

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 894**

51 Int. Cl.:

C08J 9/06 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07122852 .2**

96 Fecha de presentación: **11.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1932876**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2008**

54 Título: **Método para la preparación de espumas poliméricas**

30 Prioridad:
12.12.2006 EP 06125949

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
Weiss, Axel;
Bothe, Marc;
Nolte, Rainer;
Krüger, Christian;
Landherr, Kenneth y
Wildburg, Gerald

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 382 894 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

Método para la preparación de espumas poliméricas.

La presente invención se refiere a un método para la preparación de espumas poliméricas así como a un proceso para la extrusión de espuma, un polímero (P) que se usa en este proceso.

5 Se entiende que los ejemplos mencionados de la invención solo sirven para explicar la invención y de ninguna manera tienen la intención de restringirla. Igualmente, las posibilidades de combinación mencionadas de manera específica sirven solamente como ejemplo. Por lo tanto, otras combinaciones adecuadas también son parte de la invención. Los objetos y modalidades de la presente invención pueden deducirse de las reivindicaciones o se mencionan en la descripción.

10 Las espumas poliméricas pueden usarse para muchos propósitos industriales y pueden producirse favorablemente. Las espumas pueden producirse principalmente a partir de composiciones de resina de poli(haluro de vinilo) a bajos costes y se caracterizan por una alta estabilidad mecánica y química. Esta combinación de propiedades dignas de esfuerzo ha conducido a que particularmente las composiciones de resina de poli(haluro de vinilo) y las espumas de poli(haluro de vinilo) han encontrado un amplio uso. Las espumas de poli(haluro de vinilo) combinan las características arriba mencionadas con otras propiedades positivas, por ejemplo bajo empleo de material, bajo peso o buenas propiedades de aislamiento e insonorización. Con frecuencia, las propiedades de las espumas de poli(haluro de vinilo) pueden mejorarse aún más usando materiales adyuvantes adecuados, por lo cual se hacen posibles nuevas aplicaciones industriales o características como eficiencia en costes o calidad del producto. Un criterio importante para evaluar nuevos agentes adyuvantes de espumado es la densidad de la espuma polimérica generada (densidad de la espuma). Esta representa una medida para la eficiencia del espumado y muestra valores bajos en el caso de espumas poliméricas fuertemente espumadas. Puesto que las espumas de poli(haluro de vinilo) particularmente encuentran un amplio uso, existe una demanda permanente de espumas de poli(haluro de vinilo) con bajas densidades de espuma y, por consiguiente, una demanda permanente de agentes aditivos de espumado más eficientes los cuales son adecuados principalmente para el espumado de composiciones de resina de poli(haluro de vinilo).

A fin de apoyar el espumado de polímeros o para optimizarlos ya se usan diferentes agentes adyuvantes de espumado pero cuya eficiencia con frecuencia es limitada y por lo tanto no es satisfactoria.

EP 0 911 358 A1 divulga, por ejemplo, el uso de polímeros en emulsión que contienen de 20 a 75 % de metacrilato en metilo como agente adyuvante para el espumado de composiciones de resina de poli(cloruro de vinilo).

30 EP 1 153 936 B1 describe un método de polimerización en emulsión con presencia de pequeñas cantidades de iones de Cu y de Fe, por lo cual se obtienen polímero con masas molares particularmente altas. Los polímeros generados pueden usarse, entre otras, como agentes adyuvantes para la extrusión de espumas de poli(haluro de vinilo). Por medio de estos métodos, según el documento, también son accesibles polímeros que contienen ácido, los cuales pueden usarse como formadores de película en textiles, en el sector de la construcción o en el arte.

35 Tal como se representó arriba, existe una demanda permanente de espumas poliméricas con las densidades de espuma más bajas posibles. Por lo tanto, el objetivo era proporcionar un nuevo agente adyuvante de espumado y un método para su uso el cual mejorara el espumado de polímeros, principalmente de composiciones de resina de poli(haluro de vinilo). Otro objetivo era proporcionar mezclas y combinaciones que faciliten la producción de espumas poliméricas y particularmente de espumas de poli(haluro de vinilo) o que mejoren sus propiedades como, por ejemplo, la densidad de espuma. El objetivo era proporcionar también un método para la extrusión de espuma con el cual se mejoraran las propiedades de las espumas producidas.

45 Estos objetivos se alcanzaron mediante la comprensión de que usando monómeros de ácido carboxílico polimerizables por radicales libres, principalmente en combinación con metacrilato de metilo, pueden obtenerse polímeros (P), principalmente polímeros (P) con al menos 60 % en peso de metacrilato de metilo incorporado al polímero, los cuales conducen a una densidad de espuma ostensiblemente reducida de las espumas poliméricas frente a una muestra comparativa. Usando el método de la invención o usando los polímeros (P) es posible producir espumas poliméricas, particularmente espumas de poli(haluro de vinilo), con densidades de espuma muy bajas, en cuyo caso la densidad de espuma obtenida puede determinarse según el método de la fuerza de ascensión. Con este método se determina el peso de al menos dos espumas poliméricas producidas de manera idéntica por medio de una balanza analítica. A continuación se determina el volumen de la espuma polimérica mediante inmersión en un cilindro de medición lleno con agua destilada a temperatura ambiente. A partir de la diferencia de volúmenes antes y después de la inmersión se calcula la densidad de espuma.

Por lo tanto, son objetos de la invención un método para la preparación de espumas poliméricas, por medio de un polímero (P) que contiene de 0,3 a 3 % en peso, respecto del peso total de (P), de un componente A que se deriva

de ácidos carboxílicos polimerizables por radicales libres (monómero (A)), así como espumas poliméricas que se produjeron usando el polímero (P) correspondiente en calidad de agente adyuvante de espumado. Un objeto más de la invención es un método para extrusión de espuma usando el polímero (P), el uso del polímero (P) como agentes adyuvantes del espumado así como el uso de ácido carboxílico polimerizable por radicales libres (monómero (A)) para la preparación de un polímero (P) y el uso de ácido carboxílico polimerizable por radicales libres (monómero (A)) en un método para extrusión de espuma.

