

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 458**

51 Int. Cl.:

C08J 9/04

(2006.01)

C08J 9/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04026480 .6**

96 Fecha de presentación: **08.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1655326**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

54 Título: **Lámina de espuma polimérica reticulada y procedimiento correspondiente**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.07.2012

73 Titular/es:
**SEKISUI ALVEO AG
BAHNHOFSTRASSE 7
6003 LUZERN, CH**

72 Inventor/es:
**Weinbeck, Alexandra Emanuela y
Willemse, Remco Cornelis**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 384 458 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

Lámina de espuma polimérica reticulada y procedimiento correspondiente.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una espuma polimérica reticulada, a una espuma polimérica reticulada que se puede obtener mediante dicho procedimiento y a la utilización de dichas espumas poliméricas reticuladas.

Antecedentes de la técnica

10 En la bibliografía (por ejemplo, Klemper/Frisch, Polymeric foams, Hanser Publishers, 1991, capítulo 9) se conoce el hecho de que las espumas poliolefinicas reticuladas se pueden obtener mediante reticulación química y reticulación por radiación. Ambas vías comprenden las siguientes etapas:

- mezclar los polímeros con 1. un agente de expansión químico (reticulación por radiación) o 2. un agente de expansión químico y un agente de reticulación, por ejemplo un peróxido o un silano;
- extruir una lámina;
- en la reticulación por radiación: reticular la lámina extruida;
- 15 - calentar la lámina en un horno, lo que provoca:
 - o la descomposición del peróxido en la reticulación química, seguida de la reticulación del polímero;
 - o la descomposición del agente de expansión químico, lo que da lugar a la espuma.

20 En la bibliografía (por ejemplo, Klemper/Frisch, Polymeric foams, Hanser Publishers, 1991, capítulo 9) se conoce también el hecho de que los agentes de expansión químicos adecuados para estos procedimientos son agentes espumantes exotérmicos como azodicarbonamida, N,N'-dinitrosopentametilentetramina o 4,4-oxibis(bencensulfonilhidrazida). También se menciona que los agentes de expansión endotérmicos, como el bicarbonato sódico, no resultan adecuados, ya que empiezan a descomponerse a temperaturas inferiores al punto de fusión de la mayoría de poliolefinas y su intervalo de temperaturas de descomposición es desventajosamente amplio. Además, sus productos de descomposición, dióxido de carbono y agua, se difunden a través de las poliolefinas mucho más rápido que el aire, lo que provoca una contracción no deseada de la espuma. Se utilizan mezclas de bicarbonato sódico y ácido cítrico como agentes de nucleación para el procedimiento de soplado con extrusión directa de espumas plásticas de baja densidad y como agentes de expansión en espumas estructurales con densidades superiores a 300 kg/m³.

30 El documento US nº 3.711.584 describe una lámina sin arrugas muy espumada de resina poliolefinica que tiene una estructura de celdas fina y uniforme. Esta lámina espumada se obtiene espumando una lámina reticulada sin huecos a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del agente de expansión químico, la azodicarbonamida. Dicha lámina reticulada se puede obtener mediante curado por radiación o por reticulación química de la lámina. Para la reticulación química se requiere un peróxido orgánico con una temperatura de descomposición menor que la temperatura de descomposición del agente de expansión.

35 El documento EP 0 329 490 describe una espuma poliolefinica reticulada químicamente en la que el agente de expansión químico se selecciona entre el grupo formado por azodicarbonamida, dinitropentametilentetramina, difenil-4,4-disulfonilamida y p,p-oxibis(benzolsulfonsemicarbazida).

40 El documento EP 0 704 476 describe un material de espuma plástica reticulada formado por una composición de resina a base de poliolefina compuesta por polímeros a base de polipropileno y polietileno. El material espumable incluye un agente espumante sujeto a descomposición térmica, que puede ser azodicarbonamida o seleccionarse entre el grupo formado por 1,1-azobisformamida, hidrazida de bencensulfonilo, dinitrosopentametilentetramina, hidrazida de toluensulfonilo y 4,4-oxibis(hidrazida de bencensulfonilo).

