad ≤ 35 kg/m³.

45 La solicitud de patente internacional WO 2011042800 desvela composiciones de nanocompuestos a base de los polímeros termoplásticos expansibles que comprenden: a) una matriz polimérica producida por la polimerización de

uno o más monómeros de vinilo y vinil aromáticos; b) de un 1 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero de un agente de soplado encerrado en la matriz polimérica; c) de un 0,004 a un 15 % en peso, calculado con respecto al polímero de una carga aterogénica que comprende placas de grafeno de escala nanométrica con un espesor (ortogonal a la lámina de grafeno) no superior a 150 nm, una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no superior a 10 μm y un área superficial $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

La solicitud de patente europea EP 2 358 798 desvela polímeros vinil aromáticos expansibles que comprenden una matriz obtenida por polimerización de un 50 a un 100 % en peso de uno o más monómeros vinil aromáticos y de un 0 a un 50 % en peso de al menos un monómero copolimerizable; de un 1 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero, de un agente de expansión incrustado en la matriz polimérica; de un 0 a un 25 % en peso, calculado con respecto al polímero, de una carga que comprende un coque de carbono que tiene un diámetro medio de entre 0,5 y 100 μm , con un área superficial, medida de acuerdo con la norma ASTM D-3037/89, que varía desde 5 hasta 200 m^2/g ; de un 0,05 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero, de grafito expandido en forma de partícula, con un diámetro medio de partícula (tamaño) que varía de 1 a 30 μm , con un área superficial, medida de acuerdo con la norma ASTM D-3037/89, que varía de 5 a 500 m^2/g y una densidad que varía de 1.5 a 5 g/cm^3 .

La solicitud de patente europea EP 2 427 514 desvela artículos expandidos termo-aislantes con resistencia mejorada a la irradiación solar, que comprenden una matriz polimérica expandida, obtenida por expansión y sinterización de perlas/gránulos de un (co) polímero vinil aromático, en cuyo interior está homogéneamente dispersa una carga, que comprende de un 0,1 a un 10 % en peso de al menos un material aterogénico seleccionado de entre coque, grafito y negro de humo y opcionalmente de un 0 a un 10 % en peso de un aditivo inorgánico, activo dentro de las longitudes de onda que varían de 100 a 20 000 cm^{-1} . La matriz polimérica comprende un copolímero de estireno y al menos un comonómero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo y/o una mezcla de poliestireno y hasta un 10 % en peso, con respecto a la mezcla, de un polímero termoplástico compatible con poliestireno y que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 100 $^{\circ}\text{C}$.

La solicitud de patente europea EP 2 274 370 desvela polímeros vinil aromáticos expansibles que comprenden una matriz obtenida por polimerización de un 50 a un 100 % en peso de uno o más monómeros vinil aromáticos y de un 0 a un 50 % en peso de al menos un monómero copolimerizable; de un 1 a un 10 % en peso, calculado con respecto al polímero, de un agente de expansión encerrado en la matriz polimérica; de un 0,05 a un 25 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una carga que comprende coque con un área superficial, medida de acuerdo con la norma ASTM D-3037/89, que varía de 5 a 50 m^2/g .

La solicitud de patente europea EP 2 454 313 desvela artículos expandidos termo-aislantes que tienen una densidad que varía de 5 a 50 g/l , que pueden obtenerse a partir de las composiciones de partículas de polímeros vinil aromáticos expansibles que comprenden de un 10 a un 90 % en peso de perlas/gránulos de un polímero vinil aromático expansible pigmentado con un material aterogénico que comprende de un 0,05 a un 25 % en peso de coque en forma de partículas con un diámetro medio de partícula de 0,5 a 100 μm y de un 90 a un 10 % en peso de perlas/gránulos de un polímero vinil aromático expansible esencialmente blanco.

La solicitud de patente US 2011/213045 se refiere a una masa moldeada hecha de poliestireno, particularmente una espuma de partículas de poliestireno o una espuma dura de poliestireno, en la que el poliestireno, particularmente la espuma de partículas de poliestireno o la espuma dura de poliestireno, comprende el coque de petróleo, particularmente las partículas de coque de petróleo. Tanto la forma del grano, como el tamaño del grano son importantes para el bloqueador de infrarrojos. El coque de petróleo preferente es el coque anisotrópico. En particular, se prefiere una forma de grano de plaquetas, producida por molinos de deslaminación y con un tamaño de grano en el intervalo entre 1 y 50 μm . El coque de petróleo se usa en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 10 % en peso con respecto al peso de la masa acabada. La masa que comprende el coque de petróleo se caracteriza por una conductividad térmica que se reduce en un 25 a un 35 % en comparación con la conductividad térmica de la masa sin el coque de petróleo.

La solicitud de patente internacional WO 2011110333 se refiere a materiales de construcción que tienen propiedades térmicamente aislantes, en los que el material de construcción contiene partículas (1) de coque de petróleo, en particular coque de petróleo calcinado y el material de construcción es un material inorgánico no metálico y/o un polímero de material natural y/o sintético aparte del poliestireno. El coque de petróleo calcinado particular puede ser isotrópico o puede tener una forma de tipo plaqueta, ambos caracterizados por una superficie específica comprendida entre 3 y 50 mm^2/g , una relación de aspecto comprendida entre 1 y 500 y un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 50 μm . Las partículas del coque de petróleo se usan en una cantidad comprendida entre un 0,05 y un 10 % en peso con respecto al peso de la masa acabada.

Hasta ahora, la mayoría de los materiales aterogénicos introducidos en los polímeros de estireno expansibles con el fin de reducir la conductividad térmica de los polímeros de estireno expandidos, sufren una o más limitaciones y/o inconvenientes. La interacción entre los aditivos aterogénicos y espumas es compleja. Sin ser limitativo, se puede mencionar la interacción del material aterogénico con el retardador de llama y/o su sinergista como una cuestión de gran importancia ya que las cantidades más altas de retardador de llama tienen algunas veces que introducirse en el polímero de estireno expansible con el fin de ser dotadas propiedades de resistencia al fuego que permitan tener un buen índice (B1 o B2) de acuerdo con el ensayo DIN 4102-1. Todos los aditivos aterogénicos tienen una

determinada influencia sobre la formación de células y, por lo tanto, sobre las capacidades de expansión, densidad y la velocidad de células abiertas que, de nuevo, influyen en la resistencia al fuego y en la conductividad térmica.

5 Sin cuestionar las ventajas asociadas al estado de los sistemas de la técnica, es obvio, sin embargo, que todavía exista la necesidad de los polímeros vinil-aromáticos expansibles, en particular los polímeros de estireno que no muestren ninguna de las deficiencias existentes.

Objetivos de la invención

10 La presente invención tiene por objeto proporcionar polímeros vinil-aromáticos expansibles que no presenten los inconvenientes del estado de la técnica, es decir, proporcionar polímeros vinil-aromáticos expansibles que permitan la producción de perlas expandidas que permitan piezas moldeadas tales como paneles aislantes con una resistencia al fuego mejorada y una conductividad térmica reducida obtenida de una forma económicamente atractiva y segura.

Figuras

La figura 1 representa una lámina de flujo para la producción de un polímero vinil-aromático expansible en la que:

- 15 (A) es el reactor de polimerización que produce la corriente de polímero principal;
- (B) es la unidad para la adición del agente de soplado, preferentemente n-pentano y/o isopentano, a la corriente de polímero principal;
- (C) es el punto de ramificación en el que una corriente de polímero lateral (2) se deriva de la corriente de polímero principal (1);
- 20 (D) es la unidad de mezcla, preferentemente una extrusora, en la que se dispersan las partículas de coque de petróleo de aguja triturada y el regulador de celdas de espuma, preferentemente talco y cera en la corriente de polímero derivado (2);
- (E) es el punto de fusión en el que ambas corrientes poliméricas (1; 2) se unen a través de un mezclador estático;
- 25 (F) es la extrusora en la que el agente ignífugo y el sinergista se mezclan con un polímero vinil aromático antes de ser alimentados a la corriente de polímero principal a través de (G) para formar la masa fundida de polímero vinil-aromático expansible;
- (H) es la unidad de peletización subacuática;
- (I) es la unidad de secado;
- (J) es la unidad de empaquetado.