Polímeros (P)

De acuerdo con la invención el polímero (P) contiene de 0,3 a 3 % en peso, preferible de 0,5 a 2,5 % en peso, particularmente preferible de 1 a 2 % en peso, y muy particularmente preferible de 0,8 a 1,5 % en peso, respecto del peso total del polímero (P), del componente A.

Según la invención el componente A se deriva de ácidos carboxílicos polimerizables por radicales libres, ramificados o no ramificados, alquílicos, arílicos o cíclicos (monómero (A)). Ejemplos de tales ácidos carboxílicos polimerizables por radicales libres son: ácido acrílico, ácido maléico, ácido itacónico o ácidos alquilacrílicos de C₁ a C₆ tales como ácido isopropilacrílico, ácido dodecilacrílico, ácido metacrílico, ácido butilacrílico o ácido ciclohexilacrílico. Como monómero (A) también puede emplearse una combinación de estos ácidos. Se prefieren ácido acrílico o ácido metacrílico. Particularmente se prefiere ácido acrílico.

Además, el polímero (P) empleado en el proceso de la invención puede contener otro componente B que se deriva de ésteres del ácido metacrílico (monómero (B)).

Como monómero (B) son adecuados ésteres alquílicos, arílicos o cíclicos, ramificados o no ramificados, del ácido metacrílico. Por ejemplo, un metacrilato de alquilo con un residuo de alquilo de C₁ a C₈, ramificado, no ramificado o anular, como metacrilato de metilo, metacrilato de 2-etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo. Obviamente también es posible emplear una combinación de estos como monómero (B). Se prefiere usar metacrilato de metilo solo.

Por lo regular, el polímero (P) contiene de 60 a 99,7 % en peso del componente B. El contenido del componente B es preferiblemente de 70 a 99,5 % en peso y particularmente preferible de 75 a 90 % en peso del componente B, cada caso respecto del peso total del polímero (P).

Opcionalmente, el polímero (P) aún puede contener otro componente C (monómero (C)), el cual se deriva de monómeros de diferente tipo y preferiblemente de ésteres del ácido acrílico.

Como monómero (C) se toman en consideración, por ejemplo, ésteres del ácido acrílico. Ejemplos de tales ésteres son: acrilatos de alquilo de C₁ a C₈, ramificados, no ramificados o anulares, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isopropilo, acrilato de dodecilo, acrilato de ciclohexilo. Como monómero (C) también puede usarse una combinación de ésteres del ácido acrílico.

Como monómero (C) se usan preferiblemente acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. Particularmente se prefiere usar acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo solos..

El polímero (P) contiene de manera típica de 0 a 37,7 % en peso, preferible de 0 a 29,5 % en peso y muy particularmente preferible de 8,5 a 24,2 % en peso del componente C, que se deriva de monómeros (C).

Los porcentajes en peso usados se refieren siempre al peso total del polímero (P) en estado seco y suman hasta 100 %. Para esto se seca el polímero (P) en una estufa de secado a 140 °C hasta que el peso se mantuvo constante.

Combinaciones preferidas de los monómeros (A), (B) y (C) son combinaciones cualesquiera de los monómeros (A), (B) y (C) respectivamente preferidos. En tal caso, los monómeros (A), (B) o (C) respectivamente usados de manera preferida también pueden usarse, combinados o solos, respectivamente para uno de los componentes A, B o C. Pero también pueden usarse solos o en tal combinación como uno de los componentes A, B o C con los otros componentes A, B o C, que se compone de un o de una combinación de los monómeros (A), (B) o (C) respectivamente preferidos.

En una forma de realización el polímero (P) contiene de 0,8 a 1,5 % de ácido acrílico como componente A, de 75 a 90 % en peso de metacrilato de metilo como componente B y de 8,5 a 24,2 % en peso de acrilato de butilo como componente C, o como sus unidades estructurales monoméricas. Los porcentajes en peso se refieren respectivamente al peso total del polímero (P).

En una forma más de realización el polímero (P) contiene de 1 a 2 % en peso de ácido acrílico como componente A, de 78 a 79 % en peso metacrilato de metilo como componente B y 20 % en peso de acrilato de butilo como componente C, o como sus unidades estructurales monoméricas. Los porcentajes en peso se refieren respectivamente al peso total del polímero (P).

5 El método de la invención comprende el uso de uno o varios polímeros (P), que contienen preferiblemente de 0,5 a 2 % en peso, respecto de del peso total del polímero (P), del componente A como unidad estructural. De manera particularmente preferible, el método comprende el uso de 0,5 a 2 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de estos como componente A. De manera muy particularmente preferida el método comprende el uso de 0,8 a 1,5 % en peso del ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de estos como componente A.

10 La polimerización del polímero (P) puede efectuarse, por ejemplo, mediante polimerización aleatoria o como polimerización en bloques y por ejemplo en forma de una polimerización en emulsión, polimerización en suspensión o una polimerización en solución. En el método de la invención se prefiere una polimerización en emulsión, particularmente se prefiere una polimerización en emulsión por radicales libres, muy particularmente se prefiere una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres.

15 Para el experto en la materia son conocidos per se métodos para la realización de una polimerización en emulsión por radicales libres. Los monómeros pueden cargarse ya sea en forma conjunta o se adicionan continuamente o en porciones, en este caso los monómeros puede estar presentes respectivamente en forma conjunta, en combinación o individualmente. De acuerdo con la invención, para la preparación del polímero (P) se cargan preferiblemente todos los monómeros y la polimerización se realiza en forma de una polimerización por lotes.

