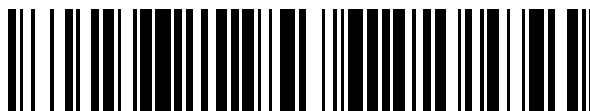


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 755**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/62** (2006.01)  
**B23K 20/10** (2006.01)  
**C08G 18/34** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08J 9/00** (2006.01)  
**C08J 9/10** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07734818 .3**  
96 Fecha de presentación: **05.06.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2024411**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Formulaciones para productos celulares de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo, productos celulares mejorados de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo y procedimiento para producir dichos productos celulares mejorados de polímero expandido**

30 Prioridad:  
**08.06.2006 IT MI20061107**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.06.2012**

73 Titular/es:  
**DIAB INTERNATIONAL AB  
REPSLAGAREGATAN SOFIERO IND. OMR,  
312 22 LAHOLM, SE**

72 Inventor/es:  
**LAURI, Leone;  
ANG, Sam Shehyee;  
STIGSSON, Jan Jerry Christian y  
BRESSAN, Raffaella**

74 Agente/Representante:  
**Curell Aguilá, Mireia**

ES 2 382 755 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

5 Formulaciones para productos celulares de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo, productos celulares mejorados de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo y procedimiento para producir dichos productos celulares mejorados de polímero expandido.

10 La presente invención se refiere a formulaciones para productos celulares de polímero expandido, a base de cloruro de polivinilo, a productos celulares mejorados de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo y a un procedimiento para producir dichos productos celulares mejorados de polímero expandido.

15 Ejemplos de formulaciones en el estado actual de la técnica para productos celulares, a base de PVC consisten en una mezcla de cloruro de polivinilo, de uno o más isocianatos, tales como toluen-diisocianato y/o polimetileno-polifenil-isocianato, uno o más anhídridos, tales como el anhídrido maleico y/o el anhídrido ftálico, uno o más compuestos de vinilideno, tales como estireno y acrilonitrilo, un agente espumante, uno o más compuestos estabilizantes térmicos, tales como el sulfato de plomo tribásico, el fosfito de plomo dibásico o el ftalato de plomo dibásico. Más ejemplos de compuestos estabilizantes térmicos se dan a conocer en los documentos EP 0458404 y EP 0513930. Dichos productos se obtienen por muchos procedimientos como, por ejemplo, por el procedimiento dado a conocer en el documento IT 1.224.390.

20 Otro ejemplo de formulación para una mezcla de partida destinada a preparar el conjunto de espuma rígida de PVC reticulado se da a conocer en el documento WO 2005/092958, que se refiere, sin embargo, a un proceso discontinuo y una formulación que requiere la presencia de compuestos epoxidados en una cantidad comprendida entre el 3 y el 15% como estabilizantes y plastificantes.

25 Sin embargo, los productos que pueden obtenerse partiendo de dichas formulaciones se caracterizan por determinados campos de propiedades mecánicas y los productos en espuma requieren periodos prolongados de gelificación a presión, tiempos de expansión prolongados y tiempos de curado prolongados.

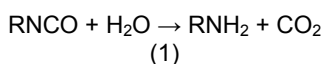
30 Dichos inconvenientes se deben, por ejemplo, a la utilización de cloruro de polivinilo que aumenta la acidez del medio de reacción y/o a la utilización de anhídrido ftálico. Por otra parte las selecciones de la resina de PVC y del anhídrido son muy importantes, la primera debido a que no se crea un medio ácido y la segunda debido a su colocación al final de la cadena del polímero, lo que da lugar a una mayor fragilidad del polímero expandido.

35 Generalmente, los productos celulares de espuma de polímero se producen mezclando los polvos (PVC, anhídrido, agentes de hinchamiento químicos, estabilizantes de PVC y en algunos casos retardadores de llama y pigmentos) con líquidos (isocianatos y a veces plastificantes) en una mezcla apenas viscosa.

40 Dicha mezcla, de consistencia espesa, después de ser compuesta en un disolvente, se funde en un molde, y la temperatura aumenta a continuación bajo presión, hasta que se alcanza una temperatura de 150°C a 200°C, con objeto de que tenga lugar la gelificación del cloruro de polivinilo y la descomposición del agente de hinchamiento. De hecho, el moldeo produce una inversión de fase de la mezcla viscosa que forma el gel de polímero. Además los agentes de hinchamiento químicos se descomponen para formar nitrógeno gaseoso que se disuelve en el gel para formar burbujas diminutas.

45 El artículo semiexpandido obtenido, es decir, el "embrión", completará su espumación al calentarse en presencia de agua caliente o vapor, cuando se expande a la densidad deseada. La expansión en agua caliente o vapor es el resultado del gel calentado que permite el crecimiento en el nitrógeno disuelto y el gas adicional formado por reacción con el contenido de isocianato del gel con agua que se está difundiendo en el gel.

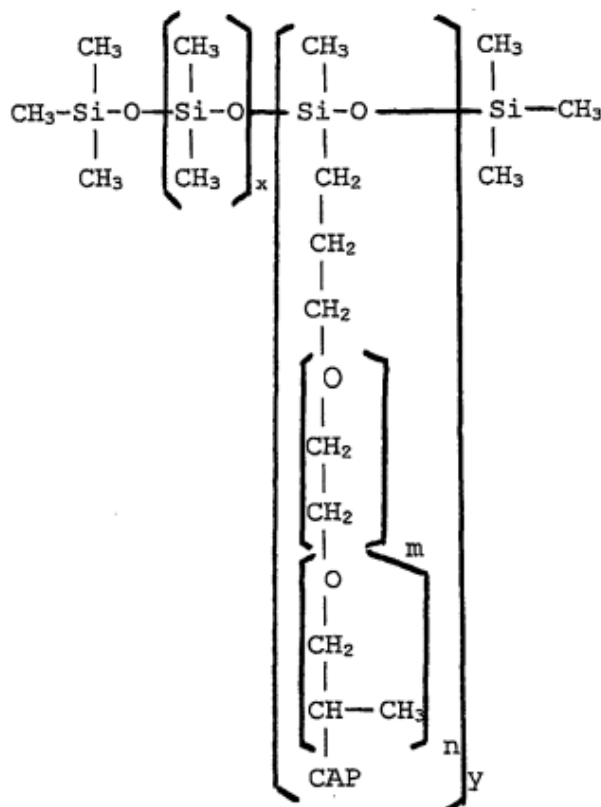
50 Las reacciones químicas tienen lugar durante el moldeo, en el que los agentes químicos de hinchamiento se descomponen con una emisión gaseosa de nitrógeno y durante la expansión en la que tiene lugar una serie compleja de reacciones de agua, isocianato y anhídrido. Cuando los productos semiexpandidos (embrión) se ponen en agua caliente o vapor, el agua se difunde en el material. En el material pueden suceder varias reacciones posibles. La reacción más probable es la reacción (1) siguiente en la que los isocianatos reaccionan con agua para formar amina.



60 Esta es una reacción controlada por la velocidad de difusión del agua y dependiendo del valor del pH. Algo del gas CO<sub>2</sub> formado puede difundirse fuera del material, pero la mayor parte del gas permanecerá en el material que se expandirá para formar la espuma rígida.

65 El objetivo general de la presente invención es el de suministrar una formulación para productos de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo, superando los inconvenientes del estado actual de la técnica, dando un producto de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo, con propiedades mecánicas definitivamente

- 5 aumentadas con respecto a los productos existentes, presentando el procedimiento de producción al mismo tiempo una presión del ciclo muy corta, baja expansión y tiempos de curado muy cortos. Por otra parte las formulaciones de los productos de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo según la presente invención no requieren la presencia de estabilizantes o plastificantes que son, por el contrario, necesarios en los productos del estado de la técnica. Además, las formulaciones según la presente invención permiten obtener un producto expandido con una "compatibilidad" muy elevada con todos los preimpregnados a base de poliésteres, de polivinilésteres, de compuestos epoxi, que se utilizan en la industria de todo el mundo. Además el procedimiento de producción presenta también una fuerte reducción de costes.
- 10 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es una formulación para un producto celular de polímero expandido, y un procedimiento para preparar dicho producto según las reivindicaciones 1, 17 y 19 respectivamente. Además las formas de realización preferidas de la invención están reivindicadas en las reivindicaciones restantes.
- 15 El cloruro de polivinilo preferido es un homopolímero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K que oscila entre 60 y 75 y un valor de pH del extracto acuoso que oscila entre 9 y 11.
- El cloruro de polivinilo más preferido es un homopolímero de cloruro de polivinilo con un valor K de 70 (DIN ES ISO 1628-2) y un valor de pH del extracto acuoso igual a 10 (DIN ES ISO 1060-2).
- 20 Los isocianatos preferidos según la presente invención son los difenilmetano-4,4'-diisocianatos (4,4'-MDI) modificados. Entre los posibles 4,4'-MDI modificados, las mezclas de 4,4'-MDI y 4,4'-MDI reaccionaron con carbodiimida para preparar MDI modificados con uretonimina son más preferidas. Aún más preferida es una mezcla de aproximadamente 70% de 4,4'-MDI con aproximadamente 30% de mezcla carbodiimida/uretonimina.
- 25 Los anhídridos preferidos según la presente invención son el anhídrido metil-tetrahidroftálico, el anhídrido 4-metil-hexahidroftálico o el anhídrido ciclohexano-1,2-dicarboxílico. El anhídrido más preferido es una mezcla de anhídrido ciclohexano-1,2-dicarboxílico y de anhídrido 4-metil-hexahidroftálico en una proporción 70/30.
- 30 Los tensioactivos según la presente invención se seleccionan de entre tensioactivos de silicona convencionales siendo los copolímeros de injerto de poliéter de silicona los tensioactivos más preferidos, teniendo el más preferido la estructura química siguiente:



(I)

- 35 representando x unidades de dimetilsiloxano; representando y unidades de metilsiloxano; representando m unidades

EO; representando n unidades PO y representando CAP grupos de terminación de cadena.

Los agentes espumantes según la presente invención se seleccionan de entre 2,2'-azobis isobutironitrilo (AZDN) y azodicarbonamida (ADC) y mezcla de los mismos.

La formulación según la presente invención puede contener también un catalizador seleccionado de entre N,N'-dimetilbencilamina o N-hidroxialquil carboxilatos de amonio cuaternario y mezclas de los mismos.

Dicho N-hidroxialquil carboxilato de amonio cuaternario es preferentemente el compuesto siguiente  $((\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}))^+(\text{HCOO})^-$ .

Una formulación especialmente preferida según la presente invención comprende un homopolímero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K de 70 y un valor de pH del extracto acuoso igual a 10; una mezcla de 4,4'-MDI y 4,4'-MDI se hace reaccionar con carbodiimida para preparar MDI modificado con uretonimina; una mezcla de anhídrido ciclohexano-1,2-dicarboxílico y anhídrido 4-metil-hexahidroftálico en una proporción 70/30; copolímeros de injerto de poliéter de silicona según la fórmula (I), 2,2'-azobis-isobutironitrilo (AZDM) y azodicarbonamida (ADC).

Los componentes de la formulación según la presente invención oscilan en las cantidades siguientes expresadas como porcentaje en peso con respecto al peso total: cloruro de polivinilo en una cantidad comprendida entre 35 y 60%; por lo menos un anhídrido en una cantidad entre 1 y 20%, por lo menos un isocianato en una cantidad comprendida entre 20 y 50%; por lo menos un agente espumante en una cantidad comprendida entre 0,5 y 7%; por lo menos un tensioactivo en una cantidad entre 0,08 y 0,8%.

Los porcentajes preferidos son los siguientes: cloruro de polivinilo en una cantidad que oscila entre 40 y 55%; por lo menos un anhídrido en una cantidad entre 2 y 15%; por lo menos un isocianato en una cantidad entre 30 y 45%; por lo menos un agente espumante en una cantidad entre 3 y 4,5%; por lo menos un tensioactivo en una cantidad entre 0,1 y 0,6%.

El catalizador está presente en una cantidad que oscila entre 0 y 0,1%, preferentemente entre 0,02 y 0,05%.

En particular, la presencia del tensioactivo es muy importante, porque, la regulación del sistema, tiene una influencia directa sobre la estructura/orientación celular. Además la elección del isocianato es esencial para la obtención de un producto de polímero expandido que presenta propiedades mecánicas mejoradas, con referencia específica al porcentaje de tensión de cizallamiento.

Pueden cepillarse bloques curados para retirar la piel dura que rodea el bloque curado. Tras el cepillado, el bloque puede laminarse antes del tratamiento posterior. Después de un procedimiento de cepillado o laminado el bloque o la lámina pueden pulirse para proporcionar una tolerancia dimensional mejor.

Otro objetivo de la presente invención son los bloques o paneles que pueden obtenerse según el procedimiento de la presente invención.

La principal ventaja del producto y del procedimiento de la presente invención consiste en el que la reacción de isocianatos con agua es en realidad más rápida que según los procedimientos del estado actual de la técnica, gracias a PVC específico utilizado según la presente invención, que tiene el valor K reivindicado y el valor de pH básico del extracto acuoso. Por lo tanto, el tiempo de gelificación es menor, la gelificación es muy rápida, y como consecuencia, también los procedimientos de formación del embrión y del moldeado son en realidad más rápidos.

La otra ventaja principal de las formulaciones y de los productos según la presente invención es que, muy sorprendentemente, los productos poliméricos expandidos en espuma según las presentes invenciones están dotados de características mecánicas definitivamente mejoradas, es decir, resistencia a la compresión, módulo de compresión, resistencia a la tracción, módulo de tracción, resistencia al cizallamiento, módulo de cizallamiento y tensión de cizallamiento mejorados, medidos según normas internacionales (como ASTM, ISO).

Más ventajas del producto y del procedimiento según la presente invención está también en el tiempo de expansión para formar el embrión, que definitivamente es inferior que en los procedimientos de la técnica anterior, estando comprendidos entre 50 minutos y 2 horas según el presente procedimiento de la invención.

Cuando la etapa de expansión en seco está presente, permite obtener un producto de la densidad deseada con los valores incluso más mejorados tanto desde un punto de vista físico-químico como desde un punto de vista estético.

Una ventaja más del producto y del procedimiento según la presente invención es que, para los productos con densidades entre 30 y 80 kg/m<sup>3</sup>, los ciclos de hinchamiento y curado constan de una sola etapa que requiere aproximadamente 24 horas, en comparación con los tiempos del ciclo de curado del estado actual de la técnica de muchos días en función de la densidad.

Para los productos que tienen densidad media o alta, a saber de 100 a 400 kg/m<sup>3</sup> o más, las dos fases son distintas y la etapa de curado dura hasta el final de la reacción.

5 En vista de las consideraciones anteriores, es evidente que una ventaja adicional del procedimiento según la presente invención consiste en plantas definitivamente más sencillas y más económicas.

10 Una ventaja adicional de las formulaciones según la presente invención es que no hay necesidad de estabilizantes ni plastificantes, ni compuestos epoxi, que actúan como plastificantes según las páginas 7 y 16 del documento WO 2005/092958.

10 Los ejemplos siguientes se dan para explicar mejor el contenido de la presente invención pero no son restrictivos.

### Ejemplo 1

15 Preparación del producto (A)

En un disolventor/mezclador, se mezclaron 1000 kg de la formulación de partida activa indicada en (A') en la tabla 1 siguiente, a una temperatura, creciente de 10 a 23°C, con una tolerancia de 1 a 2°C, durante 20 a 25 minutos, añadiéndose PVC a los demás componentes durante este periodo de 20 a 25 minutos. El mezclado se finalizó entonces con 2 a 5 minutos a un vacío de aproximadamente 0,8-0,9 bar, hasta obtener un producto viscoso pastoso.

20 Los moldes de aluminio o acero se rellenaron a continuación con el producto pastoso. La profundidad del molde es de 28 mm. Los moldes rellenos se calentaron a continuación entre 170°C y 175°C a una presión de 200 a 400 bar durante un periodo de prensado total de 23 minutos (50 segundos x 28 mm).

25 La expansión del producto enfriado a temperatura ambiente, se realizó en vapor durante aproximadamente 24 horas y a una temperatura de aproximadamente 95°C, disminuyendo progresivamente hasta 80 a 85°C. Todas las reacciones finalizaron en este periodo de 24 horas. Por consiguiente no se realizó ninguna etapa de curado.

30 El producto de polímero expandido celular final obtenido de este modo a base de PVC está dotado de propiedades particularmente sorprendentes e interesantes que se indican en la tabla 2.

### Ejemplo 2

35 Preparación del producto (B)

40 Siguiendo el mismo procedimiento dado a conocer en el ejemplo 1, pero en presencia de una etapa de expansión en seco, se obtuvo un producto celular adicional de polímero expandido a base de PVC (B) partiendo de 1300 kg de la formulación de partida activa indicada en (B') en la tabla 1 siguiente, estando dotado dicho producto celular final de polímero expandido a base de PVC (B) de propiedades mecánicas que se indican en la tabla 2.

45 Antes de realizar la etapa de expansión dada a conocer en el ejemplo 1, una expansión en seco del producto, enfriado a temperatura ambiente, se llevó a cabo en atmósfera anhidra, llevando al producto a una temperatura de 75°C en 30 minutos, elevando a continuación la temperatura a 98°C en 45 minutos y a continuación dejando el producto a 98° durante 75 minutos.

### Ejemplo 3

50 Preparación del producto (C)

55 Siguiendo el mismo procedimiento dado a conocer en el ejemplo 2, se obtuvo un producto celular adicional de polímero expandido a base de PVC (C) partiendo de 1200 kg de la formulación de partida activa indicada en (C') en la tabla 1 siguiente, estando dotado dicho producto celular final de polímero expandido a base de PVC (C) de propiedades mecánicas que se indican en la tabla 2.

### Ejemplo 4

Preparación del producto (D)

60 Siguiendo el mismo procedimiento dado a conocer en el ejemplo 2, con la excepción de la etapa de expansión, se obtuvo un producto celular adicional de polímero expandido a base de PVC (D) partiendo de 1200 kg de la formulación de partida activa indicada en (D') en la tabla 1 siguiente, estando dotado dicho producto celular final de polímero expandido a base de PVC (D) de propiedades mecánicas que se indican en la tabla 2.

65 En el caso del producto (D) la expansión se hizo en agua caliente y/o vapor durante aproximadamente 2 horas y a una temperatura de aproximadamente 95 a 98°C. El producto expandido se enfrió a temperatura ambiente,

utilizando posiblemente medios de enfriamiento adecuados para acelerar la etapa de enfriamiento.

A continuación se llevó a cabo una etapa de curado en agua caliente y/o vapor a una temperatura de 40 a 70°C hasta el final de todas las reacciones.

5

**Ejemplo 5 comparativo**

Preparación del producto (E)

10 Siguiendo el mismo procedimiento dado a conocer en el ejemplo 2, se obtuvo un producto celular adicional de polímero expandido a base de PVC (E) partiendo de 1000 kg de la formulación de partida activa indicada en (E') en la tabla 1 siguiente, estando dotado dicho producto celular final de polímero expandido a base de PVC (E) de propiedades mecánicas que se indican en la tabla 2.

15

Tabla 1

Formulaciones activas de los ejemplos 1 a 4 y ejemplo 5 comparativo

Componentes (%)	(A')	(B')	(C')	(D')	(E')
PVC	48,0	48,0	47,9	48,0	48,48
AN70/30	11,5	6	3,2	3,2	9
AZDN	4,5	3,5	3,8	3,0	3,8
ADC	0,8	0,7	0,5	0,5	0,8
CD MDI	30,7	35,5	40,5	41,2	31,9
PMDI	4	6	4	4	6
Tensioactivo	0,5	0,3	0,1	0,1	-
Catalizador	-	-	-	-	0,02

20

En la tabla 1, las abreviaturas corresponden a los materiales siguientes:

PVC es un homopolímero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K de 70 (DIN ES ISO 1628-2), un número de viscosidad de 125 cm<sup>3</sup>/g (DIN ES ISO 1628-2), un valor de pH del extracto acuoso (DIN ES ISO 1060-2) igual a 10, como por ejemplo el producto comercializado con la denominación comercial Vestolit P 1353 K por la compañía Vestolit GmbH.

25

AN70/30 es una mezcla de anhídrido ciclohexano-1,2-dicarboxílico y anhídrido 4-metil-hexahidroftálico con una concentración de anhídrido ciclohexano-1,2-dicarboxílico de aproximadamente 70% y una concentración de anhídrido 4-metil-hexahidroftálico de aproximadamente 30%, como por ejemplo el producto comercializado con la denominación comercial Anhídrido 70-30 por la compañía LonzaGroup.

30

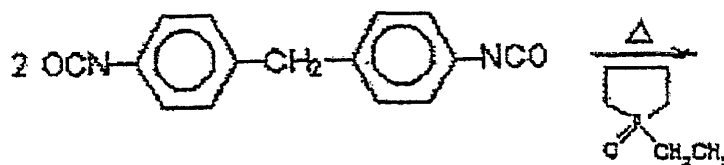
AZDN es 2,2'-azobis-isobutironitrilo, como por ejemplo el producto comercializado con la denominación comercial AZDN A por la compañía Elf Atochem-Atofina;

35

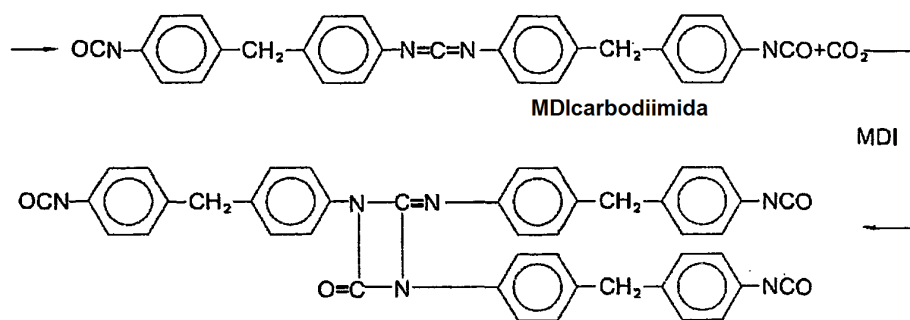
ADC es azodicarbonamida como por ejemplo el producto comercializado con la denominación comercial POROFOR ADC/F-C2 por la compañía Lanxess.

CD MDI es un difenilmetano-4,4'-diisocianato modificado con uretonimina (4,4'-MDI) obtenido según el esquema siguiente:

40



(4,4'-MDI) están catalizados con óxido de fosfolina (en procesos discontinuos) o con fosfato de trietilo en el proceso continuo, a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C;



La carbodiimida reacciona con MDI para hacer uretonimina.

- 5 La mezcla resultante, a saber CD MDI, es aproximadamente 70% de MDI con 30% de mezcla de carbodiimida/uretonimina.

CD MDI es un producto como por ejemplo el producto comercializado con la denominación comercial Desmodur CD por la compañía Bayer AG.

- 10 PMDI es MDI polimérico, a saber un metilen difenil diisocianato polimérico.

El tensioactivo consta de copolímeros de injerto de poliéter de silicona como, por ejemplo, el producto comercializado con la denominación comercial DC193 por la compañía Air Products.

- 15 El catalizador del ejemplo E es N,N'-dimetilbencilamina.

### Ejemplo 6 comparativo

- 20 Preparación del producto (F)

En un disolvedor/mezclador, se mezclaron 1000 kg de la formulación siguiente, a una temperatura, creciente de 10°C a 23°C, con una tolerancia de 1 a 2°C, durante 20 a 25 minutos, añadiéndose PVC a los demás componentes durante este periodo de 20 a 25 minutos hasta obtener un producto viscoso pastoso.

- 25 La formulación de partida consiste en 9% de PMDI, 15,0% de TDI (toluendiisocianato), 8,0% de anhídrido maleico, 55% de un homopolímero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K de 80 a 85 y un valor de pH del extracto acuoso igual a 4-7, 7,0% de anhídrido ftálico, 3,6% de AZDN, 1,1% de ADC, 0,5% de TAU (monómero de estireno de vinilideno) y 0,8% de CaCO<sub>3</sub>.

- 30 Los moldes de aluminio o acero se rellenaron a continuación con el producto pastoso. La profundidad del molde es de 28 mm. Los moldes rellenos se calentaron a continuación entre 170°C y 175°C a una presión de 200 a 400 bar durante un periodo de prensado total de 23 minutos (50 segundos x 28 mm).

- 35 La expansión se realizó en agua caliente y/o vapor durante por lo menos 13 horas y a una temperatura de aproximadamente 95°C a 98°C. El producto expandido se enfrió a temperatura ambiente, posiblemente utilizando medios de refrigeración adecuados para acelerar la etapa de enfriamiento.

- 40 A continuación, se llevó a cabo una etapa de curado en agua caliente y/o vapor a una temperatura de 40 a 70°C durante por lo menos 2 días hasta el final de todas las reacciones.

El producto celular F de polímero expandido final obtenido de este modo a base de PVC está dotado de las propiedades que se indican en la tabla 2.

- 45 En la tabla 2 siguiente, se dan a conocer las propiedades mecánicas de los productos celulares de polímero expandido según los ejemplos 1 a 4 de la presente invención y de los productos de los ejemplos 5 y 6 comparativos.

Tabla 2

Propiedad	Unidad de medición	A	B	C	D	E Comp	F Comp
Densidad nominal ISO 845	Kg/m <sup>3</sup>	48	80	80	130	60	60
Resistencia a la compresión* ASTM D 1621	MPa	0,7	1,4	1,55	3,1	1,0	0,78
Módulo de compresión* ASTM D 1621	MPa	60	105	110	180	80	62
Resistencia a la tracción* ASTM D 1623	MPa	1,4	2,7	2,8	4,8	1,9	1,2
Módulo de tracción* ASTM D 1623	MPa	60	105	105	180	80	40
Resistencia al cizallamiento ASTM C 273	MPa	0,6	1,2	1,3	2,2	0,8	0,66
Módulo de cizallamiento ASTM C 273	MPa	18	30	34	60	24	20
Tensión de cizallamiento ASTM C 273	%	18	30	38	40	22	8,45

\* perpendicular al plano. Todos los valores se midieron a +23°C.

5 Los productos A, B y E pueden utilizarse para la inmensa mayoría de las aplicaciones del compuesto en las que se emplean tanto los procesos de laminado manual como el moldeado cerrado tal como la infusión.

10 Con los productos A, B y E, se han hecho mejoras importantes en todas las áreas de rendimientos críticos con respecto al producto según el estado de la técnica. Las propiedades de resistencia se han aumentado desde el 15% hasta aproximadamente el 50%, mientras que las propiedades de cizallamiento presentan ganancias aún mayores con respecto a los productos de la técnica anterior.

15 La elongación a la rotura ha aumentado hasta el 50% y también la ductilidad se ha mejorado notablemente. Tanto la estabilidad térmica como la dimensional presentan también mejoras significativas. De hecho, los productos A, B y E pueden procesarse hasta 90°C con cambios mínimos de dimensiones. Las temperaturas de operación continua son de -200°C a +70°C. El producto expandido obtenido de este modo puede utilizarse en estructuras encajonadas, para exposición al exterior, con temperaturas de piel externa hasta de 85°C. Los productos A, B y E pueden utilizarse como material nuclear para aplicaciones industriales, de transporte y marinas utilizando el curado a temperatura ambiente, a base de sistemas de resinas de estireno, epoxi y poliuretano. Dichos productos expandidos pueden obtenerse en láminas planas o curvadas así como en kits.

25 La principal propiedad ventajosa de los productos C y D es la muy alta compatibilidad con todos los preimpregnados a base de poliestirenos, a base de ésteres de vinilo, a base de compuestos epoxi, utilizados en la industria de todo el mundo.

30 Los productos C y D se caracterizan por su muy alta compatibilidad con preimpregnados (tanto preimpregnados a alta temperatura como preimpregnados a baja temperatura), gracias a la estabilidad de dimensiones del material a bajas temperaturas y a altas temperaturas, señalados claramente por el alto valor de la temperatura de distorsión térmica (HDT, por sus siglas en inglés) (medida según la norma DIN 53424) igual a 170°C, en comparación con los valores de 115 a 130°C típicos de los materiales según el estado actual de la técnica. Dicha compatibilidad muy alta se hace posible también porque la acidez de los productos C y D expandidos es sustancialmente igual a cero (medida según la norma UNI EN ISO 2114).

