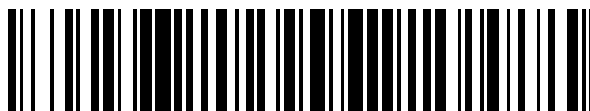


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 848**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/232 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2010 PCT/IB2010/000923**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.11.2010 WO10128369**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2010 E 10724573 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2427514**

54 Título: **Artículos expandidos con excelente resistencia a la radiación solar y óptimas propiedades mecánicas y de aislamiento térmico**

30 Prioridad:

05.05.2009 IT MI20090764

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

22.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FELISARI, RICCARDO;
PONTICIELLO, ANTONIO y
GHIDONI, DARIO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 650 848 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículos expandidos con excelente resistencia a la radiación solar y óptimas propiedades mecánicas y de aislamiento térmico

5 La presente invención se refiere a artículos expandidos termorresistentes y a las composiciones de polímeros vinil aromáticos para la preparación de los mismos.

Más específicamente, la presente invención se refiere a artículos expandidos termoaislantes preparados a partir de polímeros vinil aromáticos expandibles, por ejemplo polímeros de estireno expandibles, lo cuales, tras su expansión, tienen una conductividad térmica reducida también a baja densidad, por ejemplo, inferior a 20 g/l.

10 Todas las condiciones especificadas en la descripción deben ser consideradas condiciones preferidas incluso si no se indica expresamente.

Los polímeros vinil aromáticos expandibles y, entre estos, en particular el poliestireno expandible (EPS), son productos conocidos y usados durante mucho tiempo para preparar artículos expandidos que se puede adoptar en diversas áreas de aplicación entre las cuales, una de las más importantes es el aislamiento térmico.

15 Estos productos expandidos se obtienen en primer lugar hinchando los gránulos de polímero, en un entorno cerrado, impregnados con un fluido expandible, por ejemplo, un hidrocarburo alifático tal como pentano o hexano, y moldeando después las partículas hinchadas contenidas dentro de un molde, mediante el efecto simultáneo de la presión y la temperatura. El hinchamiento de las partículas se efectúa por lo general con vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero.

20 Como ya se ha mencionado, un campo de aplicación particular del poliestireno expandido es el del aislamiento térmico en la industria de la construcción en 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 térmica del polímero presenta un mínimo a estos valores. No es ventajoso que se encuentre por debajo de este límite, incluso si es técnicamente posible, ya que provoca un aumento drástico de la conductividad térmica de la lámina que debe ser compensado con un aumento de su espesor. Para evitar tal inconveniente, se han hecho sugerencias para cargar el polímero con materiales atómanos tales como grafito, negro de carbón o aluminio. Los materiales atómanos, de hecho, son capaces de interactuar con el flujo de radiación, reduciendo su transmisión e incrementado de este modo el aislamiento térmico de los materiales expandidos en donde están contenidos.

25 La patente europea EP 620 246, por ejemplo, describe un proceso para preparar gránulos de poliestireno expandible que contienen un material atómico distribuido sobre su superficie o, como alternativa, incorporado dentro de la propia partícula.

30 La solicitud de patente internacional WO 1997/45477 describe composiciones basadas en poliestireno expandible que comprenden un polímero de estireno, de un 0,05 a un 25 % de negro de carbón de tipo negro de humo, y de un 0,6 a un 5 % de un aditivo bromado para hacer el producto ignífugo.

35 La solicitud de patente japonesa JP 63183941 describe el uso de grafito para mejorar la capacidad aislante de espumas de poliestireno.

La solicitud de patente japonesa JP 60031536 describe el uso de negro de carbón en la preparación de resinas de poliestireno expandible.

40 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 un 2 a un 20 % en peso de un agente de expansión y de un 0,05 a menos de un 1 % en peso de negro de carbón, con un área superficial que varía de 550 a 1600 m²/g.

45 Los productos finales cargados obtenidos mediante expansión y moldeo de poliestireno se deben proteger generalmente de la exposición directa a los rayos solares o, más en general, a entornos calientes o entornos sometidos a irradiación térmica. Un aislamiento térmico mejorado, de hecho, lleva a una menor capacidad de disipación de calor. Asimismo, las cargas atómicas usadas normalmente tienen un coeficiente de absorción y emisión "ε" elevados en las longitudes de onda normales de la radiación solar.

La elevada absorción y la baja capacidad de disipación de calor generan un elevado incremento de la temperatura que puede llevar a una fuerte deformación de los productos finales.

50 Un método usado para la solución de este problema es la aplicación de un revestimiento que es capaz de reflejar la radiación solar. Este método, sin embargo, no es muy práctico, especialmente cuando se depositan las láminas expandidas en entornos abiertos, por ejemplo, en paneles de aislamiento térmico aplicados a tejados y paredes perimetrales.

Un método alternativo es la aplicación de pigmentos reflectantes contenidos en el interior de la resina o aplicados a

la superficie del producto final.

Se han encontrado aditivos, por ejemplo, que, cuando se aplican a láminas de polietileno, permiten una mejora de la resistencia a la radiación solar (véase Nilsson et al., "Solar-Reflecting Material for Radiative Cooling Applications: ZnS Pigmented Polyethylene", *Proc. SPIE* Vol. 1727, p. 249-261, "Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI: Selective Materials, Concentrators and Reflectors, Transparent Insulation and Superwindows").

Otro ejemplo consiste en extender/pulverizar sobre las láminas aislantes, un aditivo líquido capaz de reflejar las radiaciones solares, que consiste en una suspensión acuosa de partículas de material cerámico de tipo "Super Therm", producido por Superior Products International.

10 El uso de estos aditivos, sin embargo, implica por lo general un aumento significativo de los costes de preparación de estos productos finales. Si se aplican a la superficie, es necesaria una etapa de proceso complementaria. Si se distribuyen en el polímero expandible, y se aplican después por todo el volumen del producto final expandido, el rendimiento es extremadamente bajo ya que solo la parte del aditivo situada sobre la superficie del producto final tiene un papel activo en reflejar la luz solar incidente.

15 Otra tecnología, en fase de desarrollo, e igualmente tan costosa, consiste en el acoplamiento de una lámina de EPS convencional, es decir, sin agentes atérmicos y generalmente blanca, sobre la lámina oscura que contiene agentes atérmicos, de modo que la superficie expuesta a la radiación solar es solamente el poliestireno expandible sin ningún agente atérmico.

