



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 488**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05793425 .9**
96 Fecha de presentación : **01.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1802688**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2007**

54 Título: **Espumas termoplásticas preparadas con agentes sopladores basados en formiato de metilo.**

30 Prioridad: **03.09.2004 US 934832**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.10.2011

73 Titular/es: **PACTIV CORPORATION**
1900 West Field Court
Lake Forest, Illinois 60045, US

72 Inventor/es: **Handa, Yash, Paul y**
Francis, Gary, A.

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 365 488 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

Espumas termoplásticas preparadas con agentes sopladores basados en formiato de metilo.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere de forma general a espumas en las que se usan mezclas o composiciones de agentes sopladores y a procedimientos para su preparación. Más concretamente, la presente invención se refiere a espumas poliméricas termoplásticas en las que se usan mezclas de agentes sopladores basadas en formiato de metilo y que producen espumas estables y a procedimientos para su preparación.

Antecedentes de la invención

Las espumas poliméricas se preparan habitualmente usando un agente soplador con resina fundida a presión y extruyendo la combinación, tras mezclarla a conciencia, a través de una boquilla apropiada en una atmósfera de baja presión.

En el pasado se han usado extensamente clorofluorocarburos e hidroc fluorocarburos como agentes sopladores físicos para la preparación de espumas. Sin embargo, es probable que el uso de tales agentes sopladores se prohíba debido a su elevado potencial de agotamiento del ozono (ODP). Algunos de estos agentes sopladores se pueden reemplazar por hidrof luorocarburos (HFC), que presentan un ODP cero. Sin embargo, los HFC están asociados a un elevado potencial de calentamiento global (GWP).

En la actualidad, los agentes sopladores físicos que se usan con más frecuencia para la preparación de espumas poliméricas termoplásticas, tales como espumas poliméricas alquenilaromáticas (por ejemplo, poliestireno) o poliméricas de poliolefina (por ejemplo, polietileno), son butanos e isopentanos. Sin embargo, los hidrocarburos con tres o más átomos de carbono se consideran compuestos orgánicos volátiles (VOC) que conducen a la formación de bruma industrial. Además, algunos compuestos usados actualmente en las composiciones de agentes sopladores son contaminantes atmosféricos peligrosos (HAP). El uso de VOC y/o HAP para la preparación de espumas poliméricas no se prefiere desde el punto de vista medioambiental e impone muchas limitaciones al proceso de producción, complicando y aumentando de este modo significativamente el coste de producción. El etano se clasifica como no VOC debido a su muy baja reactividad fotoquímica. La reactividad fotoquímica de formiato de metilo es incluso menor que la de etano y, por lo tanto, se puede considerar que tiene una propensión despreciable a la formación de bruma industrial. Además, el formiato de metilo se clasifica como no HAP y presenta un ODP cero y un GWP cercano a cero. Por lo tanto, una mezcla de formiato de metilo con alguno de los agentes sopladores actualmente en uso puede ayudar a compensar los impactos ambientales perjudiciales (ODP, GWP, HAP, VOC) asociados a los agentes sopladores usados en la actualidad. El documento U.S. 3.914.191 describe el uso de una mezcla azeotrópica de formiato de metilo/ tricloromonofluorometano como agente soplador en la producción de espuma de poliestireno. La patente de EE.UU. nº 6.753.357 describe el uso de formiato de metilo para producir espumas de poliuretano estables y rígidas basadas en isocianato/ polioli. Tales espumas son espumas termoestables preparadas mediante un procedimiento de reticulación y curado, y la estabilidad o inestabilidad dimensional conferida al producto de espuma final por la naturaleza del agente soplador es bastante diferente que en el caso de las espumas poliméricas termoplásticas procesadas en estado fundido. Por lo tanto, existe una demanda de agentes sopladores en los que se use formiato de metilo como componente único o como uno de los componentes de la mezcla de agentes sopladores para producir espumas termoplásticas estables sin comprometer la calidad del producto en lo que al aspecto, la resistencia mecánica o a la compresión y el grado de aislamiento se refiere, y que permitan llevar a cabo un proceso de producción económico y versátil.

Resumen de la invención

De acuerdo con una realización de la presente invención, una mezcla de agentes sopladores preferida para la preparación de espumas poliméricas termoplásticas comprende formiato de metilo. La mezcla de agentes sopladores puede comprender adicionalmente al menos un agente co-soplador. El agente co-soplador es un agente co-soplador físico (por ejemplo, un agente inorgánico, un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éter, un éster, un acetal, un alcohol, un carbonato, una amina, una cetona, agua o cualquier combinación de los mismos), un agente co-soplador químico o combinaciones de los mismos. En una realización preferida, la espuma polimérica termoplástica es una espuma polimérica alquenilaromática. En una realización más preferida, la espuma polimérica alquenilaromática es una espuma de poliestireno. La mezcla de agentes sopladores de la realización preferida comprende 100% en moles de formiato de metilo o puede comprender cualquier combinación de formiato de metilo

con uno o más agentes co-sopladores. De acuerdo con otra realización, se prepara una estructura de espuma polimérica termoplástica mediante un procedimiento que comprende la fusión de un polímero termoplástico. En la masa fundida polimérica se disuelve una cantidad eficaz de una mezcla de agentes sopladores. La mezcla de agentes sopladores comprende formiato de metilo y, opcionalmente, al menos un agente co-soplador. El agente co-soplador es un agente co-soplador físico (por ejemplo, un agente inorgánico, un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éter, un éster, un acetal, un alcanol, un carbonato, una amina, una cetona, agua o cualquier combinación de los mismos), un agente co-soplador químico o combinaciones de los mismos. Se forma un producto extruido que se expande para producir la estructura de espuma polimérica. Por ejemplo, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el producto extruido se transfiere inicialmente a una zona de expansión y se deja que se expanda en la zona de expansión.