45 En el documento GB 1 079 369 se describe una espuma polimérica parcialmente reticulada que se prepara introduciendo una composición espumable que comprende el polímero y el agente espumante en una extrusora y llevando a cabo una extrusión después de calentar la mezcla hasta obtener una lámina o un tubo. Los agentes espumantes típicos son compuestos orgánicos que se descomponen dando nitrógeno, o mezclas de carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o bicarbonatos y un agente ácido que liberan dióxido de carbono, por ejemplo bicarbonato sódico y ácido cítrico.

50 En el documento GB 1 111 928 se describe polipropileno espumado que se prepara introduciendo polipropileno y un agente de nucleación que contiene un componente liberador de CO₂ y un ácido en la zona de transporte de una extrusora, inyectando y mezclando un agente espumante orgánico en la masa plástica de la extrusora y llevando a cabo una extrusión de la mezcla con formación de la espuma. El agente de nucleación es preferentemente una

mezcla de bicarbonato sódico y ácido cítrico.

5 En las patentes EP 0 461 298, US nº 5.443.769, US nº 5.674.602 y US nº 5.925.450 se describen productos espumados de poliestireno, por ejemplo bandejas, vasos y recipientes para alimentos, que se producen mediante la extrusión de una resina de poliestireno fundida que contiene agentes de nucleación, tales como bicarbonato sódico y ácido cítrico, y la adición de gases como agentes de expansión.

10 El documento EP 0 483 682 A2 da a conocer un procedimiento para la preparación de una espuma plástica producida mediante el espumado de una composición de resina que contiene una resina a base de copolímero insaturado de propileno obtenido por copolimerización aleatoria de propileno, etileno y un dieno específico no conjugado, y espumas de los mismos. Se da una lista de diversos agentes espumantes para la preparación de la espuma.

La patente US nº 1.052.289 da a conocer artículos espumados rellenos de fibra que contienen un polímero termoplástico. Antes de producir la espuma, se incorpora a la composición espumable un agente de nucleación en pequeñas cantidades, por ejemplo ácido cítrico y bicarbonato sódico. Adicionalmente, se añaden agentes espumantes.

15 **Problema que pretende resolver la invención**

El problema técnico que está en el origen de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de espumas poliméricas reticuladas utilizando agentes espumantes que no den lugar a la presencia de semicarbazidas en el producto espumado.

Sumario de la invención

20 Los presentes inventores han descubierto un procedimiento para resolver el problema anterior. En particular, la presente invención da a conocer el siguiente procedimiento:

Procedimiento para la producción de una espuma polimérica reticulada que comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar un polímero con un agente de expansión,

(ii) formar una lámina con dicha mezcla,

25 (iii) reticular dicha lámina y

(iv) espumar la lámina,

en el que el agente de expansión se mezcla en una proporción comprendida entre el 3 y el 25%, relativa al peso total del polímero y el agente de expansión, y está compuesto por

(A) del 3 al 50% de uno o más carbonatos inorgánicos y

30 (B) del 50 al 97% de uno o más compuestos seleccionados entre el grupo formado por ácidos policarboxílicos, sus sales y derivados de los mismos.

Además, la presente invención da a conocer el siguiente procedimiento:

Procedimiento para la producción de una espuma poliolefínica reticulada que comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar una poliolefina con un agente de expansión,

35 (ii) formar una lámina con dicha mezcla,

(iii) reticular dicha lámina y

(iv) espumar la lámina,

en el que el agente de expansión está compuesto por

(A) del 5 al 40% de uno o más carbonatos inorgánicos,

40 (B1) del 10 al 60% de uno o más ácidos policarboxílicos y/o sales del mismo, y

(B2) del 10 al 60% de uno o más derivados de ácidos policarboxílicos.

