

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 954**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)  
**C08J 9/14** (2006.01)  
**C08L 25/04** (2006.01)  
**C08J 9/16** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2016 PCT/EP2016/050627**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016 WO16113332**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2016 E 16701911 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3245247**

54 Título: **Combinación de sílice y grafito y su uso para reducir la conductividad térmica de una espuma de polímero aromático de vinilo**

30 Prioridad:

**14.01.2015 EP 15461506**

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

**07.06.2019**

73 Titular/es:

**SYNTHOS S.A. (100.0%)  
ul. Chemików 1  
32-600 Oswiecim, PL**

72 Inventor/es:

**KONDRATOWICZ, FILIP LUKASZ;  
ROJEK, PIOTR;  
MIKOSZEK-OPERCHALSKA, MARZENA y  
UTRATA, KAMIL**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

**Observaciones:**

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

**ES 2 715 954 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

Combinación de sílice y grafito y su uso para reducir la conductividad térmica de una espuma de polímero aromático de vinilo

5

La presente invención se refiere al uso de a) un cierto tipo de sílice en combinación con b) un cierto tipo de grafito, para reducir la conductividad térmica de una espuma de polímero aromático de vinilo. La invención también se refiere a procedimientos para la preparación de granulados de polímero expandibles y al granulado de polímero expandible. La invención se refiere además a una espuma de polímero aromático de vinilo y a una mezcla madre

10

que comprende la mezcla de a) con b).

Los polímeros aromáticos de vinilo son conocidos y se usan para la preparación de productos expandidos que son adoptados en diversas aplicaciones, de las cuales la más importante es el aislamiento térmico. Por este motivo existe una demanda continuamente creciente de polímeros aromáticos de vinilo expandidos con baja conductividad

15

térmica, así como buenas propiedades mecánicas y de autoextinción.

En general se sabe que la adición de aditivos atérmanos del grupo de absorbentes de calor (por ejemplo, negro de carbón), dispersores de calor (por ejemplo, minerales del grupo de sílices y óxidos de titanio) y reflectores de calor (por ejemplo, pigmento de aluminio y grafito) disminuye la conductividad térmica de una espuma de polímero aromático de vinilo. Los ejemplos de dichos tipos de polímeros son los que se obtienen por polimerización de suspensión de monómeros aromáticos de vinilo (en particular de estireno) y opcionalmente comonómeros. Otros ejemplos de dicho tipo de polímeros son los que se obtienen por la extrusión de poliestireno de uso genérico o sus copolímeros.

20

Normalmente, la adición de una combinación de aditivos atérmanos que pueden absorber o dispersar la radiación por calor para prolongar la trayectoria de los rayos IR produce una disminución importante de la conductividad térmica. Sin embargo, la adición de reflectores IR produce el efecto más ventajoso. Una combinación de dispersores IR y reflectores IR puede influir en la reducción de la concentración de absorbentes de IR típicos (tales como negro de carbón) y conduce a una mejora del efecto de autoextinción de las espumas de poliestireno. Sin embargo, una

30

adición de negro de carbón, especialmente en procedimientos de extrusión, requiere la adición de una cantidad relativamente elevada de piroretardante bromado, para mantener propiedades de autoextinción aceptables, por ejemplo, un rendimiento adecuado para superar la prueba de inflamabilidad según la norma de la industria alemana DIN 4102 (B1, B2).

35

La baja estabilidad térmica de espumas hechas de polímeros aromáticos de vinilo con carga de aditivos atérmanos basados en carbono es también un problema. Dichas espumas, que tienen color negro o gris, absorben una cantidad relativamente alta cantidad de energía calorífica, con lo que las planchas aislantes hechas de los mismos y aplicadas en los muros de construcción pueden contraerse o deformarse significativamente. Así, puede deteriorarse el rendimiento de aislamiento. Finalmente, cuando se intenta crear una estructura óptima de las celdas con una

40

distribución del tamaño de las celdas estrecho, con el fin de obtener materiales con conductividad térmica reducida significativamente, se identificaron varios problemas cuando se usaba negro de carbón, grafito o especialmente aditivos atérmanos minerales, debido a que estos aditivos actúan también como agentes de nucleación y tienen un efecto negativo en la formación de burbujas.

45

Por otra parte, la presencia de pequeñas cantidades de cargas atérmanas del tipo dispersor de calor no produce un deterioro sustancial de las propiedades de autoextinción de la espuma de polímero piroretardante. Al contrario, estas propiedades son mejoradas, aunque la disminución de la conductividad térmica de la espuma no es tan pronunciada como lo sería en espumas que comprenden aditivos basados en carbono, es decir, que comprenden aditivos atérmanos del tipo absorbente de calor o reflector de calor (en particular, negros de carbón y/o grafitos).

50

El documento WO 2006/058733 A1 enseña granulados de polímero de estireno expandibles que contienen a) carga seleccionada entre el grupo de materiales de polvos inorgánicos (tales como ácido silícico) y b) negro de carbón o grafito. La cantidad de a) carga es del 5 al 50 % en peso, y la cantidad de b) negro de carbón o grafito es del 0,1 al 10 % en peso. La carga del documento WO 2006/058733 A1 tiene un diámetro de partícula medio comprendido en

55

un intervalo de 1 a 100 µm.

El documento WO 2008/061678 A2 describe el uso de negro de carbón que tiene una conductividad eléctrica específica, y opcionalmente grafito, para reducir la conductividad térmica de polímeros aromáticos de vinilo expandibles.

60

El documento WO 2012/024708 A1 enseña espumas de polímeros que contienen partículas atérmicas basadas en carbono. El carbono de las partículas atérmicas está dispuesto parcialmente de una forma grafitica y está presente también como carbón turbostrático.

- 5 El documento EP 0 620 246 A1 enseña el uso de materiales atérmicos en espuma dura de poliestireno (EPS o XPS). Los ejemplos de materiales atérmicos son óxidos metálicos (tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxidos no metálicos (tales como  $\text{SiO}_2$ ), polvo metálico, polvo de aluminio, carbono (tal como negro de carbón, grafito o incluso diamante) o colorantes o pigmentos de colorantes orgánicos.
- 10 El documento JP 63183941 enseña el uso de pigmento de aluminio, dióxido de titanio y grafito, que tiene un tamaño de partícula y una reflexividad de la radiación térmica específicos, para reducir la conductividad térmica de las espumas de poliestireno. El polvo de sílice usado en el Ejemplo 6 tal como se recoge en la Tabla 1 del documento JP-63.183.941 tiene un tamaño de partícula medio de 3,2  $\mu\text{m}$ .
- 15 El documento EP 1 159 338 A enseña poliestireno expandible (EPS) que contiene partículas de aluminio y opcionalmente grafito. Además, los documentos EP 0 863 175, EP 0 981 574, EP 1 758 951, DE 198 28 250 A1, WO 98/51734 A1, EP 1 031 600 A2, EP 1 661 940 A1, WO 02/055594 A1 y EP 1 771 502 A2 enseñan el uso de grafito en espumas de poliestireno.
- 20 El documento US 2012/0091388 A1 describe polímeros aromáticos de vinilo expandidos que comprenden a. grafito, b. aditivo bromado de autoextinción opcional, c. sinérgico opcional para b., y d. aditivo inorgánico opcional. Un ejemplo de d. aditivo inorgánico es óxido de silicio (tal como aerosilice). La superficie BET de una aerosilice típica está muy por encima de 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , y el tamaño de partícula está muy por debajo de 10 nm. Cuando se usa aerosilice por ejemplo en un procedimiento de extrusión para la producción de granulado de polímeros aromáticos de vinilo
- 25 expandible, es imposible estabilizar el procedimiento incluso en presencia de pequeñas cantidades de aerosilice, por ejemplo, por debajo del 1 % en peso: debido al valor muy elevado de BET en la aerosilice, la modificación resultante de reología es tan intensa que la presión aumenta sustancialmente, y no es posible estabilizar el procedimiento y el granulado.
- 30 El documento US 2007/112082 A1 describe moldeados de espuma moldeable cuya densidad está en el intervalo de 8 a 200  $\text{g/l}$ , que puede obtenerse por fusión de perlas de espuma previamente espumadas compuestas por materiales de polímeros termoplásticos con carga peletizados expandibles, y un procedimiento para preparar los materiales de polímeros peletizados expandibles.
- 35 El documento EP 2 025 961 A2 enseña un procedimiento en dos etapas para la producción de granulado de poliestireno expandible. El procedimiento incluye el mezclado de partículas de grafito con una resina basada en estireno y la extrusión de la composición, y la realización de polimerización de semillas mediante la suspensión de microgranzas que contienen grafito en agua y la adición de monómero basado en estireno.
- 40 El documento WO 2012/024709 A1 enseña polímeros expandibles pirorretardantes que contienen aditivos sólidos basados en carbono que contienen azufre, en los que el contenido de azufre es de al menos 2.000 ppm. Los ejemplos del aditivo sólido son antracita, coque y polvo de carbón.

Una espuma de polímero expandida deseada debe contener carga o cargas atérmicas de un tipo y en una cantidad

45 que mantengan las propiedades mecánicas y de autoextinción de la espuma en el mismo intervalo que un polímero expandido sin dichas cargas, y que al mismo tiempo reduzcan la conductividad térmica de la espuma.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora de acuerdo con la presente invención que el uso concurrente de

- 50 a) un cierto tipo de sílice, en una cantidad específica, y b) un cierto tipo de grafito, en una cantidad específica,
- disminuye la conductividad térmica de una espuma de polímero aromático de vinilo (de manera que la disminución se mide de acuerdo con la ISO 8301), sin afectar de forma adversa a la inflamabilidad y las propiedades mecánicas de la espuma, y que este efecto es especialmente pronunciado si a) el tipo de sílice y b) el tipo de grafito se usan en
- 55 una relación de peso, es decir, a):b), en un intervalo de 1:1 a 1:10.

La presente invención tiene los aspectos siguientes:

- (I) el uso de a) sílice en combinación con b) grafito, para reducir la conductividad térmica de una espuma de
- 60 polímero aromático de vinilo;

(II) procedimientos para la preparación de granulado de polímero expandible;

(III) granulado de polímero expandible que comprende uno o más propulsores, a) sílice, b) grafito y c) polímero aromático de vinilo;

(IV) espuma de polímero aromático de vinilo expandida que comprende a) sílice, b) grafito y c) polímero aromático de vinilo; y

10 (V) una mezcla madre que comprende a) sílice, b) grafito y c) polímero aromático de vinilo.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

En un primer aspecto, la invención se refiere al uso de a) un cierto tipo de sílice en combinación con b) un cierto tipo de grafito, para reducir la conductividad térmica de una espuma de polímero aromático de vinilo.

