

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 492**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/12**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2010 E 10752336 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2475711**

54 Título: **Espumas de extrusión de SAN**

30 Prioridad:

**07.09.2009 EP 09169563**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.06.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HAHN, KLAUS;  
RUCKDÄSCHEL, HOLGER;  
BELLIN, INGO;  
MERKEL, PETER y  
HARTENSTEIN, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 471 492 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

## Espumas de extrusión de SAN

5 La invención se refiere a espumas de extrusión obtenibles mediante calentamiento de un copolimerizado de estireno-acrilonitrilo (SAN) para la formación de una masa fundida polimérica, incorporación de un componente agente de expansión a la masa fundida polimérica, eventualmente adición de coadyuvantes y aditivos y espumación de la masa fundida polimérica. Se refiere también la invención a un procedimiento para la fabricación de espumas de extrusión, así como al uso de las espumas de extrusión como material aislante y como espuma estructural.

10 Se utilizan espumas de extrusión basadas en poliestireno a gran escala en la industria de la construcción para aislamiento de elementos de construcción como cimientos, paredes, suelos y techos. Para esta aplicación son necesarias espumas de extrusión que posean una conductividad térmica lo menor posible y por tanto una gran capacidad de aislamiento. Para conseguir buenas propiedades de aislamiento, se utilizan preