

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 497**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07122501 .5**
- 96 Fecha de presentación: **06.12.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1930368**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de espumas con células aumentadas**

30 Prioridad:
08.12.2006 EP 06125680

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.05.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
Schips, Carsten;
Hahn, Klaus;
Merkel, Peter y
Turznik, Gerhard

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 380 497 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de espumas con células aumentadas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de espumas a partir de al menos un material polímero.

- 5 Por el estado de la técnica son conocidos procedimientos para la obtención de espumas, que contienen polímeros a base de compuestos aromáticos.

10 La EP 1 661 939 A1 da a conocer placas de espuma en extrusión a base de polímeros de estireno con una densidad en el intervalo de 20 a 200 kg/m³, un tamaño de célula medio de 0,08 a 0,25 mm, y un grosor de pared celular medio de 350 a 1500 nm, conductividad térmica reducida, y resistencia a la presión elevada, así como un procedimiento para la obtención de estas placas de espuma. Según la EP 1 661 939 A1, el grosor de pared celular de una espuma extruída, que contiene filtro IR, tiene una influencia significativa sobre las propiedades de aislamiento y las propiedades mecánicas. El empleo de aditivos para el aumento celular no se da a conocer.

15 La WO 02/081555 A2 da a conocer un procedimiento para la obtención de placas de espuma mediante extrusión y espumado de una mezcla constituida por un polímero de estireno, un 3 a un 15 % en peso de una mezcla de agentes propulsores, y preferentemente un 0,01 a un 10 % en peso de partículas de grafito, referido respectivamente al polímero de estireno. Como agente propulsor se emplea una mezcla especial de dióxido de carbono, etanol, un hidrocarburo saturado o insaturado, alifático, con 3 a 5 átomos de carbono y agua. Mediante el empleo de grafito, según la WO 02/081555 se obtiene una espuma muy finamente celular, que no se puede elaborar para dar placas gruesas. El empleo de aditivos para la ampliación celular no se da a conocer.

20 La EP 0 681 522 B1 da a conocer un procedimiento para la obtención de una espuma de polímero con células cerradas de tamaño aumentado a base de polímeros constituidos por monómeros aromáticos con insaturación etilénica. A tal efecto se calienta un material polímero aromático, para obtener una fusión, un reactivo de aumento celular se añade a la fusión, se adiciona un agente propulsor al material polímero fundido, y el gel espumable obtenido de este modo se elabora para dar espuma a una presión más reducida. Según la EP 0 681 522 B1, los reactivos de aumento celular son seleccionados a partir del grupo constituido por polietileno- y polipropilenglicoles con un peso molecular de 1200 g/mol o más, sales de diésteres de ácido aminograso, óxidos de amina, imidazoles, amidas de ácido hidroxigraso, cloruros de n-alquiltrimetilamonio, alcoholes lineales etoxilados y una pluralidad de otros compuestos químicos. El empleo de amidas de ácido carboxílico para el aumento de las células que se encuentran en la espuma no se da a conocer.

30 La EP-A-1 308 475 da a conocer una espuma de polietileno con células muy reducidas. El empleo de al menos una amida de ácido carboxílico como aditivo de aumento celular en espumas constituidas por un polímero o copolímero que contiene estireno no se da a conocer en este documento.

La JP 2004 292489 A da a conocer una resina de estireno que contiene partículas expandibles, que se obtienen mediante espumado de una partícula expandible, empleándose como agente propulsor compuestos orgánicos.

35 La WO 94/16876 A1 da a conocer una espuma con células aumentadas y un procedimiento para su obtención. A tal efecto se calienta un polímero de alqueno aromático, para obtener un polímero fundido. En esta fusión se introducen aditivos que aumentan el tamaño celular y son seleccionados a partir de polietilenglicol y sales de polipropilenglicol de N-sebo-betaaminodipropionato, óxidos de amina, imidazol, alcanolamidas de ácido graso con 12 a 18 átomos de carbono, cloruro de N-alquiltrimetilamonio, alcoholes etoxilados, lineales, sal sódica de dioctilestersulfona-ácido succínico, monopalmitato de polioxi-etilensorbitano, laurato de diglicol, sustancias químicas fluoradas tensioactivas, cocobetaina o emulsiones acuosas y líquidos de compuestos de silicio, como dimetilpolisiloxano.