De acuerdo con un procedimiento de la presente invención, se produce una estructura de espuma polimérica termoplástica por fusión de un polímero termoplástico. En la masa fundida polimérica alquenilaromática se disuelve una cantidad eficaz de una mezcla de agentes sopladores. La mezcla de agentes sopladores comprende formiato de metilo y, opcionalmente, al menos un agente co-soplador. El agente co-soplador es un agente co-soplador físico (por ejemplo, un agente inorgánico, un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éter, un éster, un acetal, un alcanol, un carbonato, una amina, una cetona, agua o cualquier combinación de los mismos), un agente co-soplador químico o combinaciones de los mismos. Se forma un producto extruido que se expande para producir la estructura de espuma polimérica. Por ejemplo, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el producto extruido se transfiere inicialmente a una zona de expansión y se deja que se expanda en la zona de expansión.

La estructura de espuma polimérica obtenida mediante el procedimiento de la presente invención es preferentemente una estructura sustancialmente de alveolos cerrados y/o con estabilidad dimensional. En una realización preferida, la estructura de espuma alquenilaromática comprende un polímero de poliestireno.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de la secuencia global de las operaciones implicadas en la producción de una hoja espumada con las mezclas de agentes sopladores de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción de realizaciones ilustrativas

La eficacia de un agente soplador depende de su solubilidad en la masa fundida polimérica y de su capacidad para expandir la solución polímero/ agente soplador cuando tal solución es sometida a una inestabilidad termodinámica, como cuando la solución sale de una boquilla acoplada a una extrusora (para proporcionar el producto extruido). La expansión del producto extruido depende de la diferencia entre la temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico T_g y el punto de ebullición del agente soplador T_b . En general, la solubilidad del agente soplador en la masa fundida polimérica depende de la diferencia entre T_g y T_b ($T_g - T_b$); cuanto menor es la diferencia, mayor es la solubilidad. Puesto que la volatilidad es inversamente proporcional al T_b , esto implica también que un agente soplador más volátil presentará, en las mismas condiciones de temperatura y presión, una solubilidad menor que un agente soplador menos volátil. Por lo tanto, parece que mezclando un agente soplador menos volátil con un agente soplador más volátil se puede desarrollar una formulación espumante con unas características de solubilidad y expansibilidad optimizadas.

En las espumas y los procedimientos de la presente invención se usa una mezcla o composición de agentes sopladores para obtener una espuma polimérica termoplástica estable. La mezcla de agentes sopladores usada en la presente invención está basada en formiato de metilo. El formiato de metilo no está clasificado como HAP y es objeto de una norma propuesta por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (Federal Register, volumen 68, número 170, 3 de septiembre de 2003) para su clasificación como no VOC debido a su reactividad fotoquímica despreciable y, por lo tanto, su contribución despreciable a la formación de bruma industrial. Específicamente, eliminar los HAP y minimizar la propensión a la formación de bruma industrial en el proceso de producción y la espuma resultante no solo es más seguro y filoambiental, sino que también permite obtener un procedimiento y un producto más económicos y versátiles, evitando de este modo muchos de los inconvenientes de los procedimientos y de las composiciones de agentes sopladores que se usan actualmente.

Las resinas que se pueden espumar de acuerdo con la presente invención incluyen polímeros termoplásticos procesables en masa fundida, tales como polímeros alquenilaromáticos, poliolefinas, policarbonatos, poliácridatos y otros. La expresión polímero termoplástico incluye polímeros tanto amorfos como semicristalinos. Ejemplos de

polímeros termoplásticos amorfos incluyen, pero no se limitan a, poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo) y poli(óxido de fenileno). Ejemplos de polímeros termoplásticos semicristalinos incluyen, pero no se limitan a, polietileno, polipropileno, poliestireno sindiotáctico, poli(tereftalato de etileno).

5 Una realización de la presente invención se refiere a los polímeros alquenilaromáticos. La expresión “polímero alquenilaromático” como se usa en la presente memoria incluye polímeros de moléculas hidrocarbonadas aromáticas que contienen un grupo arilo unido a un grupo olefínico con únicamente enlaces dobles en la estructura lineal, tales como estireno u homólogos de estireno, tales como α -metilestireno, o-, m- y p-metilestireno, α -etilestireno, o-, m-, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, α -vinilxileno y viniltolueno. Los polímeros alquenilaromáticos
10 también incluyen homopolímeros de estireno u homólogos de estireno (denominado comúnmente poliestireno), copolímeros de estireno y poliestireno endurecido con caucho (denominado comúnmente poliestireno de alto impacto, HIPS). Respecto al copolímero de estireno, el comonomero generalmente puede ser cualquier otro material etilénicamente insaturado, tal como los 1,3-dienos conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, ácidos monocarboxílicos alfa-beta-insaturados y derivados de los mismos, por ejemplo ácido acrílico, acrilato de metilo,
15 acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y los ésteres correspondientes del ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Si se desea, se pueden usar mezclas de un polímero de estireno con otros polímeros, por ejemplo mezclas de un polímero de estireno con poli(óxido de fenileno). Preferentemente, los copolímeros contienen una porción predominante de estireno, por ejemplo superior a aproximadamente 50% en peso de estireno, con más preferencia superior a 75% de estireno.

20 La mezcla de agentes sopladores comprende entre aproximadamente 1% y aproximadamente 100% de formiato de metilo. En una realización, la mezcla de agentes sopladores comprende 100% de formiato de metilo. En otra realización, sin embargo, la mezcla de agentes sopladores comprende menos de 100% de formiato de metilo y comprende adicionalmente al menos un agente co-soplador. Se contempla el uso de más de un agente co-soplador
25 en la mezcla de agentes sopladores. Tal(es) agente(s) co-soplador(es) pueden ser físicos, químicos o combinaciones de los mismos.

El agente co-soplador generalmente se expande rápidamente en comparación con un agente soplador de formiato de metilo puro. El agente co-soplador puede ser un compuesto orgánico o un compuesto inorgánico. Algunos
30 ejemplos no limitantes de agentes co-sopladores físicos incluyen, pero no se limitan a, agentes inorgánicos, agentes orgánicos (por ejemplo hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres, acetales, alcoholes, carbonatos, aminas y cetonas) o cualquier combinación de los mismos.

Algunos agentes sopladores físicos inorgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, dióxido de carbono, agua,
35 aire, nitrógeno, argón, xenón, hexafluoruro de azufre, óxido nitroso, amoníaco, tetrafluoruro de silicio, trifluoruro de nitrógeno, trifluoruro de boro y tricloruro de boro, o cualquier combinación de los mismos. En una realización especialmente preferida, el agente inorgánico es un gas inorgánico tal como dióxido de carbono, nitrógeno, argón y aire. Un gas inorgánico especialmente preferido es dióxido de carbono. En otra realización especialmente preferida, el agente inorgánico es agua.

40 Algunos ejemplos de agentes co-sopladores físicos orgánicos que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, líquidos con grupos polares tales como éteres, ésteres, acetales, carbonatos, alcoholes, aminas y cetonas, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de hidrocarburos incluyen, pero no se limitan a, metano, etano, propano, ciclopropano, normal- (n-) o iso-butano,
45 ciclobutano, neopentano e isopentano, o cualquier combinación de los mismos. Los hidrocarburos halogenados incluyen, pero no se limitan a, fluoruro de metilo, difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), perfluorometano, clorodifluorometano (HCFC-22), cloruro de metileno, cloruro de etilo, fluoruro de etilo, 1,2-difluoroetano (HFC-152), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), perfluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), perfluoropropano, 2,2,4,4,4-pentafluorobutano (HFC-365mfc), perfluorobutano, perfluorociclobutano y fluoruro de vinilo, o cualquier combinación de los mismos. Los líquidos con grupos polares incluyen, pero no se limitan a, éteres,
55 tales como éter dimetilico, éter vinilmetílico, éter metiletilico, fluoroéter dimetilico, fluoroéter dietilico y perfluorotetrahidrofuranos; aminas, tales como dimetilamina, trimetilamina y etilamina; cetonas, tales como acetona y perfluoroacetona; ésteres, tales como formiato de etilo y acetato de metilo; acetales, tales como metilal; carbonatos, tales como carbonato de dimetilo; alcoholes, tales como etanol, o cualquier combinación de los mismos.

El punto de ebullición del formiato de metilo es de 32°C. En otra realización preferida de la presente invención que se aplica a los polímeros alquenilaromáticos, el formiato de metilo se mezcla con uno o más agentes co-sopladores físicos con un punto de ebullición inferior a 32°C.

- 5 Los agentes co-sopladores químicos son compuestos que sufren una reacción química, por ejemplo una descomposición, para producir un gas inorgánico, tal como CO₂ o N₂. Ejemplos no limitantes de agentes co-sopladores químicos adecuados incluyen azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonil-hidrazida, 4,4-oxobencenosulfonil-semicarbazida, p-toluenosulfonil-semicarbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, trihidracinotriacina y otros compuestos azoicos, N-nitroso, carbonato y sulfonilhidrazidas.
- 10 Existen también diversas mezclas de ácido/ bicarbonato que se descomponen en gases cuando se calientan. Por ejemplo, se pueden usar como agentes co-sopladores químicos las mezclas de ácido cítrico y bicarbonato sódico comercializadas bajo el nombre HYDROCEROL®.

- La cantidad total de la mezcla de agentes sopladores usada depende de condiciones tales como las condiciones del proceso de extrusión durante el mezclado, la mezcla de agentes sopladores que se use, la composición del producto extruido y la densidad deseada y las propiedades asociadas tales como el grado de aislamiento, la relación peso/resistencia y la resistencia del artículo de espuma a la compresión. El producto extruido se define en la presente memoria como que incluye la mezcla de agentes sopladores, resina(s) polimérica(s) y otros aditivos. Para una espuma que presenta una densidad de aproximadamente 0,016 a aproximadamente 0,240 g/cm³, el producto extruido comprende típicamente entre aproximadamente 18 y aproximadamente 1% en peso de agente soplador.
- 15
- 20

- La mezcla de agentes sopladores usada en la presente invención comprende 100% de formiato de metilo o puede comprender menos de aproximadamente 99% en moles de formiato de metilo. La mezcla de agentes sopladores comprende en general entre aproximadamente 5% en moles y aproximadamente 75 u 80% en moles de formiato de metilo. La mezcla de agentes sopladores comprende más típicamente entre aproximadamente 20 o 25% en moles y aproximadamente 60% en moles de formiato de metilo. Más específicamente, la mezcla de agentes sopladores comprende con preferencia entre aproximadamente 20 o 25% en moles y aproximadamente 50% en moles de formiato de metilo.
- 25