20 El solicitante ha descubierto ahora que es posible preparar artículos expandidos basados en polímeros vinil aromáticos y que tienen una resistencia mejorada a la exposición a la radiación solar, manteniendo al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas y de aislamiento, usando formulaciones de polimerización que permiten obtener el resultado deseado.

25 Un objeto de la presente invención, por tanto, se refiere a artículos expandidos con excelente resistencia a la radiación solar, y buenas propiedades mecánicas y de aislamiento térmico, que comprenden una matriz polimérica (vinil aromática) expandida, obtenida mediante expansión y sinterización de perlas/gránulos de un polímero o copolímero vinil aromático, en donde se dispersa homogéneamente una carga que comprende:

a. un 0,1-10 % en peso, preferiblemente un 0,2-3 %, de coque que tiene un diámetro promedio (MT50) que varía de 2 a 20 μm y/o grafito sintético, natural o expandido que tiene un diámetro promedio (MT50) que varía de 1 a 20 μm ;

30 b. un 0-5 % en peso, preferiblemente un 0,1-2 %, de un aditivo bromado autoextinguible posiblemente termoestabilizado;

c. un 0-2 % en peso, preferiblemente un 0,1-1,3 %, de un producto sinérgico para el aditivo autoextinguible (b);

d. un 0-10 % en peso, preferiblemente un 0,15-6 %, de al menos un aditivo inorgánico activo en las longitudes de onda que varían de 100 a 20 000 cm^{-1} ;

e. un 1-10 % en peso, preferiblemente un 1,5-8 %, de un agente de expansión;

35 en donde dichos porcentajes se calculan con respecto al peso total de perlas/gránulos y en donde el complemento hasta el 100 % es una matriz polimérica (f) que consiste en (f1) un copolímero de estireno y de un 0,01 a un 15 % en peso, con respecto al copolímero, de al menos un comonomero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo y/o (f2) una mezcla de poliestireno y hasta un 10 % en peso, con respecto a la mezcla, de un polímero termoplástico compatible con el poliestireno y que tiene una T_g (temperatura de transición vítrea) > 100 °C.

40 Dicho comonomero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo, por ejemplo, α -metilestireno o para-metilestireno, varía preferiblemente de un 0,01 a un 10 %, más preferiblemente de un 0,1 a un 8 %, con respecto al copolímero.

45 Estos artículos expandidos se caracterizan por una densidad que varía de 5 a 50 g/l, preferiblemente de 10 a 25 g/l, y tienen una excelente capacidad de aislamiento térmico expresada por una conductividad térmica que varía de 25 a 50 mW/mK, preferiblemente de 30 a 45 mW/mK, que es generalmente incluso más de un 10 % inferior que la de artículos expandidos equivalentes obtenidos a partir de materiales sin cargar actualmente en el mercado, por ejemplo EXTIR A-5000 de Polimeri Europa S.p.A. Asimismo, incluso si se exponen a la radiación solar o a otra fuente de calor análoga durante largos periodos de tiempo, por ejemplo, de hasta 10 días, estos artículos expandidos no experimentan esencialmente ninguna deformación inducida por el calor o están sometidos a una deformación mucho más reducida con respecto a la experimentada por artículos expandidos disponibles en el mercado equivalentes, obtenidos a partir de composiciones poliméricas descritas en la bibliografía.

50 Gracias a estas características de los polímeros expandibles objeto de la presente invención, es posible preparar artículos termoaislantes con un ahorro significativo de material o, por ejemplo, preparar láminas que tienen un menor espesor que las producidas con polímeros convencionales sin cargar, con el consiguiente ahorro de espacio y

producto.

Ejemplos de artículos expandidos termoaislantes según la presente invención son láminas planas para aislamiento térmico en construcción que tienen, por ejemplo, una densidad que varía de 8 a 50 g/l y un espesor que varía de 1 a 50 cm.

- 5 Las láminas extruidas expandidas de polímeros vinil aromáticos que comprenden una matriz celular continua que consiste en:

(f1) un copolímero vinil aromático que comprende estireno y de un 0,001 a un 15 % en peso, preferiblemente de un 0,01 a un 10 %, más preferiblemente de un 0,1 a un 8 %, con respecto al copolímero, de al menos un comonómero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo, por ejemplo, α -metilestireno o para-metilestireno; y/o

- 10 (f2) una mezcla de poliestireno y hasta un 10 % en peso, con respecto a la mezcla, de un polímero termoplástico compatible con el poliestireno y que tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) > 100 °C,

se encuentran dentro de la definición de artículos expandidos, en donde dicha lámina expandida tiene una densidad que varía de 10 a 200 g/l, un tamaño promedio de celda de la matriz celular que varía de 0,05 a 1,00 mm y comprende los aditivos de (a) a (d) en las cantidades indicadas previamente.

- 15 Las láminas se pueden obtener, por ejemplo, mediante extrusión, según lo que se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2006/128656, usando una cantidad de agente de expansión capaz de proporcionar la densidad previamente mencionada.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere a perlas o gránulos basados en polímeros vinil aromáticos expandibles adecuados para la preparación de los artículos expandidos indicados previamente y que comprenden:

- 20 A. una matriz polimérica (vinil aromática) que consiste esencialmente en:

- un copolímero de estireno y al menos un comonómero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo (f1):

y/o

- 25 - una mezcla de poliestireno y hasta un 10 % en peso, con respecto a la mezcla, de un polímero termoplástico compatible con el poliestireno y que tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) > 100 °C (f2);

en donde dicho comonómero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo, por ejemplo, α -metilestireno o para-metilestireno, varía de un 0,001 a un 15 % en peso, preferiblemente de un 0,01 a un 10 %, más preferiblemente de un 0,1 a un 8 %, con respecto al polímero; y

B. una carga que comprende:

- 30 a. un 0,1-10 % en peso, preferiblemente un 0,2-3 %, de coque que tiene un diámetro promedio (MT50) que varía de 2 a 20 μm y/o grafito sintético, natural o expandido que tiene un diámetro promedio que varía de 1 a 20 μm ;

b. un 0-5 % en peso, preferiblemente un 0,1-2 %, de un aditivo bromado autoextinguible posiblemente termoestabilizado;

c. un 0-2 % en peso, preferiblemente un 0,2-1,3 %, de un producto sinérgico para el aditivo autoextinguible (b);

- 35 d. un 0-10 % en peso, preferiblemente un 0,15-6 %, de al menos un aditivo inorgánico activo en las longitudes de onda que varían de 100 a 20 000 cm^{-1} ;

e. un 1-10 % en peso, preferiblemente un 1,5-8 %, de un agente de expansión;

en donde los porcentajes se calculan con respecto al peso total de la composición A y B.