45 En el estado de la técnica se propone la adición de aditivos fuertemente nucleantes, a modo de ejemplo grafito, talco o nitrógeno, para la obtención de espumas constituidas por materiales polímeros. La adición de estos aditivos fuertemente nucleantes ocasiona una espuma con células muy reducidas en la obtención de estas espumas. En el caso de adición de estos aditivos en cantidades por encima de un 0,2 % en peso, referido al material polímero, se produce una clara reducción de células, de modo que se presentan más de 8 células por milímetro de espuma. Esta clara reducción celular ejerce una influencia negativa sobre el comportamiento de expansión de la espuma, de modo que no es posible obtener directamente estas placas de espuma con un grosor de más de 60 mm en presencia de estos aditivos nucleantes. En el ámbito de la presente invención, la unidad "células por milímetro" significa que en una espuma obtenida según la invención se presenta el citado número de células en cada una de las tres direcciones espaciales por milímetro de tramo de espuma.

Es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de espumas constituidas por al menos un material polímero, mediante el cual se obtienen espumas que presentan células grandes, de modo que no se sobrepasa un número de células de 8 por milímetro de espuma.

5 Este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de espumas constituidas por al menos un material polímero, que comprende los pasos

(a) calentamiento de al menos un material polímero, para obtener un material polímero fundido, al que se añade al menos un agente de nucleación,

(b) introducción de un agente propulsor seleccionado a partir de dióxido de carbono, nitrógeno, argón, agua, aire y helio en el material polímero fundido para la formación de un gel espumable, y

10 (c) espumado del gel espumable, para obtener una estructura espumada,

presentándose en el material polímero fundido al menos una amida de ácido carboxílico seleccionada a partir del grupo constituido por amida de ácido octadecanoico, amida de ácido cis-13-docosenoico, amida de ácido 9-octadecenoico, amida de ácido docosanoico, amida de ácido hexadecanoico, y mezclas de los mismos, siendo el material polímero un polímero o copolímero que contiene estireno, con un tamaño de célula medio de 0,1 a 0,25 mm.

15 Con ayuda de las amidas de ácido carboxílico empleables según la invención es posible ajustar el número de células de una espuma obtenida en su presencia. Este valor se es preferentemente menor o igual a 8, es especialmente preferente el valor 8. Por consiguiente, mediante el empleo de amidas de ácido carboxílico según la invención es posible evitar una clara reducción celular en el espumado, de modo que es posible obtener directamente placas de espuma gruesas, con un grosor mayor que 60 mm.

20 En el procedimiento según la invención se obtiene una espuma a partir de al menos un material polímero, siendo el material polímero un polímero o copolímero que contiene estireno.

25 Monómeros copolimerizables con insaturación etilénica apropiados son seleccionados a partir del grupo constituido por ácidos alquénicos con 1 a 4 átomos de carbono, sus ésteres, amidas y sales, y dienos con 2 a 6 átomos de carbono. Monómeros con insaturación etilénica especialmente apropiados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, butadieno, divinilbenceno y diacrilato de butanodiol.

Materiales polímeros preferentes contienen más de un 95 % en peso de estireno, un material polímero especialmente preferente es poliestireno.

30 Los materiales polímeros empleables según la invención se pueden obtener según procedimientos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo polimerización a través de radicales, aniónica o catiónica, en substancia, disolución, dispersión o emulsión. Es preferente la polimerización a través de radicales.

35 Los materiales polímeros empleables en el procedimiento según la invención presentan en general pesos moleculares promedio en peso de 100 000 a 300 000 g/mol, preferentemente 120 000 a 270 000 g/mol, de modo especialmente preferente de 160 000 a 240 000 g/mol.

