

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 053**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/16** (2006.01)

**C08J 9/228** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**C08L 25/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/EP2013/077412**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102139**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13815728 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2938662**

54 Título: **Polímeros vinil-aromáticos expandibles que contienen partículas de grafito que tienen una distribución polimodal de tamaño de partícula**

30 Prioridad:

**28.12.2012 EP 12199751**

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

**02.04.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 752 053 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Polímeros vinil-aromáticos expandibles que contienen partículas de grafito que tienen una distribución polimodal de tamaño de partícula

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a polímeros vinil-aromáticos expandibles, en partículas, que contienen partículas atérmicas en láminas trituradas polimodales, en particular grafito, a su producción y a espumas producidas a partir de los mismos.

**Estado de la técnica**

- 10 Las espumas vinil-aromáticas expandidas, en particular, espumas de poliestireno, se han conocido durante mucho tiempo y tienen numerosas aplicaciones en muchos campos. Dichas espumas se producen por calentamiento de partículas de poliestireno impregnadas con agentes de soplado para conseguir una expansión en un molde, donde las partículas expandidas se sueldan entre sí para conseguir piezas moldeadas. Un área de aplicación importante de dichos paneles moldeados es el aislamiento térmico en edificios y en la construcción. Sin ningún aditivo atérmano, los paneles de espumas de poliestireno expandido tienen una conductividad térmica mínima a densidades de aproximadamente 30 kg/m<sup>3</sup>. Para ahorrar material, es deseable sin embargo usar placas de espuma que tienen densidades más bajas, en particular de 15 kg/m<sup>3</sup> o incluso menos para el aislamiento térmico. La producción de dichas espumas no es un problema en términos técnicos. Sin embargo, sin partículas atérmicas, dichas placas de espuma tienen un rendimiento de aislamiento térmico drásticamente peor, de modo que no cumplen con los requisitos de conductividad térmica. La conductividad térmica normalmente excede 36 mW/mK; típicamente puede conseguirse una conductividad térmica de 36 y 38 mW/mK para una densidad de espuma de aproximadamente 14 y 18 g/l respectivamente.

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

- 25 La patente europea EP 0 620 246 se refiere a cuerpos moldeados, usados para propósitos de aislamiento, que son producidos a partir de espuma rígida de poliestireno o espuma de partículas de poliestireno, que tiene una densidad de menos de 20 kg/m<sup>3</sup> y una conductividad térmica favorable. La conductividad térmica favorable se consigue proporcionando la espuma rígida de poliestireno con un material atérmano seleccionado de entre óxido de metal, polvo de metal, aluminio pulverizado, carbono - tal como hollín o grafito - o tinte orgánico o una mezcla de los mismos.

- 30 La patente europea EP 0 863 175 se refiere a placas de espuma con una densidad de 20 a 200 kg/m<sup>3</sup> y de sección transversal de al menos 50 cm<sup>2</sup>, basadas en copolímeros de estireno que contienen del 0,1 al 10% en peso de partículas de carbono, caracterizadas porque las partículas de carbono comprenden grafito con un tamaño de partícula de 1 a 100 µm y la espuma tiene un acabado a prueba de fuego para un ensayo de incendio B2 (según DIN 4102).

- 35 La solicitud de patente DE 19910257 describe espuma basada en poliestireno resistente al fuego que comprende una mezcla de (A) del 90 al 10% en peso de polímero de estireno, (B) el 10-90% en peso de resina fenólica, y (C) el 5-50% en peso de grafito hexagonal expandible (basado en la mezcla A + B), así como un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados de partículas de poliestireno.

La patente europea EP 1 137 701 se refiere a perlas de poliestireno expandible que comprenden partículas de grafito con un tamaño medio de partícula de más de 50 µm, y también a un procedimiento para su preparación mediante polimerización por radicales libres de estireno en suspensión acuosa. Las partículas de grafito, suspendidas en estireno, se añaden a la mezcla de polimerización a una conversión del 10 al 100%.

- 40 La patente europea EP 1 102 807 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros de estireno expandible que contienen partículas de grafito mediante polimerización de estireno en suspensión acuosa en presencia de partículas de grafito que tienen una densidad de masa de menos de 1,8 g/cm<sup>3</sup>.

La patente europea EP 0 981 575 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros de estireno expandibles que contienen partículas de grafito. El estireno se polimeriza en suspensión acuosa en presencia de partículas de grafito.

- 45 La solicitud de patente europea EP 2 358 798 divulga polímeros de vinilo aromático expandible que comprende: una matriz obtenida mediante polimerización del 50 al 100% en peso de uno o más monómeros vinil-aromáticos y del 0 al 50% en peso de al menos un monómero copolimerizable; del 1 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero, de un agente de expansión incorporado en la matriz polimérica; del 0 al 25% en peso, calculado con respecto al polímero, de una carga que comprende coque de carbono que tiene un diámetro medio de entre 0,5 y 100 µm, con un área superficial, medida según la norma ASTM D-3037/89, que oscila de 5 a 200 m<sup>2</sup>/g; del 0,05 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero, de grafito expandido en forma de partículas, con un diámetro medio de partícula que oscila de 1 a 30 µm, un

área superficial, medida según ASTM D-3037/89, que oscila de 5 a 500 m<sup>2</sup>/g y una densidad que oscila de 1,5 a 5 g/cm<sup>3</sup>. El proceso para la producción de las perlas de polímero vinil-aromático expandible comprende la polimerización en solución acuosa.

5 La patente europea EP 0 981 575 divulga un procedimiento para producir polímeros de estireno expandible que contienen del 0,05 al 25% en peso de partículas de grafito, mediante polimerización de estireno en suspensión acuosa en presencia de partículas de grafito. Las perlas obtenidas de esta manera tienen un diámetro comprendido entre 0,2 y 2 mm. Las perlas de polímero de estireno expandible se usan para la producción de espumas de polímero de estireno con una densidad comprendida entre 5 y 35 kg/m<sup>3</sup>.

10 La patente europea EP 1 102 807 divulga un procedimiento para la producción de polímeros de estireno expandible que contienen partículas de grafito mediante polimerización de estireno en suspensión acuosa en presencia del 0,05 al 25% en peso de partículas de grafito defoliadas que tienen una densidad de masa de menos de 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

15 La solicitud de patente europea EP 1 877 473 divulga un procedimiento para mejorar la capacidad de aislamiento del vinilo aromático expandido que comprende: 1) preparar perlas de polímeros vinil-aromáticos expandibles que contienen del 1 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero, de un agente de expansión incluido en la matriz polimérica y del 0,01 al 25% en peso, calculado con respecto al polímero, de un aditivo atérmano que comprende negro de carbón distribuido homogéneamente en la matriz polimérica; 2) tratar la superficie de las perlas, antes de la deposición del revestimiento, con un agente lubricante líquido; y 3) tratar térmicamente las perlas con aire caliente a una temperatura que varía de 30 a 60°C. Los polímeros vinil-aromáticos expandibles pueden comprender además del 0 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero, de grafito, del 0 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero, de aluminio y del 0 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero, de un derivado inorgánico de silicio o magnesio. Las perlas expandibles pueden ser producidas mediante polimerización en suspensión acuosa en presencia del aditivo atérmano o mediante polimerización en masa, después de lo cual el polímero vinil-aromático, junto con el aditivo atérmano y otros componentes, usados generalmente para la producción de espumas de polímero expandible, son alimentados a una extrusora.

25 La solicitud de patente europea EP 2 513 209 se refiere a espumas poliméricas protegidas contra llama que comprenden al menos un polímero halogenado, por ejemplo, poliestirol bromado o copolímero en bloque de estireno-butadieno, como un agente de protección contra las llamas, que tiene un contenido de bromo comprendido en el intervalo del 40 al 80% en peso, o compuestos de tetrabromobisfenol-A y entre el 0,05 y el 5% en peso de grafito con un tamaño medio de partícula de 1 a 50 µm. En una realización, las partículas atérmanas y un tensioactivo no iónico se mezclan con una masa fundida del polímero de estireno, preferentemente en una extrusora. De manera alternativa, los polímeros de estireno expandible pueden producirse mediante polimerización de estireno y, opcionalmente, de monómeros copolimerizables en suspensión acuosa, e impregnación con un agente de soplado, donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia del 0,1 al 5% en peso de partículas de grafito, basado en el polímero de estireno, y de un tensioactivo no iónico.