20 Para una polimerización en emulsión pueden usarse diferentes emulsionantes. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo: sales de metal alcalino de ácidos grasos de cadena larga, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilbenceno o sulfonatos alquilados de éter de bifenilo, por ejemplo sales de Na de sulfonatos de cadena larga, principalmente sulfonatos de éter de bifenilo sustituidos con alquilo, sales del ácido abiético o sus derivados o ésteres de ácido sulfosuccínico. Los emulsionantes pueden usarse individualmente o en mezclas de diferentes emulsionantes y adicionarse de una vez o en porciones. Usualmente se usan de 0,01 a 5 % en peso de emulsionante, respecto del peso total de la mezcla de polimerización. En una forma de realización del método de la invención se usan de 0,01 a 3 % en peso de emulsionante, respecto del peso total de la mezcla de polimerización. Se prefiere adicionar el emulsionante en varias porciones y en tiempos diferentes. En una forma de realización primero se adiciona una parte de la cantidad de emulsionante y en al menos un segundo punto de tiempo las cantidades del emulsionante restantes.

35 Para el método de la invención se toma en consideración una gran cantidad de iniciadores. Se prefieren iniciadores solubles en agua. Iniciadores adecuados son, por ejemplo: persulfato de sodio, potasio o amonio, hidroperóxido de ter-butilo, azocompuestos hidrosolubles así como las sales del ácido 4,4'-azobis[4-cianopentanoico] o hidrocioruro de 2,2'-azobis[2-amidinopropano]. Para polimerizaciones a temperatura relativamente baja son adecuados principalmente sistemas rédox de un persulfato o un hidroperóxido así como un agente de reducción en enlace con un sulfato de hierro (II). Agentes de reducción adecuados son, por ejemplo, metabisulfito de sodio, hidroximetansulfonato de sodio y ácido ascórbico.

40 Ventajosamente se usan pequeñas cantidades de iniciador, por ejemplo menor a 0,1 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros. Se prefieren cantidades menores a 0,05 % en peso y particularmente preferible menores a 0,02 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de los monómeros.

45 Para el método de la invención pueden adicionarse el iniciador o el agente de reducción individualmente o en mezcla con otras sustancias en el mismo punto del tiempo o en diferentes puntos de tiempo, en porciones o como cantidad total y en forma sólida o líquida, por ejemplo como solución, a la mezcla de polimerización. El iniciador y el agente de reducción pueden componerse respectivamente de un tipo o de diferente tipo. Por ejemplo, el iniciador puede consistir de una cantidad de iniciadores de tipo diferente. En una forma de realización de la invención se usa un sistema rédox de persulfato de sodio e hidroximetansulfonato de sodio, en cuyo caso primero se adiciona persulfato de sodio y en otro punto de tiempo hidroximetansulfonato de sodio.

50 La reacción de polimerización de la invención puede realizarse a temperatura permanente o a temperaturas diferentes. Se prefiere realizar una polimerización en emulsión a temperaturas en el rango de 30 a 95 °C. Usualmente, la mezcla de polimerización se somete a un perfil de temperatura. Se prefiere iniciar la polimerización a una baja temperatura y a continuación se eleva la temperatura.

En una forma de realización, la mezcla de polimerización se calienta a una temperatura en el rango de 10 a 40 °C, después de adicionar el iniciador y de la siguiente adición después de algunos minutos del agente de reducción y de un tiempo de espera más de algunos minutos se calienta uniformemente por un lapso de tiempo de al menos una

media hora de 30 a 70 °C y después de al menos otra media hora a una temperatura interna en el rango de 50 a 100 °C se enfría a temperatura ambiente.

5 De acuerdo con la invención pueden adicionarse emulsionantes e iniciadores conjuntamente o por separado a la mezcla de polimerización. En una forma de realización, el iniciador se adiciona como penúltimo y un agente de reducción se adiciona como último componente.

La duración, temperatura y proporción de presión de la polimerización de la invención pueden variar en un rango amplio y adaptarse al respectivo propósito de uso. Una forma de realización preferida puede deducirse de los ejemplos.

10 El valor K del polímero (P) se encuentra ventajosamente mayor a 140, preferible mayor a 160, particularmente preferible mayor a 175 y muy particularmente preferible mayor a 180 y se mide según DIN EN ISO 1628-1 a 25 °C y una concentración de polímero de 0,1 g/100 ml en tetrahidrofurano.

15 El tamaño de partícula del polímero (P) puede ajustarse seleccionando las condiciones de polimerización tal como se describen, por ejemplo, en la DE 2 130 989. El tamaño de partícula depende, entre otras cosas, de la velocidad de agitación. De acuerdo con la invención, los diámetros de partícula promedio d_{50} (promedio en volumen) están preferiblemente en el rango de 50 a 300 nm, de manera particularmente preferida un tamaño de partícula promedio está en el rango de 70 a 250 nm. Muy particularmente se prefieren diámetro de partículas en el rango de 70 a 200 nm. En una forma de realización, el polímero (P) tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de 170 a 190 nm. El diámetro de partícula promedio d_{50} puede determinarse por medio de la dispersión dinámica de luz de una emulsión acuosa al 0,005 a 0,01 % en peso a 23 °C mediante el diámetro de la evaluación acumulada de la función de autocorrelación medida según la norma ISO 13321.