30 La figura 2 representa la distribución de los tamaños de partícula de dos tipos de coque, después de triturar y antes de mezclar en la matriz polimérica, en la que el coque 1 es Mechano Rem 5 (HC. Carbon GmbH) con un diámetro medio de 6,7 μm (línea discontinua) y el coque 2 es Timcal PC 40 (Imerys) con un diámetro medio de 12,6 μm (línea continua).

35 La figura 3 representa la distribución del tamaño de partícula para el coque 1, obtenido de la técnica de granulometría de dispersión de la luz láser (HORIBA 920), en la que q (%) representa el porcentaje en volumen del diámetro aparente y D (μm) representa el diámetro aparente de la partícula. En esta figura, la línea discontinua representa la distribución del tamaño de partícula para el coque 1, después de la molienda; la línea continua representa la distribución del tamaño de partícula para el coque 1 después de la dispersión en la matriz polimérica, por adición a la corriente de polímero fundido y se mide sobre las perlas expansibles.

40 La figura 4 representa la distribución del tamaño del partícula para el coque 1, obtenido de la técnica de granulometría de la dispersión de luz láser (HORIBA 920), en la que q (%) representa el porcentaje en volumen del diámetro aparente y D (μm) representa el diámetro aparente de la partícula. En esta figura, la línea discontinua representa la distribución del tamaño de partícula para el coque 1, después de la molienda; la línea continua representa la distribución del tamaño de partícula para el coque 1 después de una extrusión inadecuada, la extrusión, por tanto, de la mezcla de polímero-coque en la que el polímero está en un estado no fundido.

Definiciones

50 La distribución de tamaño de partícula polimodal debe entenderse como una distribución de tamaño de partícula que tiene más de un modo, es decir, más de un pico distinto (por ejemplo dos, tres o cuatro picos) en el gráfico que representan el tamaño de la partícula en comparación con la abundancia relativa en cada tamaño.

La distribución de tamaño de partícula trimodal debe entenderse como una distribución de tamaño de partícula que tiene tres modos, es decir, tres picos distintos en el gráfico que representan el tamaño de la partícula en comparación con la abundancia relativa en cada tamaño.

55 La distribución de tamaño de partícula bimodal debe entenderse como una distribución de tamaño de partícula que tiene dos modos, es decir, dos picos distintos en el gráfico que representan el tamaño de la partícula en comparación con la abundancia relativa en cada tamaño.

La relación de aspecto debe entenderse como la relación del diámetro medio al espesor medio de las partículas.

El diámetro de partícula debe entenderse como el diámetro del volumen aparente obtenido de la técnica de granulometría de la dispersión de luz láser (HORIBA 920).

5 Las partículas aterogénicas basadas en carbono son, por ejemplo, grafito, grafeno, negro de humo, coque, nanotubos de carbono, en diversas formas alotrópicas, en las que solo grafito, grafeno y coque son plaqueta.

10 Coque debe entenderse como se define por "E. Fitzer, K.-H. Köchling, H.P. Boehm y H. Marsh en la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada -terminología recomendada para la descripción del carbono según una química sólida-pura y aplicada, Vol. 67, N.º 3, págs 485 y 498, como un sólido con alto contenido en el elemento carbono y estructuralmente en el estado no grafitico. Se produce por pirólisis de material orgánico que ha pasado, al menos en parte, a través de un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización. El coque puede contener materia mineral. Los carbonos no grafiticos son todas las variedades de sólidos que consisten principalmente en el elemento carbono con orden bidimensional de largo alcance de los átomos de carbono en las redes hexagonales planas, pero sin ningún orden cristalográfico medible en la tercera dirección (dirección c) aparte de un apilamiento más o menos paralelo.

15 Sumario de la invención

20 La presente invención desvela polímeros vinil-aromáticos expansibles que comprenden las partículas de coque de agujas plaquetarias que tienen una distribución de tamaño de partícula polimodal en la que (aproximadamente) un 45 % o más de la cantidad total de partículas tiene un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 3 µm y (aproximadamente) 20 µm y en la que (aproximadamente) un 40 % o menos de la cantidad total de partículas tiene un diámetro de menos de (aproximadamente) 3 µm.

Las realizaciones preferentes de la presente invención desvelan una o más de las siguientes características:

- (aproximadamente) un 60 % o más de la cantidad total de partículas de coque tiene un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 3 µm y (aproximadamente) 20 µm y (aproximadamente) un 35 % o menos de la cantidad total de partículas de coque tiene un diámetro de menos de (aproximadamente) 3 µm;
- 25 - la distribución del tamaño de partícula polimodal de las partículas de coque de agujas plaquetarias es una distribución bimodal o trimodal;
- las partículas de coque de agujas plaquetarias en la distribución de tamaño de partícula bimodal o trimodal se caracterizan por una BET de (aproximadamente) 20 m²/g o menos, preferentemente de (aproximadamente) 10 m²/g o menos y más preferentemente de (aproximadamente) 5 m²/g o menos de acuerdo con la norma ASTM D-3037-93;
- 30 - el coque de agujas plaquetarias tiene una relación de aspecto comprendida entre (aproximadamente) 1 y (aproximadamente) 200, preferentemente entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 100, más preferentemente entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 50;
- 35 - los polímeros vinil aromáticos expansibles comprenden entre (aproximadamente) un 1 y (aproximadamente) un 10 % en peso, preferentemente entre (aproximadamente) un 2 y (aproximadamente) un 6 % en peso de coque de aguja plaquetaria que tiene una distribución de tamaño de partícula polimodal;
- los polímeros vinil aromáticos expansibles comprenden entre (aproximadamente) un 0,2 y (aproximadamente) un 25 % en peso del agente ignífugo, entre (aproximadamente) un 2 y (aproximadamente) un 10 % en peso de agente de soplado y entre (aproximadamente) un 0,01 y (aproximadamente) un 5 % en peso de regulador de celdas de espuma;
- 40 - los polímeros vinil aromáticos expansibles comprenden entre (aproximadamente) un 0,2 y (aproximadamente) un 25 % en peso, preferentemente entre (aproximadamente) un 1 y (aproximadamente) un 15 % en peso del agente ignífugo, entre (aproximadamente) un 2 y (aproximadamente) un 10 % en peso, preferentemente entre (aproximadamente) un 3 y (aproximadamente) un 7 % en peso de agente de soplado, entre (aproximadamente) un 0,1 y (aproximadamente) un 1 %, preferentemente entre (aproximadamente) un 0,1 y (aproximadamente) un 0,5 % en peso de cera y entre (aproximadamente) un 0,25 y (aproximadamente) un 3 % en peso, preferentemente entre (aproximadamente) un 0,2 y (aproximadamente) un 2 % en peso de talco;
- 45 - las perlas o gránulos del polímero vinil aromático expansible se preparan de acuerdo con el procedimiento que comprende las etapas de:
 - 50 a) producir una corriente de fusión de polímero principal después del procedimiento de polimerización del polímero vinil aromático;
 - b) introducir un agente de soplado en dicha corriente de fusión de polímero principal;
 - c) derivar una parte de dicha corriente de polímero principal y crear un bucle lateral con una corriente de fusión de polímero adicional;
 - 55 d) dispersar las partículas de coque de agujas plaquetarias y el regulador de celdas de espuma en dicha corriente de fusión de polímero adicional;
 - e) unir la corriente de polímero adicional y la corriente principal para formar una nueva corriente de fusión de polímero principal;
 - f) introducir el agente ignífugo y el sinergista en la nueva corriente de fusión del polímero principal;

g) enfriar la masa fundida de polímero que comprende todos los ingredientes hasta una temperatura inferior a (aproximadamente) 180 °C;

h) descargar a través de una placa de matriz con orificios y peletizar la masa fundida bajo el agua;

- 5 - entre (aproximadamente) un 10 y (aproximadamente) un 30 % de la corriente de polímero principal se deriva en la etapa c) para formar la corriente de polímero adicional;
- las partículas de coque de las agujas plaquetarias y el regulador de celdas de espuma, preferentemente talco y cera, se dispersan en la corriente de polímero adicional en la etapa d) por medio de una extrusora;
- 10 - el agente ignífugo y el sinergista se mezclan, en una extrusora separada, con un polímero vinil aromático antes de introducirse en la nueva corriente de fusión del polímero principal, que comprende en la etapa f) las partículas de coque de agujas plaquetarias y un regulador de celdas de espuma, preferentemente talco y cera;
- la presente invención desvela, además, las espumas de polímeros obtenidas a partir de los polímeros vinil aromáticos expansibles de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

15 Es un objeto de la presente invención proporcionar polímeros vinil aromáticos expansibles, en particular, los polímeros de estireno que contienen partículas de coque de petróleo que se pueden transformar en espumas expandidas que tienen tanto una baja densidad, como una baja conductividad térmica y tienen buenas propiedades de procesamiento, buenas propiedades físicas y, en particular, muy buenas propiedades ignífugas.

20 Se ha descubierto, que este objeto se logra mediante polímeros vinil aromáticos expansibles en partículas, en particular, los polímeros de estireno, que contienen las partículas de coque de petróleo de aguja distribuidas homogéneamente, caracterizadas por una distribución de tamaño de partícula polimodal con un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 0,1 y (aproximadamente) 50 µm, preferentemente entre (aproximadamente) 0,1 y (aproximadamente) 35 µm. Los polímeros vinil aromáticos expansibles, en particular, los polímeros de estireno, obtenidos de este modo, se pueden transformar en espumas con una densidad de menos de (aproximadamente) 20 kg/m³, preferentemente menos de (aproximadamente) 16 kg/m³, caracterizadas por una conductividad térmica de menos de (aproximadamente) 36 mW/m.K y preferentemente, de menos de (aproximadamente) 34 mW/m.K (de acuerdo con la norma DIN 52612) y por unas propiedades autoextinguibles para pasar el ensayo de combustión B2 (de acuerdo con la norma DIN 4102).

30 Los polímeros vinil aromáticos expansibles, en particular, los polímeros de estireno, son polímeros vinil aromáticos que comprenden un agente de soplado, preferentemente n-pentano y/o isopentano. El tamaño de las perlas del polímero expansible está preferentemente en el intervalo de (aproximadamente) 0,2 a (aproximadamente) 2 mm, preferentemente entre (aproximadamente) 1 hasta (aproximadamente) 1,5 mm. Se pueden obtener las espumas de polímero moldeadas mediante pre-espumado y sinterización de las perlas del polímero vinil aromático expansible apropiado, en particular, de las perlas del polímero de estireno.

35 Los polímeros vinil aromáticos usados preferentemente en la presente invención, comprenden poliestireno cristalino (GPPS), poliestireno resistente al impacto (HIPS), poliestireno polimerizado aniónicamente o poliestireno resistente al impacto (AIPS), copolímeros de estireno-alfa-metilestireno, polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), acrilatos de estireno, tales como estireno-acrilato de metilo (SMA) y estireno-metacrilato de metilo (SMMA), metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS), polímeros de metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida (SPMI) o una mezcla de los mismos, o una mezcla de los polímeros de estireno mencionados anteriormente con poliolefinas, tales como polietileno o polipropileno y éter de polifenileno (PPE).

45 El peso molecular medio en peso de los polímeros vinil aromáticos expansibles, en particular, los polímeros de estireno, de la presente invención está preferentemente, en el intervalo de (aproximadamente) 120 kDa a (aproximadamente) 400 kDa, preferentemente, en el intervalo de (aproximadamente) 160 kDa a (aproximadamente) 300 kDa, medido mediante cromatografía de permeación en gel en función de los patrones de poliestireno. La masa molar de los polímeros vinil aromáticos expansibles, en particular, los polímeros de estireno, en los procedimientos de extrusión está, en general, por debajo de la masa molar de los polímeros vinil aromáticos, en particular, del poliestireno, usados, en (aproximadamente) 10 kDa, debido a la degradación de la masa molar causada por cizalla y/o por calor.

55 Los polímeros vinil aromáticos antes mencionados, en particular, los polímeros de estireno, se pueden mezclar con polímeros termoplásticos, tales como poliamidas (PA), poliolefinas, p. ej., polipropileno (PP) o polietileno (PE), poliácridatos, p. ej., metacrilato de polimetilo (PMMA), policarbonato (PC), poliésteres, p. ej., tereftalato de polietileno (PET) o tereftalato de polibutileno (PBT), poliéter sulfonas (PES), poliéter cetonas o sulfuros de poliéter (PES) o una mezcla de los mismos, en general, en proporciones totales de hasta como máximo (aproximadamente) un 30 % en peso, preferentemente, en el intervalo de (aproximadamente) un 1 a (aproximadamente) un 10 % en peso, basándose en la masa fundida polimérica, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas o la resistencia térmica, opcionalmente con el uso de compatibilizadores. También son posibles mezclas dentro de los intervalos de cantidades antes mencionados, con, por ejemplo, los polímeros u oligómeros modificados o funcionalizados

hidrófobamente, cauchos, p. ej., poliacrilatos o polidienos, por ejemplo, copolímeros de bloque de estireno-butadieno o copoliésteres alifáticos o alifáticos/aromáticos biodegradables.

- 5 El coque de petróleo utilizado con los polímeros vinil aromáticos expansibles, en particular, con los polímeros de estireno de la presente invención, se obtiene a partir de coque de molienda, preferentemente coque anisótropo, preferentemente, el llamado coque de aguja en un molino de deslaminación tal como, por ejemplo, un molino de inyección de aire, y, preferentemente un molino de flujo espiral. La molienda se realiza de tal manera que se obtiene una distribución de un tamaño de partícula, determinada por la técnica de granulometría de la dispersión de luz láser, con un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 0,1 y (aproximadamente) 50 μm , preferentemente entre (aproximadamente) 0,1 y (aproximadamente) 35 μm .
- 10 La técnica de la difracción láser se basa en el principio de que las partículas que pasan a través de un rayo láser dispersarán la luz a un ángulo que esté directamente relacionado con su tamaño: las partículas grandes se dispersan a ángulos bajos, mientras que las partículas pequeñas se dispersan a ángulos altos. La difracción láser se describe con precisión por la aproximación de Fraunhofer y la teoría de Mie, con el supuesto de la morfología esférica de partículas.
- 15 Se preparan, suspensiones concentradas, que comprenden aproximadamente un 1 % en peso de partículas basadas en carbono, usando agentes humectantes y/o dispersantes adecuados.
- Los disolventes adecuados son por ejemplo agua o disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, etanol, isopropanol, octano o metiletilcetona. Un sistema de presentación de muestra asegura que el material bajo ensayo, pasa a través del rayo láser como una corriente homogénea de partículas, en un estado de dispersión conocido y reproducible.
- 20 La distribución del tamaño de partícula se ha medido por dispersión de luz láser usando el analizador del tamaño de partícula (HORIBA 920) de (Horiba Scientific). Las muestras se suspendieron en metiletilcetona a una concentración de aproximadamente un 1 % en peso, sin el uso de ultrasonificación.
- 25 El coque de petróleo de aguja triturado, obtenido después de la molienda, usado preferentemente en la presente invención, se caracteriza porque (aproximadamente) un 50 % o más, preferentemente (aproximadamente) un 65 % o más de la cantidad total de las partículas, demuestran un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 3 μm y (aproximadamente) 20 μm mientras que (aproximadamente) un 40 % o menos, preferentemente (aproximadamente) un 35 % o menos, de la cantidad total de las partículas tiene un diámetro de menos de (aproximadamente) 3 μm (Fig. 2).
- 30 El coque de petróleo usado en la presente invención es un residuo de la destilación de petróleo y se produce en los denominados craqueadores. El coque de petróleo se libera de los componentes volátiles por calcinación, gracias a lo cual, se obtiene un carbono con un grado de pureza de aproximadamente un 99 %. Por lo tanto, el coque puede ser considerado como un carbono, pero no está incluido en las formas alotrópicas. El coque de petróleo calcinado no es ni grafito ni puede incluirse en los carbonos amorfos, como el negro de humo.
- 35 El coque de petróleo usado en la invención muestra una elevada relación de aspecto. El coque de petróleo de aguja triturado usado dentro del ámbito de la presente invención, se caracteriza por una relación de aspecto entre (aproximadamente) 1 y (aproximadamente) 200, preferentemente entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 100, más preferentemente entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 50.
- 40 El coque de petróleo de aguja triturado de la invención se caracteriza además por una superficie específica BET (de acuerdo con el análisis de área de Brunauer-Emmett-Teller) (de acuerdo con la norma ASTM D3037 - 93) de (aproximadamente) 20 m^2/g o menos, preferentemente de (aproximadamente) 15 m^2/g o menos y más preferentemente de (aproximadamente) 10 m^2/g o menos, más preferentemente (aproximadamente) 5 m^2/g o menos.
- 45 Se ha demostrado que las condiciones de extrusión del polímero vinil aromático, en particular, el polímero de estireno, que comprende el coque de petróleo de aguja triturado y, opcionalmente, otros componentes usados para la producción de polímeros vinil aromáticos expansibles, son la clave para las capacidades de reducción de la conductividad térmica de las partículas de coque de petróleo de aguja triturado incorporadas.
- 50 Se ha observado que determinadas condiciones de extrusión blanda (dispersión en la matriz polimérica, por adición a la corriente de polímero fundido) mejoran en gran medida la deslaminación del coque de petróleo de aguja triturado, mientras que apenas se observa fragmentación adicional. Por otra parte, la desviación de estas condiciones de extrusión específicas (extrusión de la mezcla de polímero-coque en la que el polímero está en un estado no fundido) provoca principalmente la fragmentación de las partículas de coque de petróleo de aguja triturado, mientras que la deslaminación se observa en menor grado.
- 55 Se ha demostrado que usando OCS (sistema de control óptico), hay menos formación de gel en el polímero vinil aromático, cuando se prepara de acuerdo con las condiciones de extrusión apropiadas. Estos geles, que tienen, en general, un diámetro de (aproximadamente) 100 μm o más, resultan de la aglomeración de las pequeñas partículas

