



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 320 428**

⑯ Int. Cl.:

C08F 2/44 (2006.01)

C08K 5/03 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **02791667 .5**

⑯ Fecha de presentación : **06.11.2002**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1448612**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

④ Título: **Polímeros vinilaromáticos con resistencia mejorada a la llama.**

⑯ Prioridad: **30.11.2001 IT MI01A2515**

⑦ Titular/es: **Polimeri Europa S.p.A.**
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese, MI, IT

⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2009

⑦ Inventor/es: **Odueyungbo, Richard y**
Ghidoni, Dario

⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2009

⑦ Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 320 428 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros vinilaromáticos con resistencia mejorada a la llama.

5 La presente invención se refiere a polímeros vinilaromáticos con resistencia mejorada a la llama.

Más específicamente, la presente invención se refiere a polímeros vinilaromáticos autoextinguibles o resistentes a la llama, opcionalmente expandibles, capaces de cumplir, por ejemplo, la norma DIN 4102 para materiales expandibles.

10 Los polímeros vinilaromáticos, y entre éstos, el poliestireno en particular, son productos que se han conocido y utilizado durante largo tiempo para la preparación de artículos compactos y/o expandidos que pueden utilizarse en varios campos de aplicaciones, entre los que los más importantes son los que se refieren a aplicaciones domésticas, transporte, a la industria de la construcción, máquinas para oficinas, etc. Un campo particularmente interesante es el aislamiento térmico en el que los polímeros vinilaromáticos se utilizan esencialmente en forma expandida.

15 Estos productos expandidos se obtienen hinchando en perlas previamente expandidas de polímero expandido previamente impregnadas con un agente de expansión y moldeando las partículas hinchadas dentro de un molde cerrado mediante el efecto simultáneo de la presión y de la temperatura. El hinchado de las partículas se efectúa generalmente con vapor, u otro gas, mantenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítreo (Tg) del polímero.

20 Un campo de aplicación específico del poliestireno expandido es el del aislamiento térmico en la industria de la construcción donde se utiliza generalmente en forma de placas planas. Para estas aplicaciones, el poliestireno expandido debe también tener, además de una baja conductividad térmica, una resistencia a la llama válida que se obtiene generalmente con aditivos específicos.

25 La patente US nº 4.293.656 describe un poliestireno con propiedades de resistencia a la llama obtenidas añadiendo al polímero, una mezcla sinérgica de dos componentes halogenados, uno constituido por un hidrocarburo sustituido con cloro y/o bromo, el otro por un éter dialílico de tetrabromobisfenol A tal como el 2,2-bis(4-aliloxi-3,5-dibromofenil)-propano.

30 El solicitante, ha descubierto actualmente que la adición de un compuesto orgánico, capaz de generar radicales libres a temperatura superior a la temperatura de polimerización del poliestireno, para la mezcla sinérgica de la técnica conocida, mejora asimismo las propiedades de resistencia a la llama del polímero.

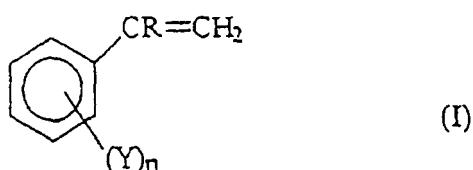
35 Un objetivo de la presente invención se refiere, por consiguiente, a proporcionar polímeros vinilaromáticos, opcionalmente expandibles, con resistencia mejorada a la llama que comprende:

40 a) una matriz obtenida polimerizando del 50 al 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y de 0 a 50% en peso de un monómero copolimerizable;

45 b) del 0 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión incorporado en la matriz polimérica;

c) del 0,05 a 5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una mezcla sinérgica de aditivos con resistencia a la llama que comprende un hidrocarburo sustituido con cloro y/o bromo, 2,2-bis(4-aliloxi-3,5-dibromofenil)-propano y un compuesto orgánico capaz de generar radicales libres a una temperatura superior a 130°C.

50 La expresión "monómero vinilaromático", tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, se refiere esencialmente a un producto que corresponde a la fórmula general siguiente:



en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un número entero que oscila entre 1 y 5 e Y es un halógeno, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

65 Ejemplos de monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general definida anteriormente son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromoestireno, metoxi-estireno, acetoxi-estireno, etc. Los monómeros vinilaromáticos preferidos son el estireno y el α -metilestireno.