El polímero usado de acuerdo con la invención se basa en uno (o más) monómeros aromáticos de vinilo, preferentemente estireno, y opcionalmente uno o más comonómeros, es decir, es un homopolímero o un copolímero. La composición de polímero comprende, además del componente de polímero, a) sílice y b) grafito, y normalmente y preferentemente una variedad de aditivos adicionales, tal como se expone más adelante.

#### Sílice

La sílice tal como se usa de acuerdo con la invención es amorfa y tiene las siguientes propiedades específicas:

(i) una superficie BET de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g y,

(ii) un tamaño de partícula medio en un intervalo de 3 nm a 1.000 nm.

El procedimiento para determinar la superficie BET de la sílice se basa preferentemente en las normas ASTM C1069 e ISO 9277 y se realiza del modo siguiente: en la primera etapa, se secan de 2 a 5 g de muestra a 105 °C y se colocan en un desecador para enfriamiento y posteriormente se desgasifican. Posteriormente, se pesan de 0,3 a 1,0 g del material seco en un tubo de ensayo y se colocan en la unidad de desgasificación durante aproximadamente 30 min. Posteriormente, se transfiere la muestra a la unidad de medición y se mide usando el instrumento Micromeritics Tristar 3000.

La sílice tal como se usa según la invención tiene preferentemente una superficie BET en un intervalo de 3 a 80 g/m<sup>2</sup>, más preferentemente de 5 a 70 m<sup>2</sup>/g, con la máxima preferencia de 8 a 60 m<sup>2</sup>/g, tal como de 10 a 50 m<sup>2</sup>/g, en particular de 13 a 40 m<sup>2</sup>/g, o de 15 a 30 m<sup>2</sup>/g, tal como aproximadamente 20 m<sup>2</sup>/g.

Por otra parte, la sílice tal como se usa según la presente invención se define por un tamaño de partícula medio, medido según el procedimiento detallado más adelante, de 3 nm a 1.000 nm.

El tamaño de partícula medio en la descripción de la presente invención significa un tamaño de partícula primario medio, D(v, 0,5) o d(0,5), y es el tamaño para el cual el 50 % de la muestra es menor y el 50 % es mayor que él. Este valor se conoce también como Diámetro Medio en Masa (DMM) o media de la distribución del volumen.

El procedimiento para determinar el tamaño de partícula medio se realiza del modo siguiente: en la primera etapa, se colocan 45 g de agua destilada y 5 g de muestra en un vaso de precipitado y se agita para permitir que toda la muestra se humedezca. Posteriormente, se dispersa la muestra en una sonda ultrasónica externa durante 5 min al 100 % de amplitud. La medición se realiza automáticamente usando el programa de aglomerado primario en un dispositivo Malvern MasterSizer 2000.

Se prefiere que el tamaño de partícula medio de la sílice tal como se usa según la presente invención esté en un intervalo de 20 a 800 nm, preferentemente de 30 a 600 nm, tal como de 40 a 400 nm, en particular de 100 a 200 nm.

Según la presente invención, la sílice está presente en una cantidad del 0,01 a menos del 2 % en peso, basándose en el peso del polímero (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante).

Preferentemente, la sílice está presente en una cantidad del 0,1 al 1,6 % en peso, más preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso, tal como aproximadamente el 1,0 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo

(incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante).

La sílice según la invención es dióxido de silicio amorfo (es decir, no cristalino), y las partículas de sílice tienen preferentemente forma esférica.

5

Lo más preferido es que la sílice a) tal como se usa según la presente invención comprenda un tipo de material Sidistar de ELKEM, normalmente con un tamaño de partícula primario medio de aproximadamente 150 nm y un área de superficie BET baja de aproximadamente 20 m<sup>2</sup>/g, y lo más preferido es que a) sea Sidistar T120.

## 10 Grafito

El grafito tal como se usa en la invención tiene las siguientes propiedades:

(i) un contenido de carbono en un intervalo del 50 al 99,99 % en peso y

15

(ii) un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm.

Preferentemente, el contenido de carbono del grafito está en un intervalo del 95 al 99,9 % en peso y más preferentemente por encima del 99,5 % en peso. Preferentemente, el contenido de carbono se mide según el procedimiento L-03-00A de la empresa GK.

20

El grafito tal como se usa según la invención tiene un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm, medido preferentemente según el procedimiento L-03-00 de la empresa GK, que es un procedimiento de difracción de láser que usa un equipo analizador de tamaño de partículas Cilas 930. Se prefiere que el tamaño de partícula del grafito tal como se usa según la invención sea de 0,1 a 30 µm. El intervalo de tamaño de partícula más preferido es de 0,5 a 25 µm, en particular de 1 a 10 µm; específicamente, por ejemplo, un intervalo de 3 a 8 µm.

25

El tamaño de partícula medio del grafito está preferentemente en un intervalo de 5 a 7 µm, D90 en un intervalo de 7 a 15 µm y D100 en un intervalo de 15 a 20 µm.

30

El contenido de azufre del grafito tal como se usa según la invención está preferentemente en un intervalo de 10 a 2.000 ppm, medido según la ASTM D1619, preferentemente de 100 a 1.500 ppm, en particular de 400 a 1.000 ppm.

El contenido de cenizas del grafito tal como se usa según la invención está preferentemente en un intervalo del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1 % en peso, en particular por debajo del 0,5 % en peso. El contenido de cenizas se mide preferentemente según el procedimiento L-02-00 de la empresa GK.

35

El contenido de humedad del grafito tal como se usa según la invención está preferentemente en un intervalo del 0,01 al 1 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,5 % en peso, en particular por debajo del 0,4 % en peso. El contenido de humedad se mide preferentemente según un procedimiento de la empresa GK (L-01-00).

40

El grafito está presente según la invención en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante), preferentemente en un intervalo del 1,0 al 8,0 % en peso, más preferentemente en un intervalo del 1,5 a 7,0 % en peso, en particular en un intervalo del 2,0 al 6,0 % en peso, tal como en un intervalo del 2,5 al 5,0 % en peso, por ejemplo en un intervalo del 3 al 4 % en peso.

45

Preferentemente, a) la sílice y b) el grafito se usan en una relación de peso a):b) en un intervalo de 1:1,5 a 1:8,

50 más preferentemente a) la sílice y b) el grafito se usan en una relación de peso a):b) en un intervalo de 1:2 a 1:5,

con la máxima preferencia a) la sílice y b) el grafito se usan en una relación de peso a):b) de aproximadamente 1:3.

El mejor rendimiento en espumas en términos de

55

i) disminución de la conductividad térmica (de manera que la disminución se mide según la ISO 8301),

ii) aumento en las propiedades mecánicas específicas (de manera que el aumento en la resistencia a la compresión y en la resistencia a la flexión se mide de acuerdo con la EN 13163) y

60

iii) mejora en las propiedades de autoextinción (de manera que la mejora se mide de acuerdo con la EN ISO 11925-2, preferentemente, medido de acuerdo con la DIN 4102 B1, B2)

5 se consigue, acompañado por una reducción en el contenido de grafito requerido, cuando está presente específicamente Sidistar T120 de Elkem en combinación con el grafito natural CR5995 de GK, en una relación de peso de aproximadamente 1:3. A continuación es posible reducir el contenido de grafito a aproximadamente el 3 % en peso, y mantener la conductividad térmica al mismo nivel que si se usaran del 5 al 6 % de grafito, mientras que las propiedades mecánicas mejoran significativamente, en comparación con la espuma que contiene del 5 al 6 % en peso de grafito sin adición de Sidistar T120.

10 El polímero usado de acuerdo con todos los aspectos de la invención se basa en uno (o más) monómeros o monómeros aromáticos de vinilo, preferentemente estireno, y opcionalmente uno o más comonómeros, es decir, es un homopolímero o un copolímero.

15 La adición a estireno de un comonómero de un comonómero de estireno específico que posee impedimento estérico, en particular p-terc-butilestireno, o comonómero de alfa-metil-estireno, o algún otro comonómero de estireno con impedimento estérico, puede aumentar ventajosamente la temperatura de transición vítrea de dicho copolímero aromático de vinilo. De esta manera, la adición de un comonómero de estireno específico al monómero de estireno mejora la estabilidad térmica del copolímero aromático de vinilo, lo que conduce posteriormente a una

20 mejor estabilidad dimensional de bloques moldeados hechos con los mismos.

El copolímero aromático de vinilo tal como se usa en la presente invención está comprendido preferentemente entre el 1 y el 99 % en peso de monómero de estireno y de forma correspondiente entre el 99 y el 1 % en peso de monómero de p-terc-butilestireno, del modo siguiente (cantidades en % en peso, basadas en la cantidad total de

25 monómero):

Monómero	Preferido (% en peso)	Más preferido (% en peso)	Lo más preferido (% en peso)
Estireno	1-99	50-99	70-98
p-terc-butilestireno	99-1	1-50	30-2

Alternativamente, el copolímero aromático de vinilo tal como se usa en la presente invención está comprendido preferentemente entre el 1 y el 99 % en peso de monómero de estireno y de forma correspondiente entre el 99 y el 1 % en peso de monómero de alfa-metil-estireno, del modo siguiente (cantidades en % en peso, basadas en la

30 cantidad total de monómero):

Monómero	Preferido (% en peso)	Más preferido (% en peso)	Lo más preferido (% en peso)
Estireno	1-99	50-98	75-95
alfa-metil-estireno	99-1	2-50	25-5

Además de los componentes obligatorios a) y b) anteriores, los materiales según la invención (la composición de

35 polímero, el granulado, la espuma y la mezcla madre) pueden contener aditivos adicionales, tal como se expone más adelante.

Por ejemplo, la espuma de polímero comprende preferentemente además uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre a) aditivo inorgánico en polvo distinto de sílice, b) aditivo de carbono en polvo distinto de grafito

40 y c) geopolímero en polvo o material compuesto de geopolímero en polvo. El aditivo inorgánico en polvo se selecciona preferentemente entre polvos de fosfato de calcio y mineral con estructura de perovskita. El aditivo de carbono en polvo se selecciona preferentemente entre polvos de negro de carbón, coque de petróleo, negro de carbón grafitizado, óxidos de grafito y grafeno.

