

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 905**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/16** (2006.01)

**C08K 3/34** (2006.01)

**C04B 28/00** (2006.01)

**C08J 9/228** (2006.01)

**C04B 111/28** (2006.01)

**C04B 103/63** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2017 PCT/EP2017/068390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18015502**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2017 E 17749143 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3475241**

54 Título: **Uso de aditivo geopolimérico junto con compuesto ignífugo no bromado en espumas poliméricas**

30 Prioridad:

**20.07.2016 EP 16461541**

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

**09.03.2021**

73 Titular/es:

**SYNTHOS DWORY 7 SPOLKA Z OGRANICZONA  
ODPOWIEDZIALNOSCIA SPOLKA JAWNA  
(100.0%)  
Ul. Chemikow 1  
32-600 Oswiecim, PL**

72 Inventor/es:

**KONDRATOWICZ, FILIP LUKASZ y  
UTRATA, KAMIL**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

ES 2 810 905 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

Uso de aditivo geopolimérico junto con compuesto ignífugo no bromado en espumas poliméricas

- 5 La presente invención se refiere al uso de i) aditivos geopoliméricos e ii) compuestos ignífugos a base de fósforo y/o nitrógeno, no bromados, seleccionados para mejorar las propiedades de autoextinción de una composición que comprende polímero aromático de vinilo. Además, la invención se refiere a un proceso para la producción de granulado polimérico expandible mediante un proceso de extrusión o suspensión. El granulado comprende polímero aromático de vinilo. Por otra parte, la invención se refiere a una composición que comprende polímero, comprendiendo la  
10 composición además i) geopolímero e ii) compuestos ignífugos a base de fósforo y/o nitrógeno, no bromados. La composición comprende polímero aromático de vinilo.

- Los polímeros aromáticos de vinilo son conocidos y se usan para la preparación de productos expandidos que se adoptan en una variedad de aplicaciones, de las cuales la más importante es para el aislamiento térmico. Esta es la razón por la que hay una demanda cada vez mayor de polímeros aromáticos de vinilo expandidos con baja conductividad térmica, así como buenas propiedades mecánicas y de autoextinción.  
15

- El hexabromociclododecano (HBCD) se ha usado como compuesto ignífugo en espumas de polímero aromático de vinilo durante muchos años. Solo se necesitan cantidades muy pequeñas de HBCD para cumplir con los estándares de autoextinción. En las espumas de polímero aromático de vinilo, tales como el poliestireno expandible, la concentración final requerida está en un intervalo del 0,5 al 1,0 % en peso. Sin embargo, el HBCD fue reconocido como Sustancia Extremadamente Preocupante, y la Agencia Química Europea lo incluyó en la lista de SEP (decisión del 28 de octubre de 2008). También, el HBCD se ha encontrado ampliamente presente en muestras biológicas de zonas remotas, y hay evidencias que apoyan su clasificación como persistente, bioacumulativo y tóxico (PBT) y que  
20 de autoextinción. En las espumas de polímero aromático de vinilo, tales como el poliestireno expandible, la concentración final requerida está en un intervalo del 0,5 al 1,0 % en peso. Sin embargo, el HBCD fue reconocido como Sustancia Extremadamente Preocupante, y la Agencia Química Europea lo incluyó en la lista de SEP (decisión del 28 de octubre de 2008). También, el HBCD se ha encontrado ampliamente presente en muestras biológicas de zonas remotas, y hay evidencias que apoyan su clasificación como persistente, bioacumulativo y tóxico (PBT) y que  
25 sufre un transporte ambiental de largo alcance. Debido a su persistencia, toxicidad y ecotoxicidad, el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP) decidió en mayo de 2013 incluir el HBCD en el anexo A del Convenio para su eliminación, con exenciones específicas para el poliestireno expandido y extruido en edificios, lo que era necesario para darles a los países tiempo para introducir gradualmente sustitutos más seguros.

- Mientras tanto, los productores de espuma de poliestireno han implementado una alternativa al HBCD mucho más sostenible desde el punto de vista medioambiental, en concreto, un copolímero de bloque de polibutadieno bromado (compuesto ignífugo bromado polimérico, CIFp) que actualmente está disponible en el mercado. En comparación con el HBCD, el CIFp presenta un perfil de salud, seguridad y medioambiental más sostenible. Los aditivos poliméricos de alto peso molecular tienen inherentemente mejores perfiles ambientales y de riesgo para la salud y, a menudo, proporcionan una solución más sostenible que las moléculas de menor tamaño. No obstante, el bromo está presente durante la producción y en el uso final del CIFp. También, la producción de bromo y los propios procesos de bromación son reconocidos como muy contaminantes para el medio ambiente y tóxicos para los seres humanos. Por otra parte, aunque el bromo incorporado en la espuma polimérica en forma del CIFp no se eluye, se puede encontrar en el medio ambiente después de decenas o cientos de años, debido a la degradación de la matriz polimérica si se expone a la actividad degenerativa de la radiación UV del sol, de la humedad, del aire y del agua. El mismo problema está asociado con otros materiales poliméricos que son autoextinguidos por macromoléculas o moléculas sencillas bromadas y que se exponen al medio ambiente. Finalmente, los CIF halogenados, en particular, los CIF bromados, tienen estabilidad térmica limitada, lo que impone restricciones en el procesamiento de las composiciones a las que se añaden.  
30 Mientras tanto, los productores de espuma de poliestireno han implementado una alternativa al HBCD mucho más sostenible desde el punto de vista medioambiental, en concreto, un copolímero de bloque de polibutadieno bromado (compuesto ignífugo bromado polimérico, CIFp) que actualmente está disponible en el mercado. En comparación con el HBCD, el CIFp presenta un perfil de salud, seguridad y medioambiental más sostenible. Los aditivos poliméricos de alto peso molecular tienen inherentemente mejores perfiles ambientales y de riesgo para la salud y, a menudo, proporcionan una solución más sostenible que las moléculas de menor tamaño. No obstante, el bromo está presente durante la producción y en el uso final del CIFp. También, la producción de bromo y los propios procesos de bromación son reconocidos como muy contaminantes para el medio ambiente y tóxicos para los seres humanos. Por otra parte, aunque el bromo incorporado en la espuma polimérica en forma del CIFp no se eluye, se puede encontrar en el medio ambiente después de decenas o cientos de años, debido a la degradación de la matriz polimérica si se expone a la actividad degenerativa de la radiación UV del sol, de la humedad, del aire y del agua. El mismo problema está asociado con otros materiales poliméricos que son autoextinguidos por macromoléculas o moléculas sencillas bromadas y que se exponen al medio ambiente. Finalmente, los CIF halogenados, en particular, los CIF bromados, tienen estabilidad térmica limitada, lo que impone restricciones en el procesamiento de las composiciones a las que se añaden.  
35 Mientras tanto, los productores de espuma de poliestireno han implementado una alternativa al HBCD mucho más sostenible desde el punto de vista medioambiental, en concreto, un copolímero de bloque de polibutadieno bromado (compuesto ignífugo bromado polimérico, CIFp) que actualmente está disponible en el mercado. En comparación con el HBCD, el CIFp presenta un perfil de salud, seguridad y medioambiental más sostenible. Los aditivos poliméricos de alto peso molecular tienen inherentemente mejores perfiles ambientales y de riesgo para la salud y, a menudo, proporcionan una solución más sostenible que las moléculas de menor tamaño. No obstante, el bromo está presente durante la producción y en el uso final del CIFp. También, la producción de bromo y los propios procesos de bromación son reconocidos como muy contaminantes para el medio ambiente y tóxicos para los seres humanos. Por otra parte, aunque el bromo incorporado en la espuma polimérica en forma del CIFp no se eluye, se puede encontrar en el medio ambiente después de decenas o cientos de años, debido a la degradación de la matriz polimérica si se expone a la actividad degenerativa de la radiación UV del sol, de la humedad, del aire y del agua. El mismo problema está asociado con otros materiales poliméricos que son autoextinguidos por macromoléculas o moléculas sencillas bromadas y que se exponen al medio ambiente. Finalmente, los CIF halogenados, en particular, los CIF bromados, tienen estabilidad térmica limitada, lo que impone restricciones en el procesamiento de las composiciones a las que se añaden.  
40 Mientras tanto, los productores de espuma de poliestireno han implementado una alternativa al HBCD mucho más sostenible desde el punto de vista medioambiental, en concreto, un copolímero de bloque de polibutadieno bromado (compuesto ignífugo bromado polimérico, CIFp) que actualmente está disponible en el mercado. En comparación con el HBCD, el CIFp presenta un perfil de salud, seguridad y medioambiental más sostenible. Los aditivos poliméricos de alto peso molecular tienen inherentemente mejores perfiles ambientales y de riesgo para la salud y, a menudo, proporcionan una solución más sostenible que las moléculas de menor tamaño. No obstante, el bromo está presente durante la producción y en el uso final del CIFp. También, la producción de bromo y los propios procesos de bromación son reconocidos como muy contaminantes para el medio ambiente y tóxicos para los seres humanos. Por otra parte, aunque el bromo incorporado en la espuma polimérica en forma del CIFp no se eluye, se puede encontrar en el medio ambiente después de decenas o cientos de años, debido a la degradación de la matriz polimérica si se expone a la actividad degenerativa de la radiación UV del sol, de la humedad, del aire y del agua. El mismo problema está asociado con otros materiales poliméricos que son autoextinguidos por macromoléculas o moléculas sencillas bromadas y que se exponen al medio ambiente. Finalmente, los CIF halogenados, en particular, los CIF bromados, tienen estabilidad térmica limitada, lo que impone restricciones en el procesamiento de las composiciones a las que se añaden.

- La eliminación de los compuestos ignífugos bromados para su uso en polímeros, en general, es la única forma sostenible de producir productos más respetuosos con el medio ambiente y con los seres humanos que no sean persistentes, bioacumulativos y tóxicos. Una de las soluciones es el uso de minerales térreos junto con compuestos ignífugos a base de fósforo y/o nitrógeno, pero su eficacia en la supresión de llamas es muy baja, y se requiere una gran carga para lograr el efecto ignífugo deseado. Dichas composiciones sinérgicas son ampliamente conocidas en las industrias del automóvil o del cable.  
45 La eliminación de los compuestos ignífugos bromados para su uso en polímeros, en general, es la única forma sostenible de producir productos más respetuosos con el medio ambiente y con los seres humanos que no sean persistentes, bioacumulativos y tóxicos. Una de las soluciones es el uso de minerales térreos junto con compuestos ignífugos a base de fósforo y/o nitrógeno, pero su eficacia en la supresión de llamas es muy baja, y se requiere una gran carga para lograr el efecto ignífugo deseado. Dichas composiciones sinérgicas son ampliamente conocidas en las industrias del automóvil o del cable.  
50 La eliminación de los compuestos ignífugos bromados para su uso en polímeros, en general, es la única forma sostenible de producir productos más respetuosos con el medio ambiente y con los seres humanos que no sean persistentes, bioacumulativos y tóxicos. Una de las soluciones es el uso de minerales térreos junto con compuestos ignífugos a base de fósforo y/o nitrógeno, pero su eficacia en la supresión de llamas es muy baja, y se requiere una gran carga para lograr el efecto ignífugo deseado. Dichas composiciones sinérgicas son ampliamente conocidas en las industrias del automóvil o del cable.

- Debido a los esfuerzos por reducir la carga de, por ejemplo, las espumas de poliestireno con compuesto ignífugo bromado y, por lo tanto, los esfuerzos por evitar la producción de gases tóxicos y un alto nivel de humo durante la combustión, se centra la atención en los compuestos ignífugos no halogenados. Se usa una variedad de compuestos que contienen fósforo y que mantienen un alto nivel de seguridad contra incendios.  
55 Debido a los esfuerzos por reducir la carga de, por ejemplo, las espumas de poliestireno con compuesto ignífugo bromado y, por lo tanto, los esfuerzos por evitar la producción de gases tóxicos y un alto nivel de humo durante la combustión, se centra la atención en los compuestos ignífugos no halogenados. Se usa una variedad de compuestos que contienen fósforo y que mantienen un alto nivel de seguridad contra incendios.

- El mecanismo de funcionamiento de los compuestos ignífugos de fósforo varía, dependiendo del tipo de estructura química del compuesto de fósforo y de su interacción con el polímero u otros aditivos durante la pirólisis. También, la acción ignífuga puede optimizarse usando un compuesto sinérgico. La interacción puede tener lugar de acuerdo con mecanismos físicos y químicos, y puede ocurrir en la fase condensada o en fase de vapor. A menudo, participan dos o más mecanismos diferentes en sistemas dados.  
60 El mecanismo de funcionamiento de los compuestos ignífugos de fósforo varía, dependiendo del tipo de estructura química del compuesto de fósforo y de su interacción con el polímero u otros aditivos durante la pirólisis. También, la acción ignífuga puede optimizarse usando un compuesto sinérgico. La interacción puede tener lugar de acuerdo con mecanismos físicos y químicos, y puede ocurrir en la fase condensada o en fase de vapor. A menudo, participan dos o más mecanismos diferentes en sistemas dados.

- En la fase condensada, los aditivos que contienen fósforo catalizan el recorte de las cadenas poliméricas, reduciendo así el peso molecular del polímero y produciendo una disminución de la viscosidad, que produce la consiguiente pérdida de calor debido al goteo. Asimismo, el fósforo actúa debido a la deshidratación catalizada por ácido y a la formación de carbón, proporcionando aislamiento térmico al polímero subyacente y evitando la liberación de  
65 En la fase condensada, los aditivos que contienen fósforo catalizan el recorte de las cadenas poliméricas, reduciendo así el peso molecular del polímero y produciendo una disminución de la viscosidad, que produce la consiguiente pérdida de calor debido al goteo. Asimismo, el fósforo actúa debido a la deshidratación catalizada por ácido y a la formación de carbón, proporcionando aislamiento térmico al polímero subyacente y evitando la liberación de

- combustible. Los compuestos ignífugos ricos en fósforo causan una reacción de reticulación inicial a través del polímero, y esto significa que se evita que el polímero se volatilice (formándose, por tanto, menos especies combustibles). Otra acción de modo es a través de la intumescencia (hinchamiento). En la fase gaseosa, los compuestos de fósforo causan la recombinación de radicales, así como el reemplazo de los radicales hidrógeno e hidroxilo por otros radicales menos eficaces, inhibiendo así la combustión. Los ejemplos de compuestos ignífugos que contienen fósforo y nitrógeno disponibles en el mercado son polifosfatos de amonio (por ejemplo, Exolit 462), fosfatos de melamina (por ejemplo, Melpur 200), trifenilfosfato (por ejemplo, Disflammol TP), bisfenol A bis-(bifenilfosfato) (por ejemplo, Fyroxflex BDP) y 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (por ejemplo, STRUKTUROL).
- Los compuestos de nitrógeno se caracterizan por una baja toxicidad y una liberación relativamente baja de humo durante un incendio, así como una alta temperatura de descomposición, lo que es una ventaja para los polímeros termoplásticos que se procesan por extrusión o moldeo por inyección.
- El mecanismo de interacción suele ser físico, aunque también se conoce un modo de acción químico. Los agentes nitrogenados como el cianurato de melamina o la melamina sufren sublimación a aprox. 350 °C, de modo que se absorbe una cantidad significativa de energía térmica. La degradación del ácido cianúrico también tiene un coste energético, lo que, por consiguiente, conduce a una disminución de la temperatura en la zona del incendio. A mayor temperatura, la descomposición de la melamina produce la eliminación del amoníaco y la formación de gases inertes. El oxígeno u otros gases combustibles se diluyen en gases inertes, lo que, por consiguiente, produce la formación de condensados térmicamente estables. La melamina, así como sus sales, potencian el goteo, dando lugar a la retirada de combustible. Los compuestos de melamina generalmente se usan junto con otros compuestos ignífugos que ofrecen efectos sinérgicos, y dicho efecto con formulaciones a base de fósforo es bien conocido. La melamina, el cianurato de melamina y otras sales y compuestos de melamina son actualmente el grupo más usado de compuestos ignífugos que contienen nitrógeno.
- Desafortunadamente, una alta concentración de compuesto ignífugo a base de fósforo o nitrógeno o mineral deteriora mucho las propiedades generales de las espumas poliméricas. Esta es la razón por la que los CIF bromados se han usado durante décadas en las espumas de polímero aromático de vinilo. Su alta eficacia en la fase gaseosa, por lo tanto, concentraciones relativamente bajas (hasta el 3 % en peso), brinda una enorme ventaja en la autoextinción de las espumas de polímero aromático de vinilo. Hasta ahora, no se ha encontrado una solución mejor.
- El documento EP 1 997 849 A1 enseña materiales inorgánicos como recubrimiento aglutinante sobre perlas o partículas de poliestireno expandibles o expandidas. La desventaja de las perlas recubiertas es que se forma una espuma con una densidad muy alta (superior a 70 kg/m<sup>3</sup>), porque el recubrimiento tiene que ser de alta carga, tal como del 80 % en peso o superior. Dichas espumas también sufren una alta adsorción de agua, y solo son posibles las aplicaciones interiores. Por otra parte, las espumas preparadas a partir de perlas recubiertas tienen una alta rigidez, lo que genera problemas durante el corte. Debido a que el recubrimiento se aplica sobre perlas, se necesitan mezcladores específicos y moldes especiales. Por consiguiente, esta tecnología no es aplicable para los presentes equipos de consumo y da lugar a espumas que tienen aplicaciones limitadas.
- El documento EP 0 167 002 A1 enseña productos organominerales de alta resistencia que se pueden obtener mediante la reacción de poliisocianatos y soluciones acuosas de silicatos alcalinos, en presencia de un catalizador que activa la trimerización del poliisocianato.
- El documento CN 105 400 131 A ("DATABASE' WPI", Semana 201641 2016 Thomson Scientific, Londres, GB; AN 2016-18467C, XP002766585) desvela un material compuesto usado para un cable especial, un método de preparación del mismo y el cable especial. El material compuesto, poliéter éter cetona, polietileno y la poliimida se mezclan de acuerdo con una proporción y se adoptan como material de sustrato, algunos geopolímeros modificados con copolímero de etileno-acetato de vinilo, trióxido de molibdeno y óxido de magnesio son procesados por un agente de acoplamiento, y luego adoptados como un aditivo ignífugo, se adopta peróxido de dicumilo como catalizador de reticulación, se adoptan filamentos finos de nitruro de silicio como fortificantes, y el material compuesto se forma fundiendo y mezclando.
- La invención del documento WO 2015/097106 se refiere al uso conjunto de a) sílice y/o un fosfato de calcio y b) negro de humo, para disminuir la conductividad térmica de espumas preparadas a partir de un polímero a base de un monómero aromático de vinilo y, opcionalmente, uno o más comonomeros.
- El documento WO2008/113609 A2 desvela composiciones de geopolímeros y recubrimientos preparados a partir de las mismas.
- Asimismo, el documento WO 2016/113321 A1 enseña que la adición de geopolímero o su material compuesto preparado con diferentes tipos de aditivos atérmicos hace posible mantener las propiedades mecánicas y de autoextinción de la espuma polimérica en el mismo intervalo que en un polímero expandido sin la adición de carga ni cualquier otro aditivo atérmico, mientras que, al mismo tiempo, se puede disminuir significativamente la conductividad térmica. Esto es posible porque el propio geopolímero proporciona resistencia al fuego y, además, encapsula las partículas de aditivo atérmico, en especial, de aquellos aditivos que se basan en carbono o minerales, y los separa de

cualquier interacción desventajosa con la llama, el polímero o el compuesto ignífugo. La presencia de geopolímero disminuye aún más la conductividad térmica, debido a su propio efecto de dispersión de la radiación de calor.

5 Los geopolímeros son polímeros amorfos inorgánicos con una estructura tridimensional de silicato de alúmina reticulada, que consiste en enlaces Si-O-Al-O. La estructura se puede crear en un método sol-gel mediante la activación con metal alcalino de precursores de silicato de alúmina. El producto de gel formado contiene cationes alcalinos que compensan las cargas deficitarias asociadas con la sustitución de silicio por aluminio. Durante la disolución del precursor de silicato de alúmina y la formación del gel, se forma primero una fase rica en aluminio, intermedia, que luego da paso a un producto rico en silicio más estable. En estas condiciones, se generan unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$  libres, y se enlazan para producir precursores poliméricos al compartir todos los átomos de oxígeno entre dos unidades tetraédricas, mientras se liberan moléculas de agua. Las unidades tetraédricas están equilibradas por cationes del grupo I o II ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que están presentes en las cavidades marco y equilibran la carga negativa de  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica, es decir,  $\text{AlO}_4^-$ ). Este material fue investigado y desarrollado por Davidovits después de varios incidentes catastróficos de incendios en Francia en la década de los 70 del siglo pasado. El término "geopolímero" se acuñó en vista de la transformación de polímeros minerales de reacción amorfa a cristalina a través de un proceso geoquímico a baja temperatura y un tiempo de curado corto. Los geopolímeros se presentan mediante la fórmula química general de  $\text{M}_n[-(\text{Si-O}_2)_z-\text{Al-O}]_n$  con  $\text{H}_2\text{O}$ , en la que M es un metal alcalino, z es 1, 2 o 3, y n es el grado de polimerización. Basándose en la proporción molar de Si/Al, se pueden definir tres unidades monoméricas: polisialato (Si/Al = 1; Si-O-Al-O-), polisialatosiloxo (Si/Al = 2; Si-O-Al-O-Si-O-) y polisialatodisiloxo (Si/Al = 3; Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-).

La estructura de los geopolímeros puede ser amorfa o semicristalina, dependiendo de la temperatura de condensación. Los polímeros amorfos se obtienen a 20-90 °C, mientras que los polímeros semicristalinos se obtienen en el intervalo de 150-1200 °C. Esta clase de materiales demuestra propiedades cerámicas, incluyendo resistencia extrema al fuego. 25 Los geopolímeros pueden ser materiales amorfos o cristalinos. Poseen una microestructura a escala nanométrica (según lo observado por MET y medida mediante porosimetría de mercurio) que comprende pequeños grupos de aluminosilicatos con poros dispersos dentro de una red altamente porosa. El tamaño del grupo normalmente es de entre 5 y 10 nm. La síntesis de geopolímeros a partir de materiales de aluminosilicato se realiza mediante el denominado proceso de geopolimerización, que implica fenómenos de policondensación de grupos aluminato y silicato, con la formación de enlaces de tipo Si-O-Al. El documento WO2015/191817 A1 enseña agregados de geopolímeros y su uso en una variedad de aplicaciones.

El documento US 2008/0 249 199 A1 enseña un método para la fabricación de partículas de espuma o espumables a partir de una masa fundida de polímero. Se introduce una masa fundida de polímero reciclado en la masa fundida de polímero a través de una extrusora lateral y puede incluir aditivo. Se dice que esto es más económico que el uso de una mezcla madre. Si hay agentes ignífugos que contienen bromuro u otros aditivos térmicamente inestables presentes en el polímero reciclado, o se añaden al polímero reciclado, la temperatura del proceso en la extrusora lateral y en todos los siguientes componentes del sistema no debe superar un valor límite de temperatura y de tiempo de permanencia que está definido por la estabilidad térmica de los aditivos.

40 El documento WO 2006/058733 A1 enseña granulados de polímeros de estireno expandibles que contienen a) aditivo atérmico seleccionado del grupo de materiales en polvo inorgánicos tales como ácido silícico y b) negro de humo o grafito. Además, los documentos EP 0 863 175, los documentos EP 0 981 574, EP 1 758 951 y EP 1 771 502 A2 enseñan el uso de grafito en espuma de poliestireno obtenida mediante un proceso de extrusión.

45 El documento WO 2006/058733 también enseña que las propiedades mecánicas de los polímeros termoplásticos que contienen cargas pueden mejorarse usando potenciadores de la adhesión (agentes de acoplamiento), tales como copolímeros de estireno modificado con anhídrido maleico, polímeros que contienen grupos epoxi, organosilanos o copolímeros de estireno que tienen grupo isocianato o ácido. Al igual que el documento US 2008/0 249 199 A1, el documento WO 2006/058733 A1 también propone el uso de extrusoras laterales para introducir aditivos tales como sólidos y aditivos térmicamente sensibles. Sin embargo, esta configuración no se desea en situaciones donde se vayan a introducir aditivos que no sean térmicamente sensibles, sino que requieran mezclarse bien. Esto se debe a que tendrían que procesarse grandes cantidades de material si se introdujeran aditivos que requirieran mezclarse bien en una porción principal del polímero. Esto no se desea desde el punto de vista económico. Asimismo, tampoco se desea la adición de agentes de acoplamiento especiales, en especial, si se han de usar en grandes cantidades.

El documento WO 2004/087798 A1 enseña polímeros aromáticos de vinilo expandibles que comprenden, en una matriz polimérica, un tipo de negro de humo que tiene un área de superficie activa que varía de 5 a 40  $\text{m}^2/\text{g}$ . Se informa que la conductividad térmica de un material con una densidad de 14 g/l es de 36,5  $\text{mW}/\text{m}^*\text{K}$ .

60 El documento WO 2006/061571 A1 enseña una composición de poliestireno expandible que comprende negro de humo como aditivo, el negro de humo tiene una superficie BET muy alta, medida de acuerdo con la norma ASTM D 6556, que varía de 550 a 1.600  $\text{m}^2/\text{g}$ . Los ejemplos presentan espuma de poliestireno con una conductividad térmica de 36,16  $\text{mW}/\text{m}^*\text{K}$  a una densidad de 13,3 g/l de acuerdo con la norma ASTM D 1622, y 34,21  $\text{mW}/\text{m}^*\text{K}$  a una densidad de 19,4 g/l, respectivamente.

El documento WO 2008/061678 A2 desvela el uso de negro de humo que tiene una conductividad eléctrica específica, para reducir la conductividad térmica de los polímeros aromáticos de vinilo expandibles. El negro de humo se introduce durante la polimerización en suspensión o durante la extrusión de polímero. Los ejemplos presentan espuma de poliestireno que tiene una conductividad térmica de 31,0 mW/m\*K a una densidad de 17 g/l.

5 La patente japonesa JP 63183941 enseña el uso de pigmento de aluminio, dióxido de titanio y grafito, que tiene un tamaño de partícula específico y una reflectividad de radiación de calor, para reducir la conductividad térmica de las espumas de poliestireno. Los Ejemplos 7 a 11 enseñan espuma de poliestireno producida mediante un proceso de extrusión y que tiene una conductividad térmica de 25 a 30 mW/m\*K, donde se usaron mezclas madre como material de partida.

10 El documento WO 2005/123816 A1 enseña materiales de espuma de partículas de polímero de estireno. El documento WO 2004/087798 A1 enseña poliestirenos expandibles que contienen negro de humo. En un proceso de polimerización en suspensión, el negro de humo está presente durante la polimerización en suspensión acuosa. También se desvela un proceso continuo para preparar poliestireno expandible en masa, en donde el polímero se carga, junto con negro de humo, a una extrusora y, posteriormente, se inyectan agente expansor y posibles aditivos adicionales en el polímero fundido antes de la extrusión a través de un troquel.

15 El documento WO2010/128369 A1 enseña artículos expandidos termoaislantes que comprenden una matriz polimérica expandida, obtenida mediante expansión y sinterización de perlas/gránulos de un (co)polímero aromático de vinilo, en cuyo interior se dispersa homogéneamente una carga, que comprende al menos un material atómico seleccionado entre coque, grafito y negro de humo y, opcionalmente, un aditivo inorgánico activo dentro de las longitudes de onda que varían de 100 a 20.000 cm<sup>-1</sup>.

20 El documento US2012/264836 A1 enseña composiciones de materiales nanocompuestos a base de polímeros termoplásticos expandibles que comprenden: a) una matriz polimérica; b) agente de expansión englobado en la matriz polimérica; c) carga atómica que comprende placas de grafito a escala nanométrica que tienen dimensiones específicas.

25 El documento US 2008/0028994 A1 titulado "Geopolymer Compositions and Application in Oilfield Industry" enseña una composición de geopolímero formada a partir de una suspensión que comprende una fuente de aluminosilicato, un silicato metálico, un activador alcalino y un vehículo líquido. Se pueden añadir partículas livianas y/o materiales pesados para controlar la densidad de la composición. El sulfato de bario o la ilmenita son ejemplos de partículas pesadas.

30 El documento WO 2010/141 976 A1, titulado "Concrete Aggregate", desvela agregados poliméricos producidos a partir de cenizas volátiles combinadas con un activador. El agregado se usa en hormigón, mortero o base de carretera. El documento WO2009/009089 A1 desvela un proceso para tratar cenizas volátiles para volverlas idóneas como aditivo para hormigón.

35 Era el objeto de la presente invención proporcionar compuestos ignífugos mejorados para polímeros, específicamente, polímeros aromáticos de vinilo, en especial, cuando están en forma de espumas. Estos compuestos ignífugos no deben comprender necesariamente bromo, y no deben deteriorar las propiedades mecánicas ni de otro tipo de los polímeros a los que se añaden.

40 Sorprendentemente, se ha encontrado que este objeto se conseguir de acuerdo con la presente invención mediante el uso de

- 45 i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre
- 50 a) un geopolímero;
  - b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atómico; y
  - c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atómico,

55 e

- ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre
- 60 a) compuestos ignífugos a base de fósforo,
  - b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y
  - c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno.

65 La adición de i) geopolímero, geopolímero junto con aditivo atómico o material compuesto geopolimérico preparado con diferentes tipos de aditivos atómicos e ii) compuestos ignífugos a base de fósforo y/o nitrógeno no bromados a concentraciones relativamente bajas en composiciones que comprenden polímero aromático de vinilo hace posible mantener las propiedades de autoextinción de la composición, sin la necesidad de compuestos ignífugos bromados.

De hecho, y si se desea, se puede prescindir por completo de la presencia de compuestos ignífugos bromados. Esto es posible porque el geopolímero interactúa sinérgicamente con los compuestos ignífugos a base de fósforo y/o nitrógeno.

5 De acuerdo con la presente invención, los aditivos i) e ii) se incorporan a las composiciones poliméricas como cargas. Estos aditivos se pueden usar en la tecnología de preparación de compuestos típica que es común para todos los polímeros termoplásticos. Esto contrasta con la enseñanza del documento EP 1 997 849 A1, donde se usa un material inorgánico como recubrimiento aglutinante sobre perlas o partículas de poliestireno expandibles o expandidas.

10 De acuerdo con la presente invención, el contenido de agua del geopolímero final (modificado) o material compuesto geopolimérico (modificado) usado/producido está preferentemente en un intervalo del 1 al 50 % en peso, preferentemente, del 2 al 30 % en peso, más preferentemente, del 3 al 20 % en peso.

15 El geopolímero (modificado) o el material compuesto geopolimérico (modificado) usado de acuerdo con la presente invención puede usarse junto con el compuesto ignífugo bromado. Debido a que los compuestos ignífugos bromados tienen una compatibilidad limitada con los productos que tienen un cierto contenido de sodio, el contenido de sodio del geopolímero (modificado) o material compuesto geopolimérico (modificado) es preferentemente inferior a 5000 ppm, más preferentemente, inferior a 500 ppm, en particular, inferior a 200 ppm, tal como inferior a 100 ppm o incluso inferior a 50 ppm, cada una calculada en masa seca.

20 Si el geopolímero (modificado) o el material compuesto geopolimérico (modificado) usado de acuerdo con la presente invención no se usa junto con el compuesto ignífugo bromado, entonces el contenido de sodio no tiene que ser necesariamente bajo. En esta realización, el contenido de sodio del geopolímero (modificado) o material compuesto geopolimérico (modificado) es preferentemente inferior a 50.000 ppm, más preferentemente, inferior a 10.000 ppm, en particular, inferior a 5.000 ppm, cada una calculada en masa seca.

Al mismo tiempo, se puede disminuir significativamente la conductividad térmica. La presencia de geopolímero disminuye la conductividad térmica, debido a su propio efecto de dispersión de la radiación de calor y a la influencia en la modificación de la superficie de la fase de partículas de carbono.

30 La presente invención tiene los siguientes aspectos:

I) El uso de i) uno o más aditivos geopoliméricos, en donde el aditivo geopolimérico es a) un geopolímero; b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atómico; o c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atómico, e ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre a) compuestos ignífugos a base de fósforo, b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno, para mejorar las propiedades de autoextinción de una composición que comprende polímero aromático de vinilo.

40 II) Un proceso para la producción de granulado polimérico expandible mediante un proceso de extrusión o suspensión, en donde el granulado comprende polímero aromático de vinilo.

45 III) Una composición que comprende, uno o más polímeros, comprendiendo la composición además i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre a) un geopolímero, b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atómico; y c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atómico, e ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre a) compuestos ignífugos a base de fósforo, b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno, en donde la composición comprende polímero aromático de vinilo.

### Descripción detallada

50 I) El uso de i) geopolímero o material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atómico, e ii) compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre a) compuestos ignífugos a base de fósforo, b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno.

De acuerdo con el primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de

55 i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre

a) un geopolímero;

b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atómico; y

60 c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atómico,

e

65 ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre

a) compuestos ignífugos a base de fósforo,

- b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y
- c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno,

5 para mejorar las propiedades de autoextinción de una composición que comprende uno o más polímeros. La composición comprende polímero aromático de vinilo, y opcionalmente, polímero adicional.

Preferentemente, la mejora se mide según las normas DIN 4102 (BI, B2) y EN ISO 11925-2, más preferentemente, la mejora se mide de acuerdo con la norma EN ISO 11925-2.

10 Preferentemente, el polímero se selecciona entre polímero de vinilo, poliuretano, poliolefina, policarbonato, poliéster, poliamida, poliimida, silicona y poliéter, más preferentemente, el polímero se selecciona entre polímero aromático de vinilo, polietileno y polipropileno. La composición comprende polímero aromático de vinilo, lo más preferentemente, el polímero aromático de vinilo es poliestireno.

15 Por otra parte, se prefiere que la composición no comprenda compuesto ignífugo bromado polimérico, más preferentemente, la composición no comprende compuesto ignífugo bromado. En particular, se prefiere que la composición no comprenda compuesto ignífugo halogenado.

20 El aditivo atérmico como se usa mezclado con geopolímero o como está contenido en el material compuesto geopolimérico, es uno o más seleccionados del grupo que consiste en

- (1) aditivos atérmicos a base de carbono,
- (2) aditivos atérmicos metálicos,
- (3) aditivos atérmicos de óxido de metal y
- 25 (4) aditivos atérmicos de sulfuro de metal.

Preferentemente, el aditivo atérmico a base de carbono (1) se selecciona entre negro de humo, coque, negro de humo grafitado, grafito, óxidos de grafito, antracita, grafeno y óxido de grafeno.

30 El aditivo atérmico metálico (2) se selecciona preferentemente entre cobre, bismuto, níquel, hierro, tungsteno, plata, cadmio, cobalto, estaño, zinc.

35 El aditivo atérmico de óxido metálico (3) se selecciona preferentemente entre óxidos de los metales de los grupos IIIB, IV-VIIIA e I-VB de la tabla periódica.

40 Como se explicará a continuación, el geopolímero o material compuesto geopolimérico puede modificarse con uno o más compuestos hidrosolubles. Preferentemente, el compuesto hidrosoluble se selecciona entre compuestos de fósforo, compuestos de nitrógeno, compuestos de cobre, compuestos de plata, compuestos de zinc, compuestos de estaño y compuestos de magnesio, más preferentemente, la modificación es con un compuesto de fósforo, en particular, la modificación es con un compuesto de fósforo seleccionado entre ácido fosfórico y polifosfato de amonio.

#### Geopolímero y material compuesto geopolimérico

45 La invención requiere que se use geopolímero o material compuesto geopolimérico. Se conocen procesos para la producción de geopolímero, véase, por ejemplo, el documento WO2015/191817 A1.

En una primera realización preferida, el geopolímero está presente como material compuesto geopolimérico. Se puede producir de acuerdo con el proceso del documento WO 2016/113321 A1, proceso que comprende

- 50 a) mezclar un componente de aluminosilicato con una solución de silicato alcalino, formándose un gel,
- b) añadir un componente aditivo atérmico al gel, formándose un gel cargado,
- c) mezclar el gel cargado, formándose geopolímero cargado,
- d) curar, secar y triturar, dando partículas de geopolímero cargadas,
- e) eliminar opcionalmente los cationes de las partículas de geopolímero cargadas, y
- 55 f) obtener el material compuesto geopolimérico.

60 El geopolímero o material compuesto geopolimérico se puede producir preferentemente de acuerdo con el proceso de la solicitud de patente internacional titulada "Process for the production of geopolymer or geopolymer composite" (PCT/EP2017/068346), presentada en la misma fecha, publicada como el documento WO2018/015490 A1). El documento PCT/EP2017/068346 reivindica la prioridad con respecto al documento EP.16461542.9 presentado el 20 de julio de 2016.

De acuerdo con este proceso alternativo, se prepara geopolímero o material compuesto geopolimérico en un proceso que comprende

- 65 a) mezclar precursor para aluminato y silicato en solución alcalina, formándose un sol-gel,

- b) opcionalmente, añadir uno o más aditivos al sol-gel, formándose un sol-gel cargado,  
 c) añadir agua al sol-gel o sol-gel cargado, formándose un sol-gel diluido o un sol-gel cargado diluido,  
 d) mezclar el sol-gel diluido o el sol-gel cargado diluido, formándose un geopolímero o material compuesto geopolimérico,  
 5 e) obtener una suspensión de geopolímero o de material compuesto geopolimérico,  
 f) reducir opcionalmente el contenido de catión de metal alcalino dentro de la estructura del geopolímero o material compuesto geopolimérico, y  
 g) obtener el geopolímero o material compuesto geopolimérico,
- 10 en donde la etapa e) comprende
- e1) decantar o  
 e2) añadir una fase orgánica, emulsionar y separar la fase orgánica.
- 15 La etapa a) se realiza preferentemente mezclando el precursor para aluminato y silicato, formándose un sol-gel, en donde la mezcla se realiza en condiciones alcalinas.
- Este proceso se describirá más adelante a continuación.
- 20 En el proceso de producción de geopolímero o material compuesto geopolimérico, la mezcla de la etapa a) puede comprender preferentemente la mezcla de un aluminosilicato, un fosfoaluminato, un silicato alcalino y/o un aluminato alcalino. Por lo tanto, en una primera etapa, se prepara el sol-gel, por ejemplo, a partir de una mezcla de precursor y activador de aluminosilicato tal como aluminato de sodio o disilicato de sodio, con la adición de agua. También se prefiere usar disilicato de sodio o aluminato de sodio, o sus análogos de potasio. En especial, se prefiere que la  
 25 solución alcalina sea un aluminato de sodio o disilicato de sodio diluido en agua, en particular, aluminato de sodio.
- Además, se ha descubierto que el uso de un geopolímero o un material compuesto geopolimérico preparado a partir de una mezcla de precursor de aluminosilicato y fosfoaluminato potencia aún más el efecto de autoextinción en las espumas de polímeros aromáticos de vinilo. También, esta mejora se logra cuando este tipo de componente atérmico e ignífugo se usa en otros polímeros de vinilo expandibles tales como el polietileno y el polipropileno o incluso en otro tipo de polímeros tales como las poliamidas, poliuretanos, poliésteres, poliimidas o diferentes tipos de resinas.
- 30 La mezcla de la etapa a) implica preferentemente uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en caolinita deshidroxilada, metacaolín, metacaolinita, cenizas volátiles, escoria de horno, barro rojo, sílice térmica, sílice pirógena, haloisita, desechos de minería, puzolana, caolín y residuos de construcción. Los precursores particularmente preferidos son caolinita deshidroxilada, metacaolín o metacaolinita, pero también cenizas volátiles, escoria de horno, barro rojo, sílice térmica, sílice pirógena, haloisita y una mezcla de los mismos.
- 35 Tras la activación y disolución, el monómero de orto-sialato [(HO)<sub>3</sub>-Si-O-Al-(OH)<sub>3</sub>] se policondensa y forma un sol-gel, denominado "gel". La mezcla continúa en una tercera etapa c). Preferentemente, en la etapa (b), hay una adición de un aditivo, en forma de polvo micrométrico o nanométrico. Durante la etapa a), b) o c), se puede introducir agua como un aditivo de modificación de la viscosidad, y/o silano y/o látex como modificadores de la adhesión.
- 40 Los cambios en la proporción de Si/Al pueden afectar drásticamente a la flexibilidad del geopolímero modificado obtenido. De acuerdo con la presente invención, cuanto menor es el valor de la proporción de Si/Al, más flexible es el geopolímero modificado. Esto se observó especialmente en el caso de una proporción de Si/Al de aproximadamente 1, donde los aluminosilicatos formaron estructuras de poli(sialato) "más flexibles", en comparación con una red tridimensional de poli(sialato-siloxo) y poli(sialato-disiloxo) que presentó encogimiento y grietas. Según la bibliografía, se sabe que dicha flexibilidad se observa cuando la proporción molar de Si/Al es superior a 30, con el contenido mucho  
 45 más alto de Si en los componentes de la matriz.
- 50 La mezcla normalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente, durante un mínimo de 1 minuto y un máximo de 60 minutos. En esta etapa, tras la adición de la solución de silicato alcalino (denominado vidrio soluble), se puede añadir silano preferentemente al gel, con el fin de mejorar la adhesión del geopolímero, en particular, a los aditivos atérmicos a base de carbono y, más tarde, al polímero cargado. La concentración de silano está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 10 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 0,05 al 5 % en peso, lo más preferentemente, del 0,1 al 3 % en peso.
- 55 El geopolímero o material compuesto geopolimérico puede modificarse mediante la reacción con agentes de acoplamiento, obteniéndose una mejor adhesión a los polímeros expandibles aromáticos de vinilo. Se pueden usar diferentes agentes de acoplamiento, dependiendo de cuándo tiene lugar la adición durante la preparación del geopolímero o del material compuesto geopolimérico. Sin embargo, esto depende del tipo de geopolímero usado y del tipo de aditivo dentro del material compuesto geopolimérico.
- 60 - En primer lugar, se puede mejorar la adhesión del geopolímero o material compuesto geopolimérico al polímero mediante su modificación (reacción) *in situ* con silanos o titanatos organometálicos, zirconatos (tales como Ken-
- 65

React producido por Kenrich Petrochemicals Inc.). El silano o titanato, etc. se puede añadir como porcentaje en peso por porcentaje de masa sólida de geopolímero. Se puede añadir en el intervalo del 0,01 al 10,0 % en peso por cada 100 % en peso de masa sólida de geopolímero; en particular, del 0,1 al 5,0 % en peso, en especial, del 0,5 al 3,0 % en peso.

5 - En segundo lugar, la adhesión del geopolímero o material compuesto geopolimérico al polímero aromático de vinilo puede mejorarse aún más mediante la modificación de la superficie con silano o silano de vinilo en forma de polvo final del geopolímero o material compuesto geopolimérico preparado. El silano o el silano de vinilo se pueden añadir como porcentaje en peso por cada 100 % en peso de polvo. Se puede añadir, en el intervalo del 0,01 al 10,0 % en peso por cada 100 % en peso de masa sólida de geopolímero; en particular, del 0,1 al 5,0 % en peso, en especial, del 0,5 al 3,0 % en peso.

10 - Otra oportunidad para mejorar la hidrofobicidad es la adición de látex de butadieno al gel de geopolímero. El geopolímero modificado o material compuesto geopolimérico modificado resultante tiene una adhesión mejorada al polímero aromático de vinilo, mejor dispersión de geopolímero modificado o material compuesto geopolimérico modificado en la matriz polimérica, y propiedades mecánicas mejoradas. La concentración de látex de butadieno está preferentemente en el intervalo del 1 al 50 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 5 al 25 % en peso. El látex usado puede ser látex de copolímero de butadieno, por ejemplo, látex de butadienoestireno (por ejemplo, LBS 3060 S de Synthos) y látex de butadieno modificado con carboxilo (por ejemplo, LBSK 5545 de Synthos).

20 Si bien se pueden usar diferentes silanos, el mejor rendimiento de la adhesión se obtiene cuando se usa aminopropiltrimetoxisilano (por ejemplo, Dynasytan AMEO de Evonik), aminopropiltrimetoxisilano (por ejemplo, Dynasytan AMMO de Evonik), feniltrimetoxisilano (por ejemplo, Dynasytan 9265 de Evonik), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (por ejemplo, Dynasytan MEMO forma Evonik) y viniltrimetoxisilano (por ejemplo, Dynasytan VTMO de Evonik). Cuando el silano es, por ejemplo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, el proceso además comprende preferentemente la adición de un látex de butadieno en una o más de las etapas a), b) y c) (preferentemente, la adición del látex de butadieno se produce en una o más de las etapas a) y la etapa b)).

25 El silano también se puede añadir al material compuesto geopolimérico en una cualquiera de la etapa e), la etapa f) opcional y la etapa g). Después, el silano se selecciona preferentemente entre aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, 3-metacril-oxipropiltrimetoxisilano, y mezclas de los mismos.

30 Lo más preferido es la adición de silano en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso, más preferentemente, del 0,05 al 5 % en peso, lo más preferentemente, del 0,1 al 3 % en peso, basándose en el peso de geopolímero modificado o material compuesto geopolimérico modificado.

35 También, se prefiere que el aditivo sea un aditivo atómico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en

- a. aditivos atómicos a base de carbono,
- b. aditivos atómicos metálicos,
- 40 c. aditivos atómicos de óxido de metal y
- d. aditivos atómicos de sulfuro de metal.

45 Preferentemente, el aditivo como se usa junto con el geopolímero (preferentemente modificado) o como se incorpora al material compuesto geopolimérico (preferentemente modificado) es uno o más seleccionados del grupo que consiste en

- a. negro humo, coques (por ejemplo, coque de petróleo y/o coque metalúrgico), negro de humo grafitado, óxidos de grafito, diferentes tipos de grafito (especialmente, formas pobres y amorfas con un contenido de carbono en el intervalo del 50 al 90 %) y grafeno u óxido de grafeno, y diferentes tipos de antracita,
- 50 b. óxidos de titanio, ilmenita, rutilos, chamota, cenizas volátiles, sílice pirógena, hidromagnesita, huntita, sulfato de bario y mineral con estructura de perovskita,
- c. óxidos metálicos, preferentemente, óxidos de titanio, óxidos de hierro, óxidos de silicio, óxidos de cromo, óxidos de níquel y más basados en metales de los grupos de IIIB, IV-VIIIA, I-VB de la tabla de elementos,
- 55 d. sulfuros metálicos, preferentemente, sulfuro de níquel, sulfuro de tungsteno, sulfuro de cobre, sulfuro de plata y más sulfuros son posibles,
- e. nanopartículas de óxidos de grafito y óxidos de titanio, óxidos de hierro, óxidos de silicio, óxidos de cromo, sulfuros metálicos, metales tales como níquel, sulfato de bario y componente que tiene estructura de perovskita, fosfato tricálcico,

60 preferentemente, el geopolímero (preferentemente modificado) comprende uno o más aditivos basados en carbono seleccionados del grupo de absorbentes del calor y reflectores del calor presentados anteriormente,

65 en particular, el aditivo a base de carbono es negro de humo, grafito, óxido de grafito, óxido de grafeno, coque, antracita o una mezcla de los mismos.

La segunda y opcional etapa b) es, por lo tanto, la incorporación de aditivos, preferentemente, uno o más aditivos

atérmicos. Preferentemente, dicho aditivo podría ser negro de humo, grafito, coque, antracita, óxido de grafito.

En particular, se podrían usar los siguientes coques: coque de petróleo, coque metalúrgico, coque perdigón, coque esponja, coque líquido, coque en perlas, coque aguja, coque de brea y coque anódico.

5 En particular, se podrían usar las siguientes antracitas: antracita verde, semiantracita, antracita, meta-antracita o antracita calcinada con gas y antracita calcinada eléctricamente, o tipos de antracita desalcalizada y desulfurada.

10 Adicionalmente, son posibles otros tipos de aditivos a base de carbono, tal como el carbón marino, óxido de grafeno, nanotubos o fibras de carbono.

En una realización preferida, el aditivo a. se selecciona entre coque, negro de humo grafitado, óxidos de grafito, grafito, antracita, óxido de grafeno y nanotubos de nanogrfaito y carbono (monocapa y multicapa).

15 Por lo tanto, en una realización preferida de todos los aspectos de la invención, el aditivo a. se selecciona entre coque, negro de humo grafitado, óxidos de grafito, grafito, antracita, óxido de grafeno y nanotubos de nanogrfaito y carbono (monocapa y multicapa). Lo más preferido en todas las realizaciones de la invención es que el aditivo atérmico sea un aditivo atérmico de carbono seleccionado entre óxido de grafeno, nanogrfaito y mezclas de los mismos.

20 Como alternativa, se podrían añadir óxidos metálicos, preferentemente, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, óxido de silicio u óxido de níquel o sus nanoformas.

Además, de manera alternativa, los sulfuros metálicos tales como el sulfuro de tungsteno o el sulfuro de níquel son posibles como aditivos.

25 Tras la incorporación de aditivos (opcional), la mezcla de alta cizalla continúa y, además, tiene lugar la geopolimerización, y el aditivo se encapsula físicamente o reacciona químicamente mediante cadenas de geopolímero en crecimiento, modificándose de este modo la superficie.

30 El aditivo, o un mínimo de dos aditivos, se añade preferentemente en una cantidad del 0,01 al 80 % en peso, más preferentemente, del 0,05 al 60 % en peso, lo más preferentemente, del 0,1 al 50 % en peso dependiendo del tipo de aditivo o de mezcla de aditivos, basándose en el peso del material compuesto geopolimérico. Son posibles diferentes mezclas y diferentes proporciones entre los aditivos. Tras la adición de aditivo, o de una mezcla de al menos dos aditivos de los propuestos anteriormente, el gel tixotrópico se mezcla aún más a alta velocidad, dando lugar a una consistencia homogénea. Entonces, se puede añadir agua, para regular la viscosidad final. El agua se añade en una proporción preferida de 1/10 a 10/10 o dependiendo del tipo de aditivo y de su densidad aparente, así como de las propiedades hidrófilas y de la superficie específica.

40 Es muy preferible que el proceso incluya la etapa opcional f) de desalcalización. Preferentemente, la etapa f) comprende la adición de una solución ácida y el posterior secado. En particular, la etapa f) comprende la adición de una solución ácida, el lavado con agua y el posterior secado.

45 El proceso de producción de geopolímero o material compuesto geopolimérico preferentemente puede comprender además la modificación con uno o más compuestos hidrosolubles, preferentemente, la modificación se realiza en una o más de las etapas f) y g), dando lugar a geopolímero modificado o material compuesto geopolimérico modificado, respectivamente. El compuesto hidrosoluble se selecciona preferentemente entre compuestos de fósforo, compuestos de nitrógeno, compuestos de cobre, compuestos de plata, compuestos de zinc, compuestos de estaño y compuestos de magnesio. Preferentemente, la modificación es con un compuesto de fósforo, en particular, con un compuesto de fósforo seleccionado entre ácido fosfórico y polifosfato de amonio.

50 También, la modificación de geopolímero o material compuesto geopolimérico da materiales que tienen una mejor estabilidad, tal como una adhesión mejorada a los polímeros a los que se incorporan. Por otra parte, la modificación permite usar ciertos tipos de aditivos que, de otra forma, serían inadecuados para su uso en polímeros aromáticos de vinilo expandibles y espumas de polímeros aromáticos de vinilo expandidas.

55 Por lo tanto, el geopolímero o material compuesto geopolimérico se produce en varias etapas del proceso, en las que, si es necesario, el aditivo (tal como coque o antracita u óxido de grafeno u óxido de metal o sulfuro o metal) se encapsula mediante enlaces químicos y físicos en la matriz del geopolímero. Este tipo de geopolímero es adecuado para realizar una acción de autoextinción y reducir aún más las propiedades de conductividad térmica de los polímeros aromáticos de vinilo y los productos de espuma expandida fabricados a partir de los mismos. Adicionalmente, se descubrió que se podía potenciar el efecto de autoextinción usando una cantidad relativamente pequeña de modificador, por ejemplo, un compuesto de fósforo tal como ácido fosfórico o polifosfato de amonio, para alterar la superficie del geopolímero o material compuesto geopolimérico. Se descubrió que esta modificación de la superficie puede ayudar a reducir la cantidad de compuesto ignífugo bromado o eliminar por completo la necesidad de usar cualquier compuesto ignífugo bromado.

65

También, el geopolímero o material compuesto geopolimérico suspendido en agua puede intercambiarse con iones. Se descubrió que, tras la desalcalización en la que se realiza el intercambio de cationes de sodio o potasio por cationes de hidrógeno, o una alternativa a dicha desalcalización, se puede realizar un intercambio iónico. Dichas partículas con intercambio iónico de geopolímero modificado o de material compuesto geopolimérico modificado (que tienen incorporados iones de Ag, Zn, Cu, Cu, Ni, Sn, Mg) mejoran aún más la reducción de la conductividad térmica de las espumas poliméricas, actuando adicionalmente como agente antimicrobiano.

Por lo tanto, la etapa final g) del proceso puede comprender

- 10 - varias etapas de filtración, preferentemente, dos o más etapas, seguidas del lavado de las sales y el posterior repulpado en agua desmineralizada o una solución ácida en agua desmineralizada, mientras que, a dicho repulpado, le sigue la filtración y el lavado de sales,
- la modificación del geopolímero o material compuesto geopolimérico en filtración y/o repulpado mediante un ácido adecuado o mediante intercambio iónico usando una sal hidrosoluble adecuada, y
- 15 - el repulpado final del geopolímero o material compuesto geopolimérico lavado y/o modificado y el posterior secado mediante pulverización, obteniéndose un polvo.

En la etapa g), la modificación de la superficie puede realizarse, por ejemplo, tratando la torta precipitada con una solución en agua desmineralizada de ácido, preferentemente, ácido fosfórico, o fosfatos o sus sales, o polifosfatos o sus sales. La modificación de la superficie mediante compuestos a base de fósforo y/o nitrógeno se puede realizar, por tanto, con el uso de una solución acuosa. La solución acuosa del compuesto a base de fósforo y/o nitrógeno se transfiere en uno o más ciclos a través de la prensa de filtración. Si esta etapa es necesaria debido a la aplicación del geopolímero modificado o material compuesto geopolimérico modificado resultante, se suele realizar antes de exprimir la membrana y secar al vacío en la prensa de filtración de la membrana. Como alternativa, la modificación puede ser un intercambio iónico, con el uso de una solución acuosa de una sal tal como cloruro de cobre, nitrato de plata o sulfato de magnesio, o alguna otra sal que sea soluble en agua fría o caliente.

En la etapa e) del proceso de producción de geopolímero o material compuesto geopolimérico preferido, hay dos alternativas, en concreto,

- e1) decantar o
- e2) añadir una fase orgánica, emulsionar y separar la fase orgánica.

En la primera alternativa, el proceso incluye la etapa e1), decantar. En esta alternativa preferida e1), el proceso comprende preferentemente

- e1a) aplicar mezcla de alta cizalla y ultrasonidos con alta energía, para inducir cavitación,
- e1b) añadir opcionalmente ácido, Preferentemente, añadir ácido,
- e1c) decantar,
- e1d), opcionalmente, filtrar a través de la membrana y precipitar el lavado de la torta.

En la segunda alternativa del proceso, el proceso incluye la etapa e2), en concreto, añadir una fase orgánica, emulsionar y separar la fase orgánica, y el proceso comprende preferentemente

- e2a) añadir una fase orgánica,
- e2b) emulsionar el sol-gel,
- e2c) aplicar mezcla de alta cizalla y ultrasonidos con alta energía, para inducir cavitación,
- e2d) separar por vapor para eliminar la fase orgánica, y
- e2f) dispersar el geopolímero o el material compuesto geopolimérico en agua, preferentemente, agua desionizada.

El geopolímero modificado o el material compuesto geopolimérico se puede producir preferentemente de acuerdo con el proceso de la solicitud de patente internacional titulada "Modified geopolymer and modified geopolymer composite and process for the production thereof" (PCT/EP2017/068371), presentada en la misma fecha, publicada como el documento WO2018 / 015494 A. El documento PCT/EP2017/068371 reivindica la prioridad con respecto al documento EP16461540.3, presentado el 20 de julio de 2016. De acuerdo con este proceso alternativo, que se basa en el documento WO2016 / 113321 A1, el geopolímero modificado o el material compuesto geopolimérico modificado se prepara en un proceso que comprende

- a) mezclar precursor para aluminato y silicato en solución alcalina, formándose un sol-gel,

- b) opcionalmente, añadir uno o más aditivos al sol-gel, formándose un sol-gel cargado,
- c) mezclar el sol-gel o el sol-gel cargado, formándose geopolímero o geopolímero cargado,
- d) curar, secar y triturar el geopolímero o geopolímero cargado, formándose partículas de geopolímero o de material compuesto geopolimérico,
- e) desalcalizar opcionalmente las partículas de geopolímero o de material compuesto geopolimérico, reduciendo el contenido de catión de metal alcalino dentro de la estructura de las partículas,
- f) primera filtración y
- g) segunda filtración,

10 en donde el proceso comprende además la modificación con uno o más compuestos hidrosolubles,

y

- h) obtener el geopolímero modificado o el material compuesto geopolimérico modificado.

15 De nuevo, la etapa a) se realiza preferentemente mezclando el precursor para aluminato y silicato, formándose un sol-gel, en donde la mezcla se realiza en condiciones alcalinas.

#### 20 Compuesto ignífugo a base de fósforo y/o nitrógeno

La invención además requiere que, además de geopolímero o material compuesto geopolimérico, se use un compuesto ignífugo a base de fósforo y/o nitrógeno.

25 Con respecto al compuesto ignífugo a base de fósforo a), se selecciona preferentemente entre fósforo rojo, fosfatos orgánicos e inorgánicos, fosfonatos, fosfinatos y fosforamidatos. El fosfato orgánico puede seleccionarse entre fosfato de trifenilo (TPP), resorcinol bis(difenilfosfato) (RDP), bisfenol A bis(difenilfosfato) (BADP), tricresil fosfato (TCP) y resorcinol bis(2,6-dixililfosfato) (RDX). El fosfinato puede seleccionarse entre fosfinatos de aluminio, fosfinatos de calcio y fosfinatos de zinc. El fosforamidato puede ser 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO).

30 El compuesto ignífugo a base de nitrógeno b) puede seleccionarse entre estabilizador de amina impedida, octamolibdato de amonio, octamolibdato de melamina, benzoguanamina, tris(hidroxietyl)-iso-cianurato, alantoides, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida, guanidina, carbodiimidaz, productos de condensación de melamina y derivados de los mismos.

35 El compuesto ignífugo a base de fósforo/nitrógeno c) se selecciona preferentemente entre fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de amonio y fosfato de etilendiamina.

40 Otros compuestos ignífugos que contienen nitrógeno, compuestos ignífugos que contienen fósforo y compuestos ignífugos que contienen fósforo/nitrógeno se desvelan en los documentos EP2899222 A1, US2004/227130A1, CN103980313 A y CN104341612 A.

45 El compuesto ignífugo de nitrógeno comprende preferentemente productos de condensación de melamina. A modo de ejemplo, los productos de condensación de melamina son melem, melam o melón, o compuestos de este tipo con un nivel de condensación superior, o una mezcla de los mismos, y, a modo de ejemplo, pueden prepararse mediante el proceso descrito en el documento WO96/16948.

50 Los compuestos ignífugos de fósforo/nitrógeno comprenden preferentemente productos de reacción de melamina con ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados, o comprenden productos de reacción de productos de condensación de melamina con ácido fosfórico o ácidos fosfóricos condensados, o bien comprenden una mezcla de los productos especificados.

55 Los productos de reacción con ácido fosfórico o con ácidos fosfóricos condensados son compuestos que surgen de la reacción de melamina o de los compuestos de melamina condensados, tales como el melam, melem o melón, etc., con ácido fosfórico. A modo de ejemplo, estos son fosfato de dimelamina, pirofosfato de dimelamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melón y polifosfato de melem, y polisales mixtas, por ejemplo, las descritas en el documento WO98/39306.

60 Se prefiere en todas las realizaciones de la presente invención que el compuesto ignífugo no bromado ii) sea un compuesto ignífugo no halogenado.

65 Preferentemente, el geopolímero o material compuesto geopolimérico tiene un tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) en el intervalo de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ .

II) Proceso para la producción de granulado polimérico expandible. En un segundo aspecto, la invención se refiere a un proceso para la producción de granulado polimérico expandible mediante un proceso de extrusión o suspensión, comprendiendo el proceso la adición de

i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre

- 5 a) un geopolímero;  
 b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atérmico; y  
 c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atérmico,

e

10 ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre

- 15 a) compuestos ignífugos a base de fósforo,  
 b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y  
 c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno.

El polímero es polímero aromático de vinilo.

20 En el segundo aspecto, la presente invención se refiere, por tanto, a un proceso para la producción de polímero expandible (aromático de vinilo) en forma de granulado de las denominadas partículas expandibles (microgránulos o perlas). Hay dos realizaciones, en concreto, (1) un proceso de extrusión (por ejemplo, XEPS) y (2) un proceso de polimerización en suspensión (por ejemplo, EPS). En ambos tipos de procesos, la incorporación de i) e ii) contribuye favorablemente tanto a las condiciones del proceso como a las propiedades del producto.

25 En la primera realización de este aspecto, la invención se refiere a un proceso de extrusión para la producción de polímeros aromáticos de vinilo expandibles, preferentemente, mediante extrusión de doble tornillo que consiste en una mezcla en dos etapas del aditivo y del compuesto ignífugo en dos extrusoras de doble tornillo. La mezcla tiene lugar en una extrusora de doble tornillo lateral en la que el aditivo (geopolímero modificado, o combinación de geopolímero modificado con aditivo o mezcla de aditivos, o material compuesto geopolimérico modificado) se añade a través de los dos alimentadores laterales, para desgasificar mejor la masa fundida del exceso de agua y aire. De esta manera, se crea una mezcla madre de carga "*in situ*" y la masa fundida cargada se transfiere (preferentemente directamente, es decir, como masa fundida) a la extrusora de doble tornillo 32D principal.

35 Se carga la extrusora principal de poliestireno de uso general (el mismo que el dosificado para la extrusora de doble tornillo lateral) y un compuesto ignífugo no bromado. Después, se impregna la masa fundida con agente de soplado (propulsor, normalmente pentanos o una mezcla adecuada). La masa fundida que contiene todos los aditivos se enfría en una extrusora de tornillo único. La masa fundida se procesa aguas abajo en un proceso de peletización a presión bajo el agua, obteniéndose granulado de polímero aromático de vinilo. El granulado finalmente se recubre con una mezcla de estearato de zinc (o magnesio), monoestearato de glicerina y tristearato de glicerina. Si hay un compuesto ignífugo bromado, el geopolímero modificado o el material compuesto geopolimérico modificado tiene preferentemente un bajo contenido de álcali.

El granulado de polímero aromático de vinilo expandible se prepara preferentemente en un proceso de extrusión como se muestra en detalle en el documento WO 2016/113321 A1.

45 Se puede reducir o incluso prescindir del uso de un compuesto ignífugo bromado de acuerdo con la presente invención. En especial, si no hay compuesto ignífugo bromado, el geopolímero o el material compuesto geopolimérico tal como se usa junto con ii) compuesto ignífugo no bromado no necesita tener un bajo contenido de álcali.

50 En la segunda realización del segundo aspecto de la invención, el polímero aromático de vinilo expandible se prepara en un proceso de polimerización en suspensión.

55 En la primera etapa de un proceso de suspensión preferido, la copolimerización iniciada radicalmente tiene lugar preferentemente en presencia de polvo de a. geopolímero o b. combinación de geopolímero con aditivo o c. material compuesto geopolimérico, cada uno preferentemente hidrofobizado en la superficie por los agentes de acoplamiento, en particular, por silanos de vinilo. En la etapa siguiente, tiene lugar la mezcla del prepolímero obtenido en la primera etapa con el polímero aromático de vinilo, preferentemente, en una extrusora de corrotación de doble tornillo. La granulación bajo el agua proporciona una mezcla madre en forma de granulado. Después, esta mezcla madre se disuelve preferentemente en estireno, junto con compuesto ignífugo no bromado. Luego, se añade agua, seguida de peróxido y tensioactivos. La polimerización se continúa a una temperatura en un intervalo de 75 a 130 °C. A continuación, el polímero resultante se centrifuga para eliminar el agua de las partículas de polímero (granulado), las partículas se secan, y finalmente, se recubren con una mezcla de estearato de magnesio (o zinc) y/o mono y/o di- y/o tristearato de glicerina.