de coque. A diferencia de las pequeñas partículas de coque, estos aglomerados no reflejan la irradiación infrarroja, influyendo, de este modo, negativamente en las propiedades de aislamiento de los paneles de espuma derivados.

Además, se ha observado que la presencia de geles tiene una influencia negativa sobre la proporción de células incluidas en la espuma, influyendo, una vez más, negativamente en las propiedades aislantes de la espuma.

- 5 Se ha demostrado que las condiciones de dispersión inadecuadas dan como resultado una formación de gel que es aproximadamente diez veces mayor que usar condiciones de dispersión apropiadas fácilmente alcanzadas dispersando las partículas aterogénicas directamente en la matriz polimérica fundida.

10 Por lo tanto, dentro del ámbito de la presente invención, se ha observado que la dispersión de las partículas de coque de petróleo de aguja triturado directamente en la matriz polimérica fundida, genera las llamadas condiciones de dispersión apropiadas (por ejemplo, condiciones de extrusión) del polímero vinil aromático que comprenden el coque de petróleo de aguja triturado y opcionalmente otros componentes usados para la producción de polímeros vinil aromáticos expansibles. Tales condiciones de dispersión apropiadas dan lugar al coque de petróleo con una distribución de tamaño de partícula polimodal caracterizada porque (aproximadamente) un 45 % o más, preferentemente (aproximadamente) un 60 % o más de la cantidad total de las partículas, tienen un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 3 μm y (aproximadamente) 20 μm , mientras que (aproximadamente) un 40 % o menos, preferentemente (aproximadamente) un 35 % o menos de la cantidad total de las partículas, tienen un diámetro de menos de (aproximadamente) 3 μm .

La distribución del tamaño de partícula se ha medido por dispersión de luz láser usando el analizador del tamaño de partícula (HORIBA 920) de (Horiba Scientific).

- 20 El procedimiento de medición es análogo al protocolo usado para la determinación del diámetro aparente de las partículas de estireno-butadieno-estireno en el poliestireno de alto impacto (HIPS).

25 Las suspensiones concentradas de partículas basadas en carbono, se preparan en metiletilcetona a una concentración de aproximadamente un 1 % en peso, sin el uso de ultrasonificación. Las partículas de polímero vinil aromático expansible se disuelven en el disolvente mientras que las partículas basadas en carbono se dispersan; El tiempo de disolución es de aproximadamente 30 minutos.

La espumas con una densidad de menos de (aproximadamente) 20 kg/m^3 y algunas veces, menos de (aproximadamente) 16 kg/m^3 obtenidas de la expansión y moldeo del poliestireno expansible (EPS), obtenido de las condiciones de extrusión adecuadas anteriores, se caracterizan por una conductividad térmica de (aproximadamente) 34 mW/m.K o menos.

- 30 Por el contrario, las condiciones de dispersión inadecuadas, por ejemplo, cuando el polímero sólido y las partículas de coque de petróleo de aguja triturado se mezclan y se funden en la misma etapa en una extrusora, dan como resultado un grado de fragmentación del coque de petróleo de aguja triturado demasiado alto, provocando un incremento del porcentaje en volumen de las partículas con un diámetro de menos de (aproximadamente) 3 μm , mientras que el porcentaje en volumen de las partículas con un diámetro entre (aproximadamente) 3 μm y (aproximadamente) 20 μm disminuye.

Las espumas con una densidad de menos de (aproximadamente) 20 kg/m^3 y obtenidas a partir de partículas de EPS expandidas obtenidas de acuerdo con las condiciones de dispersión inadecuadas anteriores de las partículas de coque de petróleo de aguja triturado, se caracterizan por una conductividad térmica de más de (aproximadamente) 36 mW/m.K .

- 40 En el procedimiento de fabricación de la presente invención, el polímero vinil aromático, en particular, el polímero de estireno, sale del reactor de polimerización en estado fundido. La corriente de fusión obtenida se divide a continuación en una corriente de fusión de polímero principal y en la corriente de fusión del polímero adicional (corriente lateral).

45 La corriente de fusión del polímero adicional se desvía a un equipo de mezcla dinámico o estático, preferentemente una extrusora, en el que el coque de petróleo de aguja triturado y el regulador de celdas de espuma se alimentan y se dispersan en la masa fundida de polímero, con lo cual, la corriente de fusión del polímero adicional se recombina con la corriente de fusión del polímero principal para dar como resultado una masa fundida de polímero que comprende, con respecto al peso global de la masa fundida de polímero resultante, entre (aproximadamente) un 1 y (aproximadamente) un 10 % en peso, preferentemente entre (aproximadamente) un 2 y (aproximadamente) un 6 % en peso de coque de petróleo de aguja triturado en la distribución del tamaño de partícula bimodal o trimodal y entre (aproximadamente) un 0,01 y (aproximadamente) un 5 % en peso y preferentemente entre (aproximadamente) un 0,15 y aproximadamente un 3,5 % en peso de regulador de celdas de espuma.

55 Se conocen diversos tipos de reguladores de celdas que funcionan de acuerdo con diversos mecanismos en el campo de las espumas poliméricas. Las partículas inertes a temperaturas de fusión del polímero tales como talco; dióxido de titanio; arcillas tales como caolín; silicagel; polisilicato cálcico; yeso; partículas metálicas; carbonato cálcico; sulfato de cálcico; carbonato de magnesio; hidróxido de magnesio; sulfato de magnesio; sulfato de bario;

tierra de diatomeas; nanopartículas tales como las nanopartículas de carbonato de calcio, nano-arcilla y nano-grafito, funcionan adsorbiendo las partículas del agente de soplado microscópicas (principalmente líquidas) y mejorando la dispersión de esas partículas en la matriz polimérica.

5 Otros reguladores de celdas, llamados reguladores de celdas químicas, tales como ácido cítrico, bicarbonato sódico u otras sales con temperaturas de descomposición en el intervalo de las temperaturas de fusión del polímero, funcionan como iniciadores de burbujas en la matriz polimérica a través de la descomposición del CO₂ que libera sales.

10 Finalmente, diversas moléculas, las denominadas agentes nucleantes, también se conocen como reguladores de celdas, ya que influyen en la cristalinidad de un polímero y por lo tanto en la solubilidad del agente de soplado (n-pentano/isopentano) de la matriz polimérica. Los productos típicos considerados como agentes nucleantes, en particular, para los polímeros semicristalinos o cristalinos, son ésteres de ácidos abiéticos, monolaurato de polioxietilensorbitán, cera Montan, cera Candelilla, cera Carnauba, cera de parafina, cera Ceresinea, cera de Japón, cera Petrolita, cera Ceramer, cera de polietileno, cera de polipropileno y mezclas de los mismos.

15 Un regulador de celdas de espuma de particular interés dentro del ámbito de la presente invención, comprende una mezcla de talco y cera de polietileno.