#### 45 Fosfato de calcio

El fosfato de calcio tal como se usa normalmente según la invención tiene un tamaño de partícula, medido por difracción láser, de 0,01 µm a 100 µm. Se prefiere que el tamaño de partícula sea de 0,1 µm a 50 µm, tal como de 0,5 µm a 30 µm. El fosfato de calcio es preferentemente fosfato de tricalcio (específicamente un tipo de

50 hidroxiapatita).

Según la presente invención, el fosfato de calcio, si está presente, se usa preferentemente en una cantidad del 0,01

al 50 % en peso, basándose en el peso de polímero aromático de vinilo que incluye aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluye propulsante, más preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, con la máxima preferencia del 0,5 al 10 % en peso, en particular del 1 al 8 % en peso.

## 5 Perovskita

En una realización preferida de la presente invención, la conductividad térmica (medida según la ISO 8301) disminuye, las propiedades mecánicas mejoran (las resistencias a la compresión y a la flexión aumentan, medido según EN 13163) y/o las propiedades de autoextinción mejoran (medido según la EN ISO 11925, o medido incluso según la DIN 4102/B1, B2) en una espuma de polímero aromático de vinilo, mediante el uso de un mineral de la fórmula general  $ABX_3$ , siendo A y B cationes y siendo X aniones, en la que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita (en lo sucesivo "*mineral que tiene estructura de perovskita*" o "*perovskita*"). Este tipo de aditivo reduce el desarrollo de llama mediante la creación de residuo de carbón con mayor viscosidad y reduce así el goteo y la formación de llama.

La concentración de perovskita preferida para una disminución de la conductividad térmica y un aumento adicional de las propiedades mecánicas y de autoextinción está en un intervalo del 0,01 al 50 % en peso, basándose en el peso de polímero aromático de vinilo en el granulado que incluye aditivos sólidos y, en su caso, líquidos, pero excluye el propulsante, más preferentemente del 0,05 al 25 % en peso, con la máxima preferencia del 0,1 al 15 % en peso, en particular del 0,5 al 12 % en peso, tal como del 1 al 8 % en peso.

Preferentemente, A se selecciona entre el grupo que consiste en Ca, Sr, Ba, Bi, Ce, Fe, y mezclas de los mismos. Por otra parte, el átomo A puede estar representado también por grupos orgánicos-inorgánicos híbridos, por ejemplo  $(CH_3NH_3)^+$ .

El átomo B está representado preferentemente por Ti, Zr, Ni, Al, Ga, In, Bi, Sc, Cr, Pb así como grupos amonio. El átomo X está representado preferentemente por oxígeno o ion haluro, o mezclas de los mismos.

Entre los representantes más preferidos de estructuras de perovskita están  $BaTiO_3$  dieléctrico, semiconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  de alta temperatura, materiales que muestran magnetorresistencia  $R_{1-x}A_xMnO_3$ , en los que  $R = La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  u otro ion térreo,  $A = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Bi^{2+}$ ,  $Ce^{2+}$  y materiales multiférricos.

Las perovskitas tienen altas propiedades de reflectancia en la longitud de onda ancha y una alta constante óptica, incluso en la región de infrarrojo lejano. Por ello, las perovskitas son materiales reflectantes de infrarrojo que reflejan rayos infrarrojo incluidos en la luz solar o similares y reducen la cantidad de energía absorbida en el intervalo de infrarrojo.

Una perovskita preferida tiene un tamaño de superficie BET en el intervalo de 0,01 a 100  $m^2/g$ , medido según las normas ASTM C1069 e ISO 9277 tal como se explica anteriormente. La superficie activa BET está preferentemente en un intervalo de 0,05 a 50  $m^2/g$  y más preferentemente en un intervalo de 0,1 a 15  $m^2/g$ .

Las perovskitas típicas tienen un tamaño de partícula medio en un intervalo de 0,01 a 100  $\mu m$ , medido según el procedimiento estándar usando un aparato Malvern Mastersizer 2000. El tamaño de partícula medio está preferentemente en un intervalo de 0,1 a 50  $\mu m$ , más preferentemente en un intervalo de 0,5 a 30  $\mu m$ .

## Geopolímero

Se ha encontrado además que es posible mantener las propiedades mecánicas y de autoextinción de la espuma en el mismo intervalo que en un polímero expandido sin adición de carga o cualquier otro aditivo atérmano, mientras que al mismo tiempo la conductividad térmica puede reducirse significativamente, es decir, por adición de un geopolímero o un material compuesto de geopolímero preparado a partir de un geopolímero y varios tipos de cargas atérmanas. Esto es posible porque el geopolímero en sí ofrece resistencia al fuego, y puede encapsular en el material compuesto las partículas de aditivo atérmano, especialmente aquellos aditivos basados en carbono, y los separa de cualquier interacción con la llama, el polímero o el pirorretardante. El geopolímero y el material compuesto de geopolímero disminuyen además la conductividad térmica, basándose en un efecto de dispersión de la radiación calorífica.

La síntesis de geopolímeros a partir de materiales de aluminosilicato tiene lugar mediante el denominado procedimiento de geopolimerización, que implica fenómenos de policondensación de aluminatos y grupos silicato con formación de enlaces de tipo Si-O-Al. En una realización preferida, los geopolímeros encapsulan las cargas

atérmanas basadas en carbono en una matriz y limitan el contacto (interfase) entre carga basada en carbono y piroretardantes bromados, que incluyen los basados en cauchos de poliestireno-butadieno. Este fenómeno permite una disminución importante de la concentración requerida de piroretardante bromado en materiales compuestos de polímero aromático de vinilo expandibles.

5

Un material compuesto de geopolímero preferido se prepara mediante un procedimiento en el que está presente un componente de aditivo atérmano durante la producción del material compuesto de geopolímero, de manera que el material compuesto de geopolímero incorpora el componente de aditivo atérmano. Preferentemente, este componente de aditivo atérmano comprende uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre el grupo que

10

a. negro de carbón, coque de petróleo, negro de carbón grafitizado, óxidos de grafito, diversos tipos de grafito (especialmente formas pobres y amorfas con un contenido de carbono en el intervalo del 50 al 90 %) y grafeno, y

15

b. óxidos de titanio, ilmenita, rutilos, chamota, cenizas volantes, sílice ahumada, mineral de hidromagnesita/huntita, sulfato de bario y mineral con estructura de perovskita,

preferentemente el componente de aditivo atérmano comprende uno o más aditivos atérmanos basados en carbono seleccionados entre el grupo de absorbentes de calor y reflectores de calor,

20

en particular el componente de aditivo atérmano es negro de carbón, grafito o una mezcla de los mismos.

Pueden encontrarse detalles adicionales de la preparación de material compuesto de geopolímero en la solicitud internacional titulada "Geopolímero y material compuesto del mismo y granulado de polímero aromático de vinilo expandible y espuma de polímero aromático de vinilo expandida que comprende el mismo", PCT/EP2016/050594, presentada en la misma fecha que el presente documento.

25

Por otra parte, puede haber aditivos atérmanos basados en carbono adicionales (distintos del tipo específico de grafito) en la espuma, tales como negro de carbón, coque de petróleo, negro de carbón grafitizado, óxidos de grafito y grafeno.

30

#### Negro de carbón

El negro de carbón tal como se usa preferentemente según la invención tiene una superficie BET, medida según la

35

Se prefiere que la superficie BET del negro de carbón tal como se usa según la invención sea de 41 a 200 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 45 a 150 m<sup>2</sup>/g, en particular de 50 a 100 m<sup>2</sup>/g.

40

El contenido de azufre del negro de carbón tal como se usa preferentemente según la invención está en el intervalo de 50 a 20.000 ppm, medido según la ASTM D1619, preferentemente de 3.000 a 10.000 ppm.

El negro de carbón está presente preferentemente en una cantidad del 0,1 al 12 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo que incluye aditivos, pero excluye propulsante, preferentemente del 0,2 al 12,0 % en peso, más preferido del 0,5 al 9,0 % en peso, tal como del 1,0 al 8,0 % en peso, en particular del 2,0 al 7,0 % en peso, tal como del 3,0 al 6,0 % en peso, por ejemplo aproximadamente el 5,0 % en peso.

45

En lo sucesivo, a) el tipo de sílice específico y b) el tipo de grafito específico se referirán como cargas atérmanas o aditivos obligatorios. Las cargas atérmanas adicionales que están presentes preferentemente, es decir s) uno o más de fosfato de calcio, mineral con estructura de perovskita, y geopolímero y/o material compuesto de geopolímero, y t) uno o más de negro de carbón, coque de petróleo, negro de carbón grafitizado, óxidos de grafito y grafeno, se referirán como cargas atérmanas o aditivos opcionales.

50

La espuma comprende también preferentemente uno o más entre agente de nucleación, piroretardante, sinérgico, estabilizador oxidativo térmico, estabilizador térmico piroretardante y auxiliar de dispersión.

55

Por ejemplo, el sistema de piroretardante es, especialmente en un procedimiento de extrusión, normalmente una combinación de dos tipos de compuestos, en concreto x) un compuesto alifático, cicloalifático, aromático o polimérico bromado que contiene al menos el 50 % en peso de bromo, y un segundo compuesto (denominado

60

compuesto sinérgico, y) que puede ser bicumilo (es decir, 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano) o 2-hidroperoxi-2-



metilpropano, o peróxido de dicumilo, hidróxido de cumeno o 3,4-dimetil-3,4-difenil-butano.

El contenido total de sistema pirorretardante, es decir, x) más y), está normalmente en un intervalo del 0,1 al 5,0 % en peso basándose en el peso de polímero aromático de vinilo que incluye aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluye propulsante, preferentemente entre el 0,2 y el 3 % en peso. La relación ponderal entre compuesto de bromo x) y compuesto sinérgico y) está preferentemente en un intervalo de 1:1 a 15:1, normalmente en un intervalo de 3:1 a 10:1, en particular de 2:1 a 7:1.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a (II) procedimientos para la preparación de granulado de polímero expandible.