65 El proceso de suspensión comprende preferentemente las etapas descritas con más detalle en el documento WO 2016/113321 A1.

III) Composición

En un tercer aspecto, la invención se refiere a una composición que comprende uno o más polímeros, comprendiendo además la composición

- 5
- i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre
    - a) un geopolímero;
    - b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atérmico; y
    - 10 c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atérmico,
- e
- 15 ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre
    - a) compuestos ignífugos a base de fósforo,
    - b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y
    - c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno.
- 20 La composición está en forma de un granulado expandible, en donde el polímero es un polímero aromático de vinilo, el granulado comprende además uno o más propulsores. Preferentemente, el granulado se puede obtener de acuerdo con el proceso del segundo aspecto.
- 25 Preferentemente, el polímero se selecciona entre polímero de vinilo, poliuretano, poliolefina, policarbonato, poliéster, poliamida, poliimida, silicona y poliéter. Más preferentemente, el polímero se selecciona entre polímero aromático de vinilo, polietileno y polipropileno. La composición comprende polímero aromático de vinilo, y lo más preferentemente el polímero aromático de vinilo es poliestireno. La composición puede estar en forma de granulado de polímero aromático de vinilo expandible o en forma de espuma de polímero de vinilo expandida.
- 30 Se prefiere más el granulado de polímero aromático de vinilo expandible y un producto de espuma expandida fabricados a partir del mismo, que comprende polímero aromático de vinilo preparado a partir de monómero de estireno con la incorporación opcional de uno o más comonómeros de vinilo, y
- 35 a) del 0,01 al 50 % en peso (en peso de polímero, incluyendo aditivos sólidos y, si los hay, aditivos líquidos, pero excluyendo el propulsor) de geopolímero en forma de polvo, con un tamaño de partícula de 0,01  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , medido usando un aparato Malvern Mastersizer de acuerdo con la norma ISO 13320-1, y una superficie BET en el intervalo de 0,01 a 10000  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando un analizador de área superficial Gemini 2360 de Micromeritics según la norma ISO 9277: 2010,
  - 40 b) del 0,01 al 50 % en peso (en peso de polímero, incluyendo aditivos sólidos y, si los hay, aditivos líquidos, pero excluyendo el propulsor) de una combinación de geopolímero con negros de humo o una mezcla de al menos dos tipos de negros de humo. La proporción del geopolímero con respecto al negro de humo o las mezclas de al menos dos negros de humo normalmente está en un intervalo de 1/100 a 100/1. La proporción en peso del primer negro de humo con respecto al segundo, tercer o cuarto negro de humo normalmente está en el intervalo de 1/100 a 100/1; con la misma proporción, es posible una mezcla de segundo negro de humo con tercero o de tercero con cuarto. Se podría usar un máximo de 10 negros de humo diferentes, en una proporción respectiva en el intervalo de 1/100 a 100/1,
  - 45
- y/o
- 50 c) del 0,01 al 50 % en peso (en peso de polímero, incluyendo aditivos sólidos y, si los hay, aditivos líquidos, pero excluyendo el propulsor) de material compuesto geopolimérico en forma de polvo, con un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , medido usando un aparato Malvern Mastersizer de acuerdo con la norma ISO 13320-1, y una superficie BET en un intervalo de 0,01 a 10.000  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando un analizador de área superficial Gemini 2360 de Micromeritics según la norma ISO 9277: 2010.
  - 55
- El granulado de polímero aromático de vinilo expandible se puede expandir formándose espuma con una estructura uniforme independientemente de la concentración de geopolímero o material compuesto geopolimérico en la espuma. Una estructura uniforme se caracteriza por la distribución del tamaño de celda, medida mediante un análisis estadístico de la imagen preparada por una medición de microscopía óptica.
- 60 Preferentemente, y de acuerdo con el tercer aspecto, la invención se refiere al granulado (partículas) de polímero aromático de vinilo expandible que se puede obtener de acuerdo con el segundo aspecto, preferentemente, en procesos de extrusión o suspensión.
- 65 El granulado de polímero aromático de vinilo expandible comprende polímero, uno o más propulsores, aditivo geopolimérico i) y compuestos ignífugos no bromados ii), donde i) es a. geopolímero o b. una combinación de un

geopolímero con un aditivo, pero es preferentemente c. el material compuesto geopolimérico preparado a partir de geopolímero y un aditivo adecuado tal como los del grupo de aditivos atérmicos a base de carbono, con la modificación opcional del geopolímero.

5 El polímero aromático de vinilo usado en todos los aspectos de la invención es, en particular, poliestireno o un copolímero aromático de estireno de vinilo. En el copolímero, una parte del monómero de estireno se sustituye con comonomeros insaturados, cuya reactividad está cerca de la reactividad del monómero de estireno, tal como estireno de *p*-metilo y sus dímeros, tolueno de vinilo, estireno de *t*-butilo o divinilbenceno. Para el proceso de extrusión y el proceso de suspensión, los polímeros aromáticos de vinilo usados normalmente tienen un peso molecular medio en número diferente.

15 En el proceso de extrusión, se prefiere usar un tipo de poliestireno de uso general (o un copolímero con derivado de estireno insaturado) con un peso molecular medio en número ( $PM_n$ ) de 40 a 100 kg/mol, preferentemente, de 50 a 80 kg/mol, más preferentemente, de 55 a 70 kg/mol, y una polidispersidad adecuada de  $PM_p/PM_n$  en un intervalo de 2,0 a 5,0, preferentemente, de 2,5 a 4,0, más preferentemente, de 3,0 a 3,5, y  $PM_z/PM_p$  en el intervalo de 1,5 a 2,5.

20 El polímero aromático de vinilo producido en el proceso de suspensión tiene preferentemente un peso molecular medio en número ( $PM_n$ ) de 50 a 120 kg/mol, preferentemente, de 60 a 100 kg/mol, más preferentemente, de 70 a 90 kg/mol, y una polidispersidad adecuada  $PM_p/PM_z$  en un intervalo de 2,0 a 4,5, preferentemente, de 2,5 a 4,0, más preferentemente, de 3,0 a 4,0, y  $PM_z/PM_p$  en el intervalo de 1,5 a 2,5.

La composición en forma de espuma expandida de polímero de vinilo tiene

- una densidad de 8 a 30 kg/m<sup>3</sup> y
- 25 - una conductividad térmica (medida de acuerdo con la norma ISO 8301) de 25 a 35 mW/K m).

El polímero de vinilo es un polímero aromático de vinilo. Más preferentemente, la espuma se puede obtener por expansión del granulado de acuerdo con el segundo aspecto.

30 Se indica que, a diferencia de las propiedades de los materiales de partida, las propiedades de los aditivos contenidos en el granulado o la espuma son notoriamente difíciles de determinar. A menudo se considera más apropiado caracterizar los aditivos en granulado y espuma con referencia a las propiedades de los aditivos tal como se usaron inicialmente.

35 Además, se señala que, siempre que se haga referencia en la descripción a un "aditivo", se trata, en todas las realizaciones y todos los aspectos de la invención, preferentemente, de una referencia a un "aditivo atérmico", pues los aditivos atérmicos son los aditivos más preferidos.

40 Las ventajas de la presente invención se hacen evidentes a partir de los siguientes ejemplos. A menos que se indique otra cosa, todos los porcentajes se dan en peso.

45 Por otra parte, siempre que se haga referencia en la descripción a una cantidad de cualquier aditivo "en peso de polímero", esto se refiere a la cantidad del aditivo en peso del componente polimérico incluyendo aditivos (sólidos y, si los hay, líquidos), pero excluyendo el propulsor.

### Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos muestran un efecto sinérgico de autoextinción en espumas de polímeros aromáticos de vinilo, cuando se usó material compuesto geopolimérico junto con compuestos ignífugos comunes de nitrógeno y fósforo.

Los siguientes geopolímeros se prepararon con el proceso descrito a continuación (Tabla 1).

**Tabla 1. Materiales compuestos geopoliméricos**

N.º	1	2	3
Matriz geopolimérica (% en peso)	50	43,65	45
Ranco 9895 (% en peso)	50	43,65	45
Ácido fosfórico (% en peso)	-	-	5
Solución de polifosfato de amonio/Exolit AP 420/(% en peso)	-	12,7	5
Sodio (% en peso)	0,02	0,02	0,01
1ª filtración	+	+	+

(continuación)

N.º	1	2	3
Lavado de la torta con agua del proceso	+	+	+
Lavado de la torta con agua desmineralizada	-	+	+
Lavado ácido con solución de HCl (0,1 %)	+	+	+
Repulpado en solución ácida de HCl (0,1 %)	+	-	-
Repulpado en solución de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1,5 %)	-	-	+
Repulpado en solución de APP (7,6 %)	-	+	-
2ª filtración	+	+	+
Lavado de la torta con agua desmineralizada	+	-	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> introducido mediante lavado (1,5 %)	-	-	+
APP introducido mediante lavado (3 %)	-	-	+

#### Preparación de material compuesto geopolimérico

- 5 Los componentes: 39,6 kg de una mezcla en polvo que comprende 19,8 kg de metacaolinita de České Lupkové Závody, a.s., República Checa, y 19,8 kg de escoria de horno de ironworks Katowice, Polonia, y 31,7 kg de vidrio soluble de sodio con un módulo molar de 1,82 de Rudniki, Polonia, se cargaron en un mezclador cónico de tornillo de alta velocidad que tenía un volumen de 0,2 m<sup>3</sup> y se mezclaron durante 1 min con una velocidad de 300 rpm, obteniéndose un sol-gel tixotrópico. Después, se añadió el aditivo de carbono, en concreto, coque de petróleo (Ranco 9895 de Richard Anton KG que tiene un tamaño medio de partícula en diámetro de 3 µm, una superficie BET de 28,5 m<sup>2</sup>/g, un área superficial total de poros de 12,1 m<sup>2</sup>/g y un contenido de azufre de 10.100 ppm) en una cantidad de 52 kg, y posteriormente se añadieron 46,8 l de agua al gel y se mezclaron durante el siguiente 1 min, también con una alta velocidad de 300 rpm. Después de esto, se descargó gel homogéneo, viscoso, del mezclador directamente al molde abierto hecho de acero inoxidable pulido en una cantidad total de 170 kg. Luego, se cerró el molde y se dejó durante 24 h para realizar la geopolimerización. Después de 24 horas, se abrió el molde y se transportó al secador para realizar un proceso de secado, durante 8 h a una temperatura de 70 °C, y durante 16 h a una temperatura de 120 °C. En estas condiciones, el material compuesto geopolimérico se secó durante 24 h, y se evaporó aprox. el 29 % en peso del exceso de agua del material. Permaneció todavía aprox. el 10 % del agua en el material.

- 20 Después, se colocó el bloque de material compuesto geopolimérico seco en una trituradora, obteniéndose el granulado. Se molió el granulado con un tamaño medio de partícula de 10 mm por chorro con el uso de aire caliente como medio de molienda, obteniéndose polvo suelto.

- 25 El polvo fino, que contenía aproximadamente el 3 % en peso de agua (cantidad de aprox. 107 kg) se colocó luego en un disolvedor calentado (reactor) de 0,6 m<sup>3</sup>, dotado de un agitador de alta velocidad y un agitador de cinta en rotación cercana a las paredes del disolvedor. Inmediatamente después, se cargaron 214 l de agua de proceso filtrada en el disolvedor y se comenzó a mezclar simultáneamente. Luego, se añadió una cantidad de 46,2 kg de ácido clorhídrico acuoso concentrado (30 %) durante 5 min al reactor y se realizó la desalcalización. El pH inicial, medido antes de la adición del ácido, era de 13, y después de 60 min de mezcla y desalcalización, el pH final era de 7,5. Se filtró el agua (filtrado) que tenía una conductividad de aproximadamente 80.000 µS/cm del polvo de material compuesto geopolimérico, y se obtuvo un precipitado, que contenía aprox. el 50 % en peso de agua. Después, se usó una porción de agua de proceso para lavar el cloruro de sodio restante y otros cloruros del precipitado. El lavado continuó durante 20 min, obteniéndose un filtrado que tenía una conductividad inferior a 400 µS/cm. Como alternativa, se podía usar agua desmineralizada, reduciendo la conductividad del filtrado por debajo de 300 µS/cm. Para ayudar a destruir un efecto tixotrópico, el lavado con solución de ácido clorhídrico al 0,1 % podía realizarse después del lavado con agua de proceso o agua desmineralizada. Después de esto, se aplicó una compresión de la membrana de aproximadamente 1600 kPa (16 bar), para aumentar el contenido de sólidos hasta el 55 % en peso. El precipitado se retiró de la prensa, se granuló y se cargó en un disolvedor de repulpado con el mismo sistema de mezcla que para el reactor de desalcalización. Se realizó una elución de sales adicional en solución diluida de ácido clorhídrico (0,1 %) y agua desionizada. Tras el repulpado, se filtró la suspensión y se lavó durante aproximadamente 20 min, obteniéndose un filtrado con conductividad inferior a 100 µS/cm.