20 Al final de la polimerización el contenido de sólidos de la emulsión se encuentra preferiblemente en el rango de 30 a 60 % en peso, respecto del peso total de la emulsión, o de la dispersión. El contenido de sólidos de la emulsión usualmente se eleva durante la polimerización de tal manera que la emulsión pasa paulatinamente a una dispersión. Una forma de realización preferida de la invención es la preparación de una dispersión mediante polimerización por lotes en la que las unidades estructurales monoméricas se mezclan completamente en el reactor antes del inicio de la polimerización. El polímero (P) puede obtenerse de la emulsión, o de la dispersión mediante todas las técnicas adecuadas. Esto puede pasar, por ejemplo, mediante precipitación filtración y secamiento a continuación. Para la precipitación puede enfriarse, por ejemplo, o usarse una coagulación de ácido o una precipitación por salificación. La coagulación de ácido puede realizarse, por ejemplo, con ácido sulfúrico o sales del mismo. La precipitación por salificación puede realizarse, por ejemplo, con cloruro de aluminio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio o acetato de calcio.

25 El polímero (P) puede obtenerse en forma mojada, húmeda o seca como tortas filtradas o polvo, por ejemplo. Se prefiere obtener el polímero (P) como polvo seco. Para secar, el polímero (P) puede secarse por congelamiento (liofilizarse) o secarse por atomización, por ejemplo. De manera alternativa puede usarse una combinación de ambos métodos de secamiento. Particularmente se prefiere el secamiento por atomización por el cual el polímero (P) puede obtenerse como un polvo casi anhidro.

35 El secamiento por atomización puede realizarse de una manera conocida como se describe, por ejemplo, en el Spray drying handbook, K. Masters, 4th Edition, 1985, en las páginas de 171 a 354 y en las páginas de 520 a 524. Para el método de la invención, la temperatura de entrada del gas de secado a la torre de atomización se encuentra convenientemente en el rango de 100 a 200 °C, mientras que la temperatura del polímero seco (P) a la salida de la torre de aspersion (temperatura de salida) se encuentra preferiblemente en el rango de 40 a 100 °C. En casos particulares obviamente también puede ser necesario desviarse de estos valores.

En una forma de realización, la temperatura de entrada se encuentra en el rango de 140 a 180 °C, la temperatura de salida se encuentra en el rango de 60 a 90 °C.

45 Mediante el secamiento por atomización el polímero (P) se obtiene por lo regular como polvo capaz de fluir con un diámetro de partícula de 50 a 500 μm , principalmente con un diámetro de partícula de 100 a 300 μm .

Métodos para extrusión de espuma

50 El polímero (P) puede usarse de manera individual o en combinación con polímeros (P) de otra composición o en combinación con otros agentes adyuvantes de espumado para la extrusión de espumas. Otros agentes adyuvantes de espumado son todos los tipos de sustancias que pueden apoyar el espumado de polímeros y no son agentes propulentes, por ejemplo copolímeros de alto grado de polimerización a base de polimetacrilato de metilo, los cuales no corresponden a un polímeros (P), y por ejemplo se componen de 80 % en peso de metacrilato de metilo y 20 % en peso de acrilato de n-butilo.

Se prefiere emplear el polímero (P) como agente adyuvante de espumado. Particularmente se prefiere usar el polímero (P) con un valor K mayor a 175 como agente adyuvante de espumado

En el método de la invención para la extrusión de espuma puede usarse el polímero (P) para espumar los polímeros de todo tipo. Los polímeros que pueden espumarse mediante el método de la invención puede ser o bien homopolímeros o bien copolímeros. Los homo- o copolímeros pueden componerse de poli(haluros de vinilo), preferiblemente poli(cloruro de vinilo) (PVC) u otros polímeros.

Otros polímeros pueden ser, por ejemplo: polietilenos, polipropilenos, poliamidas, polioximetilenos, poliestirenos, policarbonatos, poli(fluoruros de vinilideno), poli(óxidos de fenileno), poli(metacrilatos de metilo), politetrafluoretilenos, polímeros de perfluoralcoxi, o polímeros o copolímeros con, por ejemplo, alquil(de C₂-C₁₀)(met)acrilatos, estirenos, α -metilestirenos, acrilonitrilos, metacrilonitrilos, éteres de vinilo, éteres de alquilo-vinilo, como éteres de vinilo-metilo o éteres de vinilo-butilo, ésteres de vinilo como acetatos de vinilo, propionatos de vinilo, cloruros de vinilideno, olefinas como etileno o propileno, así como con anhídridos de ácido maléico o polieterimidias o mezclas de estos, como unidades estructurales monoméricas.

Además se toman en consideración mezclas de polímeros o aleaciones de polímeros. Mezclas e polímeros o aleaciones de polímeros preferidas son combinaciones de poli(haluros de vinilo) y otros polímeros. Por ejemplo, las mezclas de polímeros o las aleaciones pueden componerse de polímeros de poli(cloruro de vinilo) y homo- o copolímeros de estireno, preferiblemente α -metilestireno, o de poli(cloruro de vinilo) y homo- o copolímeros de acrilonitrilos o de poli(cloruro de vinilo) y homo- o copolímeros de alquil(de C₂-C₁₀) (met)acrilatos, preferible homo- o copolímeros de metacrilatos de metilo, que contienen más de 70 % en peso de metacrilato de metilo como unidades estructurales monoméricas.

Si se usa el polímero (P) para espumar polímeros, que también pueden usarse para la preparación del polímero (P), entonces la composición en porcentaje en peso o el tipo de las unidades estructurales monoméricas usadas, o ambos del polímero (P), se desvían de la composición en porcentajes en peso o del tipo de las unidades estructurales monoméricas usadas, o ambos, del polímero a espumarse.

Muy particularmente se prefieren mezclas de polímeros o aleaciones de polímeros que contienen poli(haluros de vinilo). El contenido de poli(haluros de vinilo) en las mezclas de polímeros o aleaciones de polímero se encuentra por lo regular en un rango mayor a 50 % en peso. Preferiblemente se encuentra en un rango mayor a 80 % en peso, cada caso respecto del peso total de la mezcla de polímero o de la aleación de polímero.