- Si procede, la mezcla de agentes sopladores comprende en general al menos aproximadamente 20 o 25% en moles de agente(s) co-soplador(es). La mezcla de agentes sopladores comprende más típicamente entre aproximadamente 80 o 75% en moles y aproximadamente 40% en moles de agente(s) co-soplador(es). Más específicamente, la mezcla de agentes sopladores comprende con preferencia entre aproximadamente 80 o 75% y aproximadamente 50% en moles de agente(s) co-soplador(es).
- 30

- En la presente invención se puede usar un agente de nucleación o una combinación de tales agentes por sus ventajas tales como su capacidad para regular la formación y la morfología alveolares. Un agente de nucleación, o agente de control del tamaño alveolar, puede ser cualquier agente de nucleación convencional o útil. La cantidad del agente de nucleación usado depende del tamaño alveolar deseado, la mezcla de agentes sopladores seleccionada y la densidad de espuma deseada. El agente de nucleación se añade generalmente en cantidades de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 2,0% en peso de la composición de resina polimérica.
- 35
- 40

- Algunos agentes de nucleación que se consideran incluyen materiales inorgánicos (en forma de partículas pequeñas), tales como arcilla, talco, sílice y tierra de diatomeas. Por ejemplo, se puede usar talco en una cantidad de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,0% en peso de la composición de polímeros. Otros ejemplos de agentes de nucleación incluyen agentes de nucleación orgánicos que se descomponen o reaccionan a la temperatura de calentamiento en el interior de una extrusora para desprender gases, tales como dióxido de carbono y/o nitrógeno. Un ejemplo es una combinación de una sal de metal alcalino de un ácido policarboxílico con un carbonato o bicarbonato. Algunos ejemplos de sales de metal alcalino de un ácido policarboxílico incluyen, pero no se limitan a, la sal monosódica del ácido 2,3-dihidroxibutanodioico (denominada comúnmente hidrogenotartrato sódico), la sal monopotásica del ácido butanodioico (denominada comúnmente hidrogenosuccinato potásico), las sales trisódica y tripotásica del ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (denominadas comúnmente citrato sódico y potásico, respectivamente) y la sal disódica del ácido etanodioico (denominada comúnmente oxalato sódico), o un ácido policarboxílico tal como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico. Algunos ejemplos de un carbonato o un bicarbonato incluyen, pero no se limitan a, carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato potásico y carbonato cálcico.
- 45
- 50
- 55

Se contempla la adición de mezclas de diferentes agentes de nucleación en la presente invención. Algunos agentes de nucleación más deseables incluyen talco, sílice cristalina y una mezcla estequiométrica de ácido cítrico y

bicarbonato sódico (presentando la mezcla estequiométrica una concentración del 1 al 100% cuando el vehículo es un polímero adecuado). El talco se puede añadir en un vehículo o en forma de polvo.

Si se desea, se pueden usar para la preparación de la espuma cargas, colorantes, estabilizadores frente a la luz y térmicos, antioxidantes, neutralizadores de ácidos, agentes que controlan la estabilidad, retardantes de llama, coadyuvantes de procesamiento, coadyuvantes de extrusión y aditivos espumantes.

De acuerdo con la presente invención se puede usar cualquiera de los diversos sistemas y procedimientos de extrusión adecuados conocidos en la técnica. Un ejemplo de un sistema y procedimiento de extrusión adecuado incluye, por ejemplo, un sistema de dos extrusoras en tándem convencional en el que cada extrusora presenta un solo husillo. De forma alternativa, se puede usar para extruir el artículo de espuma de la presente invención un sistema de dos extrusoras en tándem en el que la primera extrusora es un husillo doble y la segunda extrusora es un solo husillo. Asimismo se puede usar en la presente invención una sola extrusora con refrigeración apropiada.

De acuerdo con un procedimiento de la presente invención, se mezclan gránulos del polímero termoplástico (por ejemplo, poliestireno) con un agente de nucleación, tal como talco. Estos materiales se alimentan de forma continua en una tolva de una extrusora. La composición de alimentación se transporta mediante un husillo en un cilindro de la extrusora mientras la composición se mezcla, se comprime, se calienta y se convierte en la forma fundida. La conversión en la forma fundida ocurre antes de alcanzar una zona de inyección en la que se añade el agente soplador. La mezcla de agentes sopladores de la presente invención se puede inyectar en la composición polimérica en un punto en el que el polímero se encuentre en estado fundido (es decir, más allá de la zona de alimentación). Si la mezcla de agentes sopladores comprende más de un componente (es decir, formiato de metilo y uno o más agentes co-sopladores), cada uno de los componentes se puede inyectar en la composición polimérica individualmente, tanto sucesiva como simultáneamente, y en cualquier orden. De forma alternativa, los componentes de la mezcla de agentes sopladores se pueden mezclar previamente y la mezcla se puede inyectar en la composición polimérica.