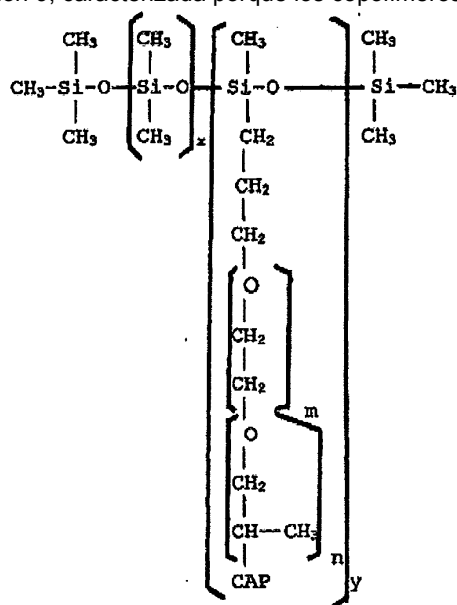
35 Las pruebas de despegue con resistencia a la fractura con resina de poliéster, resina de éster de vinilo o preimpregnados dan los siguientes resultados:

40 El producto C tiene una resistencia al despegue de aproximadamente 1000 J/m<sup>2</sup>, el producto D tiene una resistencia al despegue de aproximadamente 1600 J/m<sup>2</sup>, mientras que los productos, que tienen densidades similares, según el estado actual de la técnica presentan valores de resistencia al despegue de aproximadamente 650-700 J/m<sup>2</sup>.



REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n para un producto celular de pol3mero expandido a base de cloruro de polivinilo que comprende: del 35 al 60% en peso con respecto al peso total, de un homopol3mero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K comprendido entre 60 y 85 y un valor de pH del extracto acuoso comprendido entre 8 y 12; del 20 al 50% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un isocianato seleccionado de entre is3meros y hom3logos de difenilmetano-4,4'-diisocianato y difenilmetano-4,4'-diisocianatos modificados y mezclas de los mismos, del 1 al 20% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un anh3drido seleccionado de entre el grupo constituido por anh3drido succ3nico, anh3drido tetrahidroft3lico, anh3drido hexahidroft3lico, anh3drido metiltetrahidroft3lico, anh3drido 4-metil-hexahidroft3lico, anh3drido ciclohexano-1,2-dicarbox3lico, anh3drido metil-endometilen-tetrahidroft3lico, anh3drido dodecenil-succ3nico, anh3drido trimel3tico y mezclas de los mismos; del 0,08 al 0,8% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un tensioactivo, del 0,5 al 7% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un agente espumante.
2. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada porque el cloruro de polivinilo es un homopol3mero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K comprendido entre 60 y 75 y un valor de pH del extracto acuoso comprendido entre 9 y 11.
3. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada porque el cloruro de polivinilo es un homopol3mero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K de 70 y un valor de pH del extracto acuoso igual a 10.
4. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada porque el isocianato se selecciona de entre difenilmetano-4,4'-diisocianatos modificados (4,4'-MDI) y mezclas de los mismos.
5. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada porque el isocianato se selecciona de entre mezclas de 4,4'-MDI y 4,4'-MDI que se hacen reaccionar con carbodiimida para preparar MDI modificados con uretonimina.
6. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 5, caracterizada porque la mezcla es una mezcla de aproximadamente 70% de 4,4'-MDI con aproximadamente 30% de mezcla carbodiimida/uretonimina.
7. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada porque los anh3dridos se seleccionan de entre el anh3drido metil-tetrahidroft3lico, el anh3drido 4-metil-hexahidroft3lico, el anh3drido ciclohexano-1,2-dicarbox3lico y mezclas de los mismos.
8. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada porque el anh3drido es una mezcla de anh3drido ciclohexano-1,2-dicarbox3lico y de anh3drido 4-metil-hexahidroft3lico en una proporci3n 70/30.
9. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada porque el tensioactivo se selecciona de entre copol3meros de injerto de poli3ter de silicona.
10. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 9, caracterizada porque los copol3meros de injerto de poli3ter de silicona son



(I)

representando x unidades de dimetilsiloxano; representando 4 unidades de metilsiloxano; representando m unidades EO; representando n unidades PO y representando CAP grupos de terminación de cadena.