Las formas de realización preferentes de la presente invención se definen en las reivindicaciones adjuntas.

Además, la presente invención da a conocer una espuma polimérica reticulada que se puede obtener mediante un procedimiento según la invención.

Además, la presente invención da a conocer la utilización de la espuma polimérica reticulada según la invención para el envasado o sellado de alimentos, bebidas, dispositivos médicos, productos farmacéuticos y cosméticos, o como soporte para la aplicación transdérmica de fármacos o como tira adhesiva.

5 Las espumas poliméricas obtenidas mediante los procedimientos según la presente invención presentan las siguientes ventajas:

- no contienen las trazas de semicarbazida que se suelen encontrar en las espumas poliméricas producidas con azodicarbonamida;
- cumplen los nuevos requisitos de la legislación europea de envasado de alimentos, que exige que las espumas poliméricas se produzcan en ausencia de azodicarbonamida;
- 10 - tienen un color blanco muy marcado en comparación con las espumas producidas con azodicarbonamida;
- tienen una densidad comprendida entre 20 y 400 kg/m³, preferentemente entre 50 y 300 kg/m³;
- tienen un tamaño de celda comprendido entre 0,05 y 2 mm, preferentemente entre 0,1 y 0,6 mm
- no muestran contracción alguna tras el proceso de espumado.

15 Dado que los procedimientos según la presente invención no requieren azodicarbonamida, las espumas obtenidas mediante un procedimiento según la invención presentan la ventaja de que no contienen semicarbazidas.

Las espumas reticuladas tienen celdas cerradas más homogéneas y superficies más suaves que las espumas poliolefinicas de extrusión directa.

Breve descripción de las figuras

20 La figura 1 (A) muestra una espuma producida mediante la utilización de una mezcla de bicarbonato sódico y un derivado del ácido cítrico como agente de expansión (la barra blanca representa 1 mm).

La figura 1 (B) muestra una espuma producida mediante la utilización de azodicarbonamida como agente de expansión (la barra blanca representa 1 mm).

Descripción detallada de la invención

25 Los polímeros que se pueden utilizar en el procedimiento según la presente invención incluyen poliolefinas tales como polietilenos (LDPE, LLDPE, VLLDPE, HDPE, PE obtenido con metalocenos), polipropilenos (homopolímeros y copolímeros) y copolímeros de olefinas (EBA, EMA, EVA), así como mezclas de los mismos y, adicionalmente, PVC y poliestireno. Además, los polímeros incluyen todos los polímeros que presentan un punto de fusión de 130°C o menor.

30 El agente de expansión utilizado en el procedimiento según la presente invención incluye carbonatos inorgánicos como bicarbonato sódico, hidroxicarbonato de sodio y aluminio, carbonato de magnesio y mezclas de los mismos, y ácidos policarboxílicos o sales de los mismos, tales como ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, hidrogenocitrato de sodio y citrato disódico y mezclas de los mismos, y adicionalmente mezclas de ambos grupos, carbonatos y ácidos, que habitualmente no resultan adecuados para la producción de polímeros sintéticos expandidos, particularmente si el grado de expansión es mayor de 3 veces.

35 La densidad de la espuma polimérica obtenida se mide según el método ISO 845. Ventajosamente, la densidad está comprendida entre 20 kg/m³ y 400 kg/m³.

Preferentemente, el tamaño de celda está comprendido entre 0,05 y 2,0 mm, más preferentemente entre 0,1 mm y 0,6 mm. Ventajosamente, las celdas están cerradas.

40 En una forma de realización preferente, la temperatura de extrusión, amasado o calandrado de la mezcla polimérica para obtener una lámina es de 130°C o menor a fin de evitar que la lámina sufra preespumado y obtener una estructura de celdas regular y una superficie de espuma plana.

El espumado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 180 y 260°C, más preferentemente a una temperatura comprendida entre 200 y 240°C.