- 40 Las perlas o gránulos usados para la preparación de los artículos expandidos objeto de la presente invención se pueden obtener, según se ilustra mejor más adelante en la presente memoria, por medio de:

- un proceso en suspensión, que comprende la disolución/dispersión de la carga (a)-(d) en la fase monomérica, seguida de la polimerización en suspensión acuosa y la adición del agente de expansión (e); o

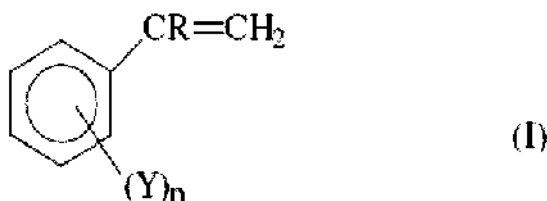
- 45 - un proceso de extrusión directa, es decir, alimentar una mezcla de gránulos del polímero o copolímero vinil aromático y la carga (a)-(d) (como tal o en forma de mezcla madre) y, opcionalmente, el polímero compatible con la mezcla (f2), directamente a una extrusora, en donde se prevé un punto de inyección del agente de expansión (e).

Como alternativa, el copolímero puede estar ya en estado fundido procedente de una planta de polimerización, añadiendo posteriormente la carga (a)-(d) y posiblemente el polímero compatible de la mezcla (f2). El agente de

expansión (e) se alimenta posteriormente y el producto relativo se enfría después y se hace pasar a través de una boquilla para la preparación directa de placas, tubos, láminas expandidas.

Como otra alternativa, la composición polimérica así obtenida se puede enviar a un troquel de corte a presión (por ejemplo, según el procedimiento descrito en la patente US 7 320 585).

- 5 El término "comonomero vinil aromático", según se usa en las presentes descripción y reivindicaciones, significa esencialmente un producto que se corresponde con la siguiente fórmula general:



en donde R es 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 Ejemplos de comonomeros vinil aromáticos que tiene la fórmula general identificada previamente son:

α -metilestireno, para-metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromo-estireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc. Comonomeros vinil aromáticos preferidos son el α -metilestireno y el para-metilestireno.

- 15 El estireno, usado para la preparación del poliestireno de la mezcla (f2) o del copolímero (f1), se puede usar solo o en una mezcla hasta un 50 % en peso con otros monómeros copolimerizables. Ejemplos de dichos monómeros son ácido acrílico o metacrílico, ésteres alquílicos C₁-C₄ del ácido acrílico o metacrílico, tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, amidas y nitrilos de ácido acrílico o metacrílico tales como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinil benceno, anhídrido maleico, etc. Monómeros copolimerizables preferibles son el acrilonitrilo, y el metacrilato de metilo.
- 20

El coque está disponible en forma de polvo finamente dividido con un diámetro de partícula (MT50) de las partículas de polvo que varía de 2 a 20 μm . El diámetro de partícula (MT50) se mide con un granulómetro láser y es el diámetro que corresponde al 50 % en peso de partículas que tienen un diámetro menor y al 50 % en peso de partículas que tienen un diámetro mayor.

- 25 El coque se produce mediante la pirólisis de material orgánico y pasa, al menos parcialmente a través de un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización. Preferiblemente, el material orgánico de partida es petróleo, carbón o lignito.

- Más preferiblemente, el coque usado en la preparación de las composiciones poliméricas en gránulos, objeto de la presente invención, es el producto de carbonización de la fracción de hidrocarburos de alto punto de ebullición procedentes de la destilación del petróleo, conocida convencionalmente como fracción residual pesada. En particular, el coque se obtiene a partir de la coquización de la fracción residual pesada, una operación llevada a cabo a alta temperatura que, a su vez, produce algunas fracciones ligeras y un sólido (coque de petróleo). El coque de petróleo así obtenido se calcina a una temperatura que varía de 1000 a 1600 °C (coque calcinado o coque).
- 30

- Si se usa una fracción residual pesada rica en componentes aromáticos, se produce coque tras la calcinación a una temperatura de 1800-2200 °C con una estructura cristalina acicular (coque acicular).
- 35

- Más información sobre el coque, los métodos de producción y caracterización de las diferentes calidades disponibles en el mercado (coque verde, coque de brea procedente del carbón, coque retardado, coque fluido, coque acicular, coque de alta calidad, coque calcinado, granalla, esponjoso, etc.) está disponible en línea, en la página web goldbook.iupac.org o en *Pure Appl. Chem.*, 1995, vol. 67, n.º 3, páginas 473-506, "Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)".
- 40

El grafito puede ser natural/sintético o expandido. El grafito natural se puede usar directamente, tras una molienda y un posible tratamiento de purificación. El grafito sintético se obtiene generalmente del coque, tras un tratamiento térmico de alta temperatura (> 2500 K).

- El grafito expandido se obtiene del grafito natural o sintético mediante intercalación de agentes intercalantes adecuados (por ejemplo, ácido sulfúrico fumante y/o ácido nítrico) y posterior expansión térmica efectuada
- 45

rápidamente.

El grafito natural o sintético puede tener un diámetro de partícula promedio (MT50) que varía de 1 a 20 μm , con un área superficial que varía de 5 a 50 m^2/g . El grafito expandido puede tener un diámetro de partícula promedio que varía de 1 a 20 μm , con un área superficial que varía de 15 a 1000 m^2/g .

- 5 El aditivo inorgánico (d) comprende uno o más materiales inorgánicos que tienen al menos una banda de absorción entre 100 y 20 000 cm^{-1} , según se revela mediante un analizador de espectro en el infrarrojo cercano-medio.

10 Ejemplos de estos aditivos son titanatos, óxidos de titanio, óxido de silicio tal como aerogel de sílice y polvo de sílice, óxidos e hidróxidos de aluminio, sulfato de bario, silicatos tales como aluminosilicatos, silicatos de calcio (wollastonita) y silicatos de magnesio (talco), carbonatos tales como carbonato de calcio y/o de magnesio, sulfatos de calcio, óxido de calcio y zinc, bentonita, etc. Entre estos son preferibles el carbonato de calcio, el talco, la wollastonita y el óxido de titanio.

El polímero termoplástico, compatible con el poliestireno, y que tiene una $T_g > 100\text{ }^\circ\text{C}$, consiste esencialmente en resinas de poliéster, tales como PET o PBT, o resinas de poli(óxido de fenileno), todas ellas fácilmente disponibles en el mercado.