40 En el paso (a) del procedimiento según la invención se calienta al menos un material polímero para obtener un material polímero fundido. A tal efecto es necesario calentar al menos un material polímero a una temperatura por encima de la temperatura de fusión, o bien transición vítrea. Temperaturas apropiadas ascienden en general a 50 hasta 250°C, preferentemente 100 a 220°C, de modo especialmente preferente 180 a 220°C. Si se emplea como material polímero poliestireno, éste material polímero se puede calentar a una temperatura de al menos 180°C, para obtener una fusión.

45 La generación de una fusión de polímero espumable se puede llevar a cabo en la extrusora XPS conocida por el especialista, a modo de ejemplo a través de una construcción en tándem constituida por extrusora de fusión (extrusora primaria) y extrusora refrigerante (extrusora secundaria). El paso (a) del procedimiento según la invención se puede llevar a cabo continua y discontinuamente, de modo preferente continuamente, en el que el polímero se funde en la extrusora primaria, y mediante adición de un agente propulsor (paso (b)) en la extrusora secundaria forma un gel espumable, que genera una espuma continua en la tobera.

El paso (b) del procedimiento según la invención comprende la introducción de un agente propulsor en el material polímero fundido en el paso (a), para la formación de un gel espumable.

Agentes propulsores apropiados comprenden dióxido de carbono, argón, agua, aire y helio. Un agente propulsor preferente es una mezcla de dióxido de carbono y agua.

5 Otra mezcla de agentes propulsores preferente comprende un 20 a un 95 % en peso de dióxido de carbono, un 5 a un 80 % en peso de agua, y un 0 a un 75 % de un alcohol, a modo de ejemplo metanol o etanol, una cetona o un éter.

Por motivos de protección medioambiental es deseable emplear agentes propulsores inorgánicos, si es posible. Dos agentes propulsores inorgánicos especialmente apropiados son dióxido de carbono y agua.

10 La cantidad de agente propulsor que se introduce en el material polímero fundido, para obtener un gel polímero espumable, asciende a 0,2 a 5,0, preferentemente de 0,5 a 3,0, y de modo especialmente preferente de 1,0 a 2,50 mol/kg de material polímero.

15 El agente propulsor se puede introducir en el material polímero fundido mediante cualquier método conocido por el especialista, a modo de ejemplo por medio de una extrusora, un mezclador o una batidora. El agente propulsor se mezcla con el material polímero fundido a presión elevada en una forma de ejecución preferente, siendo suficientemente elevada la presión para evitar esencialmente una dilatación del material polímero fundido, y posibilitar una distribución homogénea del agente propulsor en el material polímero fundido. Presiones apropiadas son 100 a 200 bar (absolutos), preferentemente 150 a 170 bar (absolutos). La temperatura en el paso (b) del procedimiento según la invención se puede seleccionar de modo que el material polímero se presente en estado fundido. Por lo tanto, el paso (b) del procedimiento según la invención se lleva a cabo en general a 100 hasta 180°C, preferentemente a 110 hasta 140°C, y de modo especialmente preferente a 115 hasta 125°C. El paso (b) se puede llevar a cabo de manera continua o discontinua, preferentemente de manera continua.

20 Al material polímero fundido se añade al menos un agente de nucleación. Como agentes de nucleación se pueden emplear productos sólidos inorgánicos finamente divididos, como talco, óxidos metálicos, silicatos o ceras de polietileno, en cantidades generalmente de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 3 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 1,5 % en peso, referido al material polímero. El diámetro de partícula medio del agente de nucleación se sitúa generalmente en el intervalo de 0,01 a 100 µm, preferentemente 20 a 60 µm. Un agente de nucleación especialmente preferente es talco. El agente de nucleación se puede añadir a la fusión de polímero según métodos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo talco HP325, Luzenac Pharma. La adición se puede efectuar en el paso (a) y/o (b).

30 El paso (c) del procedimiento según la invención comprende el espumado del gel espumable, para obtener una estructura espumada, una espuma.

35 En una forma de ejecución preferente, este espumado se obtiene mediante extrusión del material polímero fundido que contiene agente propulsor mediante un dispositivo apropiado, a modo de ejemplo una tobera, en un intervalo de presión más reducida que en el paso (b). El paso (c) se lleva a cabo igualmente a una temperatura a la que el material polímero a espumar se presenta en estado fundido, en general 80 a 125°C, preferentemente 115 a 125°C. Trasladándose el material polímero fundido que contiene un agente propulsor en el paso (c) a una zona en la que domina una presión más reducida, el agente propulsor se transforma en el estado gaseoso. Mediante el gran aumento de volumen se dilata y se espuma el material polímero.

40 El procedimiento según la invención está caracterizado porque en el material polímero fundido se presenta al menos una amida de ácido carboxílico seleccionada a partir del grupo constituido por amida de ácido octadecanoico (amida de ácido esteárico, número CAS 124-26-5), amida de ácido cis-13-docosenoico (amida de ácido erúxico, número CAS 112-84-5), amida de ácido 9-octadecenoico (amida de ácido oleico, número CAS 301-02-0), amida de ácido docosanoico (amida de ácido behénico), amida de ácido hexadecanoico (amida de ácido palmítico), y mezclas de los mismos.

45 Las amidas de ácido carboxílico empleables según la invención se pueden obtener según procedimientos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo mediante reacción, en caso dado catalizada, de los correspondientes ácidos carboxílicos con las correspondientes aminas o amoniaco. Los compuestos son también adquiribles en el comercio.

50 La amida de ácido carboxílico, al menos una, se emplea en el procedimiento según la invención en general en una cantidad de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,8 a un 3 % en peso, a modo de ejemplo un 1 a un 2 % en peso, referido respectivamente al material polímero. La amida de ácido carboxílico, al menos una, se puede añadir al material polímero en los pasos (a) o (b) del procedimiento según la invención. Modos de proceder apropiados son conocidos por el especialista, y comprenden una dosificación de la amida de ácido carboxílico en la zona de fusión de la extrusora al polímero.

5 La espuma obtenible mediante el procedimiento según la invención se distingue por un tamaño aumentado de las células. En la espuma obtenida según la invención se presentan en general 4 a 10, preferentemente 5 a 9, de modo especialmente preferente 8 células por mm de espuma. Mediante el procedimiento según la invención se obtiene de modo especialmente preferente una espuma que presenta a lo sumo 8 células por mm de espuma, de lo que resulta un tamaño medio de célula de 0,1 a 0,25 mm, preferentemente 0,11 a 0,2 mm, de modo especialmente preferente 0,125 mm. El tamaño medio de célula se puede medir mediante métodos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo microscopía electrónica de rastreo. El tamaño de célula aumentado mencionado se puede atribuir al empleo de amidas de ácido carboxílico especiales en el procedimiento según la invención. Mediante las amidas de ácido carboxílico empleadas según la invención se puede espumar el material polímero de modo especialmente conveniente, de modo que son obtenibles directamente, a modo de ejemplo, placas de espuma con grosores de más de 60 mm.

15 En el procedimiento según la invención es posible introducir, en caso dado, otros aditivos en la espuma, a modo de ejemplo cargas inorgánicas, pigmentos, antioxidantes, capturadores de ácido, filtros UV, agentes ignífugos, agentes auxiliares de elaboración y agentes auxiliares de extrusión. Estos aditivos subsiguientes están presentes en general en una cantidad de un 0,5 a un 5 % en peso, preferentemente un 2 % en peso, referido respectivamente al material polímero. Estos aditivos se pueden presentar en el material polímero ya antes del paso (a), o se añaden al material polímero en el paso (a) y/o (b).

20 La espuma obtenida mediante el presente procedimiento se puede emplear para aislar una superficie, aplicándose una capa aislante de espuma obtenida según la invención sobre esta superficie. Esto se puede llevar a cabo en todas las aplicaciones de aislamiento conocidas, a modo de ejemplo en techos, edificios y aparatos domésticos, a modo de ejemplo refrigeradores.

25 La espuma obtenida según la invención se puede moldear en una pluralidad de diferentes piezas espumadas, a modo de ejemplo como piezas reducidas aisladas para aplicaciones, a modo de ejemplo en embalajes, o en piezas de trabajo macizas de tamaño apropiado, preferentemente con un grosor de más de 60 mm. La espuma obtenida mediante el procedimiento según la invención tiene generalmente un grosor de 10 a 150, preferentemente de 10 a 70, de modo muy especialmente preferente 30 a 50 kg/m³.

La figura 1 muestra un registro por microscopía electrónica de rastreo de células de una espuma de poliestireno, que se ha obtenido sin amida de ácido carboxílico, con 10 células por mm.

30 La figura 2 muestra un registro por microscopía electrónica de rastreo de células de una espuma de poliestireno, que se ha obtenido con un 1 % en peso de amida de ácido palmítico. Esta espuma según la invención presenta un índice celular de 6 células/mm.

Ejemplos

Ejemplos según la invención

35 Se obtiene una espuma de poliestireno con el procedimiento según la invención. A tal efecto se funde un polímero de poliestireno con un peso molecular de 220 000 g/mol, y a una temperatura de 200°C en una extrusora XPS. A esta fusión se añade talco como aditivo de nucleación. Como agente propulsor se emplea dióxido de carbono. El espumado se lleva a cabo mediante empleo de una extrusora de doble husillo ZSK 25 a una temperatura de 120°C y una presión de 160 bar (absoluta) en el lado de la fusión, y a una presión de 1 bar (absoluta) en el lado de la espuma. En la tabla 1 se representan diversos experimentos, que se diferencian en las amidas de ácido carboxílico empleadas. El experimento se lleva a cabo como comparación sin amida de ácido carboxílico.

40

Tabla 1: reducción de índice celular de diversas amidas de ácido carboxílico según la invención, en cada caso un 1 % en peso, en el caso de un 0,2 % en peso de talco como aditivo de nucleación respectivamente

Experimento	Amida de ácido carboxílico	Células [1/mm]	Densidad [kg/m ³]
1	-	10	40,8
3	Amida de ácido palmítico	6	41,2
4	Amida de ácido erúcico	6	38,7
5	Amida de ácido behénico	7	41,0
6	Amida de ácido esteárico	6	41,0
7	Amida de ácido oleico	5	43,5

5 Todas las amidas de ácido carboxílico representadas en la tabla 1 muestran una reducción significativa del índice celular.

En la tabla 2 se representa la reducción de índice celular de diversas amidas de ácido carboxílico a diferentes concentraciones de talco. El experimento 8 se llevó a cabo como comparación sin amida de ácido carboxílico.

Tabla 2: reducción del índice celular de diversas amidas de ácido carboxílico, en cada caso un 2 % en peso, a diferentes concentraciones de talco

Experimento	Amida de ácido carboxílico	Cantidad de talco [% en peso]			
		0,2	0,4	0,8	1,6
		Células [1/mm]			
8	-	9,2	11,2	11,4	11,3
9	Amida de ácido palmítico	6,3	6,5	7,8	9,2
10	Amida de ácido erúcico	5,6	5,9	7,5	7,7

10 Las amidas de ácido carboxílico representadas en la tabla 2 muestran una reducción significativa del índice celular a diferentes concentraciones de agente de nucleación.

Ejemplos comparativos

15 Se obtiene una espuma de poliestireno como en los ejemplos según la invención. A diferencia de los ejemplos según la invención se emplea como agente de desnucleación un polietilenglicol con un peso molecular de 200 g/mol, en lugar de amidas de ácido carboxílico. Talco se presenta en una concentración de un 0,2 % en peso. La tabla 3 muestra los resultados:

Tabla 3: reducción del índice celular en el caso de empleo de polietilenglicol con $M = 200$ g/mol a una concentración de un 2 % en peso

Aditivo	Densidad [g/L]	Células [1/mm]
Ensayo en blanco (sin aditivo)	57	8,8
Polietilenglicol, $M = 200$ g/mol	52,6	8,2

5 Este ejemplo comparativo muestra que los polietilenglicoles presentan una reducción del índice celular claramente peor (aumento de las células), y por consiguiente una acción desnucleante peor que las amidas de ácido carboxílico empleadas según la invención, es decir, las amidas de ácido carboxílico presentan una acción desnucleante más fuerte, y son más apropiadas.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de espumas constituidas por al menos un material polímero, que comprende los pasos

5 (a) calentamiento de al menos un material polímero, para obtener un material polímero fundido, al que se añade al menos un agente de nucleación,

(b) introducción de un agente propulsor seleccionado a partir de dióxido de carbono, nitrógeno, argón, agua, aire y helio en el material polímero fundido para la formación de un gel espumable, y

(c) espumado del gel espumable, para obtener una estructura espumada,

10 caracterizado porque en el material polímero fundido se presenta al menos una amida de ácido carboxílico seleccionada a partir del grupo constituido por amida de ácido octadecanoico, amida de ácido cis-13-docosenoico, amida de ácido 9-octadecenoico, amida de ácido docosanoico, amida de ácido hexadecanoico, y mezclas de los mismos, siendo el material polímero un polímero o copolímero que contiene estireno, con un tamaño de célula medio de 0,1 a 0,25 mm.

Fig. 1

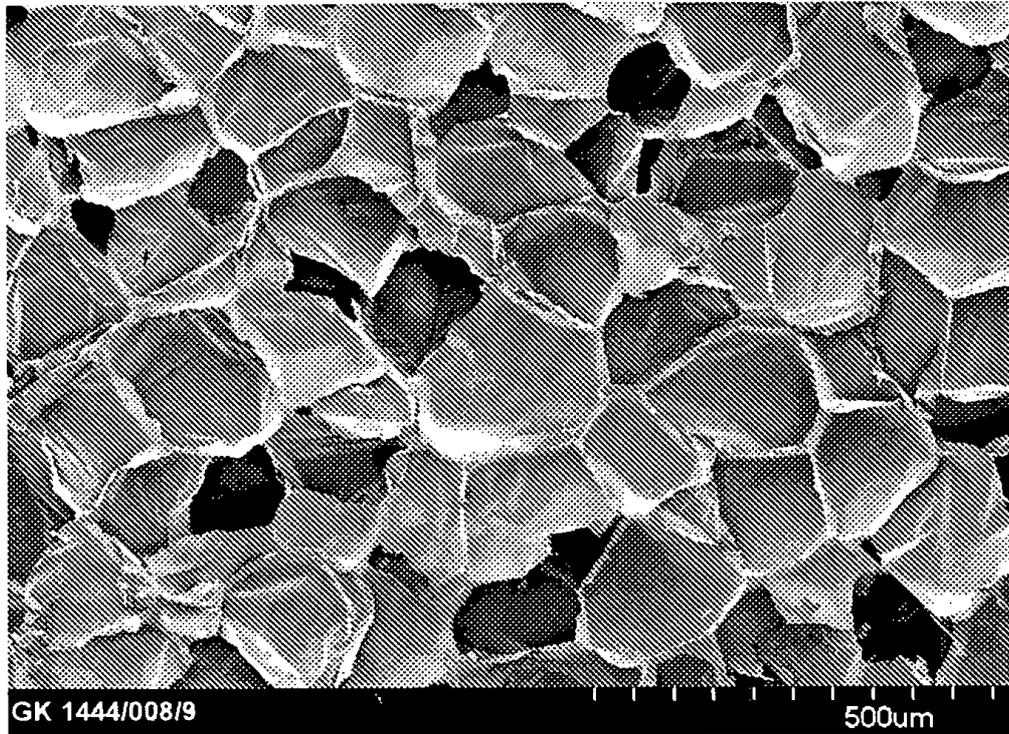


Fig. 2