35 La solicitud de patente europea EP 2 427 514 divulga artículos expandidos termo-aislantes con resistencia mejorada a la radiación solar, que comprenden una matriz polimérica expandida, obtenida mediante expansión y sinterización de perlas de un polímero vinil-aromático, en cuyo interior se dispersa homogéneamente un material de carga, que comprende del 0,1 al 10% en peso de al menos un material atérmano seleccionado de entre coque, grafito y negro de carbono y opcionalmente del 0 al 10% en peso de un aditivo inorgánico activo en las longitudes de onda comprendidas entre 100 y 20.000 cm<sup>-1</sup>. La matriz polimérica comprende un copolímero de estireno y al menos un comonómero vinil-aromático sustituido en el anillo o en el grupo vinilo y/o una mezcla de poliestireno y hasta el 10% en peso, con respecto a la mezcla, de un polímero termoplástico compatible con poliestireno y que tiene una temperatura de transición vítrea por encima de 100°C. El proceso para la producción de perlas de polímero vinil-aromático expandible comprende la polimerización en solución acuosa o el mezclado, por medio de elementos de mezclado estáticos o dinámicos, de las perlas de polímero vinil-aromático o del polímero ya en la fase de fundido, el agente de expansión y todos los aditivos adicionales.

45 La solicitud de patente internacional WO 2011/133034 se refiere a un polímero expandible en partículas que puede ser procesado en una espuma que tiene una estructura celular fina y una densidad baja y que, con el fin de mejorar el valor de aislamiento térmico de la misma, contiene un material mejorador del valor de aislamiento térmico basado en carbono que es grafito exfoliado con un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 0,1 a 0,8 µm y una relación de aspecto de 10 o superior. Las perlas de polímero expandible se preparan mediante extrusión o mediante polimerización de los monómeros en la presencia de agente de soplado y partículas basadas en carbono.

50 La solicitud de patente internacional WO 2011/042800 divulga composiciones de nanocompuestos basados en polímeros termoplásticos expandibles que comprenden: a) una matriz polimérica producida por la polimerización de uno o más de entre vinilo y monómeros vinil-aromáticos; b) del 1 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero de un agente de soplado incluido en la matriz polimérica; c) del 0,004 al 15% en peso, calculado con respecto al polímero de una carga atérmana que comprende placas de grafeno a escala nanométrica con un espesor (ortogonal a la lámina de grafeno) no superior a 150 nm, una dimensión media (longitud, anchura o de diámetro) no mayor que 10 µm y un área superficial

mayor que 50 m<sup>2</sup>/g. Las perlas de polímero expandible se preparan mediante extrusión o mediante polimerización de los monómeros en presencia de agente de soplado y partículas basadas en carbono.

5 La solicitud de patente internacional WO 2011/133035 se refiere a una pieza moldeada de espuma aislante basada en poliestireno expandible en partículas. Dicha pieza moldeada comprende partículas de poliestireno recicladas, además de poliestireno expandible en partículas. La pieza moldeada comprende uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo de carbón activo, grafito exfoliado y carbono pulverizado. Cuando se usa grafito exfoliado, el tamaño de partícula está comprendido en el intervalo de 0,1 a 0,8 µm.

10 La solicitud de patente europea EP 1 945 700 se refiere a granulados expandibles que tienen una composición basada en polímeros vinil-aromáticos, que consiste esencialmente en del 65 al 99,8% en peso de un copolímero obtenido mediante polimerización del 85 al 100% en peso de uno o más monómeros vinil-aromáticos y del 0 al 15% en peso de un alfa-  
alquil-estireno; del 0,01 al 20% en peso, calculado con respecto al polímero, de negro de carbono; del 0,01 al 5% en peso de grafito con un diámetro medio que oscila de 0,5 a 50 µm y/o del 0,01 al 5% en peso de óxidos y/o sulfatos y/o  
15 dicalcogenuros laminares de metales de los grupos HA, IHA, HB, IVB o VIIIB y/o del 0,01 al 5% en peso de derivados inorgánicos de silicio de tipo laminar; del 0,01 al 4,5% en peso, calculado con respecto al polímero, de un agente de nucleación y del 1 al 6% en peso, calculado con respecto al total, de un agente de expansión. El proceso para la preparación de las perlas de polímero vinil-aromático consiste en mezclar el polímero vinil-aromático, en forma de perlas o en la etapa de fundido, con los aditivos anteriores.

20 La patente europea EP 0 915 127 divulga poliestireno expandible que contiene entre el 0,05 y el 5% en peso de partículas atérmanas, más particularmente grafito con un tamaño de partícula entre 2,5 y 12 µm, en una distribución homogénea de manera que las partículas de poliestireno expandible estén revestidas con entre el 0,001 y el 0,5% en peso de un agente hidrófobo. El poliestireno expandible se produce mezclando partículas atérmanas, agente de soplado y poliestireno fundido en una extrusora, seguido de extrusión, enfriamiento y granulación. La espuma de poliestireno, preparada a partir de poliestireno expandible mediante formación de espuma, tiene una densidad menor que o igual a 35 kg/m<sup>3</sup>.

25 La solicitud de patente internacional WO 98/51735 divulga polímeros de estireno expandible en partículas que contienen del 0,05 al 25% en peso de partículas de grafito distribuidas homogéneamente que tienen un tamaño de partícula comprendido entre 2,5 y 10 µm; dichos polímeros de estireno expandibles pueden procesarse para dar espumas autoextinguibles que tienen una densidad menor que o igual a 35 kg/m<sup>3</sup>. El proceso para producir el polímero de estireno expandible particular comprende mezclar partículas de grafito y agente de soplado con poliestireno fundido en una extrusora y a continuación extruir la masa fundida y enfriar y granular la misma.

30 La patente JP 2005 002268 proporciona una espuma de resina de estireno que tiene baja conductividad térmica y excelentes propiedades de aislamiento térmico, y un procedimiento para la fabricación de la espuma. La espuma de resina de estireno comprende un polvo de grafito, y tiene una densidad de 10 a 100 kg/m<sup>3</sup>, una relación de células cerradas de no menos del 60%, y un diámetro de celda promedio de 20 a 1000 µm. La relación de aspecto del polvo de grafito no es menor de 5. En el procedimiento de fabricación de la espuma de resina de estireno, una resina de estireno, el  
35 polvo de grafito y un dispersante se mezclan por medio de una extrusora, a continuación, la mezcla se enfría y se granula. Las partículas de resina de estireno que contienen polvo de grafito obtenidas de esta manera se suspenden en agua a la que se suministra un agente espumante, con el fin de obtener partículas de resina de estireno espumables impregnadas con el agente de formación de espuma. A continuación, las partículas son sometidas a formación de espuma con calentamiento seguido de moldeo.

40 Hasta ahora, la mayoría de los materiales atérmanos introducidos en los polímeros de estireno expandible con el fin de reducir la conductividad térmica de los polímeros de estireno expandido adolecen de una o más limitaciones y/o inconvenientes. La interacción entre los aditivos atérmicos y las espumas es compleja. Sin ser limitativos, puede mencionarse la interacción del material atérmano con el retardante de llama y/o su agente sinérgico como un problema importante ya que algunas veces deben introducirse mayores cantidades de retardante de llama en el polímero de  
45 estireno expandible con el fin de ser dotado de propiedades de resistencia al fuego que permitan tener una buena calificación (B1 o B2) según el ensayo DIN 4102-1. Todos los aditivos atérmanos tienen una cierta influencia sobre la formación de células y, de esta manera, sobre las capacidades de expansión, la densidad y la tasa de celdas abiertas que, a su vez, influye sobre la resistencia al fuego y la conductividad térmica.

50 Sin negar las ventajas asociadas de los sistemas del estado de la técnica, es sin embargo evidente que todavía existe una necesidad de polímeros vinil-aromáticos expandibles, en polímeros de estireno particulares que no muestran ninguna de las deficiencias existentes.

### Objetivos de la invención

La presente invención tiene como objetivo proporcionar polímeros vinil-aromáticos expandibles que no presentan los inconvenientes del estado de la técnica, en otras palabras, proporcionar polímeros vinil-aromáticos expandibles que

permitan la producción de perlas expandidas que permitan piezas moldeadas, tales como paneles de aislamiento con una resistencia al fuego mejorada y una conductividad térmica reducida obtenidos de una manera económicamente atractiva y segura.

### Figuras

- 5 La Figura 1 representa un diagrama de flujo para la producción de polímero vinil-aromático expandible en el que:
- (A) es el reactor de polimerización que produce la corriente de polímero principal;
  - (B) es la unidad para la adición de agente de soplado, preferentemente n-pentano y/o isopentano, a la corriente de polímero principal;
  - 10 (C) es el punto de ramificación, donde la corriente (2) lateral de polímero lateral de polímero se deriva de la corriente (1) de polímero principal;
  - (D) es la unidad de mezclado, preferentemente una extrusora, donde las partículas de grafito triturado y un regulador de celdas de la espuma, preferiblemente talco y cera, se dispersan en la corriente (2) de polímero derivada;
  - (E) es el punto de fusión donde ambas corrientes de polímero se unen a través de una mezcladora estática;
  - 15 (F) es la extrusora donde el agente retardante de llama y el sinergista se mezclan con el polímero vinil-aromático antes de ser alimentados a la corriente de polímero principal a través de (G) para formar la masa fundida de polímero vinil-aromático expandible;
  - (H) es la unidad de granulación bajo el agua;
  - (I) es la unidad de secado;
  - 20 (J) es la unidad de embalaje.

La Figura 2 representa la distribución de tamaño de partícula de dos tipos de grafito después de la molienda y antes del mezclado a la matriz polimérica, en el que el grafito 1 es Timrex KS 15 (Imerys) con un diámetro medio de 6,1  $\mu\text{m}$  (línea discontinua) y el grafito 2 es Timrex KS 44 (Imerys) con un diámetro medio de 12,4  $\mu\text{m}$  (línea continua).

- 25 La Figura 3 representa la distribución de tamaño de partícula para el grafito 1, obtenida a partir de la técnica de granulometría de dispersión de luz láser (HORIBA 920), en la que  $q(\%)$  representa el porcentaje en volumen del diámetro aparente y  $D(\mu\text{m})$  representa el diámetro aparente de la partícula. En esta figura, la línea discontinua representa la distribución de tamaño de partícula para el grafito 1, después de la molienda; la línea continua representa la distribución de tamaño de partícula para el grafito 1 después de la dispersión en la matriz polimérica mediante la adición a la corriente de polímero fundido y medida en las perlas expandibles.

- 30 La Figura 4 representa la distribución de tamaño de partícula para el grafito 1, obtenida a partir de la técnica de granulometría de dispersión de luz láser (HORIBA 920), en la que  $q(\%)$  representa el porcentaje en volumen del diámetro aparente y  $D(\mu\text{m})$  representa el diámetro aparente de la partícula. En esta figura, la línea discontinua representa la distribución de tamaño de partícula para el grafito 1, después de la molienda; la línea continua representa la distribución de tamaño de partícula para el grafito 1 después de una extrusión inapropiada, de esta manera, una dispersión de la mezcla polímero - grafito en la que el polímero está en un estado no fundido.
- 35

### Definiciones

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

- 40 Una distribución trimodal de tamaño de partícula debe entenderse como una distribución de tamaño de partícula que tiene tres modos, es decir, tres picos distintos en el gráfico que representa el tamaño de partícula frente a la abundancia relativa en cada tamaño.

- Una distribución bimodal de tamaño de partícula debe entenderse como una distribución de tamaño de partícula que tiene dos modos, es decir, dos picos distintos en el gráfico que representa el tamaño de partícula frente a la abundancia relativa en cada tamaño.
- 45

La relación de aspecto debe entenderse como la relación entre el diámetro medio y el espesor medio de las partículas.

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

Las partículas atérmicas basadas en carbono son, por ejemplo, grafito, grafeno, negro de carbón, coque, nanotubos de carbono, en diversas formas alotrópicas, en los que solo el grafito, el grafeno y el coque son láminas.

5 El grafito debe entenderse tal como se define por "E. Fitzer, K.-H. Kochling, H.P. Boehm y H. Marsh en International Union of Pure and Applied Chemistry - Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid - Pure & Applied Chemistry, Vol. 67, No. 3, pp. 491" como una forma alotrópica del elemento carbono que consiste en capas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente en un sistema de anillo condensado plano (capas de grafeno). Las capas se apilan en paralelo entre sí en un orden cristalino tridimensional de largo alcance. Hay dos formas alotrópicas con diferentes  
10 disposiciones de apilamiento, hexagonales y romboédricas. Los enlaces químicos dentro de las capas son covalentes con hibridación sp<sup>2</sup> y con una distancia C-C de 141,7 pm. Los enlaces débiles entre las capas son metálicos con una resistencia comparable solo a una unión de Van Der Waals.

### Sumario de la invención

15 La presente invención describe polímeros vinil-aromáticos expandibles que comprende entre (aproximadamente) el 1 y (aproximadamente) el 10% en peso, preferentemente entre (aproximadamente) el 2 y (aproximadamente) el 6% en peso, de partículas de grafito en láminas que tienen una distribución polimodal de tamaño de partícula en la que (aproximadamente) el 45% o más de la cantidad total de partículas tiene un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 3 µm y (aproximadamente) 20 µm y en los que (aproximadamente) el 40% o menos de la cantidad total de partículas tiene un diámetro menor que (aproximadamente) 3 µm.

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

- (aproximadamente) el 60% o más de la cantidad total de partículas de grafito tiene un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 3 µm y (aproximadamente) 20 µm y en las que (aproximadamente) el 35% o menos de la cantidad total de partículas de grafito tiene un diámetro menor que (aproximadamente) 3 µm;
- 25 – la distribución polimodal de tamaño de partícula de las partículas de grafito en láminas es una distribución bimodal o trimodal;
- las partículas de grafito en láminas en la distribución bimodal o trimodal de tamaño de partícula se caracterizan por un BET de (aproximadamente) 20 m<sup>2</sup>/g o menos, preferentemente de (aproximadamente) 10 m<sup>2</sup>/g o menos y más preferentemente de (aproximadamente) 5 m<sup>2</sup>/g o menos según ASTM D-3037-9;
- 30 – el grafito en forma de plaquitas tiene una relación de aspecto comprendida entre (aproximadamente) 1 y (aproximadamente) 200, preferentemente entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 100 más preferentemente entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 50;
- los polímeros vinil-aromáticos expandibles comprenden entre (aproximadamente) el 0,2 y (aproximadamente) el 25% en peso de agente retardante de llama, entre (aproximadamente) el 2 y (aproximadamente) el 10% en peso de agente de soplado y entre (aproximadamente) el 0,01 y (aproximadamente) el 5% en peso de regulador de  
35 celdas de espuma;
- los polímeros vinil-aromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprenden entre (aproximadamente) el 0,2 y (aproximadamente) el 25% en peso, preferentemente entre (aproximadamente) el 1 y (aproximadamente) el 15% en peso de agente retardante de llama, entre (aproximadamente) el 2 y (aproximadamente) el 10% en peso, preferentemente entre (aproximadamente) el 3 y (aproximadamente) el 7% en peso de agente de soplado, entre (aproximadamente) el 0,1 y (aproximadamente) el 5,0% en peso, preferentemente entre (aproximadamente) el 0,1 y (aproximadamente) el 0,5% en peso de cera de polietileno y entre (aproximadamente) el 0,25 y (aproximadamente) el 3,0% en peso, preferentemente entre (aproximadamente) el 0,5 y (aproximadamente) el 2,0% en peso de talco;
- 40 – las perlas o gránulos de polímero vinil-aromático expandible se preparan según el procedimiento que comprende las etapas de:
  - a) producir una corriente principal de masa fundida de polímero después del proceso de polimerización del polímero vinil-aromático;
  - b) introducir un agente de soplado a dicha corriente de masa fundida de polímero principal;
  - 45 c) derivar una parte de dicha corriente principal de polímero y la creación de un bucle lateral con una corriente de masa fundida de polímero adicional;
- 50

d) dispersar las partículas de grafito en láminas y el regulador de celdas de espuma en dicha corriente de masa fundida de polímero adicional;

e) unir la corriente de polímero adicional y la corriente principal para formar una nueva corriente principal de masa fundida de polímero;

5 f) introducir el agente retardante de llama y el sinergista en la nueva corriente principal de masa fundida de polímero;

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

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

10 – entre (aproximadamente) el 10 y (aproximadamente) el 30% de la corriente principal de polímero se deriva en la etapa c) para formar la corriente de polímero adicional;

– las partículas de grafito en láminas y el regulador de celdas de espuma, preferentemente talco y cera, se dispersan en la corriente de polímero adicional en la etapa d) por medio de una extrusora;

15 – el agente retardante de llama y el sinergista se mezclan, en una extrusora separada, con polímero vinil-aromático antes de ser introducidos a la nueva corriente principal de masa fundida de polímero, en la etapa f) que comprende partículas de grafito en láminas y el regulador de celdas de espuma, preferentemente talco y cera;

– la presente invención divulga además espumas de polímeros obtenidas a partir de los polímeros vinil-aromáticos expandibles de la presente invención.

## 20 Descripción detallada de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar polímeros vinil-aromáticos expandibles, en particular partículas de grafito que contienen polímero de estireno que pueden procesarse a espumas expandidas con una baja densidad y una baja conductividad térmica y que tienen buenas propiedades de procesamiento, buenas propiedades físicas y, en particular, muy buenas propiedades retardantes de llama.

25 Se ha encontrado que este objeto se consigue mediante polímeros vinil-aromáticos expandibles en partículas, en particular, partículas de grafito que contienen polímero de estireno homogéneamente distribuido, molidas de manera que las partículas resultantes se caracterizan por una distribución polimodal de tamaño de partícula con un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 0,1 y (aproximadamente) 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre (aproximadamente) 0,1 y (aproximadamente) 35  $\mu\text{m}$ . Los polímeros vinil-aromáticos expandibles, en particular polímeros de estireno obtenidos de esta manera, pueden procesarse a espumas con una densidad menor que (aproximadamente) 20  $\text{kg}/\text{m}^3$ , preferentemente menor que (aproximadamente) 16  $\text{kg}/\text{m}^3$  que se caracterizan por una conductividad térmica menor que (aproximadamente) 36  $\text{mW}/\text{mK}$  y preferentemente menor que (aproximadamente) 34  $\text{mW}/\text{mK}$  (según DIN 52612) y propiedades de autoextinción para pasar el ensayo de combustión B2 (según DIN 4102).

35 Los polímeros vinil-aromáticos expandibles, en particular polímeros de estireno son polímeros vinil-aromáticos que comprenden agente de soplado, preferentemente n-pentano y/o isopentano. El tamaño de las perlas de polímero expandible está comprendido preferentemente en el intervalo de (aproximadamente) de 0,2 a (aproximadamente) 2 mm, preferentemente de (aproximadamente) 1,0 a (aproximadamente) 1,5 mm. Las espumas de polímero moldeado pueden obtenerse mediante la preparación previa de espuma y la sinterización de las perlas de polímero vinil-aromático expandible apropiadas, en particular de las perlas de polímero de estireno.

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

45 El peso molecular promedio en peso de los polímeros vinil-aromáticos expandibles, en particular polímeros de estireno, de la presente invención está comprendido preferentemente en el intervalo de (aproximadamente) 120 kDa a (aproximadamente) 400 kDa, de manera particularmente preferente en el intervalo de (aproximadamente) 160 kDa a (aproximadamente) 300 kDa, medido por medio de cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno.

La masa molar de los polímeros vinil-aromáticos expandibles, en particular polímeros de estireno, en los procesos de extrusión es generalmente menor que la masa molar de los polímeros vinil-aromáticos, en particular del poliestireno, usado, en (aproximadamente) 10 kDa, debido a la degradación de masa molar causada por el cizallamiento y/o por el calor.

5 Los polímeros vinil-aromáticos indicados anteriormente, en particular polímeros de estireno, pueden mezclarse con polímeros termoplásticos, tales como poliamidas (PA), poliolefinas, por ejemplo polipropileno (PP) o polietileno (PE), poliacrilatos, por ejemplo, polimetacrilato de metilo (PMMA), policarbonato (PC), poliésteres, por ejemplo politereftalato de etileno (PET) o politereftalato de butileno (PBT), sulfonas de poliéter (PES), cetonas de poliéter, o sulfuros de poliéter (PES), o una mezcla de los mismos, generalmente en proporciones totales de hasta como máximo el 30% en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 10% en peso, basado en la masa fundida de polímero, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas o la resistencia al calor, opcionalmente con el uso de compatibilizadores. También son posibles las mezclas dentro de los intervalos de cantidades indicados anteriormente, por ejemplo, con polímeros modificados o funcionalizados hidróbamente u oligómeros, cauchos, por ejemplo, poliacrilatos o polidienos, por ejemplo, copolímeros de bloques de estireno-butadieno, o copoliésteres alifáticos o alifáticos/aromáticos biodegradables.

15 El grafito usado con los polímeros vinil-aromáticos expandibles, en particular con los polímeros de estireno de la presente invención se obtiene de la molienda de grafito en un molino de delaminación, tal como por ejemplo un molino de chorro de aire y, preferentemente, un molino de flujo en espiral.

20 La molienda se lleva a cabo de manera que se obtenga una distribución de tamaño de partícula, según se determina mediante la técnica de granulometría de dispersión de luz láser, con un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 0,1 y (aproximadamente) 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre (aproximadamente) 0,1 y (aproximadamente) 35  $\mu\text{m}$ .

25 La técnica de difracción de láser se basa en el principio de que las partículas que pasan a través de un haz láser dispersan la luz en un ángulo que está directamente relacionado con su tamaño: las partículas grandes proporcionan ángulos de dispersión pequeños, mientras que las partículas pequeñas proporcionan ángulos de dispersión grandes. La difracción láser se describe de manera precisa mediante la aproximación de Fraunhofer y la teoría de Mie, con la suposición de una morfología de partícula esférica.

Se prepararon suspensiones concentradas, que comprendían aproximadamente el 1,0% en peso de partículas basadas en carbono, usando agentes humectantes y/o dispersantes adecuados.

30 Los disolventes adecuados son por ejemplo agua o disolventes orgánicos tales como por ejemplo etanol, isopropanol, octano o metil etil cetona. Un sistema de presentación de muestras asegura que el material objeto de ensayo pase a través del haz láser como una corriente homogénea de partículas en un estado de dispersión conocido y reproducible.

La distribución del tamaño de partícula se midió mediante dispersión de luz láser usando el analizador de tamaño de partícula (HORIBA 920) de (Horiba Scientific). Las muestras se suspendieron en metil etil cetona a una concentración en peso de aproximadamente el 1%, sin el uso de ultrasonidos.

35 El grafito triturado, obtenido después de la molienda, usado preferentemente en la presente invención, se caracteriza porque (aproximadamente) el 50% o más, preferentemente de (aproximadamente) el 65% o más de la cantidad total de las partículas tienen un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 3  $\mu\text{m}$  y (aproximadamente) 20  $\mu\text{m}$  mientras que (aproximadamente) el 40% o menos, preferentemente (aproximadamente) el 35% o menos, de la cantidad total de las partículas tienen un diámetro de menos de (aproximadamente) 3  $\mu\text{m}$  (Fig. 2).

40 El grafito usado en la invención exhibe una alta relación de aspecto. El grafito triturado usado en el ámbito de la presente invención se caracteriza por una relación de aspecto comprendida entre (aproximadamente) 1 y (aproximadamente) 200, preferentemente entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 100 más preferentemente entre (aproximadamente) 5 y (aproximadamente) 50.

45 El grafito triturado de la invención se caracteriza además por una superficie específica BET (según el análisis de área superficial de Brunauer-Emmett-Teller) (según ASTM D3037-93) de (aproximadamente) 20  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos, preferentemente de (aproximadamente) 15  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos y más preferentemente de (aproximadamente) 10  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos, más preferentemente (aproximadamente) 5  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos.

50 Se ha demostrado que las condiciones de extrusión del polímero vinil-aromático, en particular el polímero de estireno, que comprende el grafito triturado y opcionalmente otros componentes usados para la producción de polímeros vinil-aromáticos expandibles, son la clave para las capacidades de reducción de la conductividad térmica de las partículas de grafito triturado incorporadas.

De esta manera, se ha observado que unas condiciones de extrusión blanda particulares (dispersión en la matriz de polímero, mediante la adición a la corriente de polímero fundido) mejoran en gran medida la delaminación del grafito

triturado, mientras que apenas se observa una mayor fragmentación. Por otra parte, una desviación con relación estas condiciones de extrusión específicas (extrusión de la mezcla de polímero - grafito en la que el polímero está en un estado no fundido) causa principalmente una fragmentación de las partículas de grafito triturado al mismo tiempo que se observa delaminación en menor medida.

5 Usando OCS (sistema de control óptico), se ha demostrado que hay menos formación de gel en el polímero vinil-aromático, cuando se prepara según las condiciones de extrusión apropiadas. Estos geles, que generalmente tienen un diámetro de (aproximadamente) 100  $\mu\text{m}$  o más, resultan de la aglomeración de las pequeñas partículas de grafito. Al contrario que las pequeñas partículas de grafito, estos aglomerados no reflejan la radiación de infrarrojos, influyendo de esta manera negativamente sobre las propiedades de aislamiento de los paneles de espuma derivados.

10 Además, se ha observado que la presencia de geles tiene una influencia negativa sobre la proporción de celdas cerradas en la espuma, influyendo una vez más negativamente sobre las propiedades de aislamiento de la espuma.

Se ha demostrado que las condiciones de extrusión inapropiadas resultan en una formación de gel que es aproximadamente diez veces mayor que cuando se usan condiciones de dispersión apropiadas que se alcanzan fácilmente mediante la dispersión de las partículas atérmicas directamente en la matriz de polímero fundido.

15 De esta manera, dentro del ámbito de la presente invención, se ha observado que la dispersión de las partículas de grafito triturado directamente en la matriz de polímero fundido genera lo que se denomina condiciones de dispersión apropiadas (por ejemplo, condiciones de extrusión) del polímero vinil-aromático que comprende el grafito triturado y otros componentes usados opcionalmente para la producción de polímeros vinil-aromáticos expandibles. Dichas condiciones de dispersión apropiadas resultan en un grafito con una distribución polimodal de tamaño de partícula caracterizada porque  
20 (aproximadamente) el 45% o más, preferentemente (aproximadamente) el 60% o más de la cantidad total de las partículas tienen un diámetro comprendido entre (aproximadamente) 3  $\mu\text{m}$  y (aproximadamente) 20  $\mu\text{m}$  mientras que (aproximadamente) el 40% o menos, preferentemente (aproximadamente) el 35% o menos, de la cantidad total de las partículas tienen un diámetro de menos de (aproximadamente) 3  $\mu\text{m}$ .

25 La distribución del tamaño de partícula se midió mediante dispersión de luz láser usando el analizador de tamaño de partícula (HORIBA 920) de (Horiba Scientific).

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

30 Las suspensiones concentradas de partículas basadas en carbono se prepararon en metil etil cetona a una concentración de aproximadamente el 1%, sin el uso de ultrasonidos. Las partículas de polímero vinil-aromático expandible se disolvieron en el disolvente mientras se dispersaban las partículas basadas carbono; el tiempo de disolución es de aproximadamente 30 minutos.

35 Las espumas con una densidad de menos de (aproximadamente) 20  $\text{kg}/\text{m}^3$  y, a veces menos de (aproximadamente) 16  $\text{kg}/\text{m}^3$  obtenidas a partir de la expansión y del moldeo de poliestireno expandible (EPS) obtenido a partir de las condiciones de extrusión apropiadas anteriores se caracterizan por una conductividad térmica de (aproximadamente) 34  $\text{mW}/\text{mK}$  o menos.

40 Por el contrario, las condiciones de dispersión inapropiadas, por ejemplo, cuando polímero sólido y las partículas de grafito triturado se mezclan y se funden en la misma etapa en una extrusora, resultan en un grado de fragmentación demasiado alto del grafito triturado causando un aumento del porcentaje en volumen de partículas con un diámetro de menos de (aproximadamente) 3  $\mu\text{m}$ , mientras que el porcentaje en volumen de partículas con un diámetro entre (aproximadamente) 3  $\mu\text{m}$  y (aproximadamente) 20  $\mu\text{m}$  disminuye.

Las espumas con una densidad de menos de (aproximadamente) 20  $\text{kg}/\text{m}^3$  y obtenidas a partir de partículas de EPS expandidas obtenidas según las condiciones de dispersión inapropiadas indicadas anteriormente de las partículas de grafito triturado se caracterizan por una conductividad térmica de más de (aproximadamente) 36  $\text{mW}/\text{mK}$ .

45 En el proceso de fabricación de la presente invención, el polímero vinil-aromático, en particular el polímero de estireno, deja el reactor de polimerización en un estado fundido. La corriente de masa fundida obtenida se divide a continuación en una corriente principal de masa fundida de polímero y la corriente de masa fundida de polímero adicional (corriente lateral).

50 La corriente de masa fundida de polímero adicional se desvía a un equipo de mezclado dinámico o estático, preferentemente una extrusora, donde el grafito triturado y el regulador de celdas de espuma se alimentan a y se dispersan en la masa fundida de polímero, tras lo cual la corriente de masa fundida de polímero adicional se recombina con la corriente principal de masa fundida de polímero para resultar en una masa fundida de polímero que comprende, con respecto al peso total de la masa fundida de polímero resultante, entre (aproximadamente) el 1 y (aproximadamente)

el 10% en peso, preferentemente entre (aproximadamente) el 2 y (aproximadamente) el 6% en peso de partículas de grafito triturado en la distribución bimodal o trimodal de tamaño de partícula y entre (aproximadamente) el 0,01 y (aproximadamente) el 5% en peso y preferentemente entre (aproximadamente) el 0,15 y (aproximadamente) el 3,5% en peso de regulador de celdas de espuma.

5 En el campo de las espumas de polímero se conocen diversos tipos de reguladores de celdas que funcionan según diversos mecanismos. Las partículas inertes a las temperaturas de fusión de polímero, tales como talco; dióxido de titanio; arcillas tales como caolín; gel de sílice; polisilicato de calcio; yeso; partículas de metal; carbonato de calcio; sulfato de calcio; carbonato de magnesio; hidróxido de magnesio; sulfato de magnesio; sulfato de bario; tierra de diatomeas; nano-partículas tales como nano-partículas de carbonato de calcio, nano arcilla y nano-grafito adsorben partículas de agente de soplado microscópicas (principalmente líquidos) y mejoran la dispersión de esas partículas en la matriz polimérica.

10 Otros reguladores de celdas, denominados reguladores de celdas químicos, tales como ácido cítrico, bicarbonato de sodio u otras sales con temperaturas de descomposición en el intervalo de las temperaturas de fusión de polímero funcionan como iniciadores de burbujas en la matriz polimérica mediante la descomposición del CO<sub>2</sub> de liberación de sal.

15 Finalmente, diversas moléculas, los denominados agentes de nucleación, son conocidos también como reguladores de celdas, ya que influyen en la cristalinidad de un polímero y, de esta manera, en la solubilidad del agente de soplado (n-pentano/iso-pentano) en la matriz polimérica. Los productos típicos considerados como agentes de nucleación, en particular para polímeros semi cristalinos o cristalinos, son ésteres de ácidos abiéticos, monolaurato de polioxietileno sorbitán, cera Montan, cera Candelilla, cera Carnauba, cera de parafina, cera Ceresina, cera de Japón, cera Petrolite, cera Ceramer, cera de polietileno, cera de polipropileno y mezclas de los mismos.

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

25 Los ejemplos de cera de polietileno, particularmente adecuados para ser usados en las composiciones vinil-aromáticas expandibles, son ceras de polietileno de alta densidad caracterizadas por un peso molecular medio en peso en el intervalo de (aproximadamente) 500 a (aproximadamente) 5.000 Da.

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

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

35 El uso de una corriente de polímero vinil aromático fundido como una matriz para las partículas de grafito permite un tratamiento blando particular de esas partículas durante el proceso de dispersión.

40 De manera alternativa, se preparó una mezcla maestra de polímero vinil-aromático, en particular polímero de estireno, que comprende entre (aproximadamente) el 20 y (aproximadamente) el 50% en peso de partículas de grafito triturado de la distribución bimodal o trimodal de tamaño de partícula según las condiciones de dispersión adecuadas indicadas anteriormente.

45 Las partículas de grafito triturado, como material de partida, pueden estar en un estado polimodal o monomodal y más tarde pueden transformarse a un estado polimodal como una dispersión en la matriz polimérica. La polimodalidad puede ser generada mediante un mezclado de varias distribuciones monomodales de tamaño de partícula, mediante una trituración adecuada o mediante una dispersión específica de distribuciones monomodales o polimodales de tamaño de partícula en la matriz polimérica.

50 Posteriormente, la mezcla maestra junto con el polímero vinil aromático, en particular polímero de estireno, y los otros componentes opcionales se alimentan a la extrusora en una cantidad tal que el material extruido resultante comprenda entre (aproximadamente) el 1 y (aproximadamente) el 10% en peso, preferentemente entre (aproximadamente) el 2 y (aproximadamente) el 6% en peso con respecto al peso global del material extruido resultante, de partículas de grafito en forma de láminas en la distribución bimodal o trimodal de tamaño de partícula.

Se usan las espumas derivadas de los polímeros vinil aromáticos expandidos, en particular polímeros de estireno, que comprenden partículas de grafito triturado, en la distribución bimodal o trimodal de tamaño de partícula, no solo porque el

efecto aislante térmico se mejora significativamente, sino también porque permiten la adición de una cantidad reducida de agente retardante de llama para el caso en el que se requiera resistencia al fuego, con una calificación B2, según con la norma DIN 4102-1.

5 Los componentes que se usan como los agentes retardantes de llama - normalmente productos halogenados - son relativamente caros, de manera que los cuerpos moldeados según la invención que comprenden partículas de grafito triturado de la distribución bimodal o trimodal de tamaño de partícula son considerablemente menos costosos y pueden producirse también de manera que sean más compatible con el medio ambiente.

10 Los agentes retardantes de llama particularmente adecuados para su uso en las composiciones vinil-aromáticas expandibles son polímeros clorados y/o bromados, compuestos alifáticos, ciclo-alifáticos y bromados aromáticos, tales como hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano, tetrabromobisfenol A bis (éter alílico) y pentabromofenil alil éter; de entre los anteriores, hexabromociclododecano, tetrabromobisfenol A bis (éter alílico) y los polímeros bromados son preferentes.

15 Las espumas de polímero retardantes de llama obtenidas a partir de los polímeros vinil-aromáticos de la presente invención comprenden, de manera alternativa, en base a la espuma de polímero, una cantidad en el intervalo de (aproximadamente) el 0,2 a (aproximadamente) el 10% en peso, preferentemente en el intervalo de (aproximadamente) el 0,5 a (aproximadamente) el 6% en peso de compuestos alifáticos, ciclo-alifáticos y compuestos bromados aromáticos.

20 Las espumas poliméricas retardantes de la invención comprenden, en base a la espuma polimérica, una cantidad de (aproximadamente) el 0,2 a (aproximadamente) el 25% en peso, preferentemente, en el intervalo de (aproximadamente) el 1 a (aproximadamente) el 15% en peso de los polímeros halogenados. Las cantidades de (aproximadamente) el 5 a (aproximadamente) el 10% en peso, en base a la espuma de polímero, garantizan una resistencia a la llama adecuada, en particular para espumas fabricadas de poliestireno expandible.

25 El peso molecular medio en peso, determinado mediante cromatografía de permeación en gel en función de patrones de poliestireno, de los polímeros halogenados, preferentemente bromados, usados como retardantes de llama, está preferentemente en el intervalo de (aproximadamente) 5 kDa a (aproximadamente) 300 kDa, en particular, de (aproximadamente) 30 kDa a (aproximadamente) 150 kDa.

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

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

Los polímeros halogenados preferentes como retardantes de llama son poliestireno bromado o copolímero de bloques de estireno-butadieno que tienen un contenido de bromo en el intervalo de (aproximadamente) el 40 a (aproximadamente) el 80% en peso.

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

40 La eficacia del agente retardante de llama halogenado puede mejorarse todavía más mediante la adición de sinergistas retardantes de llama adecuados, siendo ejemplos de los generadores de radicales libres térmicos el peróxido de dicumilo, el peróxido de di-tert-butilo y dicumilo. Otro ejemplo de sinergista retardante de llama adecuado es trióxido de antimonio. Los sinergistas retardantes de llama se usan generalmente en cantidades de (aproximadamente) el 0,05 a (aproximadamente) el 5% en peso, en base a la espuma de polímero, además del agente retardante de llama halogenado.

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

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

Es ventajoso que las espumas moldeadas puedan tener una densidad menor que (aproximadamente)  $20 \text{ kg/m}^3$ , preferentemente menor que (aproximadamente)  $16 \text{ kg/m}^3$ .

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

5 En la solicitud de la patente anterior WO 2012/17534, se ha demostrado, que la elección apropiada de un regulador de celdas de espuma, más específicamente, la combinación apropiada de cera de polietileno y talco, es relevante para alcanzar la conductividad térmica deseada (aproximadamente  $32 \text{ mW/m.K}$ ) para una espuma moldeada con la baja densidad preconcebida (menos de aproximadamente  $20 \text{ kg/m}^3$ ).

10 Pueden usarse varios procesos para producir los polímeros vinil-aromáticos expandibles particularmente preferentes, en particular, los polímeros de estireno. Después del proceso de polimerización, la corriente de masa fundida se divide en la corriente principal de polímero (1) y una corriente lateral de polímero (2) adicional (Figura 1). La corriente lateral constituye un bucle para ocupar el primer paquete de aditivo, por ejemplo, grafito y regulador de celdas de espuma, preferentemente talco y cera.

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

20 En otra realización, las partículas de grafito triturado en la distribución monomodal de tamaño de partícula y la mezcla de talco y cera se alimentan simultáneamente a la corriente lateral de polímero adicional del polímero vinil-aromático a través de una unidad de mezclado, preferentemente a través de una extrusora. Después de la dispersión del grafito triturado monomodal, la distribución de tamaño de partícula se convierte en polimodal.

25 La masa fundida de polímero vinil-aromático que comprende agente de soplado, partículas de grafito triturado en la distribución bimodal o trimodal de tamaño partícula, regulador de celdas de espuma, preferentemente talco y cera y, en una etapa posterior, agente y sinergista retardante de llama, después de la homogeneización, se enfría rápidamente bajo presión, con el fin de evitar la formación de espuma. Por tanto, es ventajoso llevar a cabo la granulación bajo el agua en un sistema cerrado bajo presión.

30 Se da preferencia particular a un procedimiento para la producción de polímeros vinil-aromáticos expandibles, retardantes de llama, en particular polímeros de estireno, que comprende las etapas de:

- a) producir una corriente principal de masa fundida de polímero después del proceso de polimerización;
- b) introducir un agente de soplado a dicha corriente de masa fundida de polímero principal;
- c) derivar una parte de dicha corriente principal de masa fundida de polímero y crear una corriente principal de masa fundida de polímero y una corriente de masa fundida de polímero adicional;
- 35 d) usar una extrusora a una temperatura de al menos  $180^\circ\text{C}$  para incorporar las partículas de grafito triturado en la distribución bimodal o trimodal de tamaño de partícula y la mezcla de talco y cera a la corriente de masa fundida de polímero adicional;
- e) fusionar las corrientes de masa fundida de polímero principal y adicional, que contienen el grafito, la cera y el talco dispersados y formar una nueva corriente principal de masa fundida de polímero;
- 40 f) introducir el agente retardante de llama y el sinergista en la nueva corriente principal de masa fundida de polímero;
- g) enfriar la masa fundida de polímero vinil-aromático que comprende todos los ingredientes necesarios a una temperatura de (aproximadamente)  $120^\circ\text{C}$  a (aproximadamente)  $200^\circ\text{C}$ ,
- 45 h) descargar a través de una placa de matriz con orificios, cuyo diámetro en la salida de la matriz está comprendido entre (aproximadamente) 1 y (aproximadamente) 2 mm, preferiblemente aproximadamente 1,5 mm;
- i) granular la masa fundida que contiene agentes de soplado directamente aguas abajo de la placa de matriz bajo agua a una presión comprendida en el intervalo de (aproximadamente) 2 a (aproximadamente) 20 bar, preferentemente en el intervalo de (aproximadamente) 5 a (aproximadamente) 10 bar.

A continuación, las pellas (perlas, gránulos) pueden revestirse y procesarse adicionalmente para dar espumas de polímeros vinil-aromáticos expandidos, en particular, espumas de poliestireno.

5 En una primera etapa, los gránulos de polímero vinil-aromático expandible de la invención pueden someterse a formación de espuma previamente mediante el uso de aire caliente o vapor, en lo que se denominan preformadores de espuma, para dar perlas de espuma de densidad comprendida en el intervalo de (aproximadamente) 8 a (aproximadamente) 200 kg/m<sup>3</sup>, en particular de (aproximadamente) 10 a (aproximadamente) 50 kg/m<sup>3</sup> preferentemente de (aproximadamente) 10 a (aproximadamente) 20 kg/m<sup>3</sup> en una segunda etapa las perlas espumadas previamente se colocan en moldes, y se retraen bajo presión. Después de esta retracción, se tratan con vapor para fundir parcialmente la superficie de las perlas y, una vez liberada la presión, las perlas espumadas previamente se fusionan en un molde cerrado para dar espumas moldeadas.

### Ejemplos

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

En esta tabla:

15 La columna 1: indica el número de identificación del ejemplo.

La columna 2: indica el tipo y el porcentaje de partículas atérmanas añadidas al producto extruido en el que:

- D es una dispersión de grafito triturado polimodal, obtenido a partir de condiciones de dispersión apropiadas de grafito triturado, mediante extrusión en la corriente de polímero adicional, obtenida mediante derivación de una parte de la corriente principal de masa fundida de polímero (véase la Fig. 3);
- 20 – MB es un lote maestro de poliestireno que comprende el 30% en peso de grafito triturado polimodal, obtenido a partir de condiciones de extrusión inapropiadas, que crean fragmentación en lugar de deslaminación, de grafito triturado (véase la Fig.4).

La columna 3: indica la densidad de la espuma (kg/m<sup>3</sup>).

25 La columna 4: indica la conductividad  $\lambda$  térmica (mW/mK) determinada a una temperatura media de 10°C según DIN 52612.

La columna 5: indica el porcentaje de la cantidad total de las partículas que tienen un diámetro de menos de 3  $\mu$ m.

La columna 6: indica el porcentaje de la cantidad total de las partículas que tienen un diámetro comprendido entre 3  $\mu$ m y 20  $\mu$ m.

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

Todos los ejemplos comprenden el 1,4% en peso, en el producto extruido final, de hexabromociclododecano y el 0,33% en peso, en el producto extruido final, de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano. Los paneles de espuma derivados tienen todos calificación B2 (DIN 4102).

Tabla 1

| Ej. | (% p) de partículas atérmanas | Densidad de la espuma | Conductividad térmica | % de partículas (<3 $\mu$ m) | % de partículas (3 - 20 $\mu$ m) |
|-----|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 1   | D1 (3,5)                      | 11,8                  | 31,8                  | 20                           | 80                               |
| 2   | D2 (3,5)                      | 13,6                  | 32,2                  | 14                           | 55                               |
| 3   | MB1 (3,5)                     | 18,0                  | 34,3                  | 47                           | 53                               |
| 4   | MB1' (3,5)                    | 14,2                  | 35,1                  | 50                           | 50                               |
| 5   | Ninguno                       | 15,3                  | 38,2                  | ninguno                      | ninguno                          |

35

Tal como puede verse en la Tabla 1, la adición del 3,5% en peso de grafito triturado (grafito 1 y grafito 2, respectivamente)

mediante una extrusora situada en la corriente lateral de masa fundida de polímero (Ej. 1 y Ej. 2) resulta en una espuma de poliestireno con una menor conductividad térmica.

- En el Ejemplo 3, el grafito 1 triturado ha sido añadido al 3,5% en peso mediante un lote maestro (MB1) preparado según condiciones de extrusión inapropiadas;
- 5      – En el Ejemplo 4, el grafito 1 triturado ha sido añadido al 3,5% en peso mediante un lote maestro (MB1) preparado según condiciones de extrusión que son peores en comparación con las condiciones de extrusión de MB1;

en el que:

- el grafito 1 es Timres KS 15 con un diámetro  $d_{50}$  medio de 6,1  $\mu\text{m}$  y
- 10      – el grafito 2 es Timres KS 44 con un diámetro  $d_{50}$  medio de 12,4  $\mu\text{m}$ .

Para los paneles de espuma del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2, se mide una conductividad térmica de aproximadamente 32 mW/mK. El grafito 1 tiene un mejor rendimiento que el grafito 2: un mayor porcentaje de partículas tienen un diámetro comprendido entre 3 y 20  $\mu\text{m}$  (el 80% para el grafito 1 frente al 55% para el grafito 2). Además, el grafito 2 se caracteriza por un valor superior para el diámetro medio (12,4  $\mu\text{m}$  para el grafito 2 frente a 6,1  $\mu\text{m}$  para el grafito 1).

- 15      Tal como se desprende de los Ejemplos 3 y 4, las condiciones de extrusión inapropiadas resultan en un aumento del porcentaje de partículas con un diámetro inferior a 3  $\mu\text{m}$  (el 47 y el 50% respectivamente) y una disminución del porcentaje de partículas con un diámetro entre 3 y 20  $\mu\text{m}$  (el 53 y el 50 respectivamente).

- 20      Estos valores deben compararse con los del Ejemplo 1 en el que el grafito 1 se dispersa en el polímero vinil-aromático en consecuencia el método de la presente invención (dispersión en la matriz polimérica mediante la adición a la corriente de polímero fundido). Para el Ejemplo 1, el porcentaje de partículas con un diámetro inferior a 3  $\mu\text{m}$  (20%) es mucho menor en comparación con los porcentajes de los Ejemplos 3 y 4 (el 47 y el 50%, respectivamente); por el contrario, el porcentaje de partículas con un diámetro comprendido entre 3 y 20  $\mu\text{m}$  (80%) es mucho mayor que los porcentajes para el Ejemplo 3 y 4 (53 y 50 respectivamente).

- 25      La tabla demuestra claramente que las condiciones de extrusión inapropiadas causan un aumento de la fragmentación y una disminución de la delaminación, como consecuencia de lo cual se miden valores más altos para la conductividad térmica de los paneles de espuma derivados.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Polímeros vinil-aromáticos expandibles que comprenden entre el 1 y el 10% en peso, preferentemente entre el 2 y el 6% en peso, de partículas de grafito en láminas que tienen una distribución polimodal de tamaño de partícula en la que el 45% o más de la cantidad total de partículas tiene un diámetro comprendido entre 3  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  y en la que el 40% o menos de la cantidad total de partículas tienen un diámetro de menos de 3  $\mu\text{m}$ , según se determina mediante granulometría de dispersión de luz láser.
- 10 2. Polímeros vinil-aromáticos expandibles según la reivindicación 1, en los que el 60% o más de la cantidad total de partículas de grafito tienen un diámetro comprendido entre 3  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  y en los que el 35% o menos de la cantidad total de partículas de grafito tienen un diámetro de menos de 3  $\mu\text{m}$ , según se determina mediante granulometría de dispersión de luz láser.
3. Polímeros vinil-aromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en los que dicha distribución polimodal de tamaño de partícula es una distribución bimodal o trimodal.
- 15 4. Polímeros vinil-aromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que las partículas de grafito **se caracterizan por** un BET de 20  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos, preferentemente de 10  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos y más preferentemente de 5  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos, según ASTM D-3037-93.
5. Polímeros vinil-aromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el grafito tiene una relación de aspecto comprendida entre 1 y 200, preferentemente entre 5 y 100, más preferentemente entre 5 y 50.
- 20 6. Polímeros vinil-aromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprenden entre el 0,2 y el 25% en peso de agente retardante de llama, entre el 2 y el 10% en peso de agente de soplado, entre el 0,01 y el 5% en peso de regulador de celdas de espuma.
- 25 7. Polímeros vinil-aromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprenden entre el 0,2 y el 25% en peso, preferentemente entre el 1 y el 15% en peso de agente retardante de llama, entre el 2 y el 10% en peso, preferentemente entre el 3 y el 7% en peso de agente de soplado, entre el 0,1 y el 1,0% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 0,5% en peso de cera de polietileno y entre el 0,25 y el 3,0% en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 2,0% en peso de talco.
8. Procedimiento de preparación de perlas o gránulos del polímero vinil-aromático expandible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:
- 30 a) producir una corriente principal de masa fundida de polímero después del procedimiento de polimerización del polímero vinil-aromático;
- b) introducir un agente de soplado a dicha corriente de masa fundida de polímero principal;
- c) derivar una parte de dicha corriente principal de polímero y crear un bucle lateral con una corriente de masa fundida de polímero adicional;
- 35 d) dispersar las partículas de grafito en láminas y el regulador de celdas de espuma en dicha corriente de masa fundida de polímero adicional;
- e) unir la corriente de polímero adicional y la corriente principal;
- f) introducir el agente retardante de llama y el sinergista en la corriente principal de masa fundida de polímero;
- g) enfriar la masa fundida de polímero que comprende todos los ingredientes a una temperatura inferior a 200°C;
- h) descargar a través de una placa de matriz con orificios y granular la masa fundida bajo el agua.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que entre el 10 y el 30% de la corriente de polímero principal se deriva en la etapa c) para formar la corriente de polímero adicional.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que, en la etapa d), las partículas de grafito y el regulador de celdas de espuma se dispersan en la corriente de polímero adicional mediante una extrusora.
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que, en la etapa f), el agente retardante de llama y el sinergista se mezclan, en una extrusora separada, con polímero vinil-aromático antes de ser introducidos en la corriente principal de polímero, que comprende partículas de grafito y regulador de celdas de espuma.
12. Espumas de polímero obtenidas a partir de los polímeros vinil-aromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7.