En una primera realización (IIa), el procedimiento es un procedimiento para la preparación de granulados de polímero expandibles que comprende las etapas siguientes:

- 15 i) suministro de polímero aromático de vinilo en un extrusor,
- ii) adición de a) la sílice y b) el grafito, y opcionalmente estabilizador térmico y supresor de llama,
- iii) inyección de agente de soplado en la masa fundida de polímero,
- 20 iv) extrusión de la mezcla homogénea, y
- v) peletización de la mezcla en un peletizador bajo el agua, de manera que se obtiene el granulado.
- 25 Preferentemente, el procedimiento de extrusión (IIa) comprende las etapas:
  - i) suministro de un primer componente de polímero que comprende polímero aromático de vinilo en una primera mezcladora;
  - 30 ii) suministro de un primer componente de aditivo a) en la primera mezcladora, para producir una primera mezcla a partir del primer componente de polímero y el primer componente de aditivo;
  - iii) suministro de un segundo componente de polímero b) que comprende polímero aromático de vinilo en una segunda mezcladora;
  - 35 iv) suministro de un segundo componente de aditivo b) en la segunda mezcladora, para producir una segunda mezcla a partir del segundo componente de polímero y el segundo componente de aditivo, en el que las condiciones de procesamiento en la segunda mezcladora son más estrictas que las condiciones de procesamiento en la primera mezcladora, proporcionando una mayor fuerza de cizalla;
  - 40 v) combinación de las mezclas primera y segunda, para producir una tercera mezcla;
  - vi) inyección de agente de soplado c) en la tercera mezcla, para producir una cuarta mezcla;
  - 45 vii) mezclado de la cuarta mezcla; y
  - viii) peletización de la cuarta mezcla, para obtener el granulado.

El primer componente de polímero puede ser un polímero aromático de vinilo que tiene un índice de fusión de 4 a 20 g/10 min, medido según la ISO 1133.

El segundo componente de polímero puede ser un homopolímero aromático de vinilo (por ejemplo, estireno) (o preferentemente un copolímero con p-terc-butil-estireno o alfa-metil-estireno), que tiene un índice de fusión comprendido entre 4 y 30 g/10 min, medido según la ISO 1133.

Según esta primera realización preferida del segundo aspecto, la invención permite la adición separada de los componentes de aditivos primero y segundo en una mezcla a la que finalmente se carga propulsante y es peletizada, de manera que se obtiene el granulado expandible. Debido a la adición separada de los componentes de aditivos primero y segundo, el procedimiento es muy flexible y permite el procesamiento de aditivos que tienen requisitos de procesamiento muy diferentes, en particular con vistas a su estabilidad en aquellas condiciones de

procesamiento que son necesarias de manera que los diferentes componentes de aditivos puedan cumplir óptimamente con su función deseada. Normalmente, al menos una parte (y preferentemente la totalidad) de a) la sílice y/o b) el grafito tal como se define anteriormente se introduce como parte del segundo componente de aditivo en este procedimiento de extrusión, mientras que al menos una parte (y preferentemente la totalidad) del sistema 5 pirorretardante se introduce como parte del primer componente de aditivo en este procedimiento de extrusión. Esto resulta ventajoso porque el sistema pirorretardante requiere normalmente condiciones de procesamiento más moderadas, en particular en comparación con a) la sílice y b) el grafito. Así, según la invención, puede prepararse una mezcla que comprende a) sílice y b) grafito en una mezcladora dedicada que proporciona una alta cizalla lo cual se prefiere para estos tipos de aditivos, de manera que se dispersen de manera apropiada.

10 Como primera alternativa, los segundos componentes de aditivos (por ejemplo, las cargas atérmanas obligatorias y opcionales) pueden mezclarse con polímero, en un equipo que proporciona alta cizalla y buena dispersión, y la mezcla obtenida se combina directamente, es decir, como un fundido, con la mezcla que contiene los primeros componentes de aditivos, para proporcionar una mezcla en la que se carga finalmente un agente de soplado.

15 Como segunda alternativa, los segundos componentes de aditivos (por ejemplo, las cargas atérmanas obligatorias y opcionales) pueden mezclarse con polímero y proporcionarse como una mezcla madre. Dicha mezcla madre es ventajosa en el caso de que el diseño de la planta no permita las condiciones de procesamiento que son preferibles para a) la sílice y/o b) el grafito, por ejemplo, condiciones de alta cizalla. La mezcla madre puede prepararse por 20 ejemplo fuera de planta, en un equipo de procesamiento dedicado, y de manera que pueda dispensarse a dicho equipo de procesamiento en planta. La mezcla madre que comprende las cargas atérmanas obligatorias y opcionales se somete a un quinto aspecto de la presente invención, que se describe a continuación.

Según una segunda realización del segundo aspecto (IIb), se preparan granulados de polímero expandibles en un 25 procedimiento de polimerización en suspensión acuosa que comprende las etapas:

i) adición de un monómero aromático de vinilo y opcionalmente uno o más comonómeros al reactor, y posteriormente adición de

30 i1) auxiliar de suspensión polimérica opcional,  
i2) cargas atérmanas (obligatorias y opcionales),  
i3) pirorretardante,  
i4) al menos un peróxido (o la mezcla de dos o más peróxidos) como iniciador de reacción,

35 ii) adición de agua desmineralizada, y

ii1) al menos un agente de suspensión que es una sal de ácido inorgánico,

40 ii2) al menos un peróxido (o la mezcla de dos o más peróxidos) como iniciador de reacción,

ii3) al menos un estabilizador de suspensión seleccionado entre el grupo de compuestos activos de superficie aniónica y/o compuestos de alto peso molecular (por ejemplo, polímeros hidrófilos y/o anfífilos), y

45 iii) continuación de la polimerización (preferentemente hasta que la concentración de monómero o monómeros aromáticos de vinilo sea inferior a 1.000 ppm en peso, basándose en el peso del polímero),

iv) adición del agente de soplado durante o después de la etapa de polimerización,

v) enfriamiento, y a continuación separación del granulado desde el agua.

50 Las cargas atérmanas que son obligatorias según la presente invención (en concreto a) la sílice, y b) el grafito) pueden añadirse en forma de una mezcla madre, pueden introducirse al inicio del procedimiento de polimerización en suspensión, o pueden disolverse en el monómero y/o una mezcla del monómero y el comonómero. Lo mismo se aplica para las cargas atérmanas opcionales, s) y t) tal como se menciona anteriormente.

55 Según la presente invención, las cargas atérmanas obligatorias y opcionales se introducen como cargas atérmanas i2), y pueden también introducirse en la etapa ii) y/o en la etapa iii) de este procedimiento en suspensión.

60 El granulado de polímero se prepara usando sales inorgánicas bien conocidas de ácido fosfórico, tales como tipos de fosfato de calcio, fosfato de magnesio o una combinación de sales como agentes de suspensión. Estas sales

pueden añadirse a la mezcla de reacción en una forma finamente dividida, o como producto de una reacción *in situ* (por ejemplo, entre fosfato de sodio y sulfato de magnesio).

Las sales tienen el soporte en su acción de suspensión de compuestos tensioactivos aniónicos, tales como dodecilmecenosulfato de sodio o poli(naftaleno formaldehído)sulfonato de sodio. Estos compuestos tensioactivos pueden prepararse también *in situ* usando sus precursores tales como metabisulfito de sodio y persulfato de potasio. La suspensión puede estabilizarse también mediante polímeros orgánicos de alto peso molecular, tales como polialcohol vinílico o hidroxietilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa.

10 Para mejorar la estabilidad de la suspensión, puede añadirse hasta un 30 % en peso de polímero (polímero aromático de vinilo nuevo o polímero aromático de vinilo residual de una polimerización anterior) como auxiliar de suspensión opcional, preferentemente del 5 al 15 % en peso, basándose en la cantidad de monómero aromático de vinilo. Aumenta la viscosidad de la mezcla de reactivo (monómero con todos los aditivos), lo que facilita la creación de una suspensión. Puede conseguirse el mismo efecto o similar mediante pre-polimerización en masa del monómero o la mezcla de comonómeros y aditivos hasta que se obtiene una viscosidad adecuada de la masa fundida (por ejemplo, del 1 % al 30 % de concentración de polímero).

En el procedimiento más preferido, antes de iniciar la etapa de polimerización iii), se añaden cargas atérmanas en forma de una mezcla madre concentrada al estireno y/o a su mezcla con comonómero, especialmente p-terc-butilestireno. La mezcla madre puede contener del 10 al 60 % de cargas atérmanas, las obligatorias, a) y b), y las opcionales, s) y t), presilanizadas o silanizadas en el procedimiento de formación de compuestos de la mezcla madre como, por ejemplo, trietoxi(fenil)silano, para reducir sus propiedades hidrófilas.

A continuación, se prosigue con la polimerización en una fase de suspensión acuosa, en presencia de los agentes de suspensión, estabilizadores de suspensión, cargas atérmanas, piroretardantes y supresores mencionados anteriormente, opcionalmente al menos en presencia de auxiliar de suspensión.

El procedimiento de polimerización se activa mediante iniciadores. Normalmente, se usan dos peróxidos orgánicos como iniciadores. El primer peróxido, con una semivida de aproximadamente una hora a 80-95 °C, se usa para iniciar y llevar a cabo la reacción. El otro, con una semivida de aproximadamente una hora a 105-125 °C, se usa durante el siguiente procedimiento de polimerización continuado a temperatura más elevada, el denominado ciclo de alta temperatura (CAT). Para el procedimiento específico anterior con presencia de negro de carbón se usó una composición de tres peróxidos para conseguir el peso molecular medio adecuado a pesar del efecto de inhibición negativo causado por la presencia del negro de carbón. Preferentemente se usaron: peróxido de dicumilo y peróxido de carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo como peróxidos de ciclo de alta temperatura (120 °C) y 2-etilperoxihexanoato de terc-butilo como peróxido de ciclo de baja temperatura (82-90 °C).

El final del procedimiento se indica normalmente mediante una concentración de monómero o monómeros de vinilo residuales de menos de 1.000 ppm en peso, basándose en la masa de copolímero o polímero aromático de vinilo. El copolímero o polímero aromático de vinilo que se obtiene al final del procedimiento tiene normalmente una masa molecular media (Pm) comprendida entre 50 y 600 kg/mol, preferentemente entre 150 y 450, con la máxima preferencia entre 100 y 350 kg/mol. El procedimiento para controlar la masa molecular en la polimerización de suspensión es bien conocido y se describe en detalle en Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) pág. 215-299 (1991).

Durante el procedimiento de polimerización, pueden añadirse aditivos convencionales directamente al monómero o monómeros, su solución con auxiliar de suspensión, al prepolímero o a la suspensión. Los aditivos como el sistema piroretardante, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, agentes de soplado y colorantes permanecen en las gotas de polímero durante el procedimiento y así están presentes en el producto final. Las concentraciones de aditivos convencionales son las mismas que para el procedimiento de extrusión, como se expone anteriormente.