Se prefiere el polímero (P) para la extrusión de espuma de las composiciones de resina de poli(haluro) y principalmente para la preparación de espumas de poli(haluro de vinilo), en cuyo caso el polímero (P) es adecuado para numerosos tipos de composiciones de resina de poli(haluro de vinilo). Las composiciones de resina de poli(haluro de vinilo) son preferiblemente co- u homopolímeros del cloruro de vinilo, principalmente copolímeros del cloruro de vinilo con al menos 80 % en peso de cloruro de vinilo, respecto del peso total de las composiciones de resina de poli(haluro de vinilo). De manera particularmente preferida se trata de homopolímeros del cloruro de vinilo. De manera muy particularmente preferida se trata de poli(cloruro de vinilo).

De acuerdo con la invención el polímero (P) se usa con los otros polímeros y principalmente con las composiciones de resina de poli(haluro de vinilo) en un rango de cantidades de 0,5 a 20 % en peso. Preferiblemente se usa en un rango de cantidades de 2 a 15 % en peso, particularmente preferible en un rango de cantidades de 3 a 10 % en peso y muy particularmente preferible en un rango de cantidades de 5 a 10 % en peso, respecto del peso total del polímero a espumar y del polímero (P).

El polímero (P) puede usarse en forma seca, por ejemplo después de un secado por atomización, o en forma húmeda, por ejemplo después de una precipitación o filtración.

De acuerdo con la invención, los polímeros, preferiblemente la composición de resina de poli(haluro de vinilo), se mezclan con uno o varios polímeros (P) y opcionalmente uno o varios agentes propelentes o uno o varios agentes adyuvantes de espumado o uno o varios aditivos o una combinación cualquiera de estos. Como agentes propelentes se toman en consideración, además de los agentes propelentes físicos, principalmente agentes propelentes químicos. Por lo regular estos son mezclas de un ácido, principalmente ácido cítrico y de un compuesto que se descompone bajo el influjo del ácido. Tales mezclas pueden componerse, por ejemplo, de ácido cítrico e hidrogenocarbonato de sodio. En una forma de realización se usa una combinación de una preparación de diamida de ácido azodicarboxílico e hidrogenocarbonato de sodio. En otra forma de realización se usa una sola preparación de diamida de ácido azodicarboxílico.

La cantidad de agente propelente se encuentra preferiblemente en un rango de 0,05 a 20 % en peso, particularmente preferible en un rango de 1 a 10 % en peso, respecto del peso total del polímero a espumar. El experto en la materia conoce de la literatura informaciones sobre agentes propelentes posibles, por ejemplo del

Plastics Additives Handbook, 5th Edition, 2001, Editorial Hanser Verlag, Editor H. Zweifel, en las páginas de 701 a 713.

5 Aditivos posibles son: agentes de modificación para mejorar la resistencia al impacto, resistencia a la distorsión por calor o resistencia a la intemperie, estabilizantes como estabilizantes a la luz o a la radiación UV o como estabilizantes de PVC, lubricantes, agentes antibloqueo, antiestáticos, fibras de vidrio, arcilla, partículas de carbón, plastificantes, agentes ignífugos, materiales de carga, colorantes. El tipo y cantidad de los aditivos puede variar según el propósito de uso más tarde de la espuma de polímero.

10 La cantidad usada respectivamente de los aditivos posibles puede variar aquí en grandes rangos según el tipo del aditivo. El experto en la materia conoce las indicaciones sobre los posibles aditivos que se dan en la literatura, por ejemplo en Plastics Additives Handbook, 5th Edition, 2001, editorial Hanser Verlag, editor H. Zweifel, para antioxidantes en las páginas 10 a 19, para estabilizantes frente a la luz o UV en las páginas 247 a 403, para estabilizantes de PVC en las páginas 442 a 465, para lubricantes en las páginas 536 a 548, para agentes antibloqueo en las páginas 587 a 589, para antiestáticos en las páginas 632 a 636, para agentes ignífugos en las páginas 685 a 689, para colorantes en las páginas 822 a 850 o para materiales de carga en las páginas 914 a 935.

15 En una forma de realización de la invención, el o los polímeros (P) se encuentran en una mezcla con al menos otro componente como el o los polímeros, principalmente la composición de resina de poli(haluro de vinilo), o uno o varios agentes propelentes, uno o varios otros agentes adyuvantes de espumado o uno o varios aditivos. Esto puede ocurrir en forma de una mezcla que contiene al menos un polímero (P) y se sigue procesando en otro sitio o en otro punto del tiempo. De manera alternativa la mezcla puede estar presente en forma de una combinación. Como una combinación se entiende aquí una aglomeración de al menos un polímero (P) y al menos uno de los componentes mencionados en contenedores separados, los cuales por su parte pueden encontrarse en un recipiente común. Los componentes se ajustan preferiblemente entre sí en sus cantidades relativas. La combinación contiene por lo regular informaciones técnicas referentes al polímero (P) y a los componentes, las informaciones técnicas contienen principalmente datos sobre las proporciones de cantidad para el procesamiento adicional de los componentes.

25 De acuerdo con la invención, la mezcla del o de los polímeros (P) con el o los polímeros, o con uno o varios agentes propelentes, con uno o varios agentes adyuvantes de espumado, o con uno o varios aditivos, puede realizarse en un amplio rango de temperaturas. La temperatura puede cambiar durante el mezclado y, si es necesario, influenciarse de manera dirigida. Los puntos de fusión y de ebullición delimitan el rango adecuado de temperaturas así como la estabilidad térmica de los materiales y equipos usados. Por lo regular, la mezcla se efectúa a una temperatura en el rango de 25 a 150 °C, particularmente preferible en un rango de 60 a 130 °C y muy particularmente preferible en un rango de 90 a 120 °C. En una forma de realización se usa una temperatura en el rango de 100 a 120 °C.

30 La mezcla de acuerdo con la invención puede efectuarse mediante un dispositivo de mezcla adecuado. Esta puede ocurrir, por ejemplo, en un mezclador con calentamiento, en un mezclador de Henschel, un mezclador de Banbury, un mezclador V, un mezclador de cinta, un amasador o en una extrusora, por ejemplo una extrusora de un tornillo, de varios tornillo o de pistón. En una forma de realización se usa un mezclador con calentamiento.

35 El o los polímeros (P), el o los polímeros, agentes propelentes, materiales adyuvantes de espumado o aditivos pueden adicionarse como componentes de mezcla al dispositivo de mezcla simultáneamente, en combinación o individualmente, y de manera continua o en porciones, en forma sólida o líquida. En circunstancias, los dispositivos de mezcla de igual o diferente tipo pueden usarse en serie o en paralelo, en cuyo caso en los dispositivos de mezcla pueden mezclarse respectivamente cantidades iguales o diferentes de los componentes de mezcla iguales o diferentes en forma igual o diferente y en condiciones iguales o diferentes.

40 Además de la temperatura, el experto en la materia puede ajustar las propiedades de la mezcla mediante la intensidad de mezclado y la forma de los componentes de mezcla. La intensidad de mezclado puede influenciarse por el tipo del dispositivo de mezcla así como sus condiciones de operación, tales como la cantidad de revoluciones, la forma del aparato para revolver o las proporciones de presión que rijan. Si los componentes de mezcla se presentan en forma sólida, el tamaño de partícula y las propiedades mecánicas de los componentes de mezcla afectan la operación de mezcla. Si los componentes de mezcla se presentan en forma líquida, sus propiedades también dependen del tipo del solvente eventualmente presente y de la concentración de los componentes de mezcla.

45 Las propiedades pretendidas de la mezcla, como una distribución homogénea o no homogénea de los componentes de mezcla o las propiedades mecánicas, por ejemplo su capacidad de flujo, dependen de la propiedades pretendidas de la espuma polimérica y pueden optimizarse mediante experimentos rutinarios para el ajuste respectivo de la formulación.

50 Los polímeros, o las composiciones de resina de poli(haluro de vinilo), mezclados con el o los polímeros (P) y los otros componentes de mezcla eventuales, pueden procesarse de manera que puedan espumarse libremente o

forzosamente. El término "espumarse libremente" se refiere aquí a un proceso de espumado continuo en el que el material que viene de una dirección puede espumarse libremente en todas las cinco direcciones espaciales que quedan sin que deba operarse contra una presión que sea mayor a la presión del aire que rige en el momento. El término "espumarse forzosamente" se refiere aquí a un proceso en el que el material espumable está impedido de espumarse libremente en al menos un lado; es decir, debe operarse contra una presión que es mayor a la presión del aire que rige en el momento. Las espumas poliméricas y principalmente las espumas de poli(haluro de vinilo) pueden producirse de acuerdo con la invención mediante métodos conocidos, preferiblemente mediante extrusión de espuma.

La extrusión de espuma puede realizarse con extrusoras adecuadas, por ejemplo con extrusoras de un tornillo, de varios tornillos o de pistón.

Para el método de la invención para la extrusión de espuma la extrusora se llena con los componentes de mezcla mezclados o sin mezclar, principalmente con el o los polímeros (P) y el polímero a espumarse, por lo regular en forma de polvo o de gránulos.

Dentro de la extrusora se mezclan los componentes de mezcla no mezclados y se homogeneizan. La construcción de las extrusoras es variable y debe adaptarse al propósito respectivo; por ejemplo, el número y la geometría de los tornillos de extrusora utilizados dependen del propósito correspondiente. Por lo regular, la extrusora se subdivide en una zona de llenado, una zona de compresión, una zona de desgasificación, una zona de procesamiento y una pieza terminal. Antes de la pieza terminal se encuentra usualmente un tamiz a través del cual se extrude la composición generada. Este tamiz tiene, por lo regular, tamaños de agujero de 120 a 150 μm , en cuyo caso también son posibles tamaños de agujero de 45 μm .

Tamaños de agujero pequeños conducen por lo regular a un extrudido particularmente homogéneo y mejoran usualmente la calidad de los productos extrudidos. Para apoyar las reacciones que eventualmente transcurren y para obtener una viscosidad determinada, la extrusora es operada de manera típica en diferentes segmentos con temperatura diferente y se calienta o se enfría de manera correspondiente. De esta manera, la masa de extrusión sigue un perfil de temperatura cuya configuración depende de la tarea respectiva y, por ejemplo, del tipo del polímero y de la viscosidad deseada que está presente. A fin de alcanzar resultados óptimos, el ajuste del tiempo de residencia de la composición de extrusión en la extrusora, o bien del tiempo de residencia en la respectiva zona de temperatura, puede ser de importancia. El tiempo de residencia puede ajustarse, por ejemplo, mediante la velocidad de los tornillos y el respectivo trayecto en la extrusora. Otro factor para la extrusión de espuma son las proporciones de presión en la extrusora. Los ajustes óptimos para la respectiva tarea pueden ser determinados por el experto en la materia mediante experimentos rutinarios.

De acuerdo con la invención, la extrusión también puede efectuarse en la forma de la coextrusión. En tal caso se extruden simultáneamente al menos dos polímeros por lo regular con propiedades diferentes, por lo cual, por lo regular, un polímero es recubierto, o envuelto, por otro polímero. Como polímeros para esto se consideran en principio todos los polímeros naturales o sintéticos. Se prefiere envolver o recubrir polímeros sintéticos con una espuma preparada de acuerdo con la invención.

Por medio de la extrusión de espuma de acuerdo con la invención también es posible envolver o recubrir materiales no poliméricos, por ejemplo metales o materiales de silicio, principalmente alambre de cobre, de acero, tubos de metal o fibras de vidrio.