45 La cantidad de agente espumante utilizado está comprendida preferentemente entre el 3 y el 25%, más preferentemente entre el 4 y el 20%.

La reticulación se puede llevar a cabo mediante cualquier método conocido, particularmente por radiación, ya sea por haz de electrones o por rayos gamma.

La producción de la espuma reticulada de celdas finas utilizando, por ejemplo, bicarbonato sódico y ácido cítrico

como agente de expansión, se puede llevar a cabo por un procedimiento de diversas etapas; a saber

- 1) mezclado/extrusión o mezclado/amasado o mezclado/calandrado de una lámina polimérica matriz
 - 2) reticulación por
 - a) fuente de radiación, como haz de electrones o rayos gamma (cobalto-60)
 - b) agentes químicos de reticulación, como peróxidos orgánicos
 - 3) espumado
 - a) en un sistema de horno vertical u horizontal
 - b) en un proceso de impregnación con nitrógeno en un autoclave, seguido por un espumado libre en un sistema de horno.
- 10 En cuanto al procedimiento para obtener una espuma en rollo o para apilar, las siguientes etapas resultan ventajosas.
- A. Espumas en rollo:
- 1) Extrusión/amasado:
Mezclado/extrusión y/o mezclado/amasado/calandrado en forma de película o lámina, cortándola o no.
 - 2) Reticulación:
Reticulación física: por haz de electrones o rayos gamma.
 - 3) Espumado:
Mediante la descomposición de un agente de expansión orgánico añadido durante la fase de mezclado, consistiendo el mismo en una mezcla de bicarbonato sódico y ácido cítrico.
 - 4) Procedimiento de expansión:
 - a) en un horno horizontal con expansión libre.
 - b) en un horno vertical con expansión libre.
- B. Espumas para apilar
1. Mezclado/amasado/calandrado del polímero con un peróxido como agente de reticulación y una mezcla de bicarbonato sódico y ácido cítrico como agente de expansión hasta obtener una lámina o fieltro que se corta a la medida.
 2. Espumado/conformación en una prensa en caliente, produciéndose tanto la reticulación química debido a la descomposición del peróxido como el espumado hasta obtener una masa debido a la descomposición del bicarbonato sódico/ácido cítrico.

30 Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

Bicarbonato sódico como agente de expansión

35 Se mezcla un polietileno comercial de baja densidad con bicarbonato sódico al 5% (por ejemplo, Genitron KA9175) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 130°C). Tras la extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno a 240°C. Se obtiene una espuma con una densidad de 165 kg/m³.

Variando la cantidad de agente espumante se obtuvieron espumas con una densidad comprendida entre 150 y 400 kg/m³. Todas las espumas eran de celda gruesa, ya que el espumado tuvo lugar en parte en la extrusora. Debido a este así llamado preespumado, se obtienen celdas gruesas y superficies irregulares.

Ejemplo comparativo 2

40 Derivados de ácido cítrico como agente de expansión

Se mezcla un polietileno comercial de baja densidad con ácido cítrico al 9% (por ejemplo, Hydrocerol 534 o Hydrocerol PEX 5012) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 130°C). Tras la

extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno a 200-240°C. Se obtiene una espuma con una densidad de 200 kg/m³.

5 Variando la cantidad de agente espumante se obtuvieron espumas con una densidad comprendida entre 200 y 400 kg/m³. No se obtuvieron densidades bajas. Se formaron espumas de celdas finas. Desafortunadamente, se formaron poros y ampollas superficiales.

Ejemplo 3

Mezclas de bicarbonato sódico y ácido cítrico y sus derivados

10 3a (comparativo). Se mezcla una resina de polietileno comercial de baja densidad con un 6% de una mezcla de bicarbonato sódico y ácido cítrico (por ejemplo, Celenex 3P6) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 135°C). Tras la extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno a 200-240°C. Se obtiene una espuma con una densidad de 300 kg/m³. El aumento de la cantidad de agente espumante provocó la descomposición del agente de expansión en la extrusora. Se observaron superficies rugosas y celdas gruesas en la espuma.