- 5 11. Formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque los agentes espumantes se seleccionan de entre 2,2'-azobis isobutironitrilo (AZDN) y azodicarbonamida (ADC) y mezcla de los mismos.
12. Formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende además un catalizador seleccionado de entre N,N'-dimetilbencilamina o N-hidroalquilcarboxilatos de amonio cuaternario y/o mezclas de los mismos.
- 10 13. Formulación según la reivindicación 12, caracterizada porque el N-hidroalquil carboxilato de amonio cuaternario es  $((\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{OH}))^+(\text{HCOO})^-$ .
- 15 14. Formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende un homopolímero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K de 70 y un valor de pH del extracto acuoso igual a 10; una mezcla de 4,4'-MDI y 4,4'-MDI que se hace reaccionar con carbodiimida para preparar MDI modificado con uretonimina; una mezcla de anhídrido ciclohexano-1,2-dicarboxílico y anhídrido 4-metil-hexahidroftálico en una proporción 70/30; copolímeros de injerto de poliéter de silicona según la fórmula (I), 2,2'-azobis-isobutironitrilo (AZDM) y azodicarbonamida (ADC).
- 20 15. Formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque los componentes de la formulación oscilan en las cantidades siguientes expresadas como porcentaje en peso con respecto al peso total: cloruro de polivinilo en una cantidad comprendida entre 40 y 55%; por lo menos un anhídrido en una cantidad comprendida entre 2 y 15%; por lo menos un isocianato en una cantidad comprendida entre 30 y 45%; por lo menos un agente espumante en una cantidad comprendida entre 3 y 4,5%; por lo menos un tensioactivo en una cantidad comprendida entre 0,1 y 0,6%.
- 25 16. Formulación según la reivindicación 12, caracterizada porque el catalizador está presente en una cantidad comprendida entre 0 y 0,1%, preferentemente entre 0,02 y 0,05%.
- 30 17. Producto celular de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo que puede obtenerse a partir de una formulación que consiste en una mezcla que comprende: del 35 al 60% en peso con respecto al peso total, de un homopolímero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K comprendido entre 60 y 85 y un valor de pH del extracto acuoso comprendido entre 8 y 12; del 20 al 50% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un isocianato seleccionado de entre isómeros y homólogos de difenilmetano-4,4'-diisocianato y difenilmetano-4,4'-diisocianatos modificados y mezclas de los mismos; del 1 al 20% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un anhídrido seleccionado de entre el grupo constituido por anhídrido succínico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido 4-metil-hexahidroftálico, anhídrido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, anhídrido metil-endometilen-tetrahidroftálico, anhídrido dodecenil-succínico, anhídrido trimelítico y mezclas de los mismos; del 0,08 al 0,8% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un tensioactivo, del 0,5 al 7% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un agente espumante.
- 35 18. Producto celular de polímero expandido a base de cloruro de polivinilo que puede obtenerse a partir de una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16.
- 40 19. Procedimiento para la preparación de un producto celular de polímero expandido que puede obtenerse a partir de una formulación que consiste en una mezcla que comprende del 35 al 60% en peso con respecto al peso total, de un homopolímero de cloruro de polivinilo que tiene un valor K comprendido entre 60 y 85 y un valor de pH del extracto acuoso comprendido entre 8 y 12; del 20 al 50% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un isocianato seleccionado de entre isómeros y homólogos de difenilmetano-4,4'-diisocianato y difenilmetano-4,4'-diisocianatos modificados y mezclas de los mismos; del 1 al 20% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un anhídrido seleccionado de entre el grupo constituido por anhídrido succínico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido 4-metil-hexahidroftálico, anhídrido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, anhídrido metil-endometilen-tetrahidroftálico, anhídrido dodecenil-succínico, anhídrido trimelítico y mezclas de los mismos; del 0,08 al 0,8% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un tensioactivo, del 0,5 al 7% en peso con respecto al peso total, de por lo menos un agente espumante; comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- 45 50 55 60 65
- a) componer la mezcla mezclando los componentes en un disolvedor al vacío, preferentemente de 0,7 a 0,99 bar, más preferentemente de 0,8 a 0,9 bar, obteniendo un producto pastoso;
  - b) verter el producto pastoso de la etapa a) en un molde y hacer que se gelifique por la acción de la temperatura y la presión durante un periodo comprendido entre 40 segundos y 1 minuto por cada mm de altura del producto pastoso en el molde, para obtener un producto moldeado semiexpandido (embrión);
  - c) refrigerar el producto moldeado semiexpandido (embrión) hasta la temperatura ambiente;
  - d) en el caso de productos con una densidad final inferior a  $80 \text{ kg/m}^3$ , añadir el producto enfriado de la etapa c) al vapor (80-100°C) para expandir hasta la densidad final durante un periodo de tiempo de aproximadamente 24 horas;

o

- 5 e) en el caso de productos con una densidad final superior a  $80 \text{ kg/m}^3$ , añadir el producto enfriado de la etapa c) a agua caliente y/o vapor ( $80\text{-}100^\circ\text{C}$ ) para expandir hasta la densidad final durante un periodo de tiempo comprendido entre 50 min. y 2 horas; enfriar los productos expandidos obtenidos de este modo hasta la temperatura ambiente y a continuación tratar en agua pulverizada y/o vapor ( $40\text{-}70^\circ\text{C}$ ) para que reaccione cualquier isocianato restante (curado), obteniendo bloques o paneles curados.
- 10 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque en la etapa (b) la gelificación se lleva a cabo a una temperatura típica de gelificación del PVC, comprendida entre  $150$  y  $200^\circ\text{C}$ , preferentemente entre  $160$  y  $180^\circ\text{C}$ , a una presión comprendida entre  $200$  y  $400 \text{ bar/cm}^2$ .
21. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el producto obtenido en la etapa (c), antes de ser sometido a la etapa d) o a la etapa e), se somete a una etapa de expansión en seco durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 2 horas, a una temperatura comprendida entre  $75$  y  $100^\circ\text{C}$  en atmósfera anhidra.
- 15 22. Bloques o paneles que pueden obtenerse según el procedimiento de las reivindicaciones 19, 20 ó 21.