

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 338**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09704184 .2**

96 Fecha de presentación: **23.01.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2235096**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **COMPOSICIONES DE ESPUMA IGNÍFUGA.**

30 Prioridad:
25.01.2008 EP 08150689
06.06.2008 EP 08157798

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.02.2012

73 Titular/es:
NMC S.A.
GERT-NOËL-STRASSE
4731 EYNATTEN, BE

72 Inventor/es:
MAYERES, Jean-Pierre;
JOB, Denis;
BONNAUD, Leïla;
ALEXANDRE, Michaël;
DUBOIS, Philippe y
LAOUTID, Fouad

74 Agente: **Curell Aguilá, Mireia**

ES 2 375 338 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

Composiciones de espuma ignífuga.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a unas espumas polímeras ignífugas que tienen una resistencia mejorada al fuego, así como a un procedimiento de preparación de estas espumas y a su utilización.

Estado de la técnica

10 La utilización de agentes retardadores de fuego o agentes ignífugos halogenados como aditivos es conocida desde hace largo tiempo, incluso en combinación con unos agentes sinergistas, como el trióxido de antimonio. Gracias a la incorporación de estos agentes halogenados, es posible obtener unas prestaciones ignífugas muy interesantes incluso a unas concentraciones relativamente bajas de agente ignífugo de 2 a 15% en peso. Estos contenidos reducidos son aceptables para fabricar las espumas de baja densidad ($< 60 \text{ kg/m}^3$) obtenidas por inyección directa de gas en extrusión, como por ejemplo en el caso de las espumas a base de poliolefinas.

15 Sin embargo, a la vista de los riesgos potenciales asociados generalmente a estos compuestos halogenados, las reglamentaciones en curso de elaboración hacen temer una próxima prohibición completa de estos compuestos halogenados. El decabromodifeniléter es un ejemplo actual de discusión sobre su potencial de formación de dioxinas tóxicas.

20 Es conocido asimismo añadir otros agentes ignífugos, en particular como complemento o como sustitución de estos compuestos halogenados, en particular a unas poliolefinas con el fin de aumentar su resistencia al fuego. Los aditivos utilizados clásicamente son por ejemplo el trióxido de antimonio, el sulfato de amonio y el bórax, así como los hidróxidos metálicos.

25 Sin embargo, el hecho de poder utilizar unos agentes antifuego en las espumas polímeras depende en gran medida de la cantidad (concentración) y de las características del antifuego (en particular el punto de fusión y la granulometría) que es preciso utilizar para obtener una resistencia al fuego determinada (clasificación fuego en un test normalizado), que depende a su vez de la densidad, de la naturaleza química (polímero, reticulación o no), y del espesor de la espuma. El tipo y las características del procedimiento de obtención de las espumas tienen asimismo una consecuencia sobre el contenido de antifuego que se puede incorporar que preserva la realizabilidad y la calidad de la espuma. Por ejemplo, en los procedimientos en los que se inyecta el gas en el equipo de extrusión: cuando el antifuego posee un punto de fusión elevado con respecto a las temperaturas de masa realizadas en el procedimiento de espumado, puede resultar que el antifuego no se funda durante la transformación, o bien se funda en una primera etapa pero recristalice al final del procedimiento a causa de las temperaturas más bajas deseadas generalmente para el utillaje de conformado para provocar el espumado (viscosidad del polímero incrementada, por tanto mejor estabilización de las burbujas de gas rodeadas de polímero). Así, se observa que es imposible cargar una espuma de baja densidad ($< 60 \text{ kg/m}^3$) de poliolefina, reticulada o no, fabricada según el procedimiento por inyección directa de gas en extrusión, con una cantidad importante de partículas de tipo mineral u orgánico, que tienen un punto de fusión tal que o bien es infusible, o bien fusible pero que cristalice por último durante la transformación. Esto se refiere al hecho de que estas partículas que permanecen sólidas al final de la transformación, tienen una interacción con el agente de espumado durante la expansión en la herramienta de extrusión donde la temperatura es la más baja, provocando así una profusión de células muy finas. Esto puede por una parte reducir la capacidad de espumado de la mezcla y/o por otra parte provocar la coalescencia de las células en unas cavidades y hacer la estructura de la espuma heterogénea.

30 Como ejemplos de agentes antifuego no halogenados minerales u orgánicos con alto punto de fusión, se pueden citar los trihidróxidos de aluminio (300°C) y de magnesio (350°C) (liberan agua a mayor temperatura), el carbono grafito expandible, la melamina cianurato (350°C), etc. La granulometría de estas partículas es asimismo un factor importante, creando unas partículas muy gruesas grandes células. Aunque no halogenados, los contenidos necesarios con estos productos son muy elevados, a menudo del orden de 25 a 60% en peso de la composición no espumada. De manera general, la incorporación de aditivos interfiere por tanto con el espumado. En el caso de espumas reticuladas expandidas sin inyección directa de gas en la extrusora, se constituye una premezcla de polímeros, de aditivos antifuego y otros, de agentes químicos de expansión y de reticulación. Se extruye esta premezcla en una matriz compacta, que pasa a continuación a un horno, provocando así la reticulación y después la descomposición de los agentes químicos en gas. Es conocido que la presencia de una cantidad importante de aditivos infusibles dificulta la preparación de la mezcla, e incluso afecta a la homogeneidad de la expansión en el horno por falta de homogeneidad de los aditivos.

35 Cada partícula de aditivo es un lugar potencial para el crecimiento de una burbuja de gas, y se observa a menudo una nucleación sobreabundante, lo cual perjudica la calidad de la espuma, sobre todo para las espumas de muy bajas densidades (de 10 a 25 kg/m^3). Además, cada partícula engarzada en las paredes celulares, constituye un defecto potencial de estructura perjudicial para la integridad de la pared celular y por tanto una fuente de rotura, que

provoca entonces unas células abiertas que disminuyen la eficacia de aislamiento de la espuma (transmisión del vapor de agua, del calor).

Por último, se conocen desde hace 25 años unas partículas de naturaleza muy diferente, pero de granulometría muy reducida, denominadas nanopartículas. Pero es desde hace diez años cuando los estudios referentes a la utilización de nanocompuestos en los sistemas retardadores de llama han conocido un desarrollo considerable. Los nanocompuestos suscitan un interés particular por dos razones esenciales, por una parte pueden generar unos efectos específicos (físicos o químicos) no observados en las otras clases de sistemas antifuego, y por otra parte son eficaces a bajos porcentajes de incorporación (típicamente menos de 5% en masa).

La mejora de la estabilidad térmica de polímeros por incorporación de silicatos lamelares se ha puesto en evidencia desde los años 1960 en el PMMA. Unos resultados similares se han observado a continuación sobre otros polímeros, tales como unas poliimididas o unos elastómeros siliconas. La temperatura de degradación de estos polímeros aumenta en varias decenas de grados en presencia de las nanocargas.

Los silicatos lamelares modifican asimismo de manera significativa el comportamiento ante el fuego de los polímeros. A partir de los años 1990, el NIST (National Institute Of Standards and Technology) ha realizado numerosos trabajos sobre la utilización de montmorillonita y fluorohectorita en diferentes polímeros, tales como el PPgMA, el PS, el PA6, el PA12, y las resinas epóxidos. Los contenidos utilizados permanecen siempre inferiores al 10% en masa. Estos trabajos muestran que la presencia de estos filosilicatos provoca una neta reducción del pico y del valor medio del flujo de calor liberado durante la combustión (HRR) medida con el cono calorimétrico.

Se observa que la acción de los nanocompuestos no permite por sí sola asegurar una resistencia al fuego eficaz susceptible de franquear en particular los umbrales normativos. Muchos trabajos recientes prevén asociar los nanocompuestos a otros sistemas retardadores de llama, tales como unos compuestos fosforados, unos compuestos halogenados, unos derivados melaminados y unos nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono han sido utilizados como sistemas retardadores de llama en diferentes polímeros. En el EVA, los resultados muestran que a unos porcentajes de incorporación bastante bajos (3 y 5%), los nanotubos conducen a una reducción del pico de HRR del EVA medido con el cono calorimétrico, favoreciendo el carbonado del polímero. Los resultados son mejores que con unas arcillas modificadas. La combinación de los nanotubos de carbono y de las arcillas modificadas conduce a un efecto de sinergia que sería el origen de la perfección de la superficie del residuo formado.

La búsqueda de una alternativa a los productos halogenados para la mejora del comportamiento ante el fuego de polímeros utilizados en unas espumas de aislamiento puede conducir a numerosas soluciones cuya viabilidad está relacionada asimismo con unos elementos de coste o de aptitud para la transformación. Las prestaciones más ventajosas se obtienen para unos sistemas multicomponentes cuya complejidad de composiciones se traduce por unos mecanismos de acción también complejos.

La utilización de minerales hidratados representa un inconveniente relacionado con los porcentajes tan elevados de incorporación utilizados habitualmente y que no es compatible con el espumado de un termoplástico y con una aplicación de aislamiento térmico.

Por último, la dosificación de estos productos, necesarios para la obtención de una resistencia al fuego aceptable, afecta por tanto de una manera general a las propiedades mecánicas del producto acabado. Además, a la vista de su concentración elevada, algunos de estos aditivos ignífugos corren el riesgo de migrar hacia la superficie del producto. Su distribución homogénea en el interior del producto no está por tanto asegurada.

Objeto de la invención

Un objetivo de la presente invención es proponer una espuma polímera que no presenta o en menor medida los inconvenientes citados.

La invención tiene asimismo por objeto un procedimiento para la fabricación de espumas ignífugas y la utilización de las espumas así obtenidas.

De acuerdo con la invención, este objetivo se alcanza con una espuma a base de una mezcla que comprende:

- a. una composición polímera que comprende uno o varios homopolímeros, copolímeros estadísticos o copolímeros secuenciados, termoplásticos y/o elastómeros, o sus mezclas, eventualmente reticulada(s),
- b. de 0,05 a 10% en peso de la mezcla de nanotubos de carbono, y
- c. de 0,05 a 15% en peso de la mezcla de fósforo rojo.

Descripción general de la invención.

Con el fin de resolver el problema mencionado más arriba, la presente invención propone por tanto, para mejorar el comportamiento antifuego de espumas polímeras, añadir al polímero termoplástico y/o elastómero una cantidad relativamente baja de nanotubos de carbono y de fósforo rojo, tal como se ha indicado en la reivindicación 1.

En efecto, una de las posibilidades de obtener un efecto ignífugo es utilizar unos productos capaces de formar una capa carbonada o vitrificada aislante en la superficie de la espuma.

Se ha constatado que la formación de dicha capa puede estar facilitada por la incorporación de cargas nanométricas, arcillas y/o nanotubos de carbono, que serían susceptibles de limitar las transferencias de los productos de descomposición del polímero en las primeras fases de la descomposición y de inducir por efecto catalítico la formación de un carbonado. Se ha observado además que este efecto se puede combinar ventajosamente con el de algunos aditivos fosforados.

Por consiguiente, gracias a la combinación de los agentes ignífugos a base de nanotubos de carbono y de fósforo rojo, se obtienen unas espumas polímeras que tienen unas características antifuego mejoradas.

En el contexto de la presente invención, se entiende por polímeros termoplásticos y/o elastómeros todos los polímeros apropiados para la preparación de espumas polímeras y que son o bien únicamente termoplásticos, o bien únicamente elastómeros, o bien ambos.

En efecto, además de los polímeros puramente de termoplásticos, es decir que no tienen propiedades elastómeras, por una parte, y los elastómeros reticulados no termoplásticos sin propiedades termoplásticas, a menudo agrupados de manera genérica bajo el término "cauchos", por otra parte, existen unos polímeros que son a la vez termoplásticos y elastómeros, a saber los polímeros denominados TPE. Estos últimos están divididos generalmente en seis clases genéricas comercialmente disponibles: los copolímeros estirénicos secuenciados, las mezclas de poliolefinas, las aleaciones elastómeras, los poliuretanos termoplásticos, los copoliésteres termoplásticos y las poliamidas termoplásticas.

Entre los polímeros termoplásticos, se prefieren particularmente las poliolefinas, en particular los homopolímeros de etileno, por ejemplo el LLDPE, el LDPE, el HDPE; los copolímeros de tipo aleatorios, secuenciados, heterofásicos o ramificados de etileno, por ejemplo el EVA, el EBA, el EMA; los homopolímeros y copolímeros de tipo aleatorios, secuenciados, heterofásicos o ramificados de propileno, así como los PE y PP de tipo metaloceno. Estas poliolefinas se pueden emplear o bien individualmente o en mezcla.

Entre los polímeros elastómeros se puede citar el caucho natural y sintético (poliisopreno), los polibutadienos de los cuales los copolímeros con el estireno, el isobuteno o el isopreno, los copolímeros etileno-propileno y algunos poliuretanos o polisiloxanos (siliconas) lineales de cadenas largas.

Preferentemente, estos (co)polímeros elastómeros se seleccionan de entre el caucho acrilato-butadieno (ABR), los copolímeros de etilo o de otros acrilatos y una pequeña cantidad de monómero que facilita la vulcanización (ACM), los terpolímeros de alilglicidiléter, de óxido de etileno y de epiclorhidrina (AECO), los copolímeros de etilo u otros acrilatos y etileno (AEM), los terpolímeros de tetrafluoroetileno, trifluoronitrosometano y nitrosoperfluorobutírico (AFMU), los copolímeros de etilo u otros acrilatos y acrilonitrilo (ANM), el poliéster uretano (AU), el caucho bromo-isobuteno-isopreno (caucho butilo bromado) (BIIR), el caucho butadieno (BR), el policlorotrifluoroetileno (CFM), el caucho cloro-isobuteno-isopreno (caucho clorado) (CIIR), el polietileno clorado (CM), el caucho epiclorhidrina (CO), el caucho cloropreno (CR), el polietileno clorosulfonado (CSM), los copolímeros de óxido de etileno y de epiclorhidrina (ECO), los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EAM), los terpolímeros de etileno, de propileno, y un dieno con una porción residual insaturada del dieno en la cadena lateral (EPDM), los copolímeros de etileno-propileno (EPM), el polieteruretano (EU), el caucho perfluoro de tipo polimetileno en el cual todos los sustituyentes sobre la cadena polímera son unos grupos fluoro, perfluoroalquilo o perfluoroalcoxi (FFKM), el fluorocaucho de tipo polimetileno que tiene unos sustituyentes fluoro y grupos perfluoroalcoxi sobre la cadena principal (FKM), los cauchos silicona que tienen unos sustituyentes fluoro, vinilo y metilo sobre la cadena polímera (FVMQ), el caucho polioxiopropileno (GPO), el caucho isobuteno-isopreno (caucho butilo) (IIR), el poliisobuteno (IM), el caucho isopreno (sintético) (IR), el caucho silicona que tiene únicamente unos sustituyentes metilos sobre la cadena polímera (MQ), el caucho nitrilo-butadieno (caucho nitrilo) (NBR), el caucho nitrilo-isopreno (NIR), el caucho natural (NR), el caucho piridina-butadieno (PBR), el caucho silicona que tiene tanto grupos metilo como fenilo sobre la cadena polímera (PMQ), el caucho piridina-estireno-butadieno (PSBR), el caucho silicona que tiene unos sustituyentes metilo, fenilo y vinilo sobre la cadena polímera (PVMQ), el caucho que tiene silicio en la cadena polímera (Q), el caucho estireno-butadieno (SBR), el caucho que tiene azufre en la cadena polímera (salvo copolímeros a base de CR) (T), el caucho silicona que tiene tantos sustituyentes metilo como vinilo en la cadena polímera (VMQ), el caucho carboxílico-nitrilo butadieno (caucho carboxinitrilo) (XNBR), el caucho carboxílico-estireno butadieno (XSBR) y el caucho termoplástico secuenciado polieterpoliéster (YBPO). Entre éstos, se utiliza preferentemente el caucho acrilonitrilo-butadieno (NBR), el caucho etileno-propileno-dieno (EPDM), el caucho estireno-butadieno (SBR) o el caucho butilo (IIR).

