



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 053**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05022980 .6**
96 Fecha de presentación : **21.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1661940**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.05.2006**

54 Título: **Placas de espuma con una conductibilidad térmica disminuida.**

30 Prioridad: **29.11.2004 DE 10 2004 057 589**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.08.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Hahn, Klaus;**
Ruch, Joachim;
Ehrmann, Gerd y
Turznik, Gerhard

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 364 053 T3

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

DESCRIPCIÓN

Placas de espuma con una conductibilidad térmica disminuida.

La invención se refiere a placas de espuma obtenidas por extrusión a base de polímeros de estireno con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 20 y 200 kg/m³ y con una conductibilidad térmica disminuida, así como a un procedimiento para su obtención.

Las espumas de poliestireno extruídas (XPS) son empleadas en grandes cantidades para llevar a cabo el aislamiento de edificios y de partes de edificios. Para esta finalidad de aplicación las placas de espuma deben presentar una conductibilidad térmica tan pequeña como sea posible. Recientemente, por motivos de protección del medio ambiente, son empleados agentes propulsores exentos de halógeno para llevar a cabo la obtención de placas de XPS, de manera preferente mezclas de agentes propulsores, que contiene CO₂. Sin embargo, el CO₂ se difunde esencialmente a partir de las celdillas de espuma de una manera más rápida que los gases que contienen flúor y es substituido por el aire. Por este motivo la conductibilidad térmica de las placas de XPS, que han sido fabricadas con agentes propulsores, que contienen CO₂, es algo mayor que la de las placas de XPS, que han sido fabricadas con hidrocarburos fluorados. Se conoce por las publicaciones EP-A 863 175, EP-A 1 031 600, WO 02/081555 y WO 01/04191 que puede ser reducida la conductibilidad térmica por medio del aporte de partículas de grafito, cuando se lleva a cabo de la fabricación del XPS.

La publicación EP-A 0 802 220 describe cuerpos de espuma de poliestireno extruidos, homogéneos, de celdillas cerradas y con estabilidad dimensional, fabricados por medio del empleo de agentes propulsores exentos de halógeno, a partir de una matriz termoplástica de poliestireno con un peso molecular medio M_w situado en el intervalo comprendido entre 175.000 y 500.000 g/mol y con una polidispersidad M_w/M_n mayor que 1,5.

Sin embargo la calidad superficial y la resistencia a la compresión de las placas de espuma, especialmente en el caso de densidades bajas, no es suficiente para algunas aplicaciones.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistía en encontrar placas de espuma preparadas por extrusión a base de polímeros de estireno que presentasen, además de una conductibilidad térmica reducida, una buena calidad superficial y una elevada resistencia a la compresión, especialmente con densidades bajas.

Por lo tanto se encontraron las placas de espuma preparadas por extrusión a base de polímeros de estireno con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 20 y 200 kg/m³, que contienen desde un 0,1 hasta un 10% en peso de grafito y en las que el polímero de estireno presenta un peso molecular medio M_w situado en el intervalo comprendido entre 160.000 y 400.000 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 2,0 como mínimo.

De manera sorprendente, se ha observado que el peso molecular y que la distribución del peso molecular del polímero de estireno empleado, tienen un efecto decisivo sobre la calidad superficial, sobre la estructura de la espuma, sobre la densidad, sobre la proporción de celdillas abiertas y sobre las propiedades mecánicas de las placas de espuma, que contienen grafito. Cuando son empleados poliestirenos con un peso molecular medio M_w situado por debajo de 160.000 g/mol se obtienen superficies de la espuma de mala calidad y con elevadas proporciones de celdillas abiertas. Con pesos moleculares situado por encima de los 400.000 g/mol y/o con polidispersidades < 2,0, son demasiado elevadas las densidades alcanzables de la espuma.

De manera preferente, el peso molecular medio M_w del polímero de estireno en las placas de espuma (determinado por medio de un cromatografía de permeación de gel GPC), se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 180.000 y 350.000 g/mol y la polidispersidad se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 2,0 y 3,0. Cuando se produce una fuerte degradación del peso molecular durante la extrusión tienen que ser empleados, en caso dado, polímeros de estireno con un peso molecular algo mayor.

Las placas de espuma de XPS, de conformidad con la invención, presentan, por regla general, una resistencia a la compresión, medida según la norma DIN EN 826, situada en el intervalo comprendido entre 0,2 y 1,0 N/mm², de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 0,3 y 0,7 N/mm². De manera preferente, la densidad de las placas de espuma se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 25 y 50 kg/m³ y los espesores se encuentran situados en el intervalo comprendido entre 20 y 200 mm. La sección transversal toma un valor, por regla general, de 50 cm² como mínimo, de manera preferente toma un valor situado en el intervalo comprendido entre 100 y 2.000 cm².