Los sistemas piroretardantes adecuados para el presente procedimiento de suspensión son similares a los usados en el procedimiento de extrusión descrito anteriormente. Un sistema adecuado es la combinación de dos tipos de compuestos, en concreto un compuesto alifático, cicloalifático, aromático o polimérico bromado que contiene al menos el 50 % en peso de bromo (tal como hexabromo-ciclododecano, pentabromomonoclorociclohexano o un compuesto de bromo polimérico, específicamente caucho de estireno-butadieno bromado) y un segundo compuesto denominado compuesto sinérgico que puede ser por ejemplo un iniciador o peróxido (peróxido de dicumilo, hidróxido de cumeno y 3,4-dimetil-3, 4-difenilbutano). El contenido de sistema piroretardante está normalmente en un intervalo del 0,1 al 5,0 % en peso con respecto al peso total de polímero aromático de vinilo (peso de monómero(s) más peso de polímero si se añade al inicio), preferentemente entre el 0,2 y el 3 % en peso. La proporción entre

compuesto de bromo y compuesto sinérgico está preferentemente en un intervalo de 1:1 a 15:1 de pesos, normalmente de 3:1 a 5:1.

- El agente o agentes de soplado se añaden preferentemente durante la polimerización a la fase de suspensión y se seleccionan entre hidrocarburos alifáticos o cíclicos que contienen de 1 a 6 carbonos y sus derivados. Normalmente se usan n-pentano, ciclopentano, i-pentano, combinación de dos de ellos o su mezcla. Además, se usan comúnmente hidrocarburos o alcoholes alifáticos halogenados que contienen de 1 a 3 carbonos. El agente o agentes de soplado pueden añadirse también después del final de la polimerización.
- 10 Al final de la polimerización, se obtienen partículas esféricas de polímero estirénico expandible en forma de granulado, con un intervalo de diámetro medio de 0,3 a 2,3 mm, preferentemente de 0,8 a 1,6 mm. Las partículas pueden tener diferente distribución de masa molecular media, dependiendo de su tamaño, pero todas contienen aditivos usados dispersos de manera homogénea en la matriz de polímero.
- 15 En la etapa final después de la etapa CAT, la masa se enfría por ejemplo a 35 °C, y el granulado de polímero se separa del agua, preferentemente en un procedimiento de centrifugación. A continuación, se secan las partículas y se recubren preferentemente con una mezcla de monoglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos y sales de ácidos esteáricos.
- 20 Después de descargar las partículas del reactor, normalmente se lavan: primero con agua, a continuación, con tensioactivo no iónico en solución acuosa, y finalmente de nuevo con agua; a continuación, se desecan y se secan con aire caliente que tiene una temperatura en el intervalo de 35-65 °C.

En general, el producto final se trata previamente aplicando un recubrimiento (el mismo que para el granulado extruido) y puede expandirse mediante el mismo procedimiento que el producto de extrusión.

Según una tercera realización del segundo aspecto (IIc), el granulado de polímero expandible se prepara en un procedimiento de masa continua que comprende las etapas siguientes:

- 30 i) suministro continuo a un reactor de prepolimerización en masa (o al primero de un reactor en cascada) de una corriente de:
- i1) monómero aromático de vinilo y opcionalmente al menos un comonómero (preferentemente p-terc-butilestireno),
  - i2) al menos una solución de aditivo, y
  - 35 i3) opcionalmente monómero reciclado,
- ii) continuación de la polimerización en el reactor de prepolimerización o la secuencia de reactores en cascada,
- iii) adición de cargas atérmicas (obligatorias y opcionales),
- 40 iv) desgasificación del polímero,
- v) suministro del polímero en estado fundido en el extrusor, preferentemente directamente desde la planta de polimerización,
- 45 vi) opcionalmente adición de un sistema piroretardante que incluye sinérgico y estabilizadores térmicos,
- vii) inyección del agente de soplado,
- 50 viii) extrusión de la mezcla de polímero homogénea, y
- ix) peletización en un peletizador bajo el agua, de manera que se obtiene el granulado.

El reactor o reactor en cascada está dispuesto preferentemente en horizontal. Si se usa un reactor en cascada, entonces se usan preferentemente hasta 5 reactores, en particular hasta 4, tal como tres reactores.

La polimerización en masa continua es un procedimiento acorde con el procedimiento de extrusión, pero el copolímero o polímero aromático de vinilo junto con cargas atérmicas se usa en un estado fundido y el extrusor es suministrado directamente por la planta de polimerización.

60

El reactor de polimerización en masa (o el primero de los reactores en cascada) es alimentado continuamente con monómero aromático de vinilo, en particular estireno, y opcionalmente por su comonómero aromático de vinilo, por ejemplo, p-terc-butilestireno.

- 5 En esta fase, se suministran cargas atérmanas en forma de una mezcla madre o en forma de polvos en el reactor de polimerización en masa, uno o más aditivos y opcionalmente monómero reciclado recubierto del procedimiento.

Los aditivos atérmanos (por ejemplo, mezclas madre) se disuelven preferentemente en el monómero aromático de vinilo o antes de suministrarlo al reactor de polimerización.

10

La reacción de polimerización se inicia térmicamente, sin adición de iniciadores. Con el fin de facilitar la recogida de calor, la polimerización se lleva a cabo generalmente en presencia por ejemplo de hidrocarburo aromático monocíclico.

- 15 La masa prepolimerizada del reactor de prepolimerización es bombeada a través de la secuencia de varios reactores horizontales, y posteriormente continúa la reacción de polimerización.

Al final de la fase de polimerización en masa, el resto del monómero no polimerizado se elimina por desgasificación de la masa fundida.

20

Se suministra un polímero de vinilo en estado fundido, producido mediante polimerización en masa y que contiene cargas atérmanas, a un extrusor a una temperatura en un intervalo de 100 a 250 °C, preferentemente de 150 a 230 °C. En la fase siguiente, se suministran el sistema pirorretardante y el agente de nucleación a la masa fundida de polímero. De nuevo puede usarse una combinación de dos tipos de compuestos pirorretardantes, en concreto un

- 25 compuesto alifático, cicloalifático, aromático o polimérico bromado que contiene al menos el 50 % en peso de bromo, y un segundo compuesto denominado compuesto sinérgico, que puede ser bicumil(2,3-dimetil-2, 3-difenilbutano) o 2-hidroperoxi-2-metilpropano. Las concentraciones de aditivos son normalmente las mismas que en el procedimiento de extrusión, tal como se expone anteriormente.

- 30 En la etapa siguiente, el agente de soplado se inyecta en la mezcla de polímero fundida y se mezcla. El agente o agentes de soplado son los mismos que en el procedimiento de suspensión, es decir, se seleccionan entre hidrocarburos alifáticos o cíclicos que contienen de 1 a 6 carbonos y sus derivados. El polímero con todos los aditivos y el agente de soplado se extrude posteriormente para proporcionar perlas expandibles.

- 35 La mezcla de polímero homogénea que comprende los aditivos y el agente de soplado se bombea hacia el troquel, en el que se extrude a través de una serie de orificios de troquel cilíndricos con 0,5-0,8 mm de diámetro, se enfría inmediatamente mediante una corriente de agua y se corta con un conjunto de cuchillas giratorias en un peletizador bajo el agua presurizado, para obtener microgranzas (granulado).

- 40 Las microgranzas son transportadas por agua, se lavan, se secan y se fraccionan. El producto final se trata previamente de la misma forma que en los procedimientos de suspensión y de extrusión.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a (III) un granulado de polímero expandible que comprende uno o más propulsores, a) la sílice, b) el grafito y c) el polímero aromático de vinilo, en el que la sílice y el grafito están

- 45 presentes en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10.

Preferentemente, el granulado de polímero expandible puede obtenerse (y se obtiene más preferentemente) mediante el procedimiento según el segundo aspecto.

- 50 Preferentemente, el granulado de polímero expandible comprende además uno o más de los aditivos atérmanos opcionales s) y t) anteriores, más preferentemente el granulado de polímero expandible comprende además uno o más aditivos seleccionados entre s) polvos de fosfato de calcio, mineral con estructura de perovskita, geopolímero y material compuesto de geopolímero, y t) negro de carbón, coque de petróleo, negro de carbón grafitizado, óxidos de grafito y grafeno.

55

En un aspecto adicional, la invención se refiere a (IV) espuma de polímero expandida que comprende a) sílice, b) grafito y c) polímero aromático de vinilo, en el que la sílice y el grafito están presentes en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10, teniendo la espuma

- 60 - una densidad de 8 a 30 kg/m<sup>3</sup>, y

- una conductividad térmica de 25-35 mW/K·m.

La espuma de polímero expandida puede obtenerse preferentemente (y se obtiene con la máxima preferencia) por expansión del granulado de polímero expandible según el tercer aspecto.

5 Según el quinto aspecto, la invención se refiere a (V) una mezcla madre. La mezcla madre comprende a) la sílice específica, b) el grafito específico y c) el polímero aromático de vinilo, y la cantidad total de a) y b) (es decir, la suma de las cantidades de a) la sílice y b) el grafito, respectivamente) está en un intervalo del 10 al 70 % en peso, basándose en el peso de la mezcla madre.

10 En una realización general no es necesario que a) la sílice y b) el grafito estén presentes en la mezcla madre en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10, ya que parte de a) la sílice y/o b) el grafito puede introducirse en el procedimiento por otros medios, es decir, sin estar presente en la mezcla madre.

15 Sin embargo, en una realización preferida, a) la sílice y b) el grafito están presentes en la mezcla madre en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10. Así se proporcionarán los aditivos obligatorios ventajosos en la proporción ventajosa al procedimiento (II). Más preferentemente, a) la sílice y b) el grafito se usan en una relación de peso a):b) en un intervalo de 1:1,5 a 1:8, con la máxima preferencia a) la sílice y b) el grafito se usan en una relación de peso a):b) en un intervalo de 1:2 a 1:5, en particular a) la sílice y b) el grafito se usan en una relación de peso

20 a):b) de aproximadamente 1:3.

Preferentemente, la cantidad total de a) y b) está en un intervalo del 10 al 65 % en peso, basándose en el peso de la mezcla madre, más preferentemente del 20 al 60 % en peso, en particular del 25 al 55 % en peso.