La espuma preparada puede encontrarse, por ejemplo, en el interior o en la superficie del producto preparado. Según el propósito de uso, la composición extrudida puede espumarse libremente u forzarse a una forma más o menos definida. Métodos usuales para la extrusión de polímeros se encuentran, por ejemplo en: Handbuch der Kunststoffextrusionstechnik II, Extrusionsgrundlagen (Manual de la tecnología de extrusión de plásticos II, Fundamentos de la extrusión), editorial Hanser Verlag, 1986, en las páginas de 424 a 484 o en Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, editorial Hanser Verlag, 1991, en las páginas 243 a 272.

Las espumas preparadas según los métodos de la invención pueden seguir procesándose a continuación. El polímero, procesado en correspondencia con el método, preferiblemente la composición de resina de poli(haluro de vinilo), se espuma forzosamente a fin de generar partes moldeadas con la superficie más lisa posible y una o varias capas de espuma. Estas capas de espuma pueden distinguirse entre sí, por ejemplo, en sus propiedades mecánicas o químicas o su densidad de espuma. También es posible que la densidad de la espuma se modifique dentro de una capa de espuma, por ejemplo, se incrementa hacia la pared de la pared moldeada espumada forzosamente. El número, el tamaño y la distribución de tamaños de las burbujas de gas en la espuma son decisivos para las propiedades de la espuma.

Los productos espumados forzosamente de acuerdo con la invención se distinguen por lo regular por una superficie particularmente lisa y, por lo tanto, una superficie bien imprimible, por ejemplo.

Preferiblemente, el método o las espumas poliméricas, mezclas o combinaciones que contienen el polímero (P) pueden usarse para la preparación de tubos, placas de espuma, perfiles y otras piezas moldeadas, por ejemplo tableros para publicidad, partes de coches (autopartes) o muebles, mangueras, revestimientos, por ejemplo para aislar alambres, láminas de espuma, material de insonorización o aislamiento o para la preparación de carcasas de aparatos u otras formas de piezas moldeadas o fabricadas principalmente para la industria de vehículos automotores o de construcción. Preferiblemente se producen tableros para publicidad, autopartes, placas de espuma y tubos con núcleo de espuma, particularmente se prefieren placas de espuma y tubos con núcleo de espuma.

Seleccionando las condiciones adecuadas de proceso, por ejemplo seleccionando adecuadamente el tipo y la cantidad de agente propelente o la temperatura al espumar o el tipo y la cantidad del polímero (P) usado, pueden controlarse las densidades de la espuma y la estructura de la espuma y, de esta manera, también otras propiedades del producto que son influenciadas por las propiedades de la espuma. De esta manera resultan fracciones más altas del polímero (P), por lo regular densidades de espuma más bajas, el mismo efecto también se obtiene por lo regular mediante un contenido superior de monómeros de ácido carboxílico polimerizables por radicales libres (monómeros (A)) en el polímero (P). De la densidad de espuma dependen a su vez otras propiedades, por ejemplo las propiedades de insonorización y de aislamiento térmico, las propiedades de la superficie o la estabilidad mecánica, tenacidad, capacidad de extenderse, alargamiento a la rotura, fatiga a largo plazo o recuperación a la tensión. Se prefieren espumas poliuretánicas con bajas densidades de espuma para ahorro de material o reducción del peso o para ambos.

Mediante el uso del polímero (P) divulgado o del método divulgado para la extrusión de espuma pueden prepararse nuevas espumas poliméricas con nuevas propiedades, por ejemplo espumas poliméricas con una baja densidad de espuma o superficies particularmente lisas. De esta manera se logran nuevas posibilidades de uso para espumas poliméricas o se optimizan los usos ya conocidos.

Ejemplos:

Preparación de dos variantes del polímero (P), ejemplo 1 y ejemplo 2, y un Ejemplo de comparación

Una mezcla de 726 g de agua desionizada, 1,67 g de una solución acuosa al 45 % en peso de la sal de sodio de un sulfonato de bifeniléter, sustituido con C₁₂ (Dowfax ® 2A1, marcas de la Dow Chemical Company), 7,5 g de una solución acuosa de sulfato de hierro (II) al 1 % en peso y 7,1 g de una solución acuosa de amoniaco al 25 % en peso para el ejemplo 1 y 0,45 g de una solución acuosa de amoniaco al 25 % en peso para el ejemplo 2 y el ejemplo de comparación se revolviaron a temperatura ambiente bajo nitrógeno. A continuación se dosificaron de manera uniforme los otros componentes de los ejemplos 1 y 2 o del ejemplo de comparación por 1 h. Para el Ejemplo 1: 585 g de metacrilato de metilo, 150 g de acrilato de n-butilo y 15 g de ácido acrílico. Para el ejemplo 2: 592,5 g de metacrilato de metilo, 150 g de acrilato de n-butilo y 7,5 g de ácido acrílico Para el ejemplo de comparación: 600 g de metacrilato de metilo y 150 g de acrilato de n-butilo

A continuación se calentó la emulsión generada a 29 °C y se adicionaron 1,34 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 7 % en peso. Después de 5 minutos se adicionaron 7,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroximetansulfonato de sodio (Rongalit C ® de la BASF AG). Después de otros 10 minutos la temperatura interna subió de manera uniforme de 30 a 70 °C durante un lapso de tiempo de 2,5 h y después de 30 minutos después del inicio del aumento de temperatura se dosificaron de manera uniforme 41,7 g de una solución acuosa al 45 % en peso de la sal de sodio de un bifeniletersulfonato sustituido con C₁₂ (Dowfax ® 2A1, marcas de la Dow Chemical Company) durante 0,5 h. Después de alcanzar 70 °C de temperatura interior se adicionaron 1,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de ter-butilo. Después de 1 h a 70 °C se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

Para el ejemplo 1, la dispersión del polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos de 49,6 % en peso. El tamaño de partícula promedio fue de 182 nm, el valor K del polímero fue de 188.