- 45 Opcionalmente, y para mejorar aún más la autoextinción de las espumas aromáticas de vinilo con el uso de un material compuesto geopolimérico, se puede bombear un 3 % en peso de una solución de ácido fosfórico (preferentemente concentrada hasta el 75 %) en agua desmineralizada a través de la prensa de filtración para modificar la superficie del geopolímero o material compuesto geopolimérico. El precipitado con un contenido de agua de aproximadamente el 45 % en peso se secó finalmente al vacío durante 4 h a una temperatura de 120 °C y un nivel de presión de aproximadamente 0,02 kPa (0,2 mbar). El precipitado seco, que contenía aproximadamente el 10 % de agua y el 5 %

en peso de ácido fosfórico en su estructura, se granuló luego y desaglomeró en un molino de impacto, para recibir un polvo fino con un  $D_{50}$  de aproximadamente 2,7  $\mu\text{m}$  como se presenta en la Fig. 1. Se analizó un contenido del 5 % en peso de ácido fosfórico en el geopolímero. El contenido de sodio analizado fue de 200 ppm.

5 Como alternativa, la modificación del geopolímero o material compuesto geopolimérico en la etapa de repulpado podía realizarse creando soluciones del 1 al 15 % con agua. Además, la modificación podía ser más suficiente si se usaba la solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o APP después del lavado con agua desmineralizada en la segunda etapa de la filtración a través de la membrana. Cuando la modificación se realiza en la etapa de repulpado, en ese caso, se debe excluir la etapa de lavado con el uso de agua desmineralizada, para no eluir el modificador.

10 Al final, se obtiene un polvo de material compuesto geopolimérico (compuesto 1) con un tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) de 2,7  $\mu\text{m}$ , que contiene  $D_{90} = 5,9 \mu\text{m}$ ,  $D_{99} = 10,1 \mu\text{m}$  (Fig. 1), BET de 31,0  $\text{m}^2/\text{g}$  y área superficial total de poros 17,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

15 De todos los análisis realizados de la calidad de los geopolímeros o materiales compuestos geopoliméricos obtenidos, el contenido de sodio se presenta como el más importante desde el punto de vista de un proceso mejorado. A continuación, se mostrará cómo el contenido de sodio y el contenido de compuesto de fósforo influyen en las propiedades de autoextinción de la espuma, y hasta qué contenido, en la espuma, se podría reducir el compuesto ignífugo bromado.

20 1. Descripción del análisis de sodio

Se coloca un crisol con 0,05 g de muestra seca en el horno durante 5 h a 500 °C para quemarlo. Se enfría la ceniza después de la combustión, se añaden, en la siguiente etapa, aprox. 10 ml de agua desionizada con 1 ml de HCl (35-38 %) al crisol con la muestra, y se calienta el contenido usando una placa calefactora de laboratorio a 140 °C durante 30 min. La muestra se enfría y se transfiere a través del filtro (limpiado de antemano durante un mínimo de 3 veces con agua desionizada) al matraz de 100 ml, en la siguiente etapa, se añaden 8 ml de ácido nítrico 1 M con 4 ml de tampón espectral de cloruro de cesio (2,5 % de Cs). Simultáneamente, con la muestra para su análisis, se prepara una muestra de control (en blanco) usando el mismo procedimiento y los mismos reactivos.

30 La solución de muestra preparada aplicando el procedimiento descrito anteriormente se mide mediante el espectrómetro de absorción atómica, usando un dispositivo AA iCE 3500 GFS35Z y los siguientes parámetros: modo de trabajo: absorción, longitud de onda: 589,0 nm, hueco: 0,2 nm.

35 El procedimiento analítico presentado se basa en la norma que define el análisis de Na PN-ISO 9964-1: 1994 + Ap1: 2009, y la preparación de la muestra para la medición se basa en la norma del procedimiento interno 61/A número 3 del 30.04.2009.

40 2. Contenido de fósforo

El contenido de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y el contenido de polifosfato de amonio se concluyeron mediante espectroscopía de rayos X (XRF), midiendo el contenido de fósforo, calculado como el contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El XRF se realizó con el uso de un recipiente para el análisis de polvos y aceites en la lámina Prolen con un espesor de 4  $\mu\text{m}$ . Se usó un aparato WD-XRF modelo S8 Tiger de Bruker para realizar el análisis.

45 3. Área de superficie específica

El área de superficie específica se determinó usando un dispositivo Gemini 2360 (Micromeritics). El mínimo de la medición del aparato Gemini 2360 para una superficie específica fue de 0,01  $\text{m}^2/\text{g}$ , el intervalo de superficie total fue de 0,1 a 300  $\text{m}^2$  y el tamaño de poro, a partir de  $4 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ . El análisis se realizó en un intervalo de P/Po de 0,05 a 0,3. La desgasificación de la muestra se realizó en una atmósfera de gas inerte de nitrógeno (con un flujo de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ ). Posteriormente, la muestra se secó durante 2 h a una temperatura de 110 °C. Se usó nitrógeno como gas de medición.

55 4. Porosimetría de mercurio

Se midió el tamaño de poro de las muestras usando un dispositivo Autopore IV 9500 de acuerdo con un patrón interno. El ángulo de contacto de mercurio es de 130 °. Antes de la medida, se acondicionó cada muestra durante 2 h a 200 °C.

60 Preparación de polímero aromático de vinilo expandible

Una mezcla de polímero aromático de vinilo en forma de gránulos, que contenía del 0,5 al 5,0 % en peso de compuesto ignífugo de P/N, el 0,1 % en peso de bicumilo y el 0,15 % en peso de agente nucleante (Polywax 2000), se dosificó en la tolva principal de la extrusora principal de doble tornillo de 32D/40 mm. La temperatura de fusión en la extrusora principal era de 180 °C.

65

Se dosificó el polvo de material compuesto geopolimérico como se preparó en el EJEMPLO 1 a una concentración del 10 % en peso a la extrusora corrotante de doble tornillo de brazo lateral (54D/25 mm) a través de dos alimentadores laterales, y se dosificó el polímero aromático de vinilo (en forma de gránulos) a la tolva principal de esta extrusora. La masa fundida, que contenía el 30 % en peso de aditivo geopolimérico concentrado, se transportó a la extrusora principal. La temperatura de fusión dentro del extrusora era de 190 °C.

Se inyectó el agente de soplado (mezcla de n-pentano/isopentano 80/20 %) en la extrusora principal de 32D/40 mm aguas abajo de la inyección de la masa fundida desde la extrusora de doble tornillo lateral. La concentración de agente de soplado fue del 5,5 % en peso, calculada basándose en la masa total del producto.

La masa fundida del polímero aromático de vinilo que contenía del 0,5 al 5,0 % en peso de compuesto ignífugo de P/N, bicumilo, agente de nucleación, material compuesto geopolimérico y agente de soplado se transportó a la extrusora de refrigeración de 30D/90 mm y se bombeó a través de un mezclador estático de 60 mm de longitud, bomba de fusión, intercambiador de tamicos, válvula desviadora, y se extruyó a través de la cabeza del troquel con orificios de 0,75 mm de diámetro, y se aglomeró bajo el agua con los cuchillos giratorios. Aguas abajo, el producto redondeado, un granulado con una distribución del tamaño de partícula del 99,9 % de la fracción de 0,8-1,6 mm, se centrifugó para eliminar el agua, y finalmente, se recubrió con la mezcla adecuada de estearato de magnesio con monoestearato de glicerina y tristearato. La temperatura de fusión en la extrusora de refrigeración era de 170 °C.

Se expandieron las perlas recubiertas, para medir las propiedades generales finales del material compuesto de espuma expandida:

1. Conductividad térmica de acuerdo con la norma ISO 8301.
2. Propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y a la flexión) de acuerdo con la norma EN 13163.
3. Inflamabilidad de acuerdo con los métodos de prueba: EN ISO 11925-2 y DIN 4102 B2.
4. Se determinó la estabilidad dimensional en las condiciones de temperatura y humedad especificadas de la espuma expandida de acuerdo con la norma PN-EN 1604+AC, que normalmente se usa para los materiales de XPS.

El granulado expandible con una distribución de tamaño de partícula de 0,8 a 1,6 mm estuvo en el recipiente preexpansor tratado durante 50 s con vapor que tenía una presión de 0,2 kPa, y luego se secó en un secador de lecho fluido conectado. La densidad de perlas obtenidas fue de 15 kg/m<sup>3</sup>. Luego, se acondicionaron las perlas expandidas en un silo durante 24 h y se introdujeron en el molde de bloques con dimensiones de 1000 x 1000 x 500 mm. Se usó vapor que tenía una presión de 0,7 kPa para soldar las perlas y obtenerse bloques moldeados que tenían una densidad de 15,5 kg/m<sup>3</sup>. El tiempo de refrigeración del molde en este caso fue de 70 s. El bloque listo se cortó en placas y luego se tomaron muestras después de 6 días de acondicionamiento a temperatura ambiente.

#### EJEMPLO 1 (se usa material compuesto geopolimérico 1)

Este ejemplo es comparativo, para mostrar que el material compuesto geopolimérico no actúa suficientemente como compuesto ignífugo eficaz por sí mismo. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 2.

#### EJEMPLO 2 (se usa material compuesto geopolimérico 1)

Este ejemplo es comparable con el Ejemplo 1 y muestra que tampoco una combinación de material compuesto sinérgico (bicumilo) y material compuesto geopolimérico proporciona las propiedades de autoextinción requeridas para la espuma de EPS. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 3.

#### EJEMPLO 3 (no se usa material compuesto geopolimérico)

Este ejemplo es comparativo, para demostrar que la adición de polifosfato de amonio (solo) en una cantidad del 2 % en peso no es suficiente para la fabricación de espumas de autoextinción. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 4.

#### EJEMPLO 4 (no se usa material compuesto geopolimérico)

Este ejemplo es comparable con el Ejemplo 3, excepto que el contenido de polifosfato de amonio se aumentó hasta el 5 % en peso, para demostrar que esto no produce una gran diferencia en términos del efecto de autoextinción en las espumas de EPS. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 5.

#### EJEMPLO 5 (se usa material compuesto geopolimérico 1)

Este ejemplo es el primero con el uso de material compuesto geopolimérico junto con polifosfato de amonio (2 % en peso). En este caso, por primera vez, se descubrió un efecto de autoextinción. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 6.

**EJEMPLO 6** (se usa material compuesto geopolimérico 1)

5 Este ejemplo es completamente comparable con el Ejemplo 5, y muestra que un contenido de polifosfato de amonio (5 % en peso) tiene el resultado de fortalecer la autoextinción de la espuma de EPS. Fue el segundo ejemplo que mostró un efecto sinérgico entre el material compuesto geopolimérico y el polifosfato de amonio. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 7.

**EJEMPLO 7** (se usa material compuesto geopolimérico 1)

10 Este ejemplo es comparable con el Ejemplo 5. En este caso, en lugar de añadir el polifosfato de amonio Exolite 422 ( $D_{50}$  de 17  $\mu\text{m}$ ), se añadió la calidad Exolite 423 ( $D_{50}$  de 8  $\mu\text{m}$ ). Se muestra que las partículas de menor tamaño de polifosfato de amonio tienen un mejor contacto superficial con el material compuesto geopolimérico, por tanto, que se mejoró la autoextinción de la espuma de EPS. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 8.

**EJEMPLO 8** (se usa material compuesto geopolimérico 1)

20 En este ejemplo, en lugar de polifosfato de amonio, se usó 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO)/Struktol Polyphlox 3710/, en una cantidad del 2 % en peso. Este ejemplo es comparable con los Ejemplos 5 y 7, y muestra que otros tipos de compuestos ignífugos de P/N pueden tener un efecto sinérgico con el material compuesto geopolimérico para la autoextinción de la espuma de EPS. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 9.

**EJEMPLO 9** (se usa material compuesto geopolimérico 2)

25 Este ejemplo es comparable con el Ejemplo 5. Muestra que, cuando se coloca polifosfato de amonio (APP) en la mezoestructura, microestructura de material compuesto geopolimérico mediante la modificación del método húmedo, el efecto de autoextinción de la espuma de EPS se fortalece significativamente con el uso de una cantidad aún inferior de APP, en comparación con el Ejemplo 5 o 7. Los resultados de la prueba de autoextinción obtenidos se presentan en la Tabla 10.

**EJEMPLO 10** (se usa material compuesto geopolimérico 3)

35 Este ejemplo es comparable con el Ejemplo 9, y muestra que la modificación compleja en húmedo con el uso de ácido fosfórico con polifosfato de amonio (APP) (en etapas separadas de la preparación del material compuesto geopolimérico) y también la adición al polímero de  $D_{50}$  de 8  $\mu\text{m}$  Exolite AP 433 en una cantidad del 0,5 % en peso solo pueden ayudar a reducir la cantidad total de APP (más costoso que el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en la espuma de ESP, manteniendo el efecto de autoextinción al mismo nivel.