Los polímeros elastómeros anteriores pueden ser utilizados solos, en mezcla con otros polímeros elastómeros y/o polímeros termoplásticos, por ejemplo el caucho acrilonitrilo-butadieno (NBR), en mezcla con el policloruro de vinilo (PVC).

5 La reticulación permite mejorar las espumas en numerosos puntos en cuanto sus propiedades mecánicas, por ejemplo con el fin de obtener unas estructuras celulares más finas. Si la reticulación es obligatoria generalmente para los polímeros del grupo de los "cauchos", puede ser ventajosamente aplicada asimismo en el caso de los polímeros termoplásticos. Incluso si, estrictamente hablando, estos últimos ya no son entonces termoplásticos, serán considerados sin embargo por razones de facilidad como polímeros termoplásticos en el contexto de la presente invención.

10 Por consiguiente, los polímeros anteriores, en particular los cauchos, comprenden preferentemente un sistema de reticulación (sistema de vulcanización) que comprende uno o varios agentes de reticulación tomados del conjunto de los agentes de reticulación constituido por el azufre, los peróxidos orgánicos, los óxidos metálicos, las resinas y otros productos vulcanizantes, así como en caso necesario unos co-agentes de reticulación, en particular activadores y aceleradores de vulcanización. En la práctica, la mezcla según la invención puede comprender entre 0 y 10% en peso de la mezcla, preferentemente entre 1 y 6% en peso, de agente de vulcanización, y, en caso necesario, entre 0 y 5% en peso de auxiliares (co-agentes) de vulcanización, por ejemplo unos activadores de vulcanización (por ejemplo óxido de zinc), unos aceleradores de vulcanización (por ejemplo unos aceleradores de tipo mercapto, sufenamida, tiuram, guanidina, ditiocarbamato, amina), unos retardadores de vulcanización (por ejemplo a base de anhídrido ftálico, de N-ciclohexiltioftalimida), etc.

25 Los nanotubos de carbono (NTC) tienen una estructura cristalina particular, de forma tubular, hueca, cerrada o abierta, compuesta por átomos dispuestos regularmente en pentágonos, hexágonos y/o heptágonos. Convienen en el marco de la invención en principio todos los tipos de nanotubos de carbono, en particular los nanotubos de carbono monocapa y los nanotubos de carbono multicapas, de diámetro comprendido entre 2 a 30 nm, de longitudes comprendidas entre algunos centenares de nm a varios micrómetros, cuya superficie puede estar cubierta o no de grupos funcionales (alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos). Unos ejemplos de NTC que se pueden utilizar son por ejemplo el NANOCYL[®]-NC 7000 producido y proporcionado por la sociedad Nanocyl, Bélgica, o también los FIBRIL[®] nanotubos por Hyperion, USA.

La cantidad de nanotubos de carbono se sitúa en general en un intervalo comprendido entre 0,05 y 10% en peso, preferentemente entre 0,5 y 5% en peso de la mezcla.

35 El fósforo rojo en el sentido de la presente invención designa las diversas variedades alotrópicas coloreadas del fósforo (fósforo rojo, violeta o negro) comercializadas bajo la denominación de fósforo rojo.

40 La cantidad de fósforo rojo en la mezcla está generalmente comprendida entre 0,05 y 15% en peso con respecto al peso total de la mezcla; preferentemente esta cantidad está comprendida entre 0,5 y 10% en peso. De una manera general, es deseable utilizar el fósforo rojo en forma finamente dividida, por ejemplo en forma de partículas de un diámetro medio que no exceda de 200 μm y preferentemente comprendida entre 5 y 50 μm . Entre los tipos de fósforo rojo que se pueden utilizar en el marco de la presente invención, se pueden citar el EXOLIT RP 692 (CLARIANT), el Masteret 15460 B₂XC o Masteret 10460 B₂XF de Italmach.

45 De una forma ventajosa de la invención, dicha mezcla puede contener además hasta 10% en peso de nanoarcilla(s), preferentemente de 0,1 a 6% en peso y en particular de 1 a 5% en peso. También es deseable utilizar las nanoarcillas en forma finamente dividida, por ejemplo en forma de partículas de un diámetro medio que no exceda de 30 μm y preferentemente comprendido entre 0,1 y 10 μm . Unos ejemplos de nanoarcillas apropiadas son la CLOISITE 20A (Southern Clay Products USA), BENTONE 2106 (Elementis Specialties, Escocia), etc.

50 La elección del agente de espumado no es crítica. En principio, todos los agentes de espumado utilizados tradicionalmente para el espumado de polímeros termoplásticos o elastómeros pueden serlo asimismo en el marco de la presente invención, como los agentes de espumado químicos, como el azobisisobutironitrilo, la azodicarbonamida, la dinitroso-pentametileno-tetramina, la 4,4'-oxibis (benzensulfonilhidrazida), la difenilsulfona-3,3'-disulfhidrazida, la benzen-1,3-disulfhidrazida, la p-toluensulfonilsemicarbazida; o físicos, en particular los gases de espumado, como el isobutano, el nitrógeno o el CO₂, en caso necesario en forma supercrítica, según todos los modos de utilización bien conocidos de la técnica anterior que comprenden, según los casos, unas operaciones de extrusión y/o mantenimiento bajo presión y después expansión y/o calentamiento etc. Ventajosamente, se utiliza isobutano solo o en mezcla con otro agente de espumado, por ejemplo para el espumado de poliolefinas.

60 En la preparación de espuma polímera reticulada, el inicio del espumado puede tener lugar en un estado ya parcialmente reticulado del (de los) polímero(s). Esta medida permite por ejemplo aumentar la viscosidad de la composición o incluso condicionar la regularidad y la finura de la estructura celular finalmente obtenida. En este caso, la reticulación continúa durante el espumado, y eventualmente, después.

65 Sin embargo, la reticulación se puede iniciar asimismo durante, o incluso después del espumado (en particular en la

asociación de un agente de expansión físico, es decir activo bajo el efecto de una expansión, tal como el isobutano, y de un agente de reticulación silano).

Las espumas expandidas por inyección directa en extrusión de gases diferentes del aire o del nitrógeno pueden contener ventajosamente unos agentes de estabilización o estabilizadores de volumen (denominados asimismo modificadores de la permeación), por ejemplo de 0 a 10% en peso de uno o de varios estabilizadores de volumen, como por ejemplo las amidas de ácidos grasos de cadena saturada, en particular la estearamida, palmitamida, etc.; los ésteres parciales de ácidos grasos de cadena saturada y de poliol, en particular el alfa monoestearato de glicerol, etc.

Preferentemente, las espumas obtenidas comprenden esencialmente unas células cerradas y tienen de una manera general una densidad inferior a 500 kg/m^3 , preferentemente inferior a 250 kg/m^3 y en particular de 10 a 100 kg/m^3 .

Otros aditivos que se pueden utilizar habitualmente son en particular unos reactivos antiestáticos, unos agentes anti-UV, unos antioxidantes, unos pigmentos, unos agentes para controlar y/o regularizar la estructura celular para mejorar la calidad de la espuma: nucleantes para hacer las células más finas (por ejemplo talco, carbonato de calcio, sílice finamente precipitada, etc.) o desnucleantes para aumentar el tamaño de las células (ceras de polietileno oxidado, ceras de candelilla, etc.) y/o unos agentes absorbentes, que reflejan o difractan los rayos infrarrojos para una mejora del aislamiento térmico (por ejemplo unas partículas de metales o de óxidos metálicos, de mica, de dióxido de titanio, de grafito, de negros de carbono, de caolín, etc.). Más específicamente para las espumas de elastómeros reticulados (vulcanización), los aditivos empleados habitualmente tienen entre otras las funciones siguientes: antiozonantes, agentes antifuego, pigmentos antioxidantes, anti-UV, lubricantes, plastificantes, cargas, matificantes, antiestáticos, estabilizadores térmicos, agentes antiadhesión, agentes de vulcanización, retardadores de vulcanización, aceleradores de vulcanización, agentes de expansión, activadores para los agentes de expansiones, etc.

Una utilización particularmente interesante de estas espumas polímeras ignífugas es la utilización como material aislante, protector, amortiguador, y/o decorativo, en forma de paneles o de placas, de tubos o de vainas, de perfiles, etc., solos o como parte de un material compuesto.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de una espuma polímera ignífuga que comprende uno o varios homopolímeros, copolímeros estadísticos y/o copolímeros secuenciados, termoplásticos y/o elastómeros, o sus mezclas, 0,05 a 10%, preferentemente de 0,5 a 5% en peso de nanotubos de carbono y 0,05 a 15%, preferentemente de 0,5 a 10% en peso de fósforo rojo, y eventualmente hasta 10% en peso de nanoarcilla, con respecto al peso total de la mezcla, premezclados en parte o dosificados individualmente, se mezclan y la mezcla así obtenida se expande en presencia de un agente de espumado, con el fin de obtener una espuma.

En particular, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de espuma, que comprende las etapas siguientes:

- a. dosificación y mezcla de uno o varios homopolímeros, copolímeros secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o de sus mezclas, de nanotubos de carbono y de fósforo rojo y eventualmente de otros aditivos, premezclados o dosificados individualmente;
- b. plastificación de la mezcla resultante por calentamiento a alta temperatura y mezclado para fundir completamente la masa y homogeneizarla;
- c. extrusión a través de una hilera, controlada en temperatura;
- d. inicio del espumado que provoca la formación de las burbujas de gas, provocando la formación de la espuma,
- e. en caso necesario, enfriamiento, estirado y guiado de la espuma.

En este procedimiento, el inicio del espumado se puede realizar, por una parte inmediatamente a la salida de la hilera de extrusión por una caída importante de presión que se produce en cuanto pasa al aire libre en el caso de un gas de espumado inyectado en la etapa b. y/o c. o en el caso de un agente de espumado químico introducido en la etapa a., b. y/o c. que ya está descompuesto a la salida de la hilera. Por otra parte, este inicio también se puede realizar por activación ulterior del agente de espumado químico (por ejemplo después de un periodo de almacenamiento de la mezcla no expandida) por calentamiento por ejemplo en un horno a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del agente de espumado químico o por irradiación (microondas, UV, etc.) o por cualquier otro medio apropiado en función de la naturaleza del agente de espumado químico en el caso de un agente de espumado químico introducido en la etapa a., b. y/o c. pero que no está aún descompuesto a la salida de la hilera.

De hecho, cuando un agente de espumado químico está ya activado antes de la salida de la hilera de extrusión, se descompone de manera que produce un gas que permanece en solución a la presión que reina en la extrusora y se

comporta por tanto de la misma manera que un agente de espumado físico (gas de espumado), que se dilata en cuanto la presión cae por debajo de un cierto valor a la salida de la hilera (realizándose la extrusión generalmente al aire libre).

5 En particular, la invención se refiere, en una primera variante, a un procedimiento de fabricación de espuma por extrusión con inyección directa de gas de espumado. Un procedimiento de este tipo comprende las etapas siguientes:

10 a.1. dosificación de uno o de varios homopolímeros, copolímeros, secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o de sus mezclas, de nanotubos de carbono y de fósforo rojo y eventualmente de otros aditivos, premezclados o dosificados individualmente, en la alimentación de una extrusora, por ejemplo de tornillo simple, doble tornillo co-rotativo o contra-rotativo;

15 b.1.1. plastificación de la mezcla de polímeros y de aditivos por calentamiento a alta temperatura del cilindro y mezclado mediante el tornillo para fundir completamente la mezcla y homogeneizarla;

b.1.2. inyección en el cilindro de un gas de espumado, preferentemente en el punto en que la viscosidad de la mezcla de polímeros y de aditivos es la más apropiada;

20 b.1.3. homogeneización de la masa resultante de polímeros, de aditivos y de gas de espumado;

b.1.4. preferentemente, enfriamiento de la masa en las últimas zonas más frías del cilindro, sección de enfriado estático, homogeneización;

25 c.1. extrusión a través de una hilera, controlada en temperatura, que tiene una sección de forma previamente definida según la aplicación final de la espuma,

30 d.1. expansión del gas de espumado en la masa que sufre una caída importante de presión a la salida de la hilera, lo cual provoca la formación de las burbujas de gas, provocando la formación de la espuma al aire libre;

e.1. en caso necesario, enfriamiento, estirado y guiado de la espuma.

Preferentemente, el procedimiento de fabricación de espuma anterior comprende las etapas siguientes:

35 a.1 dosificación de uno o de varios homopolímeros, copolímeros, secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o de sus mezclas, de nanotubos de carbono y de fósforo rojo y eventualmente de otros aditivos, premezclados o dosificados individualmente, en la alimentación de una extrusora;

40 b.1.1 plastificación de la mezcla resultante por calentamiento a alta temperatura del cilindro y mezclado para fundir completamente la masa y homogeneizarla;

b.1.2. inyección en la extrusora de un gas de espumado;

45 b.1.3. homogeneización de la mezcla resultante;

b.1.4. enfriamiento parcial de la mezcla y homogeneización;

50 c.1. extrusión a través de una hilera, controlada en temperatura,

d.1. expansión del gas de espumado en la mezcla que sufre una caída importante de presión a la salida de la hilera que provoca la formación de burbujas de gas y la formación de una espuma al aire libre;

55 e.1. en caso necesario, enfriamiento, estirado y guiado de la espuma.

En una segunda variante, la etapa de inyección del agente de espumado físico (gas de espumado) se puede reemplazar por la introducción de un agente de espumado químico durante la etapa a., b. y/o incluso c. Por consiguiente, la invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de espuma que utiliza un agente de espumado químico, que comprende las etapas siguientes:

60 a.2. dosificación de uno o de varios homopolímeros, copolímeros, secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o de sus mezclas, de nanotubos de carbono y de fósforo rojo y eventualmente de otros aditivos, premezclados o dosificados individualmente, en la alimentación de un mezclador;

65 b.2. plastificación de la mezcla resultante por calentamiento a alta temperatura del cilindro y mezclado para fundir completamente la masa y homogeneizarla; introducción de por lo menos un agente de espumado químico en

la etapa a.2, b.2. y/o incluso durante c.2;

c.2. extrusión a través de una hilera, controlada en temperatura, eventualmente enfriamiento y almacenamiento de la mezcla no expandida,

d.2. inicio del espumado por calentamiento de la mezcla a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del agente de espumado químico o por irradiación que provoca la formación de las burbujas de gas, provocando la formación de la espuma;

e.2. en caso necesario, enfriamiento, estirado y guiado de la espuma.

En otra variante del procedimiento de fabricación de espuma anterior, éste comprende la introducción en una o en varias de las etapas a.-c. de un sistema de reticulación que comprende por lo menos un agente de reticulación y, eventualmente uno o varios co-agentes de reticulación, tales como los descritos más arriba.

Preferentemente, los nanotubos de carbono y eventualmente el fósforo rojo, en caso necesario también las nanoarcillas se pueden mezclar previamente, individualmente o juntos, con una parte del polímero antes de la etapa a. anterior con el fin de mejorar o acelerar su mezcla en la etapa a. Dicha premezcla (denominada asimismo masterbatch o mezcla madre) puede también concernir a una parte o a la totalidad de los otros aditivos previstos.

Las temperaturas a utilizar en el procedimiento dependen evidentemente de varios factores, de los cuales la naturaleza de los ingredientes utilizados, el tipo de aparellaje y el modo de funcionamiento elegidos, etc. El experto en la materia en este campo por su experiencia no tendrá problemas para elegir los intervalos de temperatura apropiados en función de las condiciones de funcionamiento determinadas.

A título puramente de ilustración, en un procedimiento por inyección directa de un gas de espumado (primera variante), por ejemplo en el caso de un LDPE, la temperatura del cilindro en la etapa b. se elige preferentemente de tal manera que la temperatura en la masa se sitúe entre 130 y 180°C, la temperatura de la etapa b.1.4. será entonces por ejemplo de 100 a 140°C, en función de la temperatura elegida en la etapa b.1.1. La temperatura de extrusión en la etapa c.1. es importante para la formación y la estabilidad de la espuma producida y se controlará en dicho caso de manera que tenga una temperatura más baja, por ejemplo de 90 a 120°C, en función de nuevo de la temperatura en la etapa b.1.4.. La espuma extruida se puede guiar, mediante una esitadora prácticamente sin tensión, a una sección de enfriado (aire o agua o ambos) para fijar la estructura deseada.

En particular, en una forma de realización preferida de la segunda variante del procedimiento, la invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de espuma por extrusión de una matriz no expandida (etapas a.2-c.2.), y después paso de esta matriz a una sección ulterior de tratamiento térmico (etapa d.2.), continuo o discontinuo, que provoca la reticulación y la expansión.

Un procedimiento de este tipo comprende preferentemente las etapas tipos siguientes (aplicándose asimismo la etapa de preparación de una mezcla madre de materias primas descrita en este caso más particularmente en relación con la segunda variante, a la primera variante del procedimiento):

Preparación de una mezcla madre de materias primas

Esta etapa del procedimiento se puede efectuar de diversas maneras:

- o bien discontinua, se procede por lotes definidos de materias,
- o bien continua.

Las materias primas se pueden presentar en diversas formas: sólida (gránulos, bolas, polvos, etc.) o líquida;

Los tipos y funciones de las materias son variados, y se pueden citar entre otras las categorías siguientes:

- resina(s) elastómera(s)
- cargas minerales
- plastificantes
- lubricantes
- retardadores de llama
- colores
- antioxidantes
- antiozonantes
- agentes de espumado químico
- agentes de vulcanización
- aceleradores/retardadores de vulcanización
- aditivos de ayuda al proceso

➤ etc.

En el caso de la fabricación de la mezcla madre de las materias de manera discontinua, se procede por ejemplo según la secuencia siguiente:

5 Un lote definido de una parte o de todas las materias primas es conducido hacia un malaxador ("mezclador interno") encargado de dispersar y aglomerar en una pasta los diversos componentes.

10 Los aglomerados de pasta que salen del malaxador son vertidos en un mezclador, por ejemplo el tipo de rodillos contra-rotativos. Este aparato debe realizar la homogenización de las materias, por medio del control de la temperatura, la velocidad de rotación, y el tiempo de mezclado. La velocidad de rotación se podrá adaptar según el orden y la naturaleza de los componentes durante las adiciones sucesivas. Se obtienen al final del ciclo de mezcla unas bandas de materias homogeneizadas.

15 Si se añade una parte solamente las materias primas, se hace pasar entonces de nuevo las bandas procedentes de la etapa b) por el malaxador, añadiéndoles los componentes suplementarios, en varias subsecuencias si es necesario. Se puede efectuar un control intermedio de la viscosidad en función de la temperatura sobre las bandas de mezcla parciales, siendo éstas eventualmente almacenadas entre dos subsecuencias de mezclado.

20 En todos los casos, los parámetros deben estar adaptados con el fin de no iniciar la vulcanización, ni activar la descomposición del agente de espumado durante la adiciones de estos compuestos.

25 Cuando se han añadido todas las materias, se extrae la mezcla madre de los rodillos del mezclador, en forma de bandas de material.

Después de la evaluación y validación de la carga de mezcla madre (seguimiento en el laboratorio de la variación de viscosidad durante la vulcanización, provocada por una elevación de temperatura), las bandas de la mezcla madre se almacenan -un tiempo limitado a la vista de la presencia de los reactivos sensibles a la temperatura- con vistas a la etapa de extrusión.

30 Se puede fabricar asimismo la mezcla madre en continuo, alimentando una extrusora con todas las materias, en uno o varios puntos de entrada -para sólido y/o líquidos- repartidos a lo largo del cilindro. Se puede obtener la mezcla madre por ejemplo en la forma práctica de granulados, que serán almacenados con vistas a la etapa de extrusión.

35 **Extrusión de la mezcla madre**

Las bandas o los granulados de la mezcla madre de la etapa 1 anterior alimentan una extrusora, por ejemplo de simple o doble tornillo (co- o contra-rotativos), cuya función es mezclar en estado fundido todos los componentes y conformarlos a través de una hilera,

40 Según la hilera utilizada, se obtiene entre otros una placa o un tubo hueco de materia compacta.

Es preciso evitar asimismo provocar la vulcanización de la mezcla extruida y/o la descomposición térmica del agente de espumado químico en esta fase, gracias al control de la temperatura de extrusión de masa.