Las placas de espuma preparadas por extrusión, de conformidad con la invención, presenta, de manera preferente, celdillas que tienen una proporción de celdillas cerradas de un 90% como mínimo, de manera especial situada en el intervalo comprendido entre un 95 y un 100%, medida de conformidad con la norma DIN ISO 4590.

Los polímeros de estireno en el sentido de esta invención son el poliestireno y los polímeros mixtos del estireno que

contienen, como mínimo, un 50% en peso incorporado por polimerización. A título de comonómeros entran en consideración, por ejemplo, el α -metilestireno, los estirenos halogenados en el núcleo, los estirenos alquilados en el núcleo, el acrilonitrilo, los ésteres del ácido (met)acrílico de los alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, los compuestos N-vinílicos, tales como el vinilcarbazol, el anhídrido del ácido maleico o incluso pequeñas cantidades de compuestos, que contengan dos dobles enlaces polimerizables tales como el butadieno, el divinilbenceno o el diacrilato de butanodiol.

Las placas de espumas preparadas por extrusión, de conformidad con la invención, pueden ser obtenidas por medio de una extrusión de una fusión de polímero del estireno, que contenga agente propulsor, a través de una tobera en un intervalo de baja presión. En este caso, se funde un polímero del estireno con un peso molecular medio M_w situado en el intervalo comprendido entre 160.000 y 400.000 g/mol y con una polidispersidad M_w/M_n con un valor de 2,0 como mínimo y se alimenta a una extrusora con un 0,1 hasta un 10% en peso, referido al polímero de estireno, de grafito con un diámetro medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 0,01 y 100 μm y se dosifica un agente propulsor y se mezcla.

A título de agentes propulsores pueden ser empleados los compuestos orgánicos volátiles usuales tales como los hidrocarburos fluoroclorados, los hidrocarburos fluorados, los hidrocarburos, los alcoholes, las cetonas y los éteres. Sin embargo, son empleados de manera preferente los agentes propulsores y las mezclas de agentes propulsores que están exentos de halógeno, por ejemplo los gases inorgánicos tales como el dióxido de carbono, el nitrógeno, el argón y el amoníaco, en caso dado en mezcla con alcoholes, con hidrocarburos, con cetonas y con éteres.

Los agentes propulsores son empleados, por regla general, en cantidades comprendidas entre un 3 y un 15, de manera preferente comprendidas entre un 4 y un 12 % en peso, referido al polímero de estireno. De manera preferente, es empleada una mezcla de agentes propulsores, que está constituida por un 95 hasta un 20 % de CO_2 , por un 5 hasta un 80 % en peso de H_2O y por 0 hasta un 75 % en peso de un alcohol, de una cetona o de un éter.

De manera preferente, la extrusión se lleva a cabo en presencia de un 0,01 hasta un 10 % en peso, referido al polímero de estireno, de un absorbedor de los IR en forma de partículas. Los absorbedores de los IR adecuados son el hollín, los polvos metálicos tales como, por ejemplo, el polvo de aluminio y el dióxido de titanio; es preferente el grafito con un tamaño de partícula situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100 μm , en cantidades comprendidas entre un 0,02 y un 4 % en peso.

De este modo pueden ser obtenidas placas de espuma por medio de una extrusión, que presenten una conductibilidad térmica con un valor de 0,040 W/mK o por debajo del mismo, de manera preferente por debajo de 0,035 W/mK, medida a 10°C de conformidad con la norma DIN EN 13164 y de conformidad con la norma DIN EN 12667.

De manera conveniente son aportados agentes protectores contra la llama en el procedimiento de conformidad con la invención, de manera preferente en una proporción situada en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 5 % en peso de compuestos orgánicos del bromo con un contenido en bromo mayor que un 70 % tal como, por ejemplo, el hexabromociclododecano, de manera preferente junto con un 0,1 hasta un 0,5 % en peso de un compuesto orgánico C-C o O-O lábil, tal como el peróxido de dicumilo o, de manera preferente, el dicumilo.

A título de otros productos auxiliares y/o aditivos usuales pueden ser aportados en cantidades usuales a la matriz de poliestireno, agentes antiestáticos, estabilizantes, colorantes, materiales de carga y/o formadores de gérmenes.