40

**Tabla 2. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido
EJEMPLO 1	5	16,5	>20	2	Sí
		18,3	>20	2	Sí
		18,4	>20	3	Sí
		19,1	>20	4	Sí
		18,1	>20	4	Sí

**Tabla 3. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido
EJEMPLO 2	5	11,2	>20	5	SÍ
		13,5	>20	4	NO
		14,6	>20	6	NO
		15,9	>20	8	NO
		13,7	>20	3	NO

**Tabla 4. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido
EJEMPLO 3	5	12,3	>20	2	SÍ
		10,6	>20	1	SÍ
		14,0	>20	3	SÍ
		0,0	0	0	NO
		13,1	>20	3	SÍ

**Tabla 5. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido precursor
EJEMPLO 4	5	14,1	>20	0	NO
		7,5	>20	0	NO
		0,0	0	0	NO
		9,8	>20	2	SÍ
		0,0	0	0	NO

**Tabla 6. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido precursor
EJEMPLO 5	5	5,0	>20	0	NO
		0,0	0	0	NO
		8,4	>20	1	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO

**Tabla 7. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido precursor
EJEMPLO 6	5	0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO

**Tabla 8. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido precursor
EJEMPLO 7	5	4,5	>20	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO

**Tabla 9. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido precursor
EJEMPLO 8	5	3,6	9	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO

**Tabla 10. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido precursor
EJEMPLO 9	5	0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		2,7	9	0	NO
		0,0	0	0	NO
		6,0	11	0	NO

**Tabla 11. DIN 4102 B2**

Muestra	Tiempo de maduración (días)	Altura de la llama (cm)	Tiempo en llamas (s)	Goteo	Encendido precursor
EJEMPLO 10	5	0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO
		0,0	0	0	NO

Tabla 12. Sumario de ejemplos para espumas de EPS preparadas.

Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Synthos PS 585X	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Material compuesto geopolimérico (% en peso) /tipo/	10 /1/	10 /1/	-	-	10 /1/	10 /1/	10 /1/	10 /1/	13 /2/	12,2 /3/
Ácido fosfórico (% en peso)		-	-	-	-	-	-	-	-	0,6*
Exolit AP 420 (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7*	0,6*
Polifosfato de amonio en polvo/Exolit AP 222 (D <sub>50</sub> 17 µm)/ (% en peso)	-	-	2	5	2	5	-	-	-	-
Polifosfato de amonio en polvo/Exolit AP 223 (D <sub>50</sub> 8 µm)/ (% en peso)	-	-	-	-	-	-	2	-	-	0,5
DOPO /Struktol Polyphlox 3710/ (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
Bicumilo (% en peso)	-	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Polywax 2000 (% en peso)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Pentano/Isopentano 80/20 (% en peso)	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

\*significa que el ácido fosfórico y/o el polifosfato de amonio se incorporaron a la estructura del material compuesto geopolimérico mediante un método de modificación en húmedo.

Tabla 13. Parámetros del material compuesto de espuma expandida a aprox. 15,0 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Estabilidad dimensional a temp. de 70 °C y humedad 50 ± 5 % (% de cambio de forma)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Conductividad térmica (mW/m-K)	30,5	30,5	37,0	37,2	30,4	30,5	30,5	30,5	30,4	30,4
Inflamabilidad (Norma EN)	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Inflamabilidad (Norma DIN B2)	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+
Resistencia a la compresión al 10 % de def. (kPa)	70	68	80	85	69	63	66	67	71	65
Resistencia a la flexión (kPa)	140	137	190	192	136	132	133	133	142	135

Apto (+); No apto (-)

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de

5 i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre

- a) un geopolímero;
- b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atérmico; y
- c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atérmico,

10 e

ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre

- 15 a) compuestos ignífugos a base de fósforo,
- b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y
- c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno,

para mejorar las propiedades de autoextinción de una composición que comprende polímero aromático de vinilo.

20 2. El uso de la reivindicación 1, en donde la composición es granulada de polímero aromático de vinilo expandible, de un producto de espuma expandida hecho del mismo,

composición que comprende

- 25 - polímero aromático de vinilo preparado a partir de monómero de estireno con la incorporación opcional de uno o más comonómeros de vinilo y
- del 0,01 al 50 % en peso de polímero, incluyendo aditivos sólidos y, si los hay, aditivos líquidos, pero excluyendo el propulsor, de material compuesto geopolimérico en forma de polvo con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,01 µm a 200 µm de acuerdo con la norma ISO 13320-1 y una superficie BET en un intervalo de 0,01 a 10.000 m<sup>2</sup>/g de acuerdo con la norma ISO 9277:2010.

35 3. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición no comprende compuesto ignífugo bromado polimérico, preferentemente, en donde la composición no comprende compuesto ignífugo bromado, en particular, en donde la composición no comprende compuesto ignífugo halogenado.

40 4. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aditivo atérmico es uno o más seleccionados del grupo que consiste en

- (1) aditivos atérmicos a base de carbono,
- (2) aditivos atérmicos metálicos,
- (3) aditivos atérmicos de óxido de metal y
- (4) aditivos atérmicos de sulfuro de metal.

45 5. El uso de la reivindicación 4, en donde el aditivo atérmico a base de carbono (1) se selecciona entre negro de humo, coque, negro de humo grafitado, grafito, óxidos de grafito, antracita, grafeno y óxido de grafeno.

50 6. El uso de la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en donde el aditivo atérmico metálico (2) se selecciona entre cobre, bismuto, níquel, hierro, tungsteno, plata, cadmio, cobalto, estaño, zinc.

7. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde el aditivo atérmico de óxido metálico (3) se selecciona entre óxidos de los metales de los grupos IIIB, IV-VIIIA e I-VB de la tabla periódica.

55 8. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto ignífugo a base de fósforo a) se selecciona entre fósforo rojo, fosfatos orgánicos e inorgánicos, fosfonatos, fosfinatos y fosforamidatos,

preferentemente, en donde

- 60 - el fosfato orgánico se selecciona entre fosfato de trifenilo (TPP), resorcinol bis(difenilfosfato) (RDP), bisfenol A bis(difenilfosfato) (BADP), tricresil fosfato (TCP) y resorcinol bis(2,6-dixilenilfosfato) (RDX),
- el fosfinato se selecciona entre fosfinatos de aluminio, fosfinatos de calcio y fosfinatos de zinc, y
- el fosforamidato es 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO).

65 9. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto ignífugo a base de nitrógeno b) se selecciona entre estabilizador de amina impedida, octamolibdato de amonio, octamolibdato de melamina, benzoguanamina, tris(hidroxietyl)-isocianurato, alantoides, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida,

guanidina, carbodiimidias, productos de condensación de melamina y derivados de los mismos.

5 10. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto ignífugo a base de fósforo/nitrógeno c) se selecciona entre fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de amonio y fosfato de etilendiamina.

11. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto ignífugo no bromado es un compuesto ignífugo no halogenado.

10 12. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el geopolímero o material compuesto geopolimérico ha sido modificado con uno o más compuestos hidrosolubles, preferentemente, en donde el compuesto hidrosoluble se selecciona entre compuestos de fósforo, compuestos de nitrógeno, compuestos de cobre, compuestos de plata, compuestos de zinc, compuestos de estaño y compuestos de magnesio,  
15 más preferentemente, en donde la modificación es con un compuesto de fósforo, en particular, en donde la modificación es con un compuesto de fósforo seleccionado entre ácido fosfórico y polifosfato de amonio.

20 13. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el geopolímero o material compuesto geopolimérico tiene un tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) en el intervalo de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ .

14. Un proceso para la producción de granulado polimérico expandible mediante un proceso de extrusión o suspensión, comprendiendo el proceso la adición de

25 i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre

- a) un geopolímero;
- b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atérmico; y
- c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atérmico,

30 e

ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre

- 35 a) compuestos ignífugos a base de fósforo,
- b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y
- c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno;

40 en el polímero, en donde el polímero es un polímero aromático de vinilo.

15. Composición que comprende uno o más polímeros, comprendiendo además la composición

i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre

- 45 a) un geopolímero;
- b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atérmico; y
- c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atérmico,

50 e

ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre

- 55 a) compuestos ignífugos a base de fósforo,
- b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y
- c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno,

en donde la composición está en forma de un granulado expandible, en donde el polímero es un polímero aromático de vinilo, el granulado comprende además uno o más propulsores.

60 16. Composición que comprende uno o más polímeros, comprendiendo además la composición

i) uno o más aditivos geopoliméricos seleccionados entre

- 65 a) un geopolímero;
- b) una combinación de un geopolímero con un aditivo atérmico; y
- c) un material compuesto geopolimérico derivado de geopolímero y que comprende un aditivo atérmico,

e

- 5 ii) uno o más compuestos ignífugos no bromados seleccionados entre
- a) compuestos ignífugos a base de fósforo,
  - b) compuestos ignífugos a base de nitrógeno y
  - c) compuestos ignífugos a base de fósforo/nitrógeno,
- 10 en donde la composición está en forma de espuma expandida de polímero de vinilo, y el polímero de vinilo es polímero aromático de vinilo, teniendo la espuma
- 15
  - una densidad de 8 a 30 kg/m<sup>3</sup> y
  - una conductividad térmica, medida de acuerdo con la norma ISO 8301, de 25 a 35 mW/K m.
17. La espuma de polímero de vinilo expandida de la reivindicación 16, que se puede obtener mediante la expansión del granulado de acuerdo con la reivindicación 15.

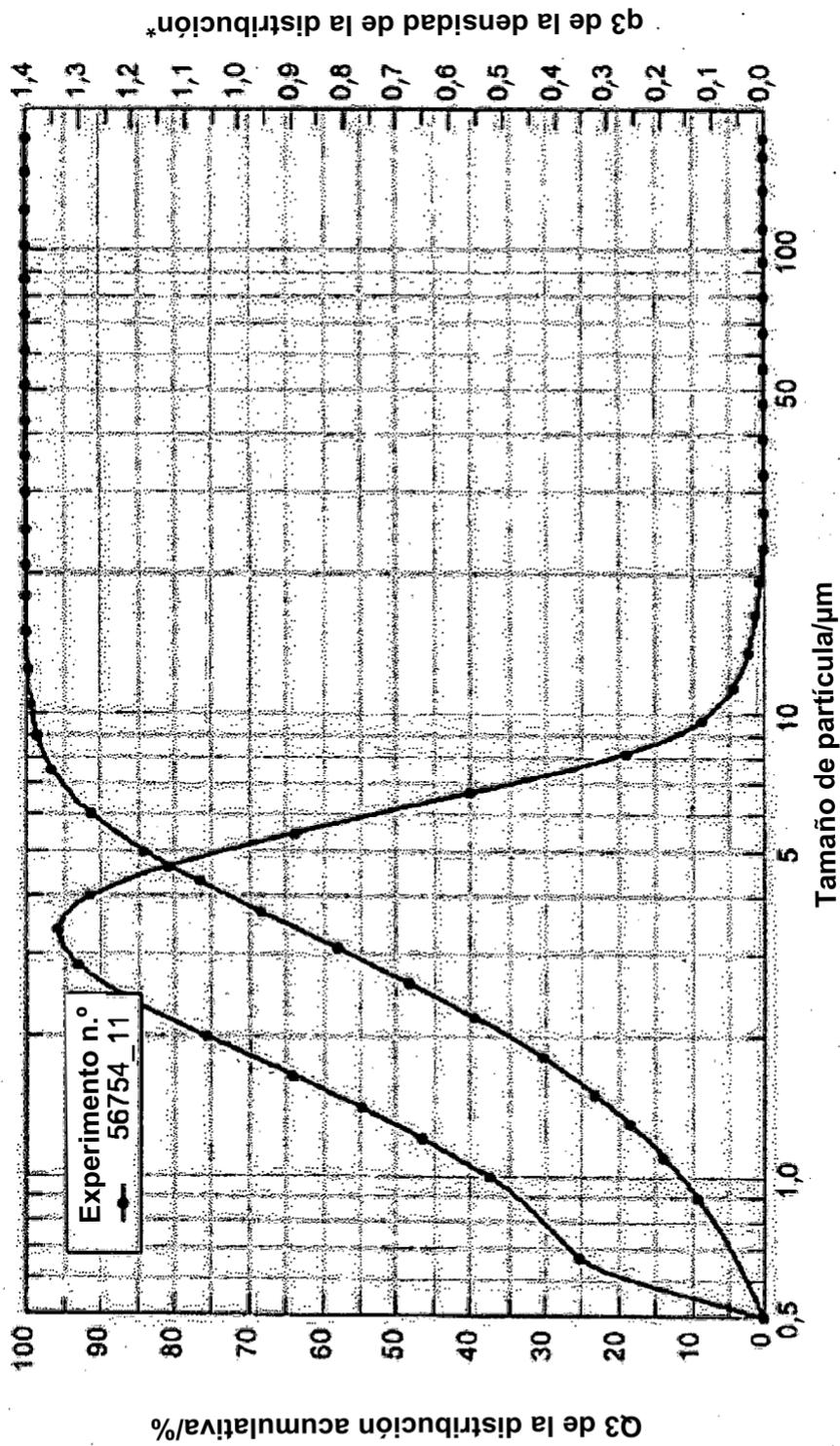


Fig. 1. Distribución media del tamaño de partícula del material compuesto geopolimérico obtenido en el Ejemplo 1.