- 15 Se puede usar cualquier agente de expansión (e) capaz de ser englobado en la matriz polimérica vinil aromática para preparar los artículos expandidos objeto de la presente invención. Ejemplos normales son hidrocarburos alifáticos, freón, dióxido de carbono, alcoholes tales como alcohol etílico, agua, etc.

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

25 La carga usada para preparar las perlas o gránulos de polímeros expandibles, objeto de la presente invención, así como también los artículos expandidos, pueden comprender aditivos convencionales tales como pigmentos, agentes estabilizantes, agentes de nucleación, sistemas retardantes de la llama, agentes antiestáticos, agentes desmoldeadores, etc. En particular, la carga puede comprender un sistema retardante de la llama que contiene hasta un 5 % en peso de un aditivo bromado autoextinguible que contiene al menos un 30 % en peso de bromo y hasta un 2 % en peso de un producto sinérgico que contiene al menos un enlace lábil C-C o O-O, según se describe más adelante en la presente memoria.

30 Retardantes de la llama particularmente adecuados para la presente invención son compuestos alifáticos, cicloalifáticos, compuestos aromáticos bromados, tales como hexabromociclododecano (EBCD), pentabromo-monoclorociclohexano y pentabromofenil alil éter.

Productos sinérgicos que se pueden usar son peróxido de dicumilo (DCP), hidroperóxido de cumeno, 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexano, 3,4-dimetil-3,4-difenil-butano, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxinonano.

35 Las perlas o gránulos, objeto de la presente invención, se pueden preparar mediante polimerización en suspensión acuosa con sales inorgánicas de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato tricálcico o pirofosfato de magnesio, como agentes de suspensión. Estas sales se pueden añadir a la mezcla de polimerización o bien ya finamente subdivididas o bien sintetizadas *in situ* mediante reacción, por ejemplo, entre el pirofosfato de sodio y el sulfato de magnesio.

40 Dichas sales inorgánicas son favorecidas en su acción de suspensión por agentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo, dodecilsulfonato de sodio o sus precursores, tales como metabisulfito de sodio, según se describe en la patente US 3 631 014.

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

45 Según el proceso en suspensión, la reacción de polimerización es desencadenada por un sistema iniciador. El sistema iniciador comprende normalmente dos peróxidos, el primero con un tiempo de reducción a la mitad de una hora a 85-95 $^\circ\text{C}$ y el otro con un tiempo de reducción a la mitad de una hora a 110-120 $^\circ\text{C}$. Ejemplos de estos iniciadores son el hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo y el perbenzoato de terc-butilo.

50 El polímero o copolímero vinil aromático que se obtiene tiene un peso molecular promedio M_w que varía de 50 000 a 250 000, preferiblemente de 70 000 a 200 000. En general, más detalles sobre procedimientos para la preparación de polímeros expandibles vinil aromáticos en suspensión acuosa o, más en general, sobre la polimerización en suspensión, se pueden encontrar en *Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics* C31 (263) 215-299 (1991).

Para mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible aumentar la viscosidad de la solución reactiva de monómeros vinil aromáticos, que se han de suspender en agua, disolviendo un polímero vinil aromático en la misma,

hasta una concentración de un 1 a un 30 % en peso, preferiblemente de un 5 a un 20 %, calculado con respecto a los monómeros. La solución se puede obtener disolviendo un polímero preformado en la mezcla reactiva (por ejemplo polímero nuevo o productos residuales de polimerizaciones y/o expansiones previas) o mediante una prepolimerización de en masa del monómero, o mezcla de monómeros, hasta que se obtengan las concentraciones mencionadas previamente, y, continuando posteriormente la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los aditivos restantes.

Durante la polimerización en suspensión, se usan aditivos de polimerización, según métodos bien conocidos por los expertos en este campo, que son normalmente aquellos para la producción de polímeros vinil aromáticos expandibles, tales como agentes estabilizantes de la suspensión, agentes de transferencia de cadena, coadyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes, etc.

Los agentes de expansión se añaden preferiblemente durante la etapa de polimerización, o posteriormente mediante una tecnología de resuspensión. En particular, esta última comprende las siguientes etapas:

- polimerización de los monómeros en suspensión acuosa, en presencia de la carga;
- separación de las perlas así obtenidas;
- resuspensión de las perlas en agua y calentamiento hasta obtener una forma esférica de las mismas;
- adición a la suspensión de los agentes de expansión y mantenimiento de las perlas en contacto con los mismos hasta su impregnación; y
- nueva separación de las perlas.

Al final de la polimerización, se obtienen perlas/gránulos de polímero expandible esencialmente esféricos, con un diámetro promedio que varía de 0,2 a 2 mm, preferiblemente de 1 a 1,5 mm, en los que la carga total está homogéneamente dispersada.

Las perlas se descargan a continuación del reactor de polimerización y se lavan, de forma continua o discontinua, con agentes tensioactivos no iónicos o, como alternativa, con ácidos, según se describe en la patente US 5 041 465. A continuación, las perlas de polímero se pueden tratar térmicamente con aire caliente a una temperatura que varía de 30 a 60 °C.

Los gránulos o perlas, objeto de la presente invención, se pueden preparar también mediante polimerización en masa continua según un método que comprende las siguientes etapas en serie:

- I. mezclar el polímero o copolímero vinil aromático en forma granular o ya en estado fundido, con un peso molecular promedio Mw que varía de 50 000 a 250 000, preferiblemente de 70 000 a 200 000, con la carga (a)-(d) y, opcionalmente, con el polímero compatible y/o aditivos adicionales;
- II. opcionalmente, si aún no está en estado fundido, llevar la mezcla polimérica a una temperatura superior al punto de fusión del polímero o copolímero vinil aromático;
- III. incorporar el agente de expansión (e) y posiblemente una parte o la totalidad de dichos aditivos adicionales en el polímero fundido;
- IV. mezclar la composición polimérica así obtenida mediante elementos mezcladores estáticos o dinámicos; y
- V. granular la composición así obtenida en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.

Al final de la granulación, los gránulos de polímero expandible se pueden obtener con una forma esencialmente esférica que tienen un diámetro promedio que varía de 0,2 a 2 mm, preferiblemente de 1 a 1,5 mm, en los que la carga total está homogéneamente dispersada.