Los ejemplos de cera de polietileno, particularmente adecuados para usarse en las composiciones vinil-aromáticas expansibles, son ceras de polietileno de alta densidad caracterizadas por un peso molecular medio en peso en el intervalo de entre (aproximadamente) 500 hasta (aproximadamente) 5000 Da.

20 Los ejemplos de talco, particularmente adecuados para usarse en las composiciones vinil-aromáticas expansibles, son los caracterizados por un tamaño de partícula mediano comprendido entre (aproximadamente) 1 µm y (aproximadamente) 20 µm, preferentemente, entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 15 µm.

25 La mezcla del regulador de celdas de espuma se añade de tal manera que el polímero vinil aromático expansible final comprende entre aproximadamente un 0,10 y aproximadamente un 1 % en peso, preferentemente entre un 0,10 y un 0,50 % en peso y más preferentemente entre (aproximadamente) un 0,15 y (aproximadamente) un 0,35 % en peso de cera de polietileno y entre (aproximadamente) un 0,25 y aproximadamente un 3 % en peso y preferentemente entre (aproximadamente) un 0,5 y (aproximadamente) un 2 % en peso de talco.

El uso de una corriente de polímero vinil aromático fundido como una matriz para las partículas de coque, permite un tratamiento blando particular de las partículas durante el procedimiento de la dispersión.

30 Como alternativa, se prepara, una mezcla maestra de polímero vinil aromático, en particular, el polímero de estireno, que comprende entre (aproximadamente) un 20 y (aproximadamente) un 50 % en peso de las partículas de coque de petróleo de aguja triturado en la distribución del tamaño de partícula bimodal o trimodal, de acuerdo con las condiciones de dispersión adecuadas anteriores.

35 Las partículas de coque de petróleo de aguja triturado, como material de partida, pueden estar en un estado polimodal o monomodal y después pueden transformarse en un estado polimodal como una dispersión en la matriz polimérica. La polimodalidad puede generarse mezclando varias distribuciones de tamaño de partícula monomodal, mediante una trituración adecuada o mediante una dispersión específica de distribuciones de tamaños de partícula monomodal o polimodal en la matriz polimérica.

40 Posteriormente, la mezcla maestra junto con el polímero vinil aromático, en particular, el polímero de estireno y los otros componentes opcionales se alimentan a la extrusora en una cantidad tal que el material extruído resultante, comprende entre (aproximadamente) un 1 y (aproximadamente) un 10 % en peso, preferentemente, entre (aproximadamente) un 2 y (aproximadamente) un 6 % en peso con respecto al peso global del material extruído resultante, de partículas de coque de petróleo de aguja plaquetaria en la distribución del tamaño de partícula bimodal o trimodal.

45 Se usan las espumas derivadas de los polímeros vinil aromáticos expandidos, en particular, los polímeros de estireno, que comprenden las partículas de coque de petróleo de aguja plaquetaria, en la distribución del tamaño de partícula bimodal o trimodal, no solo porque el efecto aislante térmico se mejora significativamente, sino también, porque permiten la adición de una cantidad reducida de agente ignífugo, para el caso de que se requiera resistencia al fuego, con un índice B2, de acuerdo con la norma DIN 4102-1.

50 Los componentes que se usan como agentes ignífugos - usualmente productos halogenados - son relativamente caros, de modo que las masas moldeadas, de acuerdo con la invención, que comprenden las partículas de coque de petróleo triturado en la distribución del tamaño de partícula bimodal o trimodal, son considerablemente menos caras y pueden producirse con el fin de que sean más compatibles con el medio ambiente.

55 Los agentes ignífugos particularmente adecuados para usarse en las composiciones vinil-aromáticas expansibles, son polímeros clorados y/o bromados, alifáticos, cicloalifáticos y compuestos de bromo aromáticos, tales como hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano, tetrabromobisfenol A bis (éter alílico) y

pentabromofenil alil éter; entre los anteriores, se prefieren hexabromociclododecano, tetrabromobisfenol A bis (alil éter) y polímeros bromados.

5 Las espumas poliméricas ignífugas obtenidas de los polímeros vinil aromáticos de la presente invención, comprenden, en general, basándose en la espuma polimérica, una cantidad en el intervalo de (aproximadamente) un 0,2 a (aproximadamente) un 10 % en peso, preferentemente, en el intervalo de (aproximadamente) un 0,5 a (aproximadamente) un 6 % en peso de compuestos bromados alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

10 Las espumas poliméricas ignífugas obtenidas de los polímeros vinil aromáticos de la presente invención comprenden, como alternativa, basándose en la espuma polimérica, una cantidad en el intervalo de (aproximadamente) un 0,2 a (aproximadamente) un 25 % en peso, preferentemente, en el intervalo de (aproximadamente) un 1 a (aproximadamente) un 15 % en peso, de los polímeros halogenados. Las cantidades de entre (aproximadamente) un 5 hasta (aproximadamente) un 10 % en peso, basándose en la espuma polimérica, aseguran una resistencia a la llama adecuada, en particular, para espumas fabricadas de poliestireno expansible.

15 El peso molecular medio en peso, determinado mediante cromatografía de permeación en gel en función de los patrones de poliestireno, de los polímeros halogenados, preferentemente bromados, usados como retardantes de llama, está preferentemente en el intervalo de (aproximadamente) 5 kDa a (aproximadamente) 300 kDa, en particular, de (aproximadamente) 30 kDa a (aproximadamente) 170 kDa.

La pérdida de peso del polímero halogenado en el análisis termogravimétrico (TGA) es de (aproximadamente) un 5 % en peso a una temperatura de (aproximadamente) 250 °C o mayor, preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 270 a (aproximadamente) 370 °C.

20 El contenido en bromo de los polímeros halogenados preferentes está en el intervalo de (aproximadamente) un 20 a aproximadamente un 80 % en peso, preferentemente de (aproximadamente) un 40 a (aproximadamente) un 80 % en peso.

25 Los polímeros halogenados preferentes como retardantes de llama son un copolímero de bloque de poliestireno bromado o de estireno-butadieno que tiene unos contenidos en bromo en el intervalo de (aproximadamente) un 40 a (aproximadamente) un 80 % en peso.

Otros polímeros halogenados preferentes como retardantes de llama son los polímeros que tienen unidades de tetrabromobisfenol A (TBBPA), por ejemplo, compuestos de éter diglicídico de tetrabromobisfenol A.

30 La eficacia del agente ignífugo halogenado puede mejorarse aún más mediante la adición de sinergistas ignífugos adecuados, siendo ejemplos de los generadores de radicales libres térmicos, el peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo y dicumilo. Otro ejemplo de un sinergista ignífugo adecuado es el trióxido de antimonio. Los sinergistas ignífugos se usan, en general, en cantidades de entre (aproximadamente) un 0,05 a (aproximadamente) un 5 % en peso, basándose en la espuma polimérica, además del agente ignífugo halogenado.

35 Los polímeros vinil aromáticos expansibles son polímeros vinil aromáticos que comprenden un agente de soplado. La masa fundida del polímero vinil aromático que comprende el agente de soplado, comprende, en general, basándose en la masa fundida de polímero vinil aromático que comprende el agente de soplado, una proporción total de entre (aproximadamente) un 2 % hasta (aproximadamente) un 10 % en peso, preferentemente entre (aproximadamente) un 3 % hasta (aproximadamente) un 7 % en peso, de uno o más agentes de soplado distribuidos homogéneamente. Los agentes de soplado adecuados son los agentes de soplado físicos normalmente usados en los polímeros de estireno expansibles, p. ej., los hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 7 átomos de carbono, alcoholes, cetonas, éteres o hidrocarburos halogenados. Los agentes de expansión preferentes son isobutano, n-butano, isopentano o n-pentano.

40

Los polímeros vinil aromáticos expansibles pueden comprender además los auxiliares y aditivos habituales y conocidos, siendo ejemplos, cargas, estabilizadores de UV, agentes de transferencia de cadena, plastificantes, antioxidantes, colorantes y pigmentos solubles e insolubles e inorgánicos y/u orgánicos.

45 Es ventajoso que las espumas moldeadas puedan tener una densidad de menos de (aproximadamente) 20 kg/m³, preferentemente, de menos de 16 kg/m³.