45 **Reticulación - Expansión por tratamiento térmico**

La matriz o el perfil compacto que sale de la extrusora es tratado a continuación por una elevación de temperatura. Esta etapa se puede realizar:

50 De manera continua:

- la matriz compacta o el perfil compacto entra en un horno;
- 55 ➤ la primera parte del horno sirve para iniciar la vulcanización (=reticulación) de las cadenas de la resina elastómera;
- la segunda parte del horno provoca la descomposición del agente químico de espumado, que libera gases. Éstos expanden la materia en burbujas, cuyo tamaño está regulado por el grado de reticulación de las paredes de materia circundante y la presencia de aditivos formadores de células;
- 60 ➤ la espuma formada sale del horno.

De manera discontinua:

- la matriz compacta o el perfil compacto se recortan en longitudes;

- las longitudes se colocan en un horno de volumen determinado;
- un programa de temperatura permite la reticulación de las cadenas de elastómeros, y después la descomposición del agente químico que provoca la expansión de la matriz o del perfil;
- se extrae del horno la espuma resultante al final del programa.

Operaciones ulteriores

- enfriamiento (chorros de agua);
- secado (aire soplado sobre la espuma);
- recortes;
- embalaje;
- almacenamiento.

Como otro ejemplo de realización de la segunda variante del procedimiento (extrusión de una matriz no expandida (etapas a.2-c.2), y después paso de esta matriz a una sección ulterior de tratamiento térmico (etapa d.2.), continuo o discontinuo, que provoca la reticulación y la expansión), se puede citar la fabricación de espumas de poliolefinas reticuladas con unos agentes de tipo peróxidos, unos co-agentes de reticulación, y expandidas por la utilización de agentes químicos de expansión.

Un procedimiento de este tipo comprende preferentemente las etapas tipo siguientes:

1. dosificación de los componentes de la formulación (polímeros y aditivos, agentes y co-agentes de reticulación, agentes de expansión) en una extrusora, de simple o doble tornillo (co- o contra-rotativos), con el fin de plastificar y homogeneizar la composición, siendo los parámetros elegidos de manera que no provoquen de forma perjudicial ni la reticulación ni la descomposición de los agentes de expansión químicos;
2. extrusión de la mezcla a través de una hilera, en forma de matriz compacta no expandida, en forma de placa o de tubo o cualquier otra forma;
3. calandrado eventual de la matriz compacta, por ejemplo si está en forma de placa;
4. estirado de la matriz en continuo en un horno, cuya primera parte sirve para provocar la reticulación parcial de la mezcla, teniendo la segunda parte por objeto tanto la descomposición del o de los agentes de expansión químicos, bajo el efecto de la temperatura, como el acabado de la reticulación, provocando estos dos procesos en un momento concomitantes el espumado de la matriz;
5. estirado sobre rodillos de la hoja expandida, enfriamiento, recorte de los bordes, y otras operaciones de acabado sobre la espuma acabada.

La etapa 1 puede estar precedida de la fabricación de un número de mezclas madre que reúnen algunos de los componentes, por ejemplo el o los polímeros con algunos aditivos, de manera equivalente a la descrita más arriba.

Los equipos utilizados para la fabricación de espumas polímeras ordinarias se pueden utilizar en la fabricación de espumas polímeras ignífugas según la invención.

Ejemplos

1. Placas compactas y espumas obtenidas por extrusión con inyección directa de gas

Las tablas siguientes resumen los tests de fuego del tipo epi-radiador (AFNOR NF P92-505) efectuados sobre unas placas compactas y sobre unas espumas. Los resultados presentan el tiempo necesario para la inflamación de una placa de 3x7x7 cm³ (TTI), y el número de veces que la muestra se ha apagado durante los 5 minutos del test (N). El TTI y el N deben ser grandes para un buen comportamiento ante el fuego.

Productos y reactivos:

Se han utilizado para los tests los productos y reactivos siguientes:

APP: amonio polifosfato de CLARIANT: EXOLIT AP 422

Red P: fósforo rojo de CLARIANT: masterbatch EXOLIT RP 692 concentrada al 50% de fósforo rojo en polietileno de baja densidad.

OP 1230: fosfinato de CLARIANT: EXOLIT OP 1230

NTC: nanotubos de carbono, de NANOCYL - NC 7000

5 CLOISITE 20A: nanoarcilla organomodificada de South Clay Products

OSV 90= concentrado al 90% de amidas de ácido graso ARMID HT (AKZO NOBEL) en 10% de EVA.

LDPE: polietileno de baja densidad de SABIC: 1922T (densidad 919 kg/m³, MFI = 22).

10

Ejemplo 1.1: Placas compactas:

Los ensayos comparativos y según la invención considerados a continuación han sido efectuados sobre unas placas compactas de LDPE que contienen los agentes ignífugos indicados en las cantidades recogidas en la tabla 1 siguiente.

15

Tabla 1

		TTI(s)	N
1 (Comp.)	LDPE	67	1
2 (Comp.)	Placa realizada a partir de una espuma LDPE + ignífugo halogenado (bromado+Sb ₂ O ₃)	89,5	8
3 (Comp)	10% APP	48	2,5
4 (Comp)	20% APP	47	4
5 (Comp)	10% NTC	61,5	5
6 (Comp)	3% NTC	105	1
7 (Comp)	10% Red P	102	13,5
8 (Comp)	10% CLOISITE 20A	52	1
9 (Comp)	3% CLOISITE 20A	72	1
10 (Comp)	10% OP 1230	63	14
11 (Comp)	20% OP 1230	101	2
12 (Comp)	7% APP + 3% NTC	44,5	2,5
13 (Comp)	7% APP +3% COLISITE 20A	44,5	2
14	7% OP 1230 + 3% NTC	56	13,5
15 (Comp)	7% OP 1230 + 3% CLOISITE 20A	54,5	1
16	7% Red P + 3% NTC	58	21
17 (Comp)	7% Red P + 3% CLOISITE 20A	60,5	1

20 **Ejemplo 1.2: Espumas ignífugas**

Las espumas siguientes han sido extruidas según el procedimiento de espumado por inyección directa de gas descrito anteriormente; comprenden un estabilizador de volumen (amidas de ácido graso: estearamida+palmitamida) necesario para evitar un colapso, cuando las espumas se hinchan con el isobutano.

25

Tabla 2: Composiciones de espumas

Composición nº	M72 (comp)		M73		M74	
	partes	% en peso	partes	% en peso	partes	% en peso
LDPE 2102TX00 (SABIC, LDPE densidad 921 kg/m ³ - MFI (190°C/2,16 kg) =2	85	81,7%	71	68,9%		0,0%
PLASTICYL (Masterbatch 80% LDPE + 20% nanotubos)	15	14,4%	15	14,6%	15	14,6%
Masterbatch 85,5/11,6/2,9% LDPE/EVA/CLOISITE 20A		0,0%		0,0%	71	68,9%
EXOLIT RP 692 (MB 50% LDPE + 50% red P)		0,0%	14	13,6%	14	13,6%
MB Talco (50% LDPE + 50% talco)	1	1,0%		0,0%		0,0%
OSV 90	3	2,9%	3	2,9%	3	2,9%
	104	100,0%	103	100,0%	103	100,0%
Masterbatch (MB)	% conc. de la MB	% de la comp.		% de la comp.		% de la comp.
% NTC	20%	2,9%		2,9%		2,9%
% CLOISITE 20A	3%	0,0%		0,0%		2,0%
%Red P	50%	0,0%		6,8%		6,8%