Con el procedimiento, de conformidad con la invención, pueden ser fabricadas placas de espuma con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 20 y 200 kg/m^3 , de manera especial situada en el intervalo comprendido entre 25 y 50 kg/m^3 , que presentan una conductibilidad térmica (valor λ) a 10°C de conformidad con la norma DIN EN 13164 y de conformidad con la norma DIN EN 12667 con un valor de 0,040 W/mK o por debajo del mismo y, al mismo tiempo, con una buena calidad superficial.

Ejemplos:

Se alimentaron en continuo y se fundieron en una extrusora con un diámetro interno del husillo de 53 mm, poliestireno 158 K (BASF AG) junto con las cantidades indicadas en la tabla (% en peso referido al poliestireno) de grafito (UF 2 96/97 de la firma Kropfmühl), así como un 1,5 % de hexabromociclododecano (agente protector contra la llama) y con un 0,2 % dicumilo (agente protector contra la llama sinérgico).

A través de un orificio de entrada, dispuesto en la extrusora, se introdujo a presión en continuo en la extrusora una mezcla de agentes propulsores constituida por un 3,5 % de CO_2 y por un 3,5 % de etanol, respectivamente referido al poliestireno y se mezclaron en fusión. La mezcla de agentes propulsores en fusión, amasada homogéneamente en la extrusora, se alimentó a continuación a una segunda extrusora con un diámetro del husillo de 90 mm y se enfrió en dicha extrusora durante un tiempo de residencia de 10 minutos aproximadamente, hasta la temperatura

- 5 necesaria para formar la espuma. La fusión enfriada se sometió a una extrusión en la atmósfera, a través de una boquilla de ranura ancha con una anchura de 50 mm. La espuma formada en este caso se moldeó por medio de un útil para formar placas con un espesor de 30 mm y con una anchura de 100 mm. Se llevó a cabo la determinación de las densidades, que están indicadas en la tabla, de las placas de espuma almacenadas a la temperatura ambiente al cabo de 7 días, de conformidad con la norma DIN EN 1602 y la determinación de la proporción de celdillas cerradas de conformidad con la norma DIN-ISO 4590 y se llevó a cabo la evaluación de la calidad superficial en una escala con la nota 1 (muy buena) hasta 6 (insuficiente).

Los ejemplos 1 a 3, de conformidad con la invención, muestran una buena calidad superficial y una elevada proporción de celdillas cerradas con una baja densidad.

- 10 Las espumas, que contienen grafito, muestran para los poliestirenos empleados una calidad superficial claramente mejor que la de las espumas correspondientes sin aporte de grafito (V1).

Tabla 1:

Ejemplo	Grafito [% en peso]	Poliestireno M_w [g/mol]	Poliestireno M_w/M_n [nm]	Calidad superficial [Nota]	Densidad [kg/m ³]	Proporción de celdillas cerradas [%]
1	0,5	310.000	2,05	1,5	34,5	98
2	0,5	230.000	2,37	1,0	32,3	96
3	5	190.000	2,39	2,0	33,4	97
V1	0	310.000	2,05	3,0	33,2	96
				5,0		
V2	5	150.000	2,21	Encogido	41,9	57
V3	1,0	260.000	1,13	3,0	43,1	94
V4	1,0	420.000	2,10	3,5	47,3	95

REIVINDICACIONES

1. Placas de espuma preparadas por extrusión a base de polímeros de estireno con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 20 y 200 kg/m³, caracterizadas porque contienen desde un 0,1 hasta un 10 % en peso de grafito y el polímero de estireno presenta un peso molecular medio M_w situado en el intervalo comprendido entre 160.000 y 400.000 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n con un valor de 2,0 como mínimo.
2. Placas de espuma preparadas por extrusión según la reivindicación 1, caracterizadas porque presentan una conductibilidad térmica, medida a 10°C de conformidad con la norma DIN EN 13164 y de conformidad con la norma DIN EN 12667, con un valor de 0,040 W/mK o por debajo del mismo.
3. Placas de espuma preparadas por extrusión según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque las celdillas tienen una proporción de celdillas cerradas del 99 % como mínimo, medida de conformidad con la norma DIN ISO 4590.
4. Procedimiento para la obtención de placas de espuma por extrusión por medio de la extrusión de una fusión de polímero de estireno, que contiene agentes propulsores, a través de una tobera en un intervalo de baja presión, caracterizado porque se funde un polímero de estireno con un peso molecular medio M_w situado en el intervalo comprendido entre 160.000 y 400.000 g/mol y con una polidispersidad M_w/M_n con un valor de 2,0 como mínimo y se mezcla en una extrusora con un 0,1 hasta un 10 % en peso, referido al polímero de estireno, de grafito con un diámetro medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 0,01 y 100 µm.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el agente propulsor comprende CO₂.