La espuma moldeada puede mostrar un coeficiente de conductividad térmica de (aproximadamente) 35 mW/m.K o menos y preferentemente de (aproximadamente) 33 mW/m.K o menos.

50 En la solicitud de la patente anterior WO 2012/17534, se ha demostrado, que la elección apropiada de un regulador de celdas de espuma, más específicamente, la combinación correcta de cera de polietileno y talco, es relevante para alcanzar la conductividad térmica deseada (aproximadamente 32 mW/m.K) para una espuma moldeada con la baja densidad preconcebida (menos de aproximadamente 20 kg/m³).

Se pueden usar diversos procedimientos para producir los polímeros vinil aromáticos expansibles particularmente preferentes, en particular, los polímeros de estireno. Después del procedimiento de la polimerización, la corriente de

fusión se divide en una corriente de polímero principal (1) y una corriente de polímero adicional lateral (2) (Figura 1). La corriente lateral constituye un bucle para ocupar el primer paquete aditivo, por ejemplo, coque y el regulador de celdas de espuma, preferentemente talco y cera.

5 En una realización preferente, las partículas de coque de petróleo de aguja triturado en la distribución del tamaño de partícula bimodal o trimodal se toman como punto de partida junto con una mezcla de talco y cera. Estos tres componentes se alimentan simultáneamente en la corriente lateral de polímero adicional del polímero vinil aromático a través de una unidad de mezcla, preferentemente, a través de una extrusora. Después de la dispersión del primer paquete aditivo, dicha corriente de polímero adicional se une de nuevo a la corriente de polímero principal, ambas en la etapa fundida, preferentemente, a través de un mezclador estático.

10 En otra realización, las partículas de coque de petróleo de aguja triturado, en la distribución del tamaño de partícula monomodal y la mezcla de talco y cera, se alimentan simultáneamente en la corriente lateral de polímero adicional del polímero vinil aromático a través de una unidad de mezcla, preferentemente, a través de una extrusora. Después de la dispersión de las partículas del coque de petróleo de aguja triturado se vuelve polimodal.

15 La masa fundida del polímero vinil aromático, que comprende el agente de soplado, las partículas de coque de petróleo de aguja en la distribución del tamaño de partícula bimodal o trimodal, el regulador de celdas de espuma, preferentemente, talco y cera y en una etapa posterior, un agente ignífugo y un sinergista, se enfría rápidamente a presión, después de la homogeneización, con el fin de evitar formación de espuma. Por lo tanto, es ventajoso, llevar a cabo la aglomeración submarina en un sistema cerrado a presión.

20 Se da una preferencia particular a un procedimiento para producir los polímeros vinil aromáticos ignífugos expansibles, en particular, los polímeros de estireno, que comprende las etapas de:

- a) producir una corriente de fusión de un polímero principal después del procedimiento de polimerización;
- b) introducir un agente de soplado en dicha corriente de fusión de polímero principal;
- c) derivar una parte de dicha corriente de fusión de polímero principal y crear una corriente de fusión de polímero principal y una corriente de fusión de polímero adicional;
- 25 d) usar una extrusora a una temperatura de al menos 180 °C para incorporar las partículas de coque de petróleo de aguja triturado en la distribución del tamaño de partícula bimodal o trimodal y la mezcla de talco y cera en la corriente de fusión del polímero adicional;
- e) fusionar la corriente de fusión del polímero principal y adicional, que contiene el coque, la cera y el talco dispersados y formar una nueva corriente de fusión de un polímero principal;
- 30 f) introducir el agente ignífugo y el sinergista en la nueva corriente de fusión del polímero principal;
- g) enfriar la masa fundida del polímero vinil aromático que comprende todos los ingredientes necesarios a una temperatura de entre (aproximadamente) 120 °C a (aproximadamente) 200 °C;
- h) descargar a través de una placa de matriz con orificios, cuyo diámetro a la salida de la matriz está comprendido entre (aproximadamente) 1 y (aproximadamente) 2 mm, preferentemente, aproximadamente 1,5 mm;
- 35 i) aglomerar la masa fundida que comprende el agente de soplado directamente aguas abajo de la placa de matriz bajo agua a una presión en el intervalo de (aproximadamente) 2 a (aproximadamente) 20 bar, preferentemente, en el intervalo de (aproximadamente) 5 a (aproximadamente) 10 bar.

40 Los sedimentos (perlas, gránulos) pueden luego revestirse y procesarse para dar las espumas expandidas de polímero vinil-aromático, en particular, las espumas de poliestireno.

45 En una primera etapa, los sedimentos del polímero vinil aromático expansible de la invención pueden pre-espumar usando aire caliente o vapor, en lo que se conoce como pre-espumadores, para dar perlas de espuma de una densidad en el intervalo de (aproximadamente) 8 a (aproximadamente) 200 kg/m³, en particular, desde (aproximadamente) 10 hasta (aproximadamente) 50 kg/m³, preferentemente, desde (aproximadamente) 10 hasta (aproximadamente) 20 kg/m³. En una segunda etapa, las perlas pre-espumadas se colocan en moldes y se retraen bajo presión. Después de esta retracción, se tratan con vapor para fundir parcialmente la piel de las perlas y una vez que se libera la presión, las perlas pre-espumadas se funden en un molde cerrado para dar espumas moldeadas.

Ejemplos

50 Los ejemplos de la Tabla 1 ilustran la invención; pretenden, simplemente, ejemplificar la presente invención, pero no están destinados a limitar o a definir de otro modo el ámbito de la presente invención.

En esta tabla:

Columna 1: indica el número de identificación del ejemplo.

Columna 2: indica el tipo y el porcentaje de la partícula aterogénica añadida al material extruído en la que:

- 55 - D es una dispersión del coque polimodal de petróleo de aguja triturado, obtenida a partir de condiciones de dispersión adecuadas del coque de petróleo de aguja triturada, mediante extrusión en la corriente de polímero adicional, obtenida mediante la derivación de una parte de la corriente de fusión del polímero principal (véase

figura 3).

- MB es una mezcla maestra de un poliestireno que comprende un 30 % en peso de coque de petróleo de aguja polimodal de aguja triturado, obtenido a partir de condiciones de extrusión inadecuadas, creando fragmentación en lugar de deslaminación del coque bimodal de petróleo de aguja triturado (véase figura 4).

5 Columna 3: indica la densidad de la espuma (kg/m³).
Columna 4: indica la conductividad térmica λ (W/m.K) determinada a una temperatura media de 10 °C de acuerdo con la norma DIN 52612.

Columna 5: indica el porcentaje de la cantidad total de las partículas que tienen un diámetro de menos de 3 μm .

10 Columna 6: indica el porcentaje de la cantidad total de las partículas que tienen un diámetro comprendido entre 3 μm y 20 μm .

Para todos los ejemplos se añadió un 1 % de talco (Luzenac 20 MO) y un 0,5 % en peso de polywax 2000 (Baker Hughes) a la masa fundida de polímero por extrusión.

15 Todos los ejemplos comprenden un 1,4 % en peso, sobre la extrusión final, de hexabromociclododecano y un 0,33 % en peso, sobre la extrusión final, de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano (sinergista). Todos los paneles de espuma derivados tienen un índice B2 (DIN 4 102).

Tabla 1

Ej.	Partícula aterogénica (% p)	Densidad de la espuma	Conductividad térmica	% de partículas (< 3 μm)	% de partículas (3 - 20 μm)
1	D1 (3,5)	13,9	31,9	29	71
2	D2 (3,5)	15,8	32,4	24	51
3	MB1 (3,5)	14,5	34,9	44	55
4	MB1' (3,5)	15,0	35,5	48	49
5	MB1 (4,0)	13,5	34,8	46	53
6	Ninguno	15,3	38,2	ninguna	ninguna

20 Como se puede ver en la Tabla 1, la adición del 3,5 % en peso del coque de petróleo de aguja triturado (coque 1 y coque 2 respectivamente) a través de una extrusora situada en la corriente de fusión del polímero lateral (Ej. 1 y Ej. 2) dan como resultado una espuma de poliestireno con una conductividad térmica disminuida en comparación con los ejemplos 3, 4 y 5 en la que se añade respectivamente:

- (MB1): coque de petróleo de aguja triturado de un 1 a un 3,5 % en peso a través de una mezcla maestra preparada de acuerdo con las condiciones de extrusión inadecuadas;
- (MB1'): coque de petróleo de aguja triturado de un 1 a un 3,5 % en peso a través de una mezcla maestra preparada de acuerdo con las condiciones de extrusión inadecuadas para las que las condiciones de extrusión son peores comparadas con las de MB1;
- (MB1): coque de petróleo de aguja triturado bimodal de un 1 a un 4 % en peso a través de una mezcla maestra preparada de acuerdo con las condiciones de extrusión inadecuadas similares a las de MB1;

en la que

- 30 - el coque 1 es Mechano REM 5 con un diámetro medio d_{50} de 6,7 μm y
- el coque 2 es Timcal PC 40 con un diámetro medio d_{50} de 12,6 μm .