Tras inyectar la mezcla de agentes sopladores, la composición se mezcla de forma continua a presión para asegurar una solución homogénea de la resina y de la mezcla de agentes sopladores. Después, la composición fundida se transporta a la zona de enfriamiento, en la que se realiza un mezclado adicional. Tras el enfriamiento, la composición se extruye en una zona de permanencia mantenida a una temperatura y presión que evitan o inhiben la espumación de la composición. La zona de permanencia presenta (a) una boquilla de salida con un orificio que se abre hacia una zona de menor presión, como presión atmosférica, a la que la composición se espuma, (b) medios para cerrar el orificio sin alterar la composición espumable dentro de la zona de permanencia y (c) medios de apertura para permitir la expulsión de la composición espumable de la zona de permanencia. En la patente de EE.UU. nº 4.323.528 se describe un ejemplo de una zona de permanencia. Independientemente de que se use una zona de permanencia, la composición se extruye después a través de una boquilla en una zona de menor presión, como presión atmosférica.

De acuerdo con una realización que se aplica a polímeros alquienaromáticos tales como poliestireno, se puede usar un sistema de dos extrusoras en tándem, representado en la figura 1, para la extrusión de un artículo de espuma (por ejemplo, una hoja) de la presente invención. Los gránulos de resina polimérica se mezclan, si se desea, con uno o más aditivos (por ejemplo, un agente de nucleación y/o un agente de control de la estabilidad) para formar una composición de alimentación que se alimenta de forma continua en una tolva de una primera extrusora. La composición de alimentación se transporta mediante un husillo helicoidal en un cilindro de la extrusora mientras la composición de alimentación se mezcla, se comprime, se calienta y se funde antes de llegar a la zona de inyección del agente soplador. La mezcla de agentes sopladores (que comprende formiato de metilo e incluye opcionalmente al menos un agente co-soplador) se añade en el punto 15. De este modo, la mezcla de agentes sopladores de la presente invención se inyecta en la composición de polímero/ aditivos (composición de alimentación) en un punto posterior a la zona de alimentación en la que se funde el polímero. Si se desea, la mezcla de agentes sopladores se puede inyectar en otros lugares, que incluyen una segunda extrusora.

Después de la inyección de la mezcla de agentes sopladores la composición se mezcla de forma continua en la primera extrusora. La presión de salida de la primera extrusora del ejemplo de realización se encuentra generalmente en el intervalo de aproximadamente 13,8 MPa a aproximadamente 27,6 MPa. La temperatura de la primera extrusora se encuentra generalmente en el intervalo de aproximadamente 204 a aproximadamente 246°C. La composición se transfiere seguidamente, a una presión suficientemente alta como para que la mezcla de agentes sopladores permanezca en solución, a través de una sección adaptadora hueca

una segunda extrusora 19 en tándem refrigerada. La composición fundida se hace pasar a bajo esfuerzo cortante a lo largo de la segunda extrusora refrigerada, en la que se realizan el enfriamiento y un mezclado adicional. La presión de salida de la segunda extrusora 19 del ejemplo de realización se encuentra generalmente en el intervalo de aproximadamente 6,9 MPa a aproximadamente 17,2 MPa. La temperatura del producto extruido de la segunda extrusora 19 del ejemplo de realización se encuentra generalmente en el intervalo de aproximadamente 121 a aproximadamente 160°C. En general, la temperatura de la primera extrusora deberá ser suficiente para fundir el polímero y todos los aditivos y para promover un mezclado eficaz. La temperatura y la presión en la segunda extrusora deberán ser suficientes para mantener el polímero y la mezcla de agentes sopladores en forma de una solución homogénea. Se entiende que las temperaturas, presiones y demás condiciones descritas pueden variar en función de las propiedades del polímero termoplástico usado en el proceso. Las condiciones específicas que se han de usar son evidentes para un experto en la técnica.

A continuación, la composición se fuerza a través de una boquilla anular 21 en forma de ampolla alargada o tubo 23. En la figura 1, el polímero espumable se expande y se cala sobre una superficie cilíndrica de un tambor de enfriamiento y calibrado 25 y se corta para formar una hoja 27. La hoja 27 se enrolla sobre una o más bobinas 29. De forma alternativa, la composición espumable se fuerza a través de una boquilla de configuración diferente, tal como una boquilla plana, y se deja expandir en forma de una plancha o tablero.

Si el artículo producido es una hoja, el grosor puede ascender a hasta aproximadamente 1,27 cm. Si el artículo producido es un tablero, el grosor generalmente es superior a 1,27 cm. Los artículos producidos a partir del tubo extruido presentan generalmente un grosor de aproximadamente 0,051 a aproximadamente 0,645 cm.

Dependiendo de los materiales y procedimientos usados, el artículo espumado resultante presenta generalmente una densidad de aproximadamente 0,016 a aproximadamente 0,240 g/cm³; más típicamente, de aproximadamente 0,032 a aproximadamente 0,144 g/cm³. Además, y de acuerdo con una realización preferida de la invención, el artículo espumado resultante posee una estructura sustancialmente de alveolos cerrados y se define en la presente memoria como una espuma que presenta más de aproximadamente un 85% de alveolos cerrados y, más típicamente, más de aproximadamente un 95% de alveolos cerrados. De forma alternativa, y de acuerdo con otro aspecto de la invención, el artículo espumado resultante se puede formar con un 15% o más de alveolos abiertos, por ejemplo con un 20%, 25%, 30% o más de alveolos abiertos. Además, la estructura de espuma resultante se puede controlar de manera que comprenda al menos aproximadamente 8 alveolos por cm, por ejemplo al menos aproximadamente 10, 12, 14, 16, 18 o 20 alveolos por cm.