Según la presente invención, la etapa (I) se puede efectuar alimentando los gránulos poliméricos ya formados, posiblemente mezclados con productos residuales de procesado, en una extrusora con la carga. Los componentes individuales se mezclan en la misma y la porción polimérica se funde posteriormente y se añaden después un agente de expansión y otros posibles aditivos.

Como alternativa, el polímero se puede usar ya en estado fundido, procedente directamente de la planta de polimerización en solución, en particular a partir de la unidad de desgasificación relativa, según un proceso conocido por los expertos en este campo como "proceso en masa continua". El polímero fundido se alimenta a dispositivos adecuados, por ejemplo, un mezclador dinámico o un mezclador estático, en donde se mezcla con la carga, con el agente de expansión y, posiblemente, con el polímero compatible y aditivos adicionales. A continuación se extruye para dar el producto en gránulos expandibles, objeto de la presente invención.

Los gránulos así obtenidos se pueden refundir 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 la preparación de polímeros vinil aromáticos en masa continua, se describe en la solicitud de patente internacional WO 03/53651.

5 En general, es posible incorporar la carga o el polímero compatible en una o más mezclas madre, basadas en un polímero vinil aromático que tiene un peso molecular promedio Mw que varía de 50 000 a 250 000, preferiblemente de 70 000 a 200 000, a fin de facilitar su mezcla con la corriente polimérica y simplificar la gestión de la planta. En la mezcla madre, el contenido de carga varía de un 15 a un 70 % en peso.

10 En particular, en el caso de la polimerización en suspensión acuosa, la mezcla madre en pellas se puede disolver en el monómero vinil aromático. En el caso de una polimerización en masa, por otro lado, la mezcla madre en forma de pellas se puede mezclar con los gránulos o con el polímero en estado fundido procedente de la polimerización en solución.

15 Incluso más específicamente, en el caso de una polimerización en masa continua, la mezcla madre en pellas se puede disolver en la mezcla monómero vinil aromático/disolvente antes de alimentar esta al reactor de polimerización en solución.

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

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

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

25 Se proporcionan una serie de ejemplos ilustrativos y no limitantes en adelante en la presente memoria para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

Método de evaluación de la deformación inducida por la radiación solar

30 La evaluación de la deformación inducida por la radiación solar se efectuó en primer lugar colocando los productos finales (paneles de poliestireno) sobre dispositivos de exposición inclinados con respecto a la horizontal y expuestos a la acción de los rayos solares.

Se produjeron paneles de poliestireno expandible (EPS), que tenían un tamaño de 900 mm x 500 mm x 100 mm. Dichos paneles se aplicaron sobre los dispositivos de exposición anteriores durante un periodo de 15 días. Se observó entonces el grado de la contracción y la deformación de los productos finales, inducidas por la exposición solar.

35 Se observó que los productos cargados con coque, como en el ejemplo 1, no mostraban ninguna deformación o contracción, mientras que otros productos cargados con negro de carbón que tenían un área superficial fuera de los límites reivindicados, por ejemplo, el negro de carbón Printex 85, se deformaron y contrajeron en más de un 5 % en el lado más largo.

40 Cuando se aplica simultáneamente a diferentes materiales, el método permite distinguir la resistencia a la deformación de los diversos materiales. El ensayo, sin embargo, no es reproducible ya que depende de las condiciones atmosféricas que no se pueden predecir ni repetir.

Sobre la base de este aspecto crítico, se preparó un ensayo de laboratorio, usando una lámpara de rayos infrarrojos, descrita más adelante en la presente memoria, y al que se hará referencia posteriormente como "ensayo de la lámpara".

45 Tras la expansión y el moldeo, el material se cortó con un alambre caliente a fin de obtener muestras de ensayo con forma de paralelepípedo que tenían unas dimensiones de 190 mm x 90 mm x 16 mm. Las muestras de ensayo así obtenidas se descortezaron por medio de un dispositivo de corte con cuchilla rotatoria sobre dos superficies que tienen un área máxima, a fin de obtener muestras de ensayo con un espesor final igual a 13 mm.

50 Las muestras de ensayo así obtenidas se sometieron a una radiación procedente de una lámpara de infrarrojos de 375 W (Philips Infrarood modelo R125 IR CH, fabricada en Holanda), tras una etapa de precalentamiento de la lámpara de 15 minutos. La distancia entre la muestra de ensayo y la lámpara se establece en 440 mm. Las muestras de ensayo se disponen de modo que una de las dos superficies con un área máxima esté expuesta a la radiación infrarroja. Esta superficie se coloca perpendicularmente y centrada con respecto a la línea que une el filamento de la bombilla con el centro de la muestra de ensayo.

Al cabo de 10 minutos de exposición, las muestras de ensayo se retiran y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante al menos una hora.

5 La medición de la contracción y la deformación se efectúa mediante inmersión de la muestra de ensayo en un recipiente lleno de alcohol isopropílico. El volumen del producto final se calcula sobre la base del desplazamiento del volumen de líquido. El daño se calcula como la diferencia entre el volumen del producto final antes y después de la exposición a la lámpara.

Esta diferencia en volumen se debe tanto a la contracción del producto final como a la formación de orificios. Ambos tipos de daño hacen que el material se colapse con la consiguiente reducción de volumen del producto final.

Ejemplo 1

10 En un recipiente cerrado y agitado, se carga una mezcla que consiste en 150 partes en peso de agua, 0,2 partes de pirofosfato de sodio, 93 partes de estireno, 7 partes de α -metilestireno, 0,25 partes de hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo, 0,7 partes de EBCD, 0,2 partes de DCP, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo, y 1,5 partes de coque calcinado 4357 comercializado por la empresa Asbury Graphite Mills Inc. (EE.UU.), que tiene un diámetro de partícula MT50% de aproximadamente 5 μ m, un BET de aproximadamente 20 m²/g y 0,2 partes de CaCO₃, en forma
15 de nanopartículas (diámetro de partícula promedio de 70 nm) denominado MICROMAC UFC, comercializado por Macri Chimica. La mezcla se calienta con agitación hasta 90 °C.

20 Al cabo de aproximadamente 2 horas a 90 °C, se añaden 4 partes de una solución de polivinilpirrolidona al 10 %. La mezcla se calienta hasta 100 °C, todavía con agitación, durante 2 horas adicionales, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano, y la mezcla total se calienta durante 4 horas más hasta 125 °C, se enfría después y el lote se descarga. La composición del polímero resultó tener un 6 % de α -metilestireno.