35 Para los paneles de espuma del ejemplo 1 y del ejemplo 2, se mide una conductividad térmica de alrededor de 32 mW/m.K. El coque 1 tiene un mejor rendimiento que el coque 2: un mayor porcentaje de partículas tiene un diámetro comprendido entre 3 y 20 μm (un 71 % para el coque 1 en comparación con un 51 % para el coque 2). Además, el coque 2 se caracteriza por un mayor valor para el diámetro medio (un 12,6 μm para el coque 2 en comparación con un 6,7 μm para el coque 1).

Como se deduce de los ejemplos 3, 4 y 5, las condiciones de extrusión inadecuadas dan como resultado un porcentaje incrementado de partículas con un diámetro menor que 3 μm (44, 48 y 44 % respectivamente) y un porcentaje disminuido de partículas con un diámetro entre 3 y 20 μm (55, 48 y 55 respectivamente).

40 Estos valores deben compararse con los del ejemplo 1 en el que el coque de petróleo de aguja 1 se dispersa en el

5 polímero vinil aromático de acuerdo con el procedimiento de la presente invención (dispersión en la matriz polimérica, por adición a la corriente de polímero fundido). Para el ejemplo 1, el porcentaje de partículas con un diámetro inferior a 3 μm (29 %) es mucho menor comparado con los porcentajes para los ejemplos, 3, 4 y 5 (44, 48 y 44 % respectivamente); Por el contrario, el porcentaje de partículas con un diámetro comprendido entre 3 y 20 μm (71 %) es mucho mayor que los porcentajes para los ejemplos 3, 4 y 5. (55, 48 y 55 respectivamente).

La tabla demuestra claramente que las condiciones de extrusión inadecuadas provocan una fragmentación incrementada y menos deslaminación, a raíz de lo cual, se miden valores mayores de conductividad térmica de los paneles de la espuma derivados.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Los polímeros vinil aromáticos expansibles comprenden entre un 1 y un 10 % en peso, preferentemente entre un 2 y un 6 % en peso de las partículas de coque en agujas plaquetarias que tienen una distribución de tamaño de partícula polimodal en la que un 45 % o más de la cantidad total de partículas tiene un diámetro comprendido entre 3 μm y 20 μm y en la que un 40 % o menor de la cantidad total de partículas tiene un diámetro menor de 3 μm .
2. Los polímeros vinil aromáticos expansibles de acuerdo con la reivindicación 1 en los que un 60 % o más de la cantidad total de las partículas de coque tiene un diámetro comprendido entre 3 μm y 20 μm y en los que un 35 % o menor de la cantidad total de las partículas, tiene un diámetro menor de 3 μm .
- 10 3. Los polímeros vinil aromáticos expansibles de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en los que dicha distribución de tamaño de partícula polimodal es una distribución bimodal o trimodal.
4. Los polímeros vinil aromáticos expansibles de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que las partículas de coque **se caracterizan por** una BET de 20 m^2/g o menor, preferentemente de 10 m^2/g o menor y más preferentemente de 5 m^2/g o menor de acuerdo con la norma ASTM D-3037-93.
- 15 5. Los polímeros vinil aromáticos expansibles de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el coque tiene una relación de aspecto comprendida entre 1 y 200, preferentemente entre 5 y 100, más preferentemente entre 5 y 50.
6. Los polímeros vinil aromáticos expansibles de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprenden entre un 0,2 y un 25 % en peso de agente ignífugo, entre un 2 y un 10 % en peso de agente de soplado y entre un 0,01 y un 5 % en peso de regulador de celdas de espuma.
- 20 7. Los polímeros vinil aromáticos expansibles de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprenden entre un 0,2 y un 25 % en peso, preferentemente, entre un 1 y un 15 % en peso del agente ignífugo, entre un 2 y un 10 % en peso, preferentemente, entre un 3 y un 7 % en peso de agente de soplado, entre un 0,1 y un 1 % en peso, preferentemente, entre un 0,1 y un 0,5 % en peso de cera de polietileno y entre un 0,25 y un 3 % en peso, preferentemente, entre un 0,5 y un 2 % en peso de talco.
- 25 8. El procedimiento para la preparación de las perlas o los gránulos del polímero vinil aromático expansible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprenden las etapas de:
- a) producir una corriente de masa fundida de polímero principal después del procedimiento de la polimerización del polímero vinil aromático;
- 30 b) introducir un agente de soplado en dicha corriente de masa fundida de polímero principal;
- c) derivar una parte de dicha corriente de polímero principal y crear un bucle lateral con una corriente de masa fundida de polímero adicional;
- d) dispersar las partículas del coque de petróleo en agujas plaquetarias y el regulador de celdas de la espuma en dicha corriente de masa fundida de polímero adicional a una temperatura de al menos 180 $^{\circ}\text{C}$;
- 35 e) unir la corriente del polímero adicional y la corriente principal;
- f) introducir el agente ignífugo y el sinergista en la nueva corriente de masa fundida del polímero principal;
- g) enfriar la masa fundida del polímero que comprende todos los ingredientes hasta una temperatura comprendida entre 120 y 200 $^{\circ}\text{C}$;
- 40 h) descargar la corriente de masa fundida a través de una placa de matriz con orificios y peletizar la masa fundida bajo el agua.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que entre un 10 y un 30 % de la corriente de polímero principal se deriva en la etapa c) para formar la corriente de polímero adicional.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 en el que, en la etapa d), las partículas de coque de petróleo en aguja triturado y el regulador de celdas de la espuma se dispersan en la corriente de polímero adicional por medio de una extrusora.
- 45 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 en el que, en la etapa f), el agente ignífugo y el sinergista se mezclan, en una extrusora separada, con un polímero vinil aromático antes de ser introducidos en la corriente de polímero principal, que comprende las partículas de coque de petróleo de aguja triturado y el regulador de celdas de espuma.
- 50 12. Las espumas de polímero obtenidas del moldeo de los polímeros vinil aromáticos expandidos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