La espuma de la presente invención se puede usar para el aislamiento o como material de construcción, en diversos envases y sistemas de embalaje o como embalaje protector o flexible. En términos generales, las hojas de espuma se usan en embalajes tanto flexibles como rígidos, mientras que los tableros de espuma se usan en embalajes protectores. Además de las hojas y tableros de espuma, la presente invención puede adoptar otras formas, tales como varillas, tubos o elementos perfilados.

En las patentes y las solicitudes publicadas de Estados Unidos 6.136.875, 6.696.504, 2004/0132844 y 2004/0006149 se describen otros usos para las espumas de la presente invención, así como procedimientos, aparatos, equipamientos, dispositivos y sistemas adecuados para la preparación de las mismas.

Se desea que la espuma resultante de la presente invención sea "dimensionalmente estable". Según se define en la presente memoria, existe estabilidad dimensional cuando la densidad o el calibre de la espuma se desvía no más de aproximadamente 15%, preferentemente no más de 10% y con especial preferencia no más de 5% de la densidad o el calibre de la espuma tras un envejecimiento de 3 a 7 días.

Ejemplos

Se ensayaron diferentes agentes sopladores, con los resultados mostrados a continuación en la tabla 1. Específicamente, se prepararon varias espumas poliméricas alquenilaromáticas a partir de agentes sopladores comparativos y mezclas de agentes sopladores según la invención conforme al procedimiento de extrusión descrito de forma general en la presente memoria. Cabe señalar que en los diferentes ejemplos expuestos en la tabla 1 el equipo fue el mismo y operó de forma exactamente idéntica; la única variable fue la mezcla de agentes sopladores. Todas las mezclas de agentes sopladores según la invención incluían formiato de metilo; el (los) agente(s) soplador(es) comparativo(s) no incluían formiato de metilo.

Cada una de las espumas poliméricas alquenilaromáticas se preparó en una línea de extrusión en tándem usando

extrusoras de un solo husillo de 6,35 y 8,9 cm, y el agente soplador se inyectó a través de un único acceso en la primera extrusora. La resina polimérica usada fue poliestireno resistente a altas temperaturas para fines generales, con una densidad de 1,05 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,6 g/10 min a 200°C y bajo una carga de 5 kg. Además de los agentes sopladores y la resina de poliestireno se añadió talco en una cantidad de hasta 2% en peso de la composición espumante total, que incluye todos los agente(s) soplador(es), resina(s) polimérica(s) y aditivos.

TABLA 1

Muestra	Agente(s) soplador(es) usado(s) (% en peso) ¹								Talco	Densidad	Alveolos abiertos	Tamaño alveolar ⁴	% variación de calibre ⁵	
	Etano	Propano	Iso-butano	n-Butano	Iso-pentano	CO ₂	FM ³	H ₂ O					%p ¹	g/cm ³
Comp 1					5,20				1,8	0,088	1,8	200	0,8	11,1
Comp 1					3,96	0,77			1,0	0,0752	1,0	196	-7,9	12,9
Inv 1							4,30		1,9	0,13	2,2	187	-0,3	5,6
Inv 2						0,76	3,32		0,5	0,09	5,6	209	-	-3,9
Inv 3						0,50	1,95	0,50	0,7	0,138	23,5	170	-0,3	21,7
Inv 4	0,56						3,52		0,7	0,093	2,2	234	-1,1	4,7
Inv 5	1,00						2,40		0,6	0,066	1,8	179	-0,1	7,6
Inv 6		1,22				0,55	1,97		0,5	0,07	3,0	210	-6,6	9,0
Inv 7		2,01				0,37	1,21		0,3	0,0576	1,5	224	0,1	15,1
Inv 8		2,67				0,34	0,34		0,3	0,056	3,5	254	0,6	9,5
Inv 9			3,57			0,35	0,27		1,0	0,066	1,8	194	0,1	11,9
Inv 10			3,04			0,35	0,74		1,0	0,064	1,9	197	-0,3	13,2
Inv 11			2,65			0,31	1,17		1,0	0,062	0,9	166	0,5	13,7
Inv 12			2,03			0,37	1,82		1,0	0,078	2,5	183	-3,5	22,1
Inv 13					2,79	0,78	1,00		1,0	0,085	3,0	180	-5,5	10,7
Inv 14				2,63		0,35	1,20		1,4	0,075	1,7	163	-7,7	18,4

- 10 1. % en peso = (peso de un componente)/(peso total de la composición espumante, incluidos todos los agente(s) soplador(es), resina(s) polimérica(s) y aditivos)
 2. Comp - ejemplo comparativo; inv - ejemplo según la invención
 3. FM - formiato de metilo
 4. El número de alveolos por cm de la espuma extruida oscila entre 82 y 165. El tamaño alveolar (expresado en diámetro) se determinó a partir de una imagen de microscopía electrónica de barrido de la hoja extruida envejecida durante al menos 24 horas y expandida después en la dirección z (a lo largo de la dirección del grosor) en un baño de aceite a 115,5°C durante 2 minutos, mientras se comprimía en las direcciones x e y; el número de alveolos por cm en estas muestras expandidas adicionalmente osciló entre 43,3 y 82,5.
 5. % variación de calibre = 100 x (calibre envejecido – calibre inicial)/calibre inicial; el calibre inicial se determinó en un plazo de 15 minutos de extrusión.