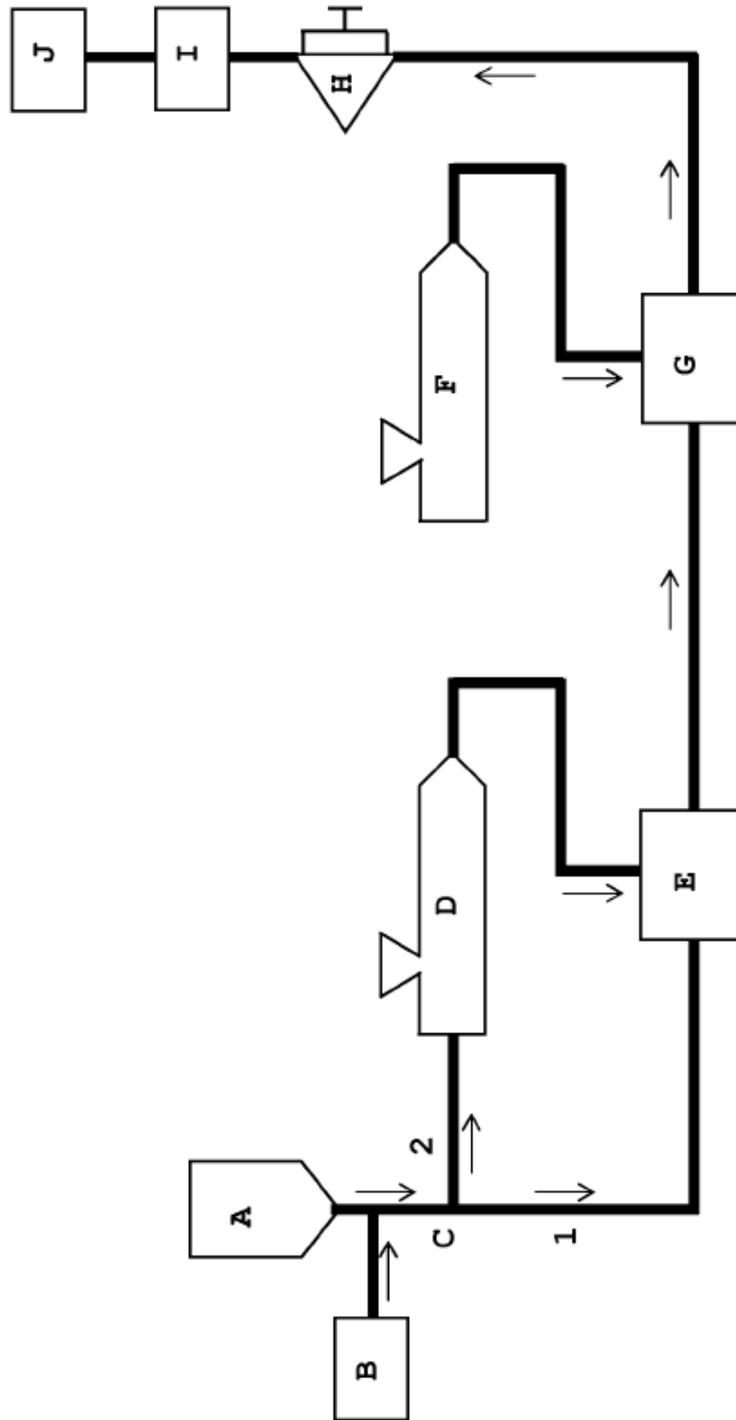


Figura 1

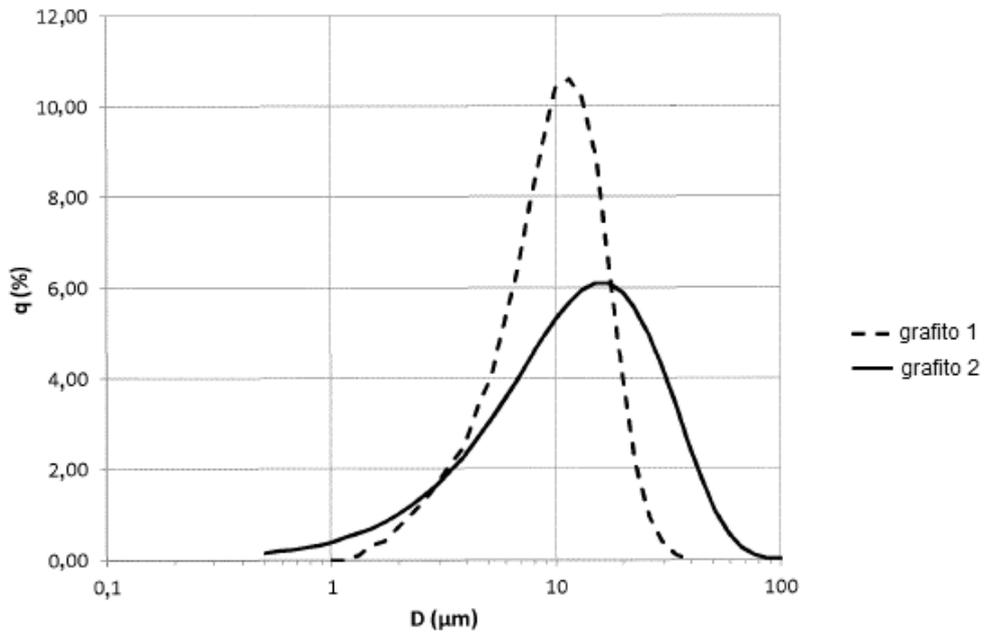


Figura 2

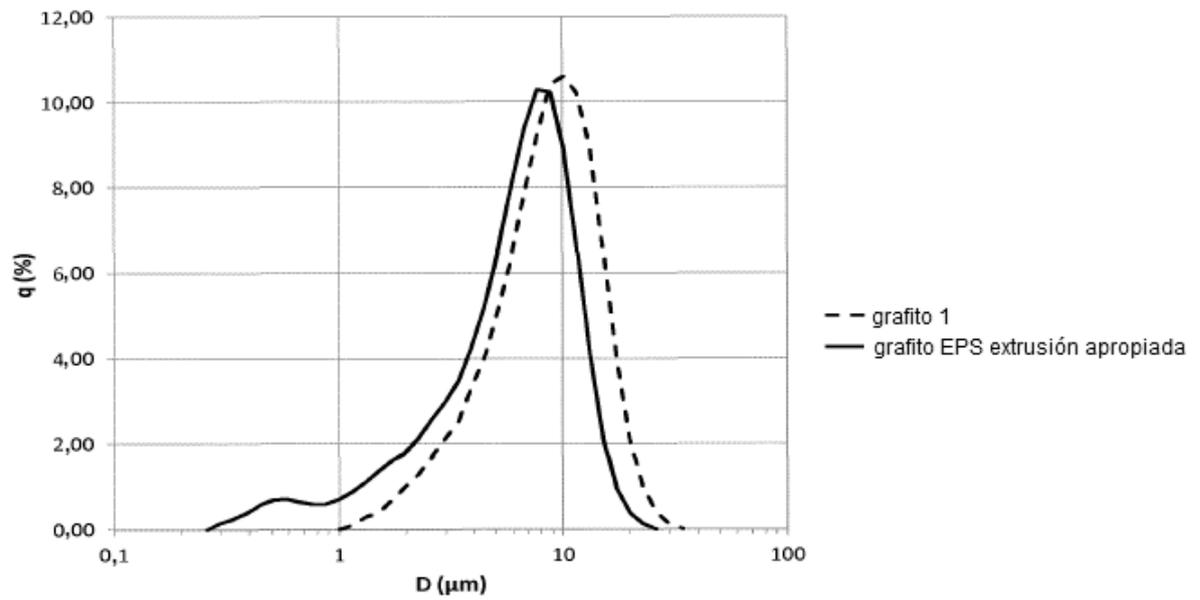


Figura 3

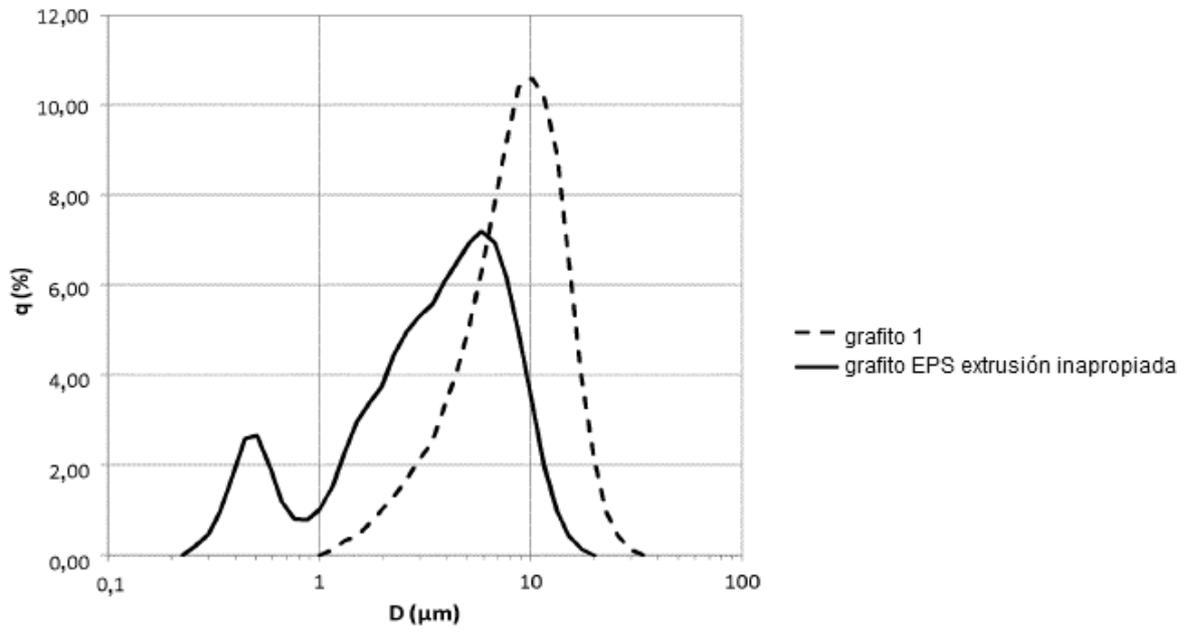


Figura 4