15 3b. Se mezcla una resina de polietileno comercial de baja densidad con un 5% de una mezcla de bicarbonato sódico y derivado de ácido cítrico (por ejemplo, Tracel INC 7200W) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 135°C). Tras la extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno a 220-260°C. Se obtiene una espuma con una densidad de 200 kg/m³. Se observaron celdas finas y una superficie suave.

20 3c. Se mezcla un polietileno comercial de baja densidad con un 10% de una mezcla de bicarbonato sódico y derivado de ácido cítrico (por ejemplo, Tracel INC 7200W) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 135°C). Tras la extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno a 190-230°C. Se obtiene una espuma con una densidad de 125 kg/m³. Se observaron celdas finas y una superficie suave.

25 3d. Se mezcla un polietileno comercial de baja densidad con un 10% de una mezcla de bicarbonato sódico y derivado de ácido cítrico (por ejemplo, Tracel INC 7200W) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 135°C). Tras la extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno a 220-260°C durante, como mínimo, 5 minutos. Se obtiene una espuma con una densidad de 80 kg/m³. Se observaron celdas finas y una superficie suave.

30 3e. Se mezcla un polietileno comercial de baja densidad con un 5% de una mezcla de bicarbonato sódico y derivado de ácido cítrico (por ejemplo, Tracel NCS 175) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 135°C). Tras la extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno de laboratorio a 220-260°C. Se obtiene una espuma con una densidad de 300 kg/m³. Se observaron celdas finas y una superficie suave.

35 3f. Se mezcla un polietileno comercial de baja densidad con un 10% de una mezcla de bicarbonato sódico y derivado de ácido cítrico (por ejemplo, Tracel NCS 175) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 135°C). Tras la extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno a 220-260°C. se obtiene una espuma con una densidad de 200 kg/m³. Se observaron celdas finas y una superficie suave.

40 3g. Se mezcla un polietileno comercial de baja densidad con un 5% de una mezcla de bicarbonato sódico y derivado de ácido cítrico (por ejemplo, Tracel NCS 175) en una extrusora a una temperatura de 125°C (punto de fusión superior a 135°C). Tras la extrusión, la lámina se reticula por radiación y se espuma en un horno a 220-260°C. Se obtiene una espuma con una densidad de 125 kg/m³. Se observaron celdas finas y una superficie suave. En la figura 1 se muestra una comparación de esta espuma con otra producida con utilización de azodicarbonamida. Las celdas de la espuma producida con Tracel NCS 175 son más gruesas que en las espumas producidas con azodicarbonamida. El tamaño de las celdas es menor de 0,7 mm, variando entre 0,1 y 0,7 mm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una espuma polimérica reticulada, que comprende las siguientes etapas:
 - (i) mezclar un polímero con un agente de expansión,
 - (ii) formar una lámina con dicha mezcla,
 - 5 (iii) reticular dicha lámina y
 - (iv) espumar la lámina,en el que el agente de expansión se mezcla en una proporción comprendida entre el 3 y el 25%, relativa al peso total del polímero y el agente de expansión, y está compuesto por
 - (A) del 5 al 40% de uno o más carbonatos inorgánicos,
 - 10 (B1) del 10 al 60% de uno o más ácidos policarboxílicos y/o sales del mismo, y
 - (B2) del 10 al 60% de uno o más derivados de ácidos policarboxílicos.
2. Procedimiento para la producción de una espuma poliolefnica reticulada, que comprende las siguientes etapas:
 - (i) mezclar una poliolefina con un agente de expansión,
 - (ii) formar una lámina con dicha mezcla,
 - 15 (iii) reticular dicha lámina y
 - (iv) espumar la lámina,en el que el agente de expansión está compuesto por
 - (A) del 5 al 40% de uno o más carbonatos inorgánicos,
 - (B1) del 10 al 60% de uno o más ácidos policarboxílicos y/o sales del mismo, y
 - 20 (B2) del 10 al 60% de uno o más derivados de ácidos policarboxílicos.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que los componentes (A), (B1) y (B2) se mezclan con la poliolefina en una cantidad comprendida entre el 3 y el 25%, relativa al peso total del polímero y el agente de expansión.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero se selecciona de entre el grupo constituido por polímeros con un punto de fusión de 130°C o menor y poliolefinas.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la poliolefina se selecciona de entre el grupo constituido por polietileno y copolímeros de etileno.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla se forma por extrusión, amasado o calandrado de la mezcla hasta formar una lámina a una temperatura de 130°C o menor.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el espumado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 180 y 260°C.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los componentes del agente de expansión se mezclan con la poliolefina por separado o en forma de mezcla.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los carbonatos inorgánicos se seleccionan de entre bicarbonato sódico, hidroxicarbonato de sodio y aluminio y carbonato de magnesio.
- 35 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los ácidos policarboxílicos y las sales de los mismos se seleccionan de entre ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, hidrogenocitrato sódico, citrato disódico y citrato trisódico.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los derivados de los ácidos policarboxílicos se seleccionan de entre ésteres, amidas, haluros y anhídridos.
- 40 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de expansión se mezcla en una proporción comprendida entre el 4 y el 20%.
13. Espuma polimérica reticulada que se puede obtener por un método tal como se define en cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 12.