25 Las perlas de polímero expandible así producidas se recogen posteriormente y se lavan con agua desmineralizada que contiene un 0,05 % de un agente tensioactivo no iónico que consiste en un alcohol graso condensado con óxido de etileno y óxido de propileno, comercializado por Huntsman con el nombre comercial de Empilan 2638. Las perlas se secan después en un flujo de aire caliente, se añade un 0,02 % de un agente tensioactivo no iónico, que consiste en un condensado de óxido de etileno y óxido de propileno sobre una base de glicerina, comercializado por Dow (Voranol CP4755), y se criban a continuación separando una fracción con un diámetro que varía de 1 a 1,5 mm.

Esta fracción resultó representar un 40 %, siendo el 30 % la fracción de entre 0,5 y 1 mm, el 15 % la fracción de entre 0,2 y 0,5 mm, y el 15 % la fracción gruesa de entre 1,5 y 3 mm.

30 Seguidamente se añaden un 0,2 % de monoestearato de glicerilo y un 0,1 % de estearato de zinc a la fracción de 1 a 1,5 mm.

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

35 Los bloques se cortaron después para preparar láminas planas sobre las que se iba a medir la conductividad térmica. La conductividad térmica, medida tras 5 días de residencia en un horno a 70 °C, fue de 32,0 mW/mK, mientras que la de una lámina que tenía igual densidad (18 g/l), preparada con un producto de referencia convencional (EXTIR A-5000)m fue de 38 mW/mK. La lámina se sometió al ensayo de la lámpara durante 10 min a una distancia de 44 cm desde la lámpara: no se observó ninguna deformación. Se efectuó también sobre la lámina el ensayo B2 de autoextinción: la muestra de ensayo pasó la prueba.

Ejemplo comparativo 1

40 Se adopta el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 1 excepto por que el coque se sustituye por 3 partes de negro de carbón Printex 85 producido por Degussa y la cantidad de EBCD se aumenta a un 2 % en peso y la cantidad de DCP a un 0,4 % en peso.

45 El Printex 85 tiene un diámetro de partícula de las partículas primarias de aproximadamente 16 nm, un número de yodo de aproximadamente 170 mg/g (según la norma ASTM 1510-08) y un área superficial (BET) de aproximadamente 200 m²/g.

La lámina obtenida tiene prácticamente la misma conductividad térmica que la del ejemplo 1, es decir, 32,0 mW/mK con una densidad de 18 g/l. La lámina se sometió al ensayo de la lámpara durante 10 min a 44 cm de la lámpara: se produjo un daño extenso de aproximadamente 5000 mm³.

Ejemplo 2

50 Se mezclan en una extrusora de doble husillo 94,5 partes de poliestireno N1782 producido por Polimeri Europa; 2 partes de etilen-bis-estereamida; y 7,5 partes del coque calcinado 4357 usado en el ejemplo 1. El producto extruido se usa como mezcla madre en la producción de las composiciones expandibles de la presente invención ilustradas más adelante en la presente memoria.

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

5 Se alimentan 123,8 partes de la mezcla madre preparada según se ha indicado previamente al reactor y se disuelven (total: 1000 partes). La reacción se lleva a cabo después a 125 °C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas. La composición fluida a la salida se alimenta después a un segundo reactor donde se completa la reacción a 135 °C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas.

10 La composición resultante, a la que se hará referencia en lo sucesivo como "Composición (A)", con una conversión del 72 %, se calienta a 240 °C y se alimenta después al desgasificador para eliminar el disolvente y los monómeros residuales. La composición polimérica resultante se caracteriza por una temperatura de transición vítrea de 104 °C, un índice de fluidez (MFI 200 °C, 5 kg) de 8 g/10 min, un peso molecular Mw de 200 000 g/mol y una relación Mw/Mn de 2,8, en donde Mw es el peso molecular promedio en peso y Mn el peso molecular promedio en número.

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

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

25 La Composición (B) se añade a 850 partes de la Composición (A) procedente del intercambiador de calor. Los ingredientes se mezclan después por medio de elementos mezcladores estáticos durante un tiempo de residencia promedio calculado de 7 minutos. La composición se distribuye después hasta la boquilla, donde es extruída a través de una serie de orificios que tienen un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y se corta con una serie de cuchillas de rotación (según el método descrito en la patente US 7 320 585).

La presión en la cámara de granulación es de 5 barg y la velocidad de cizallamiento se selecciona de modo que se obtengan gránulos con un diámetro promedio de 1,2 mm. Se usa agua como líquido de pulverización de enfriamiento y se usa nitrógeno como gas portador.

30 Los gránulos resultantes se secan con un secador centrífugo y se cubren después con un revestimiento. El revestimiento se prepara añadiendo a los gránulos 3 partes de monoestearato de glicerilo, 1 parte de estearato de zinc y 0,2 partes de glicerina por 1000 partes de gránulos secados. Los aditivos del revestimiento se mezclan con el granulado por medio de una mezcladora de husillo continua.

35 La expansión de los gránulos y el moldeo se efectúan según se describe en el ejemplo 1. La conductividad térmica resultó ser de 32,5 mW/mK.

Algunas de las láminas, obtenidas según se describe en el ejemplo 1, se colocan en un horno a 70 °C durante 2 días. Las muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) se recogen después para el ensayo de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de ensayo pasaron la prueba. La lámina se sometió al ensayo de la lámpara durante 10 min a una distancia de 44 cm desde la lámpara: no se observó ninguna deformación.

40 Ejemplo 3

Se mezclan en una extrusora de doble husillo 70,5 partes de poliestireno N1782 producido por Polimeri Europa; 2 partes de etilen-bis-estereamida; 7,5 partes de coque calcinado 4357 y 20 partes de CaCO₃ (el mismo que el del ejemplo 1). El producto extruído se usa como mezcla madre en la producción de las composiciones expandibles de la presente invención ilustradas más adelante en la presente memoria.

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

50 Se alimentan 123,8 partes de la mezcla madre preparada según se ha indicado previamente al reactor y se disuelven (total: 1000 partes). La reacción se lleva a cabo después a 125 °C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas. La composición fluida a la salida se alimenta después a un segundo reactor en el que se completa la reacción a 135 °C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas.

La composición resultante, a la que se hará referencia en lo sucesivo como "Composición (A)", con una conversión del 72 %, se calienta a 240 °C y se alimenta después al desgasificador para eliminar el disolvente y los monómeros residuales. La composición polimérica resultante se caracteriza por una temperatura de transición vítrea de 104 °C, un índice de fluidez (MFI 200 °C, 5 kg) de 8 g/10 min, un peso molecular Mw de 200 000 g/mol y una relación

Mw/Mn de 2,8.