Tabla 3: Resultados de los ensayos de combustión en el epi-radiador

	TTI(s)	N
Espuma de ref. halogenada 25 kg/m ³	22	3,5
M72 (PEBD/NTC)(comp.)	5,5	1
M73 (PEBD/NTC/Red P)	10	5,5
M74 (PEBD/NTC/Red P/Cloisite)	10	6

- 5 Las dos últimas composiciones indican una progresión con respecto a la espuma de referencia. Una mejora de su estructura celular y una reducción de la densidad de las espumas se pueden obtener vigilando una dispersión suficiente de los nanotubos NTC, preferentemente dosificándolos por medio de una masterbatch (MB) por ejemplo en la poliolefina elegida y evitando una concentración demasiado elevada de NTC en la MB que provoca un aumento demasiado grande de la viscosidad de ésta.
- 10 En efecto, cuando se extruye de nuevo una primera vez la masterbatch (MB) de NTC en un compuesto, y después haciendo la espuma a partir de este compuesto (es decir dos extrusiones en total), algunos orificios están aún presentes, pero son netamente más pequeños, no hay granos sólidos detectables y la densidad de la espuma alcanza 27 kg/m³.
- 15 Por consiguiente, combinando los nanotubos de carbono y el fósforo rojo, eventualmente incluso unas nanoarcillas, como agentes ignífugos, se obtienen muy buenos resultados, sobre todo en lo que se refiere al carácter autoextintor de espumas según la invención.
- 20 El test de fuego siguiente (mass loss calorimeter, ASTM E2102-04a), realizado sobre estas espumas, mide la cantidad de calor total (THRR) desprendido durante la combustión y el máximo de liberación de calor (HRR):

Tabla 4: Resultados de los ensayos de combustión en el cono calorimétrico

Categoría/versión de espuma	HRR max (kW/m ²)	THRR (MJ/m ²)	Masa (g)	HRR max/g (kW/g.m ²)	THHR/g (MJ/g.m ²)
Espuma LDPE sin antifuego	199	10,94	3,6	3	55,27
Espuma LDPE halogenada de ref. (véase la tabla 1 ejemplo 2 (comp))	189	15,16	3,11	4,87	60,77
NTC (M72)	301	24,94	6,02	4,14	50
NTC-Red P (M73)	288	21,6	6,75	3	42
NTC-Red P-Cloisite (M74)	247	18,6	6,39	2,9	38,65

- 25 Referido al peso de espuma, las composiciones M72, pero sobre todo M73 y M74 son mejores que la espuma de referencia halogenada.

30 2. Placas o tubos de espumas elastómeras vulcanizadas obtenidas por extrusión y después expansión por tratamiento térmico.

- 35 Las composiciones siguientes han sido preparadas según el procedimiento, descrito anteriormente, de mezclado de los polímeros y aditivos y después extrusión de una matriz no expandida, y paso de esta matriz por una sección ulterior del tratamiento térmico, continuo o discontinuo, que provoca la reticulación y la expansión.

Ejemplo 2.1 (referencia, no representativa de la invención): espuma en placa:

Tabla 5: Composición de espuma

NATURALEZA QUÍMICA	FUNCIÓN	% en peso
Caucho butadieno-nitrilo	Resina elastómera	11,55
Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	Resina, mejora resistencia aceites y ozono, antifuego	7,5
Policloruro de vinilo	Resina, mejora resistencia aceites y ozono, antifuego	7,5
Polietileno clorosulfonado	Resistencia al ozono, oxígeno, calor, a los productos químicos; resistencia mecánica; ayuda al proceso	3,4
Trihidróxido de aluminio	Antifuego	24,1
Cera parafinas microcristalinas	Antiozonante	1,7
Parafina clorada C ₁₄₋₁₇	Antifuego	12,2
Negro de carbono	Pigmento	2,3
Sal de zinc de 4- y 5-metil-2-mercapto-benzimidazol	Antidegradante (O ₂ , O ₃ ...)	0,1
Hexabromociclododecano	Antifuego	3,4

Tabla 5 (continuación)

NATURALEZA QUÍMICA	FUNCIÓN	% en peso
Trióxido de antimonio	Antifuego sinergista	1,7
Talco	Carga	7,4
Estearato de calcio	Lubrificante	0,1
Polietilenglicol	Matificante, antiestático, lubricante	0,6
Aceite de soja epoxidado	Estabilizador de ácidos	0,6
Octildifenilfosfato	Co-retardador de fuego, lubricante	2,3
Oxido de zinc	Acelerador de vulcanización, neutralizante de ácido	0,4
Compuesto de fenilendiamina (6PPD)	Antioxidante	0,3
Estearato de magnesio	Agente antiadhesión	0,1
Zinc-N-dibutil-ditiocarbamato	Acelerador de vulcanización	0,3
Azodicarbonamida	Agente químico de expansión	8,7
Sal orgánica de zinc	Activador para agente de expansión	0,65
Dispersión de azufre ds elastómero	Agente de vulcanización	0,4
Compuesto de benzensulfonamida	Retardador de vulcanización	0,2
Zinc-dimetil-ditiocarbamato	Acelerador de vulcanización	1,8
Sal de zinc de 2-mercaptobenzotiazol	Acelerador de vulcanización	0,1
Dipentameten tiuram tetrasulfuro	Acelerador de vulcanización	0,6
TOTAL		100,00

5 Se obtiene 43,7% en peso de aditivos antifuego, por tanto cerca de 26% en forma sólida

Ejemplo 2.2 (representativo de la invención): espuma en placa:

Tabla 6: Composición de espuma

10

NATURALEZA QUÍMICA	FUNCIÓN	% en peso
Caucho butadieno-nitrilo	Resina elastómera	16,92
Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	Resina, mejora resistencia aceites y ozono, antifuego	10,98
Policloruro de vinilo	Resina, mejora resistencia aceites y ozono, antifuego,	10,98
Polietileno clorosulfonado	Resistencia al ozono, oxígeno, calor, a los productos químicos, resistencia mecánica, ayuda al proceso	4,97
Cera parafinas microcristalinas	Antiozonantes	2,49
Negro de carbono	Pigmento	3,37
Sal de zinc de 4- y 5-metil-2-mercapto-benzimidazol	Antidegradante (O2, O3, ...)	0,15
Trióxido de antimonio	Antifuego sinergista	2,49
Talco	Carga	10,85
Estearato de calcio	Lubrificante	0,15
Polietilenglicol	Matificante, antiestático, lubricante	0,88
Aceite de soja epoxidado	Estabilizador de ácidos	0,88
Octildifenilfosfato	Co-retardador de fuego, lubricante	3,37
Óxido de zinc	Acelerador de vulcanización, neutralizante de ácido	0,59
Compuesto de fenilendiamina (6PPD)	Antioxidante	0,44
Estearato de magnesio	Agente antiadhesión	0,15
Zinc-N-dibutil-ditiocarbamato	Acelerador de vulcanización	0,44
Azodicarbonamida	Agente químico de expansión	12,74
Sal orgánica de zinc	Activador para agente de expansión	0,95
Dispersión de azufre en elastómero	Agente de vulcanización	0,59
Compuesto de benzensulfonamida	Retardador de vulcanización	0,29
Zinc-dimetil-ditiocarbamato	Acelerador de vulcanización	2,64
Sal de zinc de 2-mercaptobenzotiazol	Acelerador de vulcanización	0,15
Dipentameten tiuram tetrasulfuro	Acelerador de vulcanización	0,88
Nanotubos de carbono	Antifuego	2,88
Nanoarcillas	Antifuego	2,03
Fósforo rojo	Antifuego	6,77
TOTAL		100,0

Se obtiene 17,53% en peso de aditivos antifuego.