25 En una realización preferida, c) es un polímero aromático de vinilo que tiene un índice de fusión en un intervalo de 4 a 30 g/10 min, medido según la ISO 1133, y el polímero aromático de vinilo es preferentemente un homopolímero o copolímero con p-terc-butil-estireno o alfa-metil-estireno.

La mezcla madre puede comprender, además de los componentes obligatorios a) sílice, b) grafito y c) polímero aromático de vinilo, componentes adicionales, tales como uno o más de los aditivos atérmanos opcionales s) y t). Las cargas atérmanas opcionales preferidas que están presentes preferentemente en la mezcla madre son s) uno o más de fosfato de calcio, mineral con estructura de perovskita y geopolímero y/o material compuesto de geopolímero, y t) uno o más de negro de carbón, coque de petróleo, negro de carbón grafitizado, óxidos de grafito y grafeno. Estas cargas atérmanas opcionales requieren muy a menudo condiciones de procesamiento que son

35 similares a la sílice y el grafito.

Por otra parte, la mezcla madre comprende preferentemente uno o más silanos. Los silanos preferidos son por ejemplo aminopropiltriatoxisilano (por ejemplo, Dynasilan AMEO de Evonik), aminopropiltrimetoxisilano (por ejemplo, Dynasilan AMMO de Evonik) y fenil-trietoxisilano (por ejemplo, Dynasilan 9265 de Evonik).

40 Preferentemente, la cantidad de silano está en un intervalo del 0,01 al 1 % en peso, basándose en el peso del aditivo atérmano en la mezcla madre.

45 Debe observarse que, a diferencia de las propiedades de los aditivos como materiales de partida, las propiedades de aditivos contenidos en el granulado o la espuma son notablemente difíciles de determinar.

A menudo en la técnica se considera más apropiado caracterizar los aditivos en el granulado y la espuma con referencia a las propiedades de los aditivos tal como se usó inicialmente.

50 Las ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de los siguientes ejemplos. Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes se expresan en peso.

Por otra parte, siempre que en la presente descripción de la invención se hace referencia a una cantidad de aditivo "en peso de polímero aromático de vinilo", se refiere a la cantidad del aditivo en peso de componente de polímero

55 incluyendo aditivos (sólidos y, en su caso, líquidos), pero excluyendo el propulsante.

## EJEMPLOS

60 De acuerdo con la invención, se preparó un granulado de polímero expandible en un procedimiento de extrusión, con adición de cargas atérmanas en forma de polvo (Ejemplos 1 a 8):

Ejemplo 1 (comparativo)

- 5 Se administró una mezcla de polímero aromático de vinilo en forma de gránulos, que contenía el 2,0 % en peso de pirorretardante bromado polimérico (Emerald 3000), el 0,4 % en peso de bicumilo, Irganox 1010 en una cantidad del 0,1 % en peso, Irgafos 126 en una cantidad del 0,1 % en peso y Epon 164 en una cantidad del 0,2 % en peso en la tolva principal del extrusor corrotatorio de doble husillo principal 32D/40 mm. La temperatura de fusión en el extrusor principal fue de 180 °C.
- 10 Se administró el polvo de grafito (CR CR5995 de la empresa GK) en una cantidad del 3 % en peso, basándose en el peso total de granulado, excluido el propulsante, al extrusor corrotatorio de doble husillo de brazo lateral (54D/25 mm) por medio de un alimentador lateral y el polímero aromático de vinilo (en forma de gránulos) en la tolva principal de este extrusor. La masa fundida que contenía el 30 % en peso de grafito concentrado se transportó al extrusor principal. La temperatura de fusión dentro del extrusor fue de 190 °C.
- 15 El agente de soplado (mezcla de n-pentano/isopentano 80/20 %) se inyectó en el extrusor 32D/40 mm principal corriente abajo desde la inyección de la masa fundida del extrusor de doble husillo lateral. La concentración de agente de soplado fue del 5,5 % en peso, calculada sobre la masa total de producto.
- 20 La masa fundida de polímero aromático de vinilo que contenía pirorretardante, bicumilo, grafito y agente de soplado se transportó al extrusor de enfriamiento 30D/90 mm y se bombeó a través de una mezcladora estática de 60 mm de longitud, la bomba de masa fundida, el cambiador de tamiz, la válvula de desviación y se extruyó a través de la cabeza del troquel con orificios de 0,75 mm de diámetro, y se peletizó bajo el agua por medio de las cuchillas giratorias. Corriente abajo, se centrifugó el producto redondeado, un granulado con una distribución del tamaño de partículas del 99,9 % de la fracción 0,8-1,6 mm para eliminar el agua, y finalmente se recubrió con una mezcla de estearato de magnesio con monoestearato y triestearato de glicerina. La temperatura de fusión en el extrusor de enfriamiento fue de 170 °C.
- 25 Las perlas recubiertas se expandieron para medir las propiedades generales finales de material compuesto de espuma expandida:
- 30 - Conductividad térmica según la norma ISO 8301.  
- Propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y a la flexión) según la norma EN 13163.  
- Inflamabilidad según los procedimientos de prueba: EN ISO 11925-2 y DIN 4102 B1, B2.

35

Ejemplo 2 (según la invención)

- 40 Se usaron los componentes según el Ejemplo 1. Adicionalmente, se usó un dióxido de silicio amorfo de forma esférica de ELKEM (Sidistar T120 tal como se especifica anteriormente) en una cantidad del 1 % en peso. El polvo de sílice se mezcló inicialmente junto con el polvo de grafito y a continuación se administró la mezcla al extrusor corrotatorio de doble husillo de brazo lateral (54D/25 mm) por medio de un alimentador lateral. La masa fundida en el extrusor lateral fue en este caso del 40 % en peso concentrado.

Ejemplo 3 (comparativo)

45

Se usaron los componentes según el Ejemplo 1. El grafito (CR5995) se usó en una cantidad del 4 % en peso.

Ejemplo 4 (según la invención)

- 50 Los componentes se administraron según el Ejemplo 3 y el dióxido de silicio amorfo de forma esférica de ELKEM (Sidistar T120 tal como se especifica anteriormente) se añadió en una cantidad del 1,3 % en peso. La masa fundida en el extrusor lateral fue en este caso del 40 % en peso concentrado.

Ejemplo 5 (comparativo)

55

Los componentes se administraron según el Ejemplo 1. El contenido de grafito (CR5995) se incrementó un 5 % en peso. Este ejemplo se llevó a cabo especialmente para mostrar que realmente se obtienen mejores propiedades de espuma en los Ejemplos 2 y 4 en los que el contenido de grafito fue menor y se usó sílice Sidistar.

60 Ejemplo 6 (comparativo)

Se usaron los componentes según el Ejemplo 1. No se añadió Irganox 1010, Irgafos 126 y Epon 164.

Ejemplo 7 (según la invención)

5

Se usaron los componentes según el Ejemplo 2. No se añadió Irganox 1010, Irgafos 126 y Epon 164.

Ejemplo 8 (según la invención)

10 Se usaron los componentes según el Ejemplo 4. No se añadió Irganox 1010, Irgafos 126 y Epon 164.

**Tabla 1. Resumen de los Ejemplos 1 a 8.**

Componentes (% en peso)	Ejemplos							
	1*	2	3*	4	5*	6*	7	8
GP585X	+	+	+	+	+	+	+	+
Grafito GK CR5995	3	3	4	4	5	3	3	4
Sidistar T120	-	1	-	1,3	-	-	1	1,3
Emerald 3000	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bicumilo	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Irganox 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-
Irgafos 126	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-
Epon 164	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-
Poliwax 2000	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Pentano/Isopentano 80/20	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

\* Ejemplo comparativo

15 **Tabla 2. Ejemplos 1 a 8.**

**Parámetros del producto final a una densidad de espuma de aproximadamente 19,0 g/l.**

Ejemplos	1*	2	3*	4	5*	6*	7	8
Conductividad térmica (mW/m·K)/ISO 8301/	30,8	30,2	30,4	29,7	30,1	31,0	30,4	29,0
Inflamabilidad/EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+	+	+	+
Inflamabilidad/DIN 4102 B1/B2/	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
Resistencia a la compresión al 10 % def. (kPa)/EN 13163/	106	118	98	117	94	98	120	118
Resistencia a la flexión (kPa)/EN 13163/	170	196	166	202	160	169	200	201

Superado (+ o B2 o B1); no superado (-)

\* Ejemplo comparativo

20 **El granulado de polímero expandible se preparó adicionalmente en un procedimiento de extrusión, aunque con adición de cargas atérmicas en forma de una mezcla madre (Ejemplos 9 a 13):**

Se repitieron los Ejemplos de 1 a 5, con la diferencia de que la mezcla de grafito con sílice se añadió al extrusor de doble husillo corrotatorio principal en forma de un 40 % en peso concentrado de mezcla madre. En el ejemplo en el que se usó grafito sin sílice, la concentración de la mezcla madre fue del 30 % en peso. Las mezclas madre se prepararon en el mismo extrusor que el extrusor de doble husillo corrotatorio de brazo lateral 54D/25 mm.

25

Se usó Synthos PS 585X como vehículo de polímero de mezcla madre. Los resultados son muy similares a los obtenidos con los ejemplos 1 a 5 anteriores.

30

**El granulado de polímero expandible se preparó en un procedimiento de suspensión (Ejemplos 14 a 18):**

Ejemplo 14 (según la invención)

35 Se administraron 20.000 kg de estireno a un reactor de 60 m<sup>3</sup>. A continuación se añadieron los siguientes componentes (calculados por peso de estireno): el 4,0 % en peso de cargas atérmicas silanizadas con el 0,1 % en peso de silano - Dynasilan 9265 (que incluía el 3,0 % en peso de grafito CR5995 de la empresa GK y el 1,0 % en peso de sílice Sidistar T120 de la empresa Elkem) en forma de un 40 % en peso de mezcla madre concentrada basándose en Synthos PS 585X, el 0,002 % en peso de divinilbenceno, el 1 % en peso de Emerald 3000, el 0,3 % en peso de Poliwax 1000 y el 0,5 % en peso de peróxido de dicumilo.