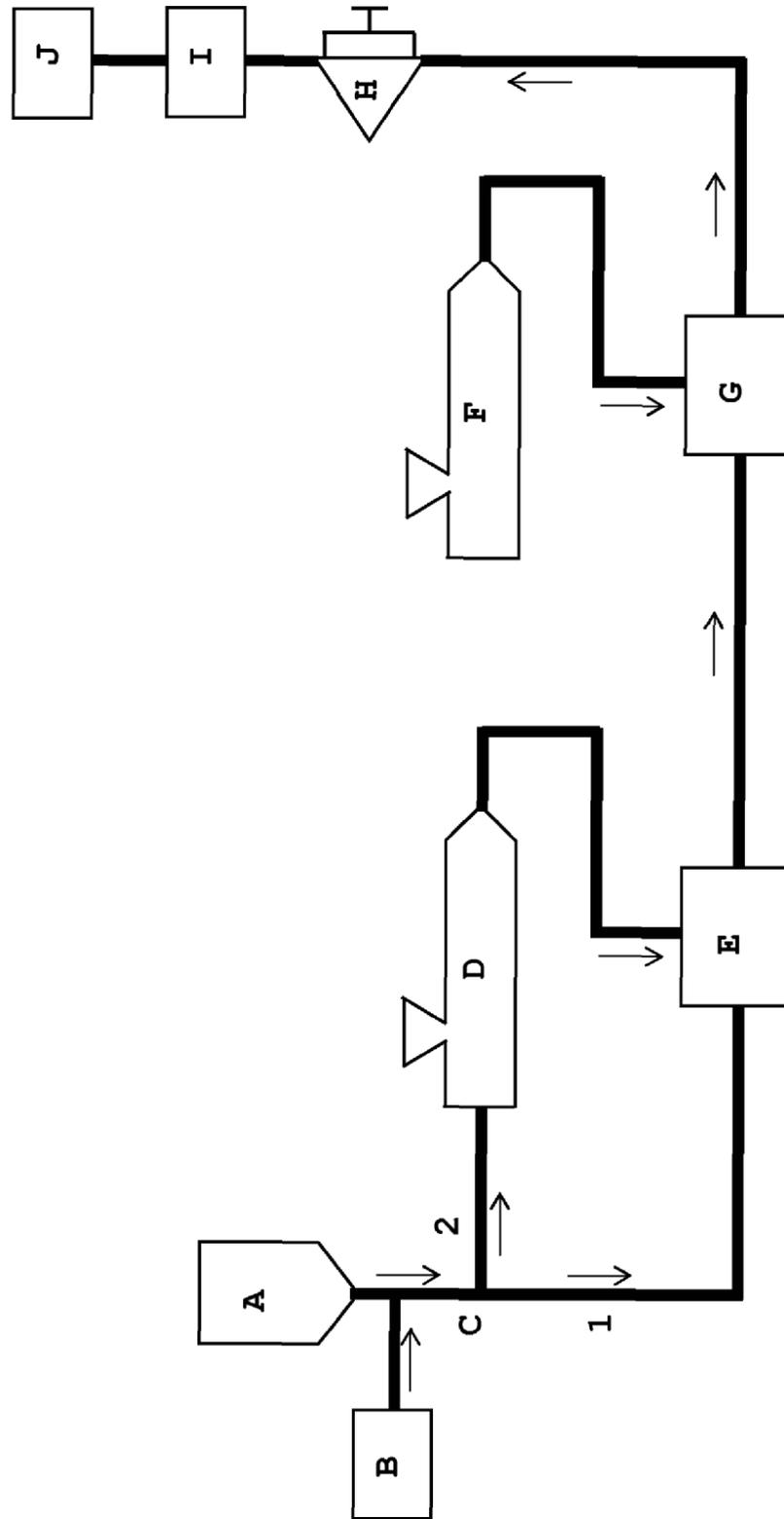


Figura 1

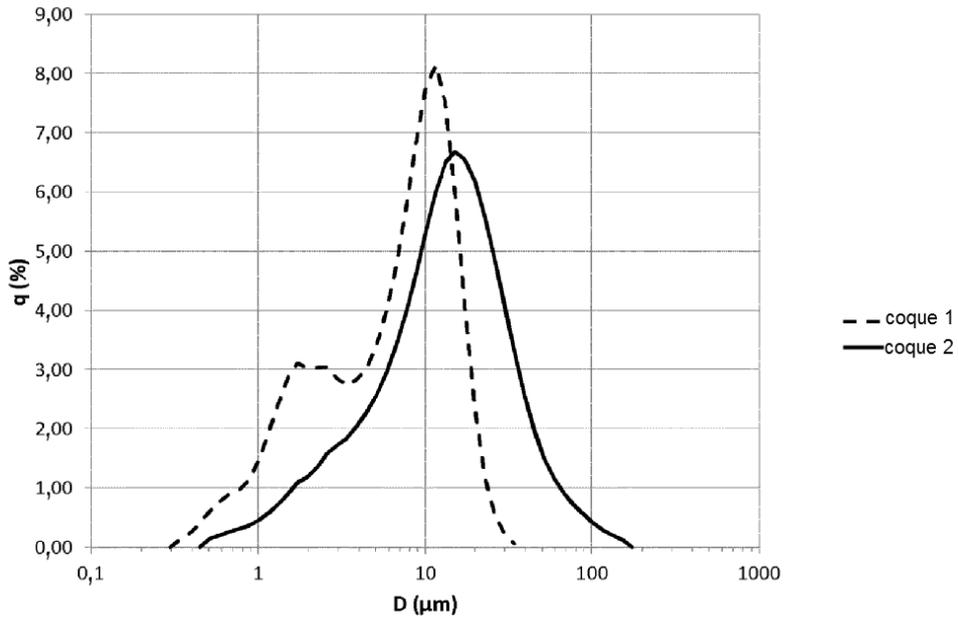


Figura 2

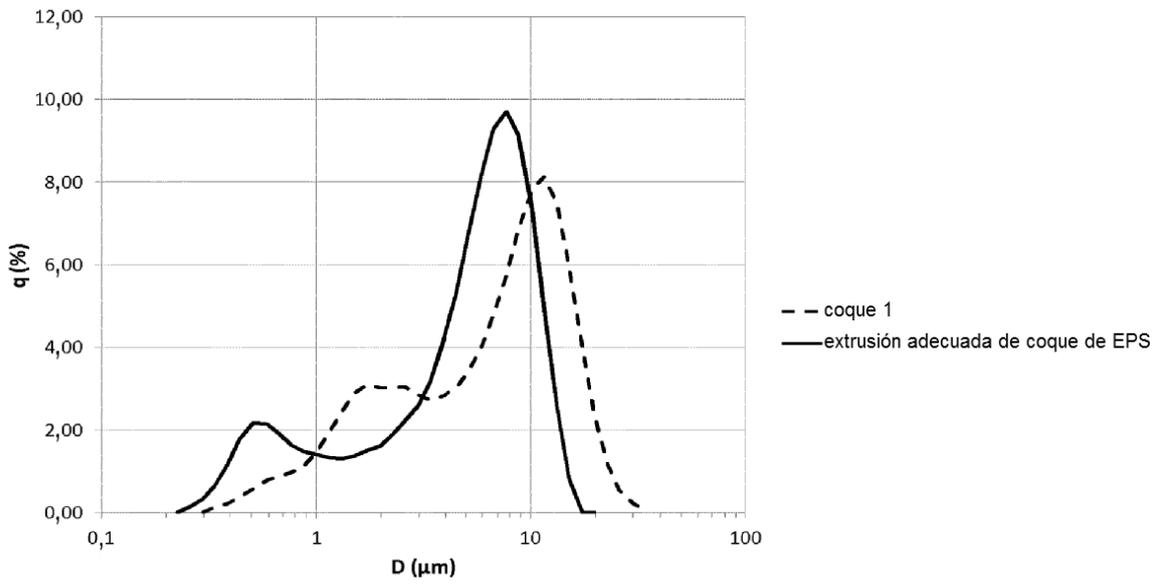


Figura 3

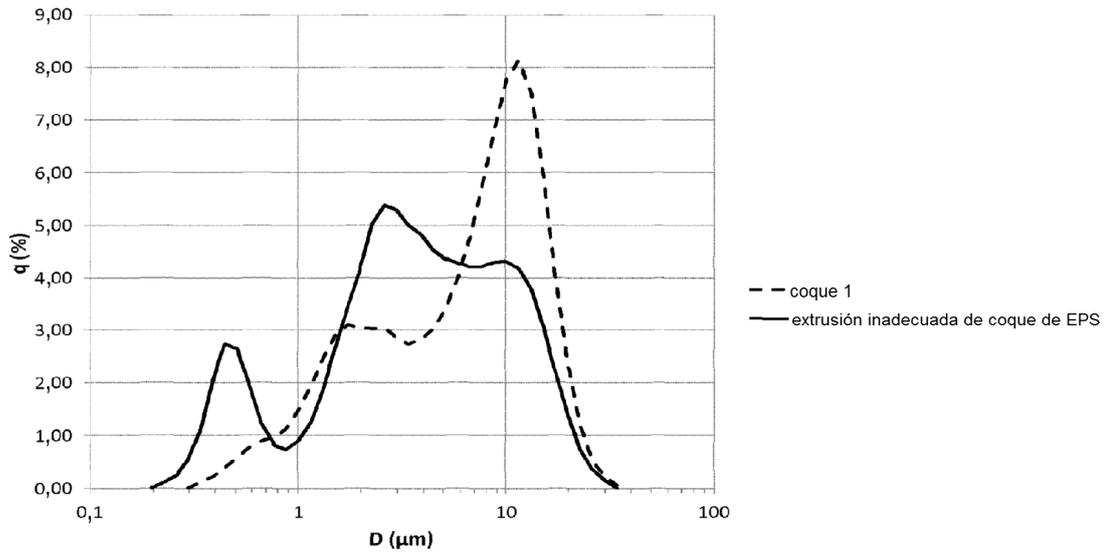


Figura 4