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

5 Se alimentan 150 partes de poliestireno N2982 (aditivo) producido por Polimeri Europa a una segunda extrusora de doble husillo. Una bomba de engranajes aumenta la presión de alimentación de este aditivo fundido hasta 260 barg. Se presurizan entonces 47 partes de una mezcla de n-pentano (75 %) e i-pentano (25 %) y se inyectan en la alimentación del aditivo. La mezcla se completa mediante el uso de mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190 °C. La composición así obtenida se describe en adelante en la presente memoria como "Composición (B)".

10 Se sigue después el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 2 hasta que se obtienen láminas con una densidad de 18 g/l.

La conductividad térmica resultó ser de 32,5 mW/mK.

La lámina se sometió al ensayo de la lámpara durante 10 min a una distancia de 44 cm desde la lámpara: no se observó ninguna deformación.

15 **Ejemplo 4**

Se mezclan en una extrusora de doble husillo 83 partes de poliestireno N1782 producido por Polimeri Europa; 2 partes de etilen-bis-estereamida; 7,5 partes del coque calcinado 4357 usado en el ejemplo 1 y 7,5 partes de talco HTP2 producido por Imi Fabi. El producto extruido se usa como mezcla madre en la producción de las composiciones expandibles de la presente invención ilustradas más adelante en la presente memoria.

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

25 Se alimentan 123,8 partes de la mezcla madre preparada según se ha indicado previamente al reactor y se disuelven (total: 1000 partes). La reacción se lleva a cabo después a 125 °C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas. La composición fluida a la salida se alimenta después a un segundo reactor en el que se completa la reacción a 135 °C con un tiempo de residencia promedio de 2 horas.

30 La composición resultante, a la que se hará referencia en lo sucesivo como "Composición (A)", con una conversión del 72 %, se calienta a 240 °C y se alimenta después al desgasificador para eliminar el disolvente y los monómeros residuales. La composición polimérica resultante se caracteriza por una temperatura de transición vítrea de 104 °C, un índice de fluidez (MFI 200 °C, 5 kg) de 8 g/10 min, un peso molecular Mw de 200 000 g/mol y una relación Mw/Mn de 2,8.

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

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

40 El producto resultante se procesa según se describe en el ejemplo 2 hasta que se obtienen láminas con una densidad de 18 g/l.

La conductividad térmica resultó ser de 32,5 mW/mK.

45 Algunas de las láminas, obtenidas según se describe en el ejemplo 1, se colocan en un horno a 70 °C durante 2 días. Las muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) se recogen después para el ensayo de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de ensayo pasaron la prueba. La lámina se sometió al ensayo de la lámpara durante 10 min a una distancia de 44 cm desde la lámpara: no se observó ninguna deformación.

Ejemplo 5

50 Se mezclan en una extrusora de doble husillo 947,8 partes de poliestireno N1782 producido por Polimeri Europa; 13 partes de grafito UF2 producido por Graphit Kropfmuehl AG; 2,2 partes del CaCO₃ usado en el ejemplo 1; 20 partes de la mezcla de poli(óxido de fenilo) y poliestireno Noryl N110 producida por General Electric; 15 partes de hexabromociclododecano Saytex HP900 producido por Albemarle y 2 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-

difenilbutano) comercializado por Akzo Nobel.

Una bomba de engranajes aumenta la presión de la mezcla así compuesta hasta 250 barg.

5 Se presurizan entonces 50 partes de una mezcla de n-pentano (75 %) e i-pentano (25 %) y se inyectan en la composición polimérica aguas abajo de la bomba de engranajes. Los componentes se mezclan a continuación mediante mezcladores estáticos, a una temperatura de aproximadamente 190 °C.

El producto se enfría hasta 180 °C por medio de un intercambiador de calor, y posteriormente se granula y se procesa según se ha descrito en el ejemplo 2, hasta que se obtienen láminas con una densidad de 18 g/l.

La conductividad térmica resultó ser de 32 mW/mK.

10 Algunas de las láminas, obtenidas según se describe en el ejemplo 1, se colocan en un horno a 70 °C durante 2 días. Una lámina se sometió al ensayo de la lámpara durante 10 min a una distancia de 44 cm desde la lámpara: no se observó ninguna deformación.

Ejemplo comparativo 2

15 Se repitió el ejemplo 5, aunque sustituyendo las 20 partes de Noryl N110 por una cantidad igual de poliestireno N1782. El producto se enfría hasta 180 °C por medio de un intercambiador de calor, y posteriormente se granula y se procesa según se ha descrito en el ejemplo 5, hasta que se obtienen láminas con una densidad de 18 g/l.

La conductividad térmica resultó ser de 32 mW/mK.

20 Las muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) se recogen después para el ensayo de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de ensayo pasaron la prueba. La lámina se sometió al ensayo de la lámpara durante 10 min a una distancia de 44 cm desde la lámpara: se observó una deformación de la muestra de ensayo, revelando un daño igual a aproximadamente 2000 mm³.

Ejemplo comparativo 3

25 Se repitió el ejemplo 5, aunque usando la siguiente mezcla polimérica: 935 partes de poliestireno N1782 producido por Polimeri Europa; 35 partes de grafito UF2; 25 partes de hexabromociclododecano Saytex HP900 producido por Albemarle y 5 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano) comercializado por Akzo Nobel. El producto se enfría hasta 180 °C por medio de un intercambiador de calor, y posteriormente se granula y se procesa según se ha descrito en el ejemplo 6, hasta que se obtienen láminas con una densidad de 18 g/l.

La conductividad térmica resultó ser de 30 mW/mK.

30 Las muestras de ensayo (9 cm x 19 cm x 2 cm) se recogen después para el ensayo de comportamiento al fuego según la norma DIN 4102. Las muestras de ensayo pasaron la prueba. La lámina se sometió al ensayo de la lámpara durante 10 min a una distancia de 44 cm desde la lámpara: se observó una deformación significativa de la muestra de ensayo, revelando un daño igual a aproximadamente 6000 mm³.