14. Espuma polimérica reticulada según la reivindicación 13 que no contiene semicarbazidas.

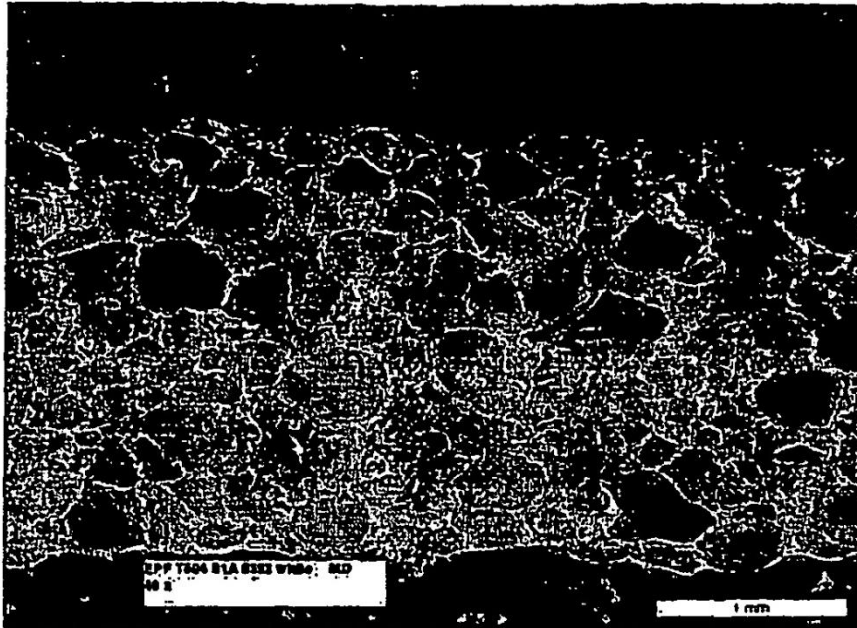
15. Espuma polimérica reticulada según la reivindicación 13 o 14, que tiene una densidad comprendida entre 20 y 400 kg/m³.

5 16. Espuma polimérica reticulada según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, que tiene tamaños de celda comprendidos entre 0,05 y 2 mm.

17. Utilización de la espuma polimérica reticulada según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 para productos de envasado o sellado.

FIGURA

(A)



(B)