Para el ejemplo 2, la dispersión acuosa de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos de 49,1 % en peso. El tamaño de partícula promedio fue de 180 nm, el valor K del polímero fue de 184.

En el ejemplo de comparación, la dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólido de 48,6 % en peso. El tamaño de partícula promedio fue de 169 nm, el valor K del polímero fue de 186.

Los contenidos de sólidos se determinaron secando una cantidad definida de la dispersión de polímero acuosa de aproximadamente 5 g a 140 °C en una estufa de secado hasta peso constante y a continuación se pesó nuevamente. Se realizaron dos mediciones separadas respectivamente. El valor indicado en los ejemplos respectivos representa el valor promedio de ambos resultados de medición.

El diámetro de partícula promedio de los ejemplos 1 y 2 y del ejemplo de comparación se determinó mediante la dispersión dinámica de la luz en una dispersión acuosa al 0,005 hasta 0,01 % en peso, a 23 °C, por medio del diámetro de la evaluación acumulada de la función de autocorrelación medida según norma ISO 13321.

5 El valor K de los polímeros se midió de acuerdo con la DIN EN ISO 1628-1 a 25 °C y una concentración de polímero de 0,1 g/100 ml en tetrahidrofurano.

La preparación de los ejemplos 1 y 2 y del ejemplo de comparación en la forma en polvo.

10 Las dispersiones de polímero de los ejemplos 1 y 2 así como del ejemplo de comparación 1 se secaron mediante secamiento por atomización en una torre de aspersión con pulverización de boquillas de una sustancia de 10 mm, a 45 bar, en una atmósfera de N₂ con una temperatura de entrada a la torre de 160 °C y una temperatura de salida de 85 °C para producir un polvo capaz de fluir.

Preparación de la espuma de PVC

15 En una mezcladora con calentamiento se mezclaron a 110 °C los siguientes componentes respectivamente: 100 fracciones de masa de una suspensión de PVC (valor K 57, Solvin 257 RF de la empresa Solvin), 5 fracciones de masa de creta (Hydrocarb 95 T de la empresa Omya), 3 fracciones de masa de dióxido de titanio (Kronos 2220 de la empresa Kronos Titan), 4 fracciones de masa de un estabilizante (IKA 700 F1 de la empresa IKA), que contiene un compuesto con contenido de plomo, 1,8 fracciones de masa de hidrocbonato de sodio (Bicar de la empresa Solvay), 0,2 fracciones de masa de una preparación de diamida de ácido azodicarboxílico (Genitron EPE de la empresa Bayer) así como 2 a 6 fracciones de masa (en correspondencia con las tablas 1 y 2) del polímero (P) según el ejemplo 1 o ejemplo 2 y del ejemplo de comparación como polvo seco. La mezcla se extruyó en una extrusora de medición de laboratorio con la siguiente configuración: tornillo estándar (peinado, en sentido contrario, cónico), diámetro de tornillo 20/31,3 mm (externo/interno), disco de agujero, cabeza de boquilla de cordón redondo 6 mm. El número de revoluciones fue de 30 minuto⁻¹, la temperatura de las cuatro zonas de calentamiento 150/170/170/150°C.

Determinación de las densidades de espuma

25 El peso de las dos barras extrudidas (longitud cerca de 8 cm) se determinó por medio de una balanza analítica. A continuación se determinó el volumen a temperatura ambiente por inmersión en un cilindro de medición lleno de agua destilada. De la diferencia de volumen antes y después de la inmersión se calculó la densidad de espuma.

Tabla 1

Fracción de componente A	Ejemplo 1 2 % en peso			Ejemplo 2 1 % en peso			Ejemplo de comparación sin		
	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Densidad de espuma en g/l	0,373	0,231	0,208	0,293	0,241	0,231	0,649	0,332	0,266

30 Determinación del diámetro de la barra

Con ayuda de un pie de rey se determinó el diámetro en 10 sitios diferentes de la barra de muestra con cerca de 8 cm de longitud y se formó el valor medio.

Tabla 2

Fracción de componente A	Ejemplo 1 2 % en peso			Ejemplo 2 1 % en peso			Ejemplo de comparación sin		
	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Diámetro de la barra en cm	14,9	19,0	21,8	15,8	18,6	21,7	10,2	14,2	15,8

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de espumas poliméricas en presencia de un polímero que contiene ácido carboxílico, caracterizado porque se espuma el polímero en presencia de un polímero (P), en cuyo caso el polímero (P) contiene de 0,3 a 3 % en peso, respecto del peso total del polímero (P), de un componente A que se deriva de un ácido carboxílico polimerizable por radicales libres.
- 5 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero (P) contiene de 0,5 a 2 % en peso del componente A, respecto del peso total de (P).
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el polímero (P) contiene otro componente B que se deriva de un metacrilato de alquilo.
- 10 4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el polímero (P) contiene al menos 60 % en peso, respecto del peso total de (P), del componente B que se deriva de metacrilato de metilo.
5. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el ácido carboxílico capaz de polimerizarse por radicales libres es ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de éstos.
- 15 6. Método para la extrusión de espuma, caracterizado porque la extrusión de espuma se realiza en presencia de un polímeros (P), el cual contiene de 0,3 a 3 % en peso, respecto del peso total del polímero (P), de un componente A que se deriva de un ácido carboxílico capaz de polimerizarse por radicales libres.
7. Uso del polímero (P) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 como agente adyuvante de espumado en polímeros o para la preparación de espumas poliméricas.
- 20 8. Uso de un ácido carboxílico capaz de polimerizarse por radicales libres para la preparación de un agente adyuvante de espumado que contiene un polímero (P) que contiene de 0,3 a 3 % en peso, respecto del peso total del polímero (P), de un componente A que se deriva de un ácido carboxílico capaz de polimerizarse por radicales libres.