REIVINDICACIONES

1. Artículos expandidos para aislamiento térmico con resistencia mejorada a la radiación solar que comprenden una matriz polimérica expandida, obtenida mediante expansión y sinterización de perlas/gránulos de un polímero o copolímero vinil aromático, en cuyo interior está dispersada homogéneamente una carga, que comprende:
- 5 a. un 0,1-10 % en peso, preferiblemente un 0,2-3 %, de coque que tiene un diámetro promedio (MT50) que varía de 2 a 20 μm y/o grafito sintético, natural o expandido que tiene un diámetro promedio (MT50) que varía de 1 a 20 μm ;
- b. un 0-5 % en peso, preferiblemente un 0,1-2 %, de un aditivo bromado autoextinguible posiblemente termoestabilizado;
- c. un 0-2 % en peso, preferiblemente un 0,1-1,3 %, de un producto sinérgico para el aditivo autoextinguible (b);
- 10 d. un 0-10 % en peso, preferiblemente un 0,15-6 %, de al menos un aditivo inorgánico activo en las longitudes de onda que varían de 100 a 20 000 cm^{-1} ;
- e. un 1-10 % en peso, preferiblemente un 1,5-8 %, de un agente de expansión;
- en donde dichos porcentajes se calculan con respecto al peso total de las perlas/gránulos y en donde el complemento hasta el 100 % es una matriz polimérica (f) que consiste en (f1) un copolímero de estireno y de un 0,01 a un 15 % en peso, con respecto al copolímero, de al menos un comonomero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo y/o (f2) una mezcla de poliestireno y un polímero termoplástico compatible con el poliestireno y que tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) > 100 °C.
- 15
2. Los artículos expandidos según la reivindicación 1, que consisten en láminas planas para aislamiento térmico en la industria de la construcción, que tienen una densidad que varía de 8 a 50 g/l y un espesor de 1 a 50 cm.
- 20 3. Artículos expandidos que consisten en láminas extruidas expandidas de polímeros vinil aromáticos que comprenden una matriz celular continua que consiste en:
- (f1) un copolímero vinil aromático que comprende estireno y al menos un comonomero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo; y/o
- (f2) una mezcla de poliestireno y un polímero termoplástico compatible con el poliestireno y que tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) > 100 °C,
- 25 en donde dicha lámina expandida tiene una densidad que varía de 10 a 200 g/l, un tamaño promedio de celda de la matriz celular que varía de 0,05 a 1,00 mm y comprende la carga de (a) a (d) en las cantidades descritas en la reivindicación 1.
- 30 4. Los artículos expandidos según la reivindicación 1, en donde el comonomero se selecciona entre α -metilestireno y para-metilestireno.
5. Los artículos expandidos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero termoplástico compatible con el poliestireno y que tiene una Tg > 100 °C, es hasta un 10 % en peso, con respecto a la mezcla polimérica (f2).
- 35 6. Los artículos expandidos según la reivindicación 5, en donde el polímero termoplástico compatible es poli(óxido de fenileno).
7. Los artículos expandidos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aditivo inorgánico (d) comprende un material inorgánico que tiene al menos una banda de absorción entre 100 y 20 000 cm^{-1} , según se revela mediante un analizador de espectro en el infrarrojo cercano y medio, y se selecciona entre titanatos, óxidos de titanio, óxido de silicio tal como aerogel de sílice y polvo de sílice, óxidos e hidróxidos de aluminio, sulfato de bario, silicatos tales como aluminosilicatos, silicatos de calcio y silicatos de magnesio, carbonatos tales como carbonato de calcio y/o de magnesio, sulfatos de calcio, óxido de calcio y zinc, bentonita.
- 40 8. Perlas/gránulos basados en polímeros vinil aromáticos expandibles adecuados para la preparación de los artículos expandidos según las reivindicaciones 1 a 7, que comprenden:
- A. una matriz polimérica vinil aromática que consiste esencialmente en:
- 45 - un copolímero de estireno y de un 0,01 a un 15 % en peso, con respecto al polímero, de al menos un comonomero vinil aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo (f1) y/o;
- una mezcla de poliestireno y un polímero termoplástico compatible con el poliestireno y que tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) > 100 °C (f2); y
- B. una carga que comprende:

- a. un 0,1-10 % en peso, preferiblemente un 0,2-3 %, de coque que tiene un diámetro promedio (MT50) que varía de 2 a 20 μm y/o grafito sintético, natural o expandido que tiene un diámetro promedio que varía de 1 a 20 μm ;
- b. un 0-5 % en peso, preferiblemente un 0,1-2 %, de un aditivo bromado autoextinguible posiblemente termoestabilizado;
- 5 c. un 0-2 % en peso, preferiblemente un 0,2-1,3 %, de un producto sinérgico para el aditivo autoextinguible (b);
- d. un 0-10 % en peso, preferiblemente un 0,15-6 %, de al menos un aditivo inorgánico activo en las longitudes de onda que varían de 100 a 20 000 cm^{-1} ;
- e. un 1-10 % en peso, preferiblemente un 1,5-8 %, de un agente de expansión;
- en donde los porcentajes se calculan con respecto al total de la composición A y B.
- 10 9. Las perlas/gránulos expandibles según la reivindicación 8, en donde el comonomero se selecciona entre α -metilestireno y para-metilestireno.
10. Las perlas/gránulos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, donde el polímero termoplástico compatible con el poliestireno y que tiene una $T_g > 100$ °C, varía hasta un 10 % en peso, con respecto a la mezcla polimérica (f2).
- 15 11. Las perlas/gránulos expandibles según la reivindicación 10, en donde el polímero termoplástico compatible es poli(óxido de fenileno).
12. Un proceso para la preparación de perlas o gránulos según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende la disolución/dispersión de la carga (a)-(d) en la fase monomérica, seguida de la polimerización en suspensión acuosa y la adición del agente de expansión (e).
- 20 13. Un proceso para la preparación de perlas o gránulos según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende:
- I. mezclar el polímero o copolímero vinil aromático en gránulos o ya en estado fundido, con un peso molecular promedio M_w que varía de 50 000 a 250 000, preferiblemente de 70 000 a 200 000, con la carga (a)-(d) y, opcionalmente, con el polímero compatible y/o aditivos adicionales;
- 25 II. opcionalmente, si aún no está en estado fundido, llevar la mezcla polimérica a una temperatura superior al punto de fusión del polímero o copolímero vinil aromático;
- III. incorporar el agente de expansión (e) y posiblemente una parte o la totalidad de dichos aditivos adicionales, en la mezcla fundida;
- IV. mezclar la composición polimérica así obtenida mediante elementos mezcladores estáticos o dinámicos; y
- 30 V. granular la composición así obtenida en un dispositivo que comprende una boquilla, una cámara de corte y un sistema de corte.