40



La mezcla se calentó relativamente deprisa a una temperatura de 70 °C y se mezcló a esta temperatura durante 30 min con 275 rpm. A continuación, se incrementó la temperatura a 90 °C y se añadieron 30.000 kg de agua desmineralizada (temperatura de 60 °C). La fuerza de mezclado creó inmediatamente una suspensión de prepolímero y la suspensión se calentó a 82 °C. Inmediatamente, se añadió el 0,3 % en peso de Peroxan PO y el 0,5 % en peso de TBPEHC. Se inició la polimerización de radicales y se introdujo la siguiente composición de tensioactivo:

- persulfato de potasio - 0,0001 % en peso
- 10 - Poval 205 - 0,18 % en peso de solución de agua concentrada al 5 %
- Poval 217 (alternativamente Poval 224) - 0,09 % en peso de una solución de agua concentrada al 5 %
- DCloud 45 - 0,1 % en peso
- Arbocel CE 2910HE50LV - 0,1 % en peso (hidroxipropilmetilcelulosa suministrada por J. RETTENMAIER & SOHNE GMBH)

15 A continuación, se prosiguió con la polimerización durante 120 min a una temperatura de 82 °C, y seguidamente se aumentó la temperatura a 90 °C. Se mantuvo la suspensión a esta temperatura durante 120 min para conseguir un punto de identidad de partícula de la suspensión. Se introdujo una porción adicional de Poval 217 (en una concentración del 0,3 % en peso de una solución concentrada en agua al 5 % en peso). En esta etapa puede añadirse cloruro de sodio en una cantidad del 0,5 % en peso por fase acuosa, para reducir el contenido de agua en el polímero. Alternativamente, puede usarse un tensioactivo (dodecilsulfonato de sodio, SDBS) en una cantidad del 0,2 % en peso.

20 Se cerró el reactor y se añadió la mezcla de n-pentano/isopentano al 80/20 % en una cantidad del 5,5 % en peso durante 60 min. Simultáneamente, se incrementó la temperatura a 125 °C. A continuación, se continuó con la polimerización durante 120 min y después de ese tiempo la suspensión espesa se enfrió a 25 °C.

Se extrajo el producto del reactor y se extrajo el agua en una centrifuga de cesta. A continuación, se secaron las partículas en una secadora de lecho fluido a una temperatura de 40 °C durante 30 min y se fraccionó en un 80 % de la fracción de partículas de 0,8-1,6 mm, el 15 % de 0,3-1,3, el 4 % de 1,0-2,5 mm y el 1 % de tamaño superior e inferior. A continuación, se recubrieron las fracciones del mismo modo que el producto tal como se obtuvo en el procedimiento de extrusión, y a continuación se expandieron a una espuma a 35 °C. A continuación, se centrifugó el polímero a partir de agua y se secó en la secadora de lecho fluido. Finalmente, después de tamizado, se recubrió el granulado con una mezcla de monoestearato de glicerol y triestearato de glicerol.

35 Ejemplo 15 (según la invención)

Este ejemplo es equivalente al Ejemplo 14 aunque el grafito (CR5995) se usó en una cantidad del 4 % en peso, y la sílice (Sidistar T120) en una cantidad del 1,3 % en peso

40 Ejemplo 16 (comparativo)

Este ejemplo se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 14; no se usó la sílice, y el grafito se usó en una cantidad del 3 % en peso.

45 Ejemplo 17 (comparativo)

Este ejemplo se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 14; no se usó la sílice, y el grafito se usó en una cantidad del 4 % en peso.

50 Ejemplo 18 (comparativo)

Este ejemplo se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 14; no se usó la sílice, y el grafito se usó en una cantidad del 5 % en peso.

55 **Tabla 3. Resumen de los Ejemplos 14 a 18.**

Componentes (% en peso)	Ejemplos				
	14	15	16**	17**	18**
Grafito GK CR5995*	3	4	3	4	5
Sidistar T120*	1	1,3	-	-	-

Emerald 3000	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
--------------	-----	-----	-----	-----	-----

\*silanizado con el 0,1 % en peso de Dynasilan 9265

\*\* Ejemplo comparativo

**Tabla 4. Ejemplos 14 a 18.**

**5 Parámetros del producto final a una densidad de espuma de aproximadamente 19,0 g/l.**

Ejemplos	14	15	16*	17*	18*
Conductividad térmica (mW/m·K)/ISO 8301	30,1	29,5	30,7	30,2	29,8
Inflamabilidad/EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+
Inflamabilidad/DIN 4102 B1/B2	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+
Resistencia a la compresión al 10 % def. (kPa)/EN 13163/	110	107	99	95	91
Resistencia a la flexión (kPa)/EN 13163/	185	179	170	158	160

Superado (+ o B2 o B1); No superado (-)

\* Ejemplo comparativo

**10 El granulado de polímero expandible se preparó en un procedimiento de polimerización en masa continuo (Ejemplos 19 a 24):**

Ejemplo 19 (según la invención)

La polimerización en masa continua se realizó en tres reactores en cascada. La polimerización de estireno se inició mediante calentamiento. Se añadió la forma de polvos de grafito (CR5995) y sílice (Sidistar T120), ambos silanizados con el 0,1 % en peso de silano - Dynasilan 9265, al primer reactor en una cantidad total del 4 % en peso (3 % en peso de grafito y 1 % en peso de sílice). Después de la polimerización y desgasificación de la masa fundida de polímero, se añadió el piroretardante en una concentración del 1,5 % en peso, junto con: bicumilo en una concentración del 0,3 % en peso, Irganox 1010 en una cantidad del 0,075 % en peso, Irgafos 126 en una cantidad del 0,075 % en peso, Epon 164 en una cantidad del 0,15 % en peso y agente de nucleación - Polywax 2000 en una concentración del 0,3 % en peso, directamente al poliestireno en bruto para extrusión. Se realizó una extrusión de forma similar al extrusor 32D/40 mm unido a la unidad de desgasificación. Durante el procedimiento, se administró el pentano en mezcla con isopentano (80/20 %) en una concentración del 5,5 % en peso en el extrusor. La forma de granulada se obtuvo por medio de peletización bajo el agua.

Ejemplo 20 (según la invención)

Este ejemplo es equivalente al Ejemplo 19, aunque el grafito (CR5995) se usó en una cantidad del 4 % en peso, y la sílice (Sidistar T120) en una cantidad del 1,3 % en peso

Ejemplo 21 (comparativo)

Este ejemplo se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 19; no se usó la sílice, y el grafito se usó en una cantidad del 3 % en peso.

Ejemplo 22 (comparativo)

Este ejemplo se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 19; no se usó la sílice, y el grafito se usó en una cantidad del 4 % en peso.

Ejemplo 23 (comparativo)

Este ejemplo se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 19; no se usó la sílice, y el grafito se usó en una cantidad del 5 % en peso.

Ejemplo 24 (según la invención)

Este ejemplo se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 19, pero no se añadió Irganox 1010, Irgafos 126 y Epon 164.

**Tabla 5. Resumen de los Ejemplos 19 a 24.**

Componentes ( % en peso)	Ejemplos					
	19	20	21**	22**	23**	24
GP585X	+	+	+	+	+	+
Grafito GK CR5995*	3	4	3	4	5	3
Sidistar T120*	1	1,3	-	-	-	1
Emerald 3000	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Bicumilo	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Irganox 1010	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	-
Irgafos 126	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	-
Epon 164	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	-
Poliwax 2000	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Pentano/Isopentano 80/20	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

\* silanizado con el 0,1 % en peso de Dynasilan 9265

\*\* Ejemplo comparativo

**5 Tabla 6. Ejemplos 19 a 24.**

**Parámetros del producto final a una densidad de espuma de aproximadamente 19,0 g/l**

Ejemplos	19	20	21*	22*	23*	24
Conductividad térmica (mW/m·K)/ISO 8301	30,3	29,9	31,1	30,5	30,1	30,2
Inflamabilidad/EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+	+
Inflamabilidad/DIN 4102 B1/B2/	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	-/+
Resistencia a la compresión al 10 % def. (kPa)/EN 13163/	116	115	106	98	90	114
Resistencia a la flexión (kPa)/EN 13163/	198	200	172	167	162	194

Superado (+ o B2 o B1); no superado (-)

\* Ejemplo comparativo

- 10 Los ejemplos muestran que las espumas tal como se preparan según la invención no sólo tienen una conductividad térmica baja, sino que también tienen buenas propiedades mecánicas y de autoextinción.

**REIVINDICACIONES**

1.            Uso de
- 5 a) sílice en combinación con
- b) grafito
- para reducir la conductividad térmica de una espuma de polímero aromático de vinilo, estando la disminución
- 10 medida de acuerdo con la ISO 8301,
- en el que, estando los parámetros medidos según procedimientos divulgado en la descripción,
- a) la sílice es amorfa y tiene
- 15       - una superficie BET de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g,
- un tamaño de partícula medio en un intervalo de 3 nm a 1.000 nm, y
- 20 la sílice está presente en una cantidad del 0,01 a menos del 2 % en peso, basándose en el peso del polímero (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante), y
- b) el grafito tiene
- 25       - un contenido de carbono en un intervalo del 50 al 99,99 % en peso y
- un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm, y
- el grafito está presente en una cantidad en un intervalo del 0,1 a 10 % en peso, basándose en el peso del polímero
- 30 aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante),
- en el que la sílice y el grafito se usan en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10.
2.            El uso según la reivindicación 1, en el que la sílice tiene una superficie BET de 3 a 80 m<sup>2</sup>/g,
- 35 preferentemente de 5 a 70 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de 8 a 60 m<sup>2</sup>/g, tal como de 10 a 50 m<sup>2</sup>/g, en particular de 13 a 40 m<sup>2</sup>/g, con la máxima preferencia de 15 a 30 m<sup>2</sup>/g, tal como aproximadamente 20 m<sup>2</sup>/g.
3.            El uso según la reivindicación 1 o 2, en el que la sílice tiene un tamaño de partícula medio en un
- 40 intervalo de 20 a 800 nm, preferentemente de 30 a 600 nm, tal como de 40 a 400 nm, en particular de 100 a 200 nm.
4.            El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de sílice es del 0,1 al
- 1,6 % en peso, preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso, más preferentemente aproximadamente del 1,0 % en
- peso, basándose en el peso del polímero.
- 45 5.            El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamaño de partícula del grafito
- es de 0,1 a 30 µm, preferentemente de 0,5 a 25 µm, en particular de 1 a 10 µm; por ejemplo, de 3 a 8 µm.
6.            El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de grafito está en un
- 50 intervalo del 1,0 al 8,0 % en peso, preferentemente en un intervalo del 1,5 al 7,0 % en peso, en particular en un
- intervalo del 2,0 al 6,0 % en peso, tal como en un intervalo del 2,5 al 5,0 % en peso, por ejemplo en un intervalo del
- 3 al 4 % en peso.
7.            El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que a) la sílice y b) el grafito se usan
- 55 en una relación de peso a):b) en un intervalo de 1:1,5 a 1:8,
- preferentemente en el que a) la sílice y b) el grafito se usan en una relación de peso a): b) en un intervalo de 1:2 a
- 1:5,
- más preferentemente en el que a) la sílice y b) el grafito se usan en una relación de peso a) :b) de aproximadamente
- 60 1:3.

8. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la espuma de polímero comprende, además, uno o más aditivos atérmicos seleccionados entre s) aditivo inorgánico en polvo distinto de sílice y t) aditivo de carbono en polvo distinto de grafito.
- 5
9. El uso según la reivindicación 8, en el que el aditivo inorgánico en polvo se selecciona entre polvos de fosfato de calcio, mineral con estructura de perovskita, geopolímero y material compuesto de geopolímero.
10. El uso según la reivindicación 8 o 9, en el que el aditivo de carbono en polvo se selecciona entre polvos de negro de carbón, coque de petróleo, negro de carbón grafitizado, óxidos de grafito y grafeno.
- 10
11. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es un homopolímero de estireno o copolímero de estireno.
- 15
12. El uso según la reivindicación 11, en el que el polímero es un copolímero de estireno y el comonomero es p-terc-butilestireno.
13. Procedimiento para la preparación de granulados de polímero expandibles que comprende las etapas siguientes:
- 20
- i) suministro de polímero aromático de vinilo en un extrusor,
  - ii) adición de a) sílice y b) grafito, y opcionalmente estabilizador térmico y supresor de llama,
  - 25 iii) inyección de agente de soplado en la masa fundida de polímero,
  - iv) extrusión de la mezcla homogénea, y
  - 30 v) peletización de la mezcla en un peletizador bajo el agua, de manera que se obtiene el granulado, en el que, estando los parámetros medidos según procedimientos divulgados en la descripción,
- a) la sílice es amorfa y tiene
  - 35 - una superficie BET de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g,
  - un tamaño de partícula medio en un intervalo de 3 nm a 1.000 nm, y
  - 40 la sílice está presente en una cantidad del 0,01 a menos del 2 % en peso, basándose en el peso del polímero (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo el propulsante), y
  - b) el grafito tiene
  - 45 - un contenido de carbono en un intervalo del 50 al 99,99 % en peso y
  - un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm, y
- el grafito está presente en una cantidad en un intervalo del 0,01 al 10 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante);
- 50 en el que la sílice y el grafito se usan en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10.
14. Procedimiento para la preparación de granulados de polímero expandibles que comprende las etapas siguientes:
- 55
- i) adición de un monómero aromático de vinilo y opcionalmente uno o más comonomeros a un reactor, y posteriormente adición de
  - 60 i1) auxiliar de suspensión polimérica opcional,

- i2) cargas atérmanas,
- i3) piroretardante,
- i4) al menos un peróxido (o la mezcla de dos o más peróxidos) como iniciador de reacción,

5 ii) adición de agua desmineralizada, y

- ii1) al menos un agente de suspensión que es una sal de ácido inorgánico,
  - ii2) al menos un peróxido (o la mezcla de dos o más peróxidos) como iniciador de reacción,
  - ii3) al menos un estabilizador de suspensión seleccionado entre el grupo de compuestos activos de superficie
- 10 aniónica y/o compuestos de alto peso molecular (por ejemplo, polímeros hidrófilos y/o anfífilos), y

iii) continuación de la polimerización (preferentemente hasta que la concentración de monómero o monómeros aromáticos de vinilo sea inferior a 1.000 ppm en peso, basándose en el peso del polímero),

15 iv) adición de un agente de soplado durante o después de la etapa de polimerización,

v) enfriamiento, y después separación del granulado a partir del agua,

20 en el que a) la sílice y b) el grafito se introducen como cargas atérmanas i2), y también pueden introducirse en la etapa ii) y/o la etapa iii), y

en el que, estando los parámetros medidos según procedimientos divulgados en la descripción,

a) la sílice es amorfa y tiene

25

- una superficie BET de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g,

- un tamaño de partícula medio en un intervalo de 3 nm a 1.000 nm, y

30 la sílice está presente en una cantidad del 0,01 a menos del 2 % en peso, basándose en el peso del polímero (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante), y

b) el grafito tiene

35 - un contenido de carbono en un intervalo del 50 al 99,99 % en peso y

- un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm, y

40 el grafito está presente en una cantidad en un intervalo del 0,01 al 10 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante);

en el que la sílice y el grafito se usan en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10.

15. Procedimiento para la preparación de granulado de polímero expandible que comprende las etapas  
45 siguientes:

i) suministro continuo a un reactor de prepolimerización en masa (o el primero de una cascada de reactores) de una corriente de:

- 50 i1) monómero aromático de vinilo y opcionalmente al menos un comonómero (preferentemente p-terc-butilestireno),
- i2) al menos una solución de aditivo, y
- i3) opcionalmente monómero reciclado,

55 ii) continuación de la polimerización en el reactor de prepolimerización o la secuencia de reactores en cascada,

iii) adición de cargas atérmanas: a) sílice y b) grafito, y opcionalmente aditivos adicionales, preferentemente supresor de llama,

60 iv) desgasificación del polímero,

- v) suministro del polímero en estado fundido en un extrusor, preferentemente directamente desde la planta de polimerización,
- 5 vi) opcionalmente adición de un sistema piroretardante que incluye sinérgico y estabilizadores térmicos,
- vii) inyección de agente de soplado,
- viii) extrusión de la mezcla de polímero homogénea, y
- 10 ix) peletización en un peletizador bajo el agua, de manera que se obtiene el granulado,
- en el que, estando los parámetros medidos según procedimientos divulgados en la descripción,
- a) la sílice es amorfa y tiene
- 15 - una superficie BET de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g,
- un tamaño de partícula medio en un intervalo de 3 nm a 1.000 nm, y
- 20 la sílice está presente en una cantidad del 0,01 a menos del 2 % en peso, basándose en el peso del polímero (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante), y
- b) el grafito tiene
- 25 - un contenido de carbono en un intervalo del 50 al 99,99 % en peso y
- un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm, y
- el grafito está presente en una cantidad en un intervalo del 0,01 al 10 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante);
- 30 en el que la sílice y el grafito se usan en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10.
16. Granulado de polímero expandible que comprende uno o más propulsantes, a) sílice, b) grafito y c) polímero aromático de vinilo, en el que, estando los parámetros medidos según procedimientos divulgados en la descripción,
- 35 a) la sílice es amorfa y tiene
- 40 - una superficie BET de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g,
- un tamaño de partícula medio en un intervalo de 3 nm a 1.000 nm, y
- la sílice está presente en una cantidad del 0,01 a menos del 2 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante), y
- 45 b) el grafito tiene
- un contenido de carbono en un intervalo del 50 al 99,99 % en peso y
- 50 - un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm, y
- el grafito está presente en una cantidad en un intervalo del 0,01 al 10 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante)
- 55 en el que la sílice y el grafito están presentes en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10.
17. El granulado de polímero expandible según la reivindicación 16, en el que el granulado puede obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15,
- 60

preferentemente en el que el granulado de polímero expandible comprende, además, uno o más aditivos seleccionados entre s) polvos de fosfato de calcio, mineral con estructura de perovskita, geopolímero y material compuesto de geopolímero, y t) negro de carbón, coque de petróleo, negro de carbón grafitizado, óxidos de grafito y grafeno.

5

18. Espuma de polímero expandida que comprende a) sílice, b) grafito y c) polímero aromático de vinilo, en la que, estando los parámetros medidos según procedimientos divulgados en la descripción,

a) la sílice es amorfa y tiene

10

- una superficie BET de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g,

- un tamaño de partícula medio en un intervalo de 3 nm a 1.000 nm, y

15 la sílice está presente en una cantidad del 0,01 a menos del 2 % en peso, basándose en el peso del polímero (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante), y

b) el grafito tiene

20 - un contenido de carbono en un intervalo del 50 al 99,99 % en peso y

- un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm, y

25 el grafito está presente en una cantidad en un intervalo del 0,01 al 10 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, en su caso, aditivos líquidos, pero excluyendo propulsante)

en el que la sílice y el grafito están presentes en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10,

teniendo la espuma

30

- una densidad de 8 a 30 kg/m<sup>3</sup>, y

- una conductividad térmica de 25-35 mW/K·m.

35 19. La espuma de polímero expandida según la reivindicación 18, en la que la espuma puede obtenerse por expansión del granulado de polímero expandible según cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17.

40 20. Mezcla madre que comprende a) sílice, b) grafito y c) polímero aromático de vinilo, en la que, estando los parámetros medidos según procedimientos divulgados en la descripción,

a) la sílice es amorfa y tiene

- una superficie BET de 1 a 100 m<sup>2</sup>/g,

45 - un tamaño de partícula medio en un intervalo de 3 nm a 1.000 nm, y

b) el grafito tiene

- un contenido de carbono en un intervalo del 50 al 99,99 % en peso y

50

- un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 µm, y

en la que la cantidad total de a) y b) está en un intervalo del 10 al 70 % en peso, basándose en el peso de la mezcla madre; y

55

en el que la sílice y el grafito están presentes preferentemente en la mezcla madre en una relación de peso en un intervalo de 1:1 a 1:10.

60 21. La mezcla madre según la reivindicación 20 en la que la cantidad total de a) y b) está en un intervalo del 10 al 65 % en peso, basándose en el peso de la mezcla madre,



preferentemente en la que la cantidad total de a) y b) está en un intervalo del 20 al 60 % en peso,

más preferentemente en la que la cantidad total de a) y b) está en un intervalo del 25 al 55 % en peso.

5

22. La mezcla madre según la reivindicación 20 o 21 en la que c) es un polímero aromático de vinilo que tiene un índice de fusión en un intervalo de 4 a 30 g/10 min, medido según la ISO 1133,

10 preferentemente en la que el polímero aromático de vinilo es un homopolímero o copolímero con p-terc-butil-estireno o alfa-metil-estireno.

23. La mezcla madre según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, que comprende, además, uno o más silanos (seleccionados preferentemente entre aminopropiltrióxidosilano, aminopropil-trimetoxisilano y feniltrióxidosilano),

15

preferentemente en la que la cantidad de silano está en un intervalo del 0,01 al 1 % en peso, basándose en el peso del aditivo atérmano en la mezcla madre.