3. Placas o tubos de espumas poliolefinas reticuladas obtenidas por extrusión y después expansión por tratamiento térmico

5 Las composiciones siguientes han sido preparadas según el procedimiento, descrito anteriormente, de mezclado de los polímeros y aditivos y después extrusión de una matriz no expandida en forma de placa, y paso de esta matriz por una sección ulterior de tratamiento térmico, en este caso en continuo, que provoca su reticulación y la expansión

10 Tabla 7: Composiciones de espuma

NATURALEZA QUÍMICA	FUNCIÓN	Referencia (no representativa de la invención) % en peso	Composición representativa de la invención % en peso
Polietileno de baja densidad (LDPE)	Resina poliolefina	59,99%	66,07%
Azodicarbonamida	Agente químico de expansión	15,42%	16,99%
Mezcla madre con 40% en peso de dicumilperóxido	Agente de reticulación	1,52%	1,67%
Negro de carbono	Pigmento	0,47%	0,52%
Mezcla madre con 80% en peso de antifuego bromado + trióxido de antimonio 2/1	Antifuego halogenado+sinergista	19,93%	0,00%
Mezcla madre con 40% en peso de plaquetas de aluminio	Pigmento reflector de infrarrojos	2,66%	2,93%
Nanotubos de carbono	Antifuego	0,00%	2,97%
Fósforo rojo	Antifuego	0,00%	6,61%
Nanoarcillas	Antifuego	0,00%	2,25%
TOTALES		100%	100%

REIVINDICACIONES

1. Espuma polímera ignífuga a base de una mezcla que comprende:
 - 5 a. una composición polímera que comprende uno o varios homopolímeros, copolímeros, secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o sus mezclas, eventualmente reticulada(s),
 - b. de 0,05 a 10%, preferentemente de 0,5 a 5% en peso de nanotubos de carbono, y
 - 10 c. de 0,05 a 15%, preferentemente de 0,5 a 10% en peso de fósforo rojo,
 con respecto al peso total de la mezcla.
2. Espuma según la reivindicación 1, que comprende además hasta 10% en peso de nanoarcilla(s), preferentemente de 0,1 a 6% en peso, y en particular de 1 a 5% en peso.
3. Espuma según la reivindicación 1 ó 2, que tiene una densidad inferior a 500 kg/m^3 , preferentemente inferior a 250 kg/m^3 y en particular de 10 a 100 kg/m^3 .
- 20 4. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además de 0 a 10% en peso de uno o de varios estabilizadores de volumen.
5. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además unos aditivos antiestáticos, unos agentes anti-UV, unos antioxidantes, unos pigmentos y/o unos agentes de nucleación.
- 25 6. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende esencialmente unas células cerradas.
7. Utilización de la espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores como material aislante, protector, amortiguador y/o decorativo para la fabricación de paneles, de tubos, de perfiles, etc.
- 30 8. Procedimiento de fabricación de una espuma polímera ignífuga, caracterizado porque uno o varios homopolímeros, copolímeros, secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o sus mezclas, previamente mezclados o dosificados individualmente, se mezcla(n) con 0,05 a 10%, preferentemente de 0,5 a 5% en peso de nanotubos de carbono y de 0,05 a 15%, preferentemente de 0,5 a 10% en peso de fósforo rojo, y eventualmente hasta 10% en peso de nanoarcilla(s), con respecto al peso total de la mezcla, y porque se expande la mezcla así obtenida en presencia de un agente de espumado con el fin de obtener una espuma
- 35 9. Procedimiento de fabricación de espuma según la reivindicación 8, que comprende las etapas siguientes:
 - 40 a. dosificación y mezcla de uno o de varios homopolímeros, copolímeros, secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o de sus mezclas, de nanotubos de carbono y de fósforo rojo y eventualmente de otros aditivos, previamente mezclados o dosificados individualmente;
 - 45 b. plastificación de la mezcla resultante por calentamiento a alta temperatura y mezclado para fundir completamente la masa y homogeneizarla;
 - c. extrusión a través de una hilera, controlada en temperatura,
 - 50 d. inicio del espumado que provoca la formación de las burbujas de gas, que provoca la formación de la espuma,
 - e. en caso necesario, enfriamiento, estirado y guiado de la espuma,
 en el que el inicio del espumado se realiza o bien a la salida de la hilera por una caída importante de presión en el caso de un gas de espumado inyectado en la etapa b. y/o c. o en el caso de un agente de espumado químico introducido en la etapa a., b. y/o c. que ya está descompuesto a la salida de la hilera, o bien por activación del agente de espumado químico por calentamiento a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del agente de espumado químico o por irradiación en el caso de un agente de espumado químico introducido en la etapa a., b. y/o c. que no está aún descompuesto a la salida de la hilera.
- 60 10. Procedimiento de fabricación de espuma según la reivindicación 8 ó 9, que comprende las etapas siguientes:
 - a.1 dosificación de uno o varios homopolímeros, copolímeros, secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o de sus mezclas, de nanotubos de carbono y de fósforo rojo y eventualmente de otros aditivos, previamente mezclados o dosificados individualmente, en la alimentación de una extrusora;
 - 65

- 5 b.1.1 plastificación de la mezcla resultante por calentamiento a alta temperatura del cilindro y mezclado para fundir completamente la masa y homogeneizarla;
- b.1.2. inyección en la extrusora de un gas de espumado;
- b.1.3. homogeneización de la mezcla resultante;
- b.1.4. enfriamiento parcial de la mezcla y homogeneización;
- 10 c.1. extrusión a través de una hilera, controlada en temperatura,
- d.1. expansión del gas de espumado en la mezcla que sufre una caída importante de presión a la salida de la hilera que provoca la formación de burbujas de gas y la formación de una espuma al aire libre;
- 15 e.1. en caso necesario, enfriamiento, estirado y guiado de la espuma.
11. Procedimiento de fabricación de espuma según la reivindicación 8 ó 9, que comprende las etapas siguientes:
- 20 a.2. dosificación de uno o de varios homopolímeros, copolímeros, secuenciados o aleatorios, termoplásticos y/o elastómeros, o de sus mezclas, de nanotubos de carbono y de fósforo rojo y eventualmente de otros aditivos, previamente mezclados o dosificados individualmente, en la alimentación de un mezclador;
- 25 b.2. plastificación de la mezcla resultante por calentamiento a alta temperatura del cilindro y mezclado para fundir completamente la masa y homogeneizarla;
- introducción de por lo menos un agente de espumado químico en la etapa a.2. y/o b.2;
- 30 c.2. extrusión a través de una hilera, controlada en temperatura, eventualmente enfriamiento y almacenamiento de la mezcla no expandida,
- d.2. inicio del espumado por un calentamiento de la mezcla a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del agente de espumado químico o por irradiación que provoca la formación de las burbujas de gas y que provoca la formación de la espuma;
- 35 e.2. en caso necesario, enfriamiento, estirado y guiado de la espuma.
12. Procedimiento de fabricación de espuma según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende la introducción en una o varias de las etapas a., b. y/o c. de un sistema de reticulación que comprende por lo menos un agente de reticulación y, eventualmente, uno o varios co-agentes de reticulación.
- 40