Todas las espumas anteriores de la tabla 1 presentaban estabilidad dimensional puesto que no se observó ningún cambio significativo adicional en el calibre tras someterlas a un envejecimiento de 3 a 7 días. Cabe señalar que todas las espumas de la tabla 1, excepto la del ejemplo 2 según la invención, mostraron un crecimiento posterior a la extrusión. Este cambio unidireccional es diferente de la definición de estabilidad dimensional usada convencionalmente según la cual la espuma no puede contraerse ni expandirse en el tiempo. Las composiciones descritas en la presente memoria proporcionan estructuras de espuma estables, producidas mediante un procedimiento filoambiental y económico. Además, de acuerdo con la presente invención, se puede formar una variedad de espumas que presentan características adecuadas y deseadas. Por ejemplo, la composición 3 según la invención contiene el mayor porcentaje de alveolos abiertos y, por lo tanto, es ventajosa puesto que las propiedades de inflamabilidad de la espuma se reducen a medida que el porcentaje de alveolos abiertos aumenta debido a la rápida pérdida del (los) componente(s) inflamable(s) de la mezcla de agentes sopladores. En otro ejemplo, las composiciones 2 a 5 según la invención incluyen componentes con el impacto más bajo y despreciable en la calidad del aire. El ejemplo comparativo 2 es una formulación típica ampliamente usada en la preparación de hojas de

espuma de poliestireno o perlas expandidas. Otras variantes de esta formulación, de nuevo muy extendidas, son aquellas en las que el isopentano se ha reemplazado por isobutano o n-butano. Los ejemplos 6 a 14 según la invención demuestran cómo se pueden preparar hojas de espuma (y, por extensión, perlas expandidas) con características similares usando una formulación en la que se ha reducido bastante el uso del agente soplador 5 hidrocarbonado VOC. Además, cabe señalar que el número total de moles del agente soplador en todas las formulaciones de la tabla 1 es el mismo (aproximadamente 0,07 moles por 100 g de material total procesado). La obtención de espumas con diferentes densidades refleja así simplemente la volatilidad efectiva de la mezcla de agentes sopladores. Resulta obvio para un experto en la técnica que se pueden obtener espumas con densidades menores cambiando la composición de la mezcla y enriqueciéndola en el (los) componente(s) de mayor volatilidad, y 10 que la densidad se puede reducir adicionalmente usando un número mayor de moles de la mezcla de agentes sopladores. Cada una de las espumas según la invención de la tabla 1 da lugar a una espuma que es estable y fácil de fabricar y de manipular.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una estructura de espuma polimérica alquenilaromática, que comprende:
- 5 fundir un polímero alquenilaromático termoplástico;
 disolver una cantidad eficaz de una mezcla de agentes sopladores en el polímero alquenilaromático para definir una composición, comprendiendo la mezcla de agentes sopladores formiato de metilo y al menos un agente co-soplador seleccionado del grupo formado por un hidrocarburo, fluoruro de metilo, difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), perfluorometano, clorodifluorometano (HCFC-22), cloruro de metileno, cloruro de etilo,
 10 fluoruro de etilo, 1,2-difluoroetano (HFC-152), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), perfluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), 1,1,1,2,3,3,3-
 15 heptafluoropropano (HFC-227ea), perfluoropropano, 2,2,4,4,4-pentafluorobutano (HFC-365mfc), perfluorobutano, perfluorociclobutano, fluoruro de vinilo, un éster, un acetal, un alcohol, un carbonato, una amina, una cetona, un agente inorgánico y un agente soplador químico;
 formar un producto extruido a partir de la composición; y
 expandir el producto extruido para producir la estructura de espuma polimérica alquenilaromática.
- 20
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el al menos un agente co-soplador se selecciona del grupo formado por etano, propano, ciclopropano, n-butano, isobutano, ciclobutano, neopentano, isopentano, dióxido de carbono y agua.
- 25
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el al menos un agente co-soplador se selecciona del grupo formado por etano, propano, ciclopropano, n-butano, isobutano, ciclobutano, dióxido de carbono y agua.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el al menos un agente co-soplador se selecciona del grupo formado por etano, propano, ciclopropano, n-butano, isobutano, ciclobutano, neopentano, isopentano, 1,1-
 30 difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), éter dimetilico y cualquier combinación de los mismos.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el al menos un agente co-soplador se selecciona del grupo formado por 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), neopentano e isopentano.
- 35
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de agentes sopladores comprende entre 5 y 80 por ciento en moles de formiato de metilo.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la mezcla de agentes sopladores comprende entre
 40 20 y 60 por ciento en moles de formiato de metilo.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de agentes sopladores comprende formiato de metilo, dióxido de carbono y, opcionalmente, agua.
- 45
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de agentes sopladores comprende formiato de metilo y etano.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero alquenilaromático comprende poliestireno.
- 50
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la estructura de espuma polimérica alquenilaromática presenta una densidad de 0,016 a 0,240 g/cm³.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la estructura de espuma polimérica
 55 alquenilaromática presenta una densidad de 0,032 a 0,144 g/cm³.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el producto extruido comprende entre 1 y 18 por ciento en peso de la mezcla de agentes sopladores.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la estructura de espuma alquenilaromática presenta un grosor de hasta 1,27 cm.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la estructura de espuma polimérica alquenilaromática comprende al menos 8 alveolos por cm.
16. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente el mezclado de un agente de nucleación con el polímero alquenilaromático termoplástico antes del paso de formación del producto extruido.
- 10 17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la estructura de espuma polimérica alquenilaromática es una estructura sustancialmente de alveolos cerrados.
18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la estructura de espuma polimérica alquenilaromática es dimensionalmente estable.
- 15 19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que la hoja de espuma polimérica alquenilaromática presenta un porcentaje absoluto de variación del calibre inferior al 15 por ciento después de un envejecimiento de hasta 7 días.
- 20 20. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el formiato de metilo y el al menos un agente co-soplador se añaden simultáneamente.
21. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el formiato de metilo y el al menos un agente co-soplador se añaden sucesivamente en cualquier orden.
- 25 22. Procedimiento para la preparación de una estructura de espuma polimérica termoplástica, que comprende:
 fundir un polímero termoplástico;
 disolver una cantidad eficaz de una mezcla de agentes sopladores en el polímero termoplástico para
 30 definir una composición, comprendiendo la mezcla de agentes sopladores formiato de metilo y al menos un agente co-soplador seleccionado del grupo formado por un hidrocarburo, fluoruro de metilo, difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), perfluorometano, clorodifluorometano (HCFC-22), cloruro de metileno, cloruro de etilo, fluoruro de etilo, 1,2-difluoroetano (HFC-152), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125),
 35 perfluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), perfluoropropano, 2,2,4,4,4-pentafluorobutano (HFC-365mfc), perfluorobutano, perfluorociclobutano y fluoruro de vinilo, un éster, un acetal, un alcohol, un carbonato, una amina, una cetona, un
 40 agente inorgánico y un agente soplador químico;
 formar un producto extruido a partir de la composición; y
 expandir el producto extruido para producir la estructura de espuma polimérica termoplástica.
23. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el polímero termoplástico es un polímero amorfo
 45 seleccionado del grupo formado por poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poli(óxido de fenileno) y mezclas de los mismos.
24. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el polímero termoplástico es un polímero semicristalino seleccionado del grupo formado por polietileno, polipropileno, poliestireno sindiotáctico, poli(tereftalato
 50 de etileno) y mezclas de los mismos.
25. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que la estructura de espuma polimérica termoplástica presenta un grosor de hasta 1,27 cm.
- 55 26. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el al menos un agente co-soplador se selecciona del grupo formado por etano, propano, ciclopropano, n-butano, isobutano, ciclobutano, neopentano, isopentano, dióxido de carbono y agua.
27. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el al menos un agente co-soplador se selecciona

del grupo formado por etano, propano, ciclopropano, n-butano, isobutano, ciclobutano, neopentano, isopentano, 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), éter dimetílico y cualquier combinación de los mismos.

- 5 28. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el al menos un agente co-soplador se selecciona del grupo formado por 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), neopentano e isopentano.
29. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que la mezcla de agentes sopladores comprende entre 5 y 80 por ciento en moles de formiato de metilo.
- 10 30. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que la mezcla de agentes sopladores comprende entre 20 y 60 por ciento en moles de formiato de metilo.
31. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el al menos un agente co-soplador es etano.
- 15

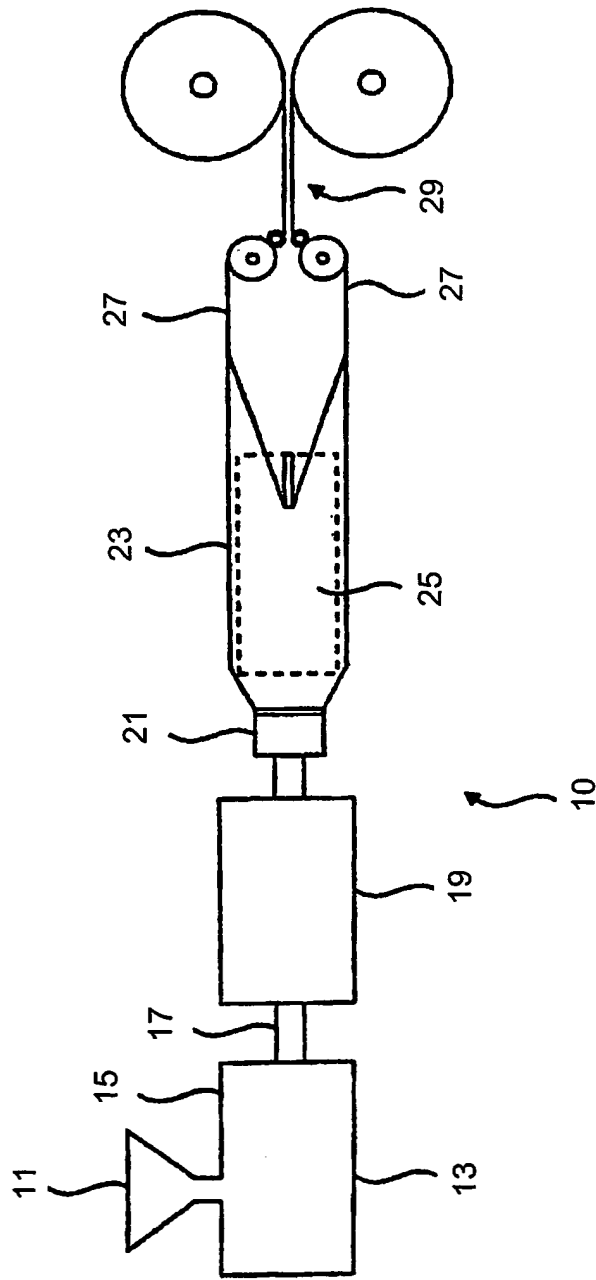


FIGURA 1