Los monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general (I) pueden utilizarse solos o en una mezcla de hasta el 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Ejemplos de estos monómeros son el ácido (met)acrílico, los ésteres alquílicos C₁-C₄ del ácido (met)acrílico, tales como el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico tal como la acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

10 Cualquier agente de expansión capaz de ser englobado en la matriz polimérica vinilaromática, puede utilizarse en combinación con los polímeros vinilaromáticos objeto de la presente invención. Ejemplos típicos son los hidrocarburos alifáticos, freón, dióxido de carbono, agua, etc.

15 La mezcla sinérgica de aditivos resistentes a la llama comprende sustancialmente tres aditivos. El primero consiste en un hidrocarburo sustituido con cloro y/o bromo, seleccionado de entre parafinas lineales, ramificadas o cíclicas que contienen de 5 a 20 átomos de carbono e hidrocarburos (alquil)aromáticos que contienen de 6 a 20 átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre. El contenido en halógeno en estos aditivos es igual a por lo menos el 50% en peso, preferentemente del 55 al 85%.

20 Ejemplos de hidrocarburos sustituidos con cloro y/o bromo son 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, tetrabromo dibenzalacetona, éter pentabromofenilalílico, pentabromomonoclorociclohexano, 1,1,2,3,4,4-hexabromobuteno-2,2,5-bis(tribromometil)-1,3,4-tiadiazol, 2,4,6-tris(tribromometil)-1,3,5-triazina, tetrabromoetano, bromotricloro-metano, 1,2,5,6-tetrabromohexano, hexabromobenceno, pentabromofenol, pentabromo-difeniléter, octabromociclohexadecano, α -bromonaftaleno.

25 En la mezcla sinérgica de aditivos con resistencia a la llama, el hidrocarburo sustituido con bromo y/o cloro está presente en una cantidad igual o superior al 10% en peso, preferentemente del 10 al 70%, aún más preferentemente del 15 al 50%.

30 El aditivo 2,2-bis(4-aliloxi-3,5-dibromofenil)-propano está presente en la mezcla sinérgica en una cantidad inferior al 70% en peso, preferentemente del 25 al 70%, aún más preferentemente del 30 al 65%.

35 Cualquier compuesto orgánico capaz de generar radicales libres a una temperatura superior a 130°C puede utilizarse como tercer componente de la mezcla sinérgica de aditivos resistentes a la llama, objeto de la presente invención. Por ejemplo, estos aditivos pueden seleccionarse de entre peróxidos, percarbonatos, derivados azo o iniciadores de carbono-carbono.

Se prefieren, sin embargo, el peróxido de dicumilo, el 2,3-dimetil-2,3-difenil butano y el difenil butano.

40 El tercer aditivo de la mezcla sinérgica está presente en una cantidad igual o inferior al 30% en peso, preferentemente del 5 al 25%, aún más preferentemente del 7 al 20%.

45 El agente de expansión (b), si está presente, y la mezcla sinérgica (c) se añaden preferentemente al polímero vinilaromático durante la fase de polimerización. Al final de la adición de la mezcla, se obtiene un polímero que, si se añaden agentes de expansión, puede transformarse para producir artículos expandidos con una densidad que oscila entre 5 y 50 g/l, preferentemente entre 10 y 25 g/l, con una excelente capacidad térmica de aislamiento. Estos materiales, asimismo, tienen una propiedad de resistencia a la llama que pasa la prueba de la DIN 4102.

50 Los aditivos convencionales generalmente utilizados con los materiales tradicionales, tales como pigmentos, agentes estabilizantes, cargas minerales o materiales de atérmanos, tal como el grafito o el negro de humo, o los materiales refractarios y/o reflectantes tales como el dióxido de titanio, los agentes antiestáticos, los agentes para despegar, etc., pueden añadirse a los polímeros vinilaromáticos, opcionalmente expandibles, objeto de la presente invención.

55 Un objetivo adicional de la presente invención se refiere al procedimiento para la preparación de polímeros vinilaromáticos, opcionalmente expandibles, con resistencia mejorada a la llama.

60 En particular, un objetivo adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar polímeros vinilaromáticos, opcionalmente expandibles, que comprende la polimerización en una suspensión acuosa de uno o más monómeros vinilaromáticos, opcionalmente junto con por lo menos un comonómero polimerizable en una cantidad de hasta el 50% en peso, en presencia de una mezcla sinérgica de aditivos resistentes a la llama que comprende un hidrocarburo sustituido con cloro y/o bromo, 2,2-bis(4-aliloxi-3,5-dibromofenil)-propano y un compuesto orgánico capaz de generar radicales libres a una temperatura superior a 130°C, y de 0 a 10% en peso de un agente de expansión añadido antes, durante o después del final de la polimerización.

65 Al final de la polimerización, se obtienen perlas de polímero sustancialmente esféricas, con un diámetro medio que oscila entre 0,2 y 2 mm, dentro de las cuales la mezcla sinérgica está dispersada de manera homogénea.

66 Durante la polimerización en suspensión, se adoptan los aditivos de polimerización, utilizados por lo general para producir polímeros vinilaromáticos, tal como los catalizadores de polimerización, agentes estabilizantes de la suspensión, agentes para transferencia de cadenas, adyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes, cargas

minerales, etc. En particular, en el caso de los polímeros expandibles, es preferible añadir cargas minerales o materiales atérmanos, tales como grafito, o materiales refractarios, tales como dióxido de titanio, durante la polimerización, en una cantidad comprendida entre 0,05 al 25% en peso, calculada con respecto al polímero resultante.

5 Los agentes de expansión, si están presentes, se añaden preferentemente durante la fase de polimerización y se seleccionan de entre los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono tales como n-pentano, isopentano, ciclopentano o sus mezclas; los derivados halogenados de los hidrocarburos alifáticos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono tales como por ejemplo, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; dióxido de carbono y agua.

10 Para mejorar la estabilidad de la suspensión, es posible utilizar una solución de polímero vinilaromático en el monómero, o mezcla de monómeros, en el que la concentración de polímeros oscila entre el 1 y el 30% en peso, preferentemente del 5 al 20%. La solución puede obtenerse ya sea diluyendo un polímero formado previamente (por ejemplo polímero reciente o productos residuales de polimerizaciones y/o expansiones anteriores) en el monómero o 15 polimerizando previamente el monómero, o la mezcla de monómeros, en masa, con objeto de obtener las concentraciones anteriores, y a continuación continuando la polimerización en suspensión acuosa en presencia de los aditivos restantes.

20 Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar en masa o en continuo, polímeros vinilaromáticos, opcionalmente expandibles, que comprende las siguientes etapas en serie:

- 25 i. alimentar un polímero vinilaromático, como se describió anteriormente, a un extrusor, junto con la mezcla sinérgica de aditivos resistentes a la llama;
- ii. calentar el polímero vinílico a una temperatura superior a la del punto de fusión relativo;
- iii. inyectar posibles aditivos tales como agentes de expansión, en el polímero fundido antes de la extrusión mediante un molde; y
- 30 iv. formar perlas, opcionalmente expandibles, mediante un molde, en una forma sustancialmente esférica con un diámetro medio que oscila entre 0,2 y 2 mm.

En la patente europea EP 126.459 se proporciona un procedimiento detallado para preparar polímeros vinilaromáticos en masa y en continuo.

35 En el caso de polímeros vinilaromáticos expandibles, si se preparan en suspensión o en masa y en continuo, al final de la polimerización, las perlas producidas se someten a pretratamiento generalmente aplicado a los materiales tradicionales y que esencialmente consiste en:

- 40 1. recubrir las perlas con un agente antiestático líquido tales como aminas, alquilaminas etoxiladas terciarias, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno, etc. El objeto de este agente es facilitar tanto la adherencia del recubrimiento como también la identificación de las perlas preparadas en suspensión;
- 2. aplicar el recubrimiento a las perlas anteriores, consistiendo esencialmente dicho recubrimiento en una mezcla de mono-, di- y tri-ésteres de glicerina (u otros alcoholes) con ácidos grasos y en estearatos metálicos tales como estearato de cinc.

45 Para una mejor comprensión de la presente invención y para su forma de realización se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos pero no limitativos.

50

Ejemplos 1 a 7

Una mezcla de 150 partes en peso de agua, 0,1 partes de pirofosfato sódico, 100 partes de estireno, 0,15 partes de peróxido de benzoílo, 0,25 partes de perbenzoato de terc-butilo y una mezcla sinérgica de aditivos resistentes a la llama que comprende hexabromo-ciclododecano (EBCD) y 2,2-bis(4-aliloxi-3,5-dibromofenil)-propano (BE) (0,53% de bromo total) y 0,2 partes de peróxido de dicumilo (DCP) en las proporciones indicadas en la tabla siguiente, se cargan en un recipiente cerrado y agitado. Se calienta la mezcla a 90°C en agitación.

60 Después de aproximadamente 2 horas a 90°C, se añaden 4 partes de una solución al 10% de polivinilpirrolidona. Se calienta la mezcla, en agitación, durante 2 horas más a 100°C, se añaden 7 partes de una mezcla 70/30 de n-pentano e i-pentano y se calienta la mezcla durante 4 horas más a 125°C.

65 Las perlas de polímero expandible producidas de este modo se recubren sucesivamente, se lavan con agua desionizada, se secan en una corriente de aire caliente, se añade 0,02% de amina etoxilada y se criban separando la fracción con un diámetro comprendido entre 1 y 1,5 mm.

Se añade a continuación a la fracción 0,2% de monoestearato de glicerilo y 0,05% de estearato de cinc.

ES 2 320 428 T3

Se expanden las perlas con vapor a una temperatura de 100°C y posteriormente se moldean para proporcionar productos finales sencillos con una densidad de aproximadamente 16 a 17 g/l. Las muestras de la prueba según la norma DIN 4102 se extraen de los productos finales. Estas muestras de la prueba se acondicionan a continuación en una estufa hasta el contenido en expansión máximo de 0,5%. Los resultados de la prueba de la llama se indican en la tabla.

TABLA

PRUEBA	EBCD %	BE %	DCP %	H_{llama} (1) cm	t_{media} (2) s	Notas
1	0,67	-	0,2	7,4	7,0	
2	0,64	0,2	-	8,0	4,9	
3	0,64	0,2	0,2	3,0	2,8	
4	0,17	0,74	0,2	3,4	4,7	
5	0,34	0,49	0,2	3,6	4,4	
6	0,51	0,25	0,2	5,6	5,5	
7	0,32	0,10	0,2	9,0	8,5	(3)

(1) altura de la llama

(2) tiempo de combustión medio

(3) cantidad mínima para pasar la prueba DIN 4102

35 Ejemplo 8

El mismo procedimiento se adopta sustancialmente como en los ejemplos anteriores excepto que el peróxido de dicumilo del Ejemplo 5 es sustituido con el 2,3-dimetil-2,3-difenil butano (Perkadox 30 de AKZO).

40 Cuando se sometieron a la prueba de la llama, la muestra dio los siguientes resultados:

$$H_{llama} = 3,3 \text{ cm};$$

$$t_{media} = 3,7 \text{ s.}$$

45

50

55

60

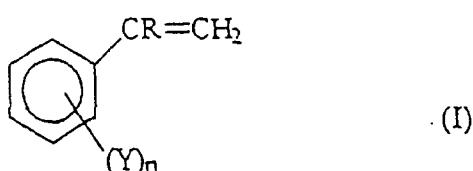
65

REIVINDICACIONES

1. Polímeros vinilaromáticos, opcionalmente expandibles, con resistencia mejorada a la llama, que comprende:

- 5 a) una matriz obtenida polymerizando del 50 al 100% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos y de 0 a 50% en peso de un monómero copolimerizable;
- 10 b) del 0 al 10% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión incorporado en la matriz polimérica;
- 15 c) del 0,05 a 5% en peso, calculado con respecto al polímero (a), de una mezcla sinérgica de aditivos para resistencia a la llama que comprende un hidrocarburo sustituido con cloro y/o bromo, 2,2-bis(4-allyloxi-3,5-dibromofenil)-propano y un compuesto orgánico capaz de generar radicales libres a una temperatura superior a 130°C.

20 2. Polímeros según la reivindicación 1, en los que el monómero vinilaromático se selecciona de entre los que corresponden a la fórmula general siguiente:



en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un número entero comprendido entre 1 y 5 e Y es un halógeno, tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

30 3. Polímeros según la reivindicación 1 ó 2, en los que los monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general (I) son el estireno y el α -metilestireno.

35 4. Polímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que los monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general (I) se utilizan en una mezcla, de hasta el 50% en peso, con otros monómeros copolimerizables seleccionados de entre el ácido (met)acrílico, los ésteres alquílicos C₁-C₄ del ácido (met)acrílico, amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico.

40 5. Polímeros según la reivindicación 4, en los que los monómeros copolimerizables son el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo.

45 6. Polímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el hidrocarburo sustituido con cloro y/o bromo de la mezcla sinérgica de los aditivos resistentes a la llama se selecciona de entre parafinas lineales, ramificadas o cíclicas que contienen de 1 a 20 átomos de carbono e hidrocarburos (alquil)aromáticos que contienen de 6 a 20 átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre.

7. Polímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el contenido en halógeno en el hidrocarburo sustituido con cloro y/o bromo es igual a por lo menos el 50% en peso, preferentemente del 55 al 85%.

50 8. Polímeros según la reivindicación 6 ó 7, en los que los hidrocarburos sustituidos con cloro y/o bromo son 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, tetrabromo dibenzalacetona, éter pentabromofenilálico, pentabromomonoclorociclohexano, 1,1,2,3,4,4-hexabromobuteno-2,2,5-bis(tribromometil)-1,3,4-tiadiazol, 2,4,6-tris(tribromo-metil)-1,3,5-triazina, tetrabromoetano, bromotricloro-metano, 1,2,5,6-tetrabromohexano, hexabromobenceno, pentabromofenol, pentabromo-difenileter, octabromociclohexadecano, α -bromonafaleno.

55 9. Polímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que en la mezcla sinérgica de aditivos con resistencia a la llama, el hidrocarburo sustituido con bromo y/o cloro está presente en una cantidad igual o superior al 10% en peso, preferentemente del 10 al 70%.

60 10. Polímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el aditivo 2,2-bis(4-allyloxi-3,5-dibromofenil)-propano está presente en la mezcla sinérgica en una cantidad inferior al 70% en peso, preferentemente del 25 al 70%.

65 11. Polímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el compuesto orgánico capaz de generar radicales libres a una temperatura superior a 130°C se selecciona de entre peróxidos, percarbonatos, derivados azo o iniciadores de carbono-carbono.

ES 2 320 428 T3

12. Polímeros según la reivindicación 11, en los que el compuesto orgánico se selecciona de entre peróxido de dicumilo, 2,3-dimetil-2,3-difenil butano y el difenil butano.
13. Polímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el compuesto orgánico capaz de 5 generar radicales libres a una temperatura superior a 130°C está presente en la mezcla sinérgica en una cantidad igual o inferior al 30% en peso, preferentemente del 5 al 25%.
14. Artículos expandidos obtenidos con los polímeros vinilaromáticos expandibles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con una densidad comprendida entre 5 a 50 g/l, con una propiedad de resistencia a la llama que 10 es tal como para permitir que pase la prueba de la norma DIN 4102 y una conductividad térmica comprendida entre 25 y 50 mW/mK.
15. Procedimiento para la preparación de polímeros, opcionalmente expandibles, con una resistencia mejorada a la llama que comprende la polimerización en una suspensión acuosa de uno o más monómeros vinilaromáticos, 15 opcionalmente junto con por lo menos un comonómero polimerizable en una cantidad de hasta el 50% en peso, en presencia de una mezcla sinérgica de aditivos resistentes a la llama que comprende un hidrocarburo sustituido con cloro y/o bromo, 2,2-bis(4-aliloxi-3,5-dibromofenil)-propano y un compuesto orgánico capaz de generar radicales libres a una temperatura superior a 130°C, y de 0 a 10% en peso de un agente de expansión añadido antes, durante o 20 después del final de la polimerización.
16. Procedimiento para preparar en masa o en continuo, polímeros vinilaromáticos, opcionalmente expandibles, que comprende las siguientes etapas en serie:
- 25 alimentar un polímero vinilaromático, como se describió anteriormente, a un extrusor, junto con la mezcla sinérgica de aditivos resistentes a la llama;
 - ii. calentar el polímero vinílico a una temperatura superior a la del punto de fusión relativo;
 - 30 iii. inyectar posibles aditivos tales como agentes de expansión, en el polímero fundido antes de la extrusión mediante un molde; y
 - iv. formar perlas, opcionalmente expandibles, mediante un molde, en una forma sustancialmente esférica con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm.
- 35 17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó 16, en el que al final de la polimerización, se obtienen unas perlas de polímero sustancialmente esféricas, con un diámetro medio comprendido entre 0,2 y 2 mm, dentro de las cuales la mezcla sinérgica está dispersada de manera homogénea.
18. Procedimiento según la reivindicación 15, 16 ó 17, en el que durante la polimerización en suspensión, se 40 utilizan aditivos de polimerización, seleccionados de entre catalizadores de polimerización, agentes estabilizantes de la suspensión, agentes para transferencia de cadenas, adyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificantes o cargas minerales.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la carga mineral se selecciona de entre materiales atérmanos 45 o refractarios en una cantidad comprendida entre 0,05 y el 25% en peso, calculada con respecto al polímero resultante.
20. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que los agentes de expansión se añaden durante la fase de polimerización.
- 50 21. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la polimerización tiene lugar utilizando una solución de polímero vinilaromático en el monómero, o mezcla de monómeros, en el que la concentración de polímero está comprendida entre 1 y 30% en peso.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21 anteriores, en el que las perlas expandibles se 55 someten a un pretratamiento aplicado a perlas expandibles convencionales y que esencialmente comprende:
1. recubrir las perlas con un agente antiestático líquido tales como aminas, alquilaminas etoxiladas terciarias, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno;
 2. aplicar el recubrimiento a las perlas anteriores, comprendiendo esencialmente dicho recubrimiento una mezcla de mono-, di- y tri-ésteres de glicerina con ácidos grasos y en estearatos metálicos tales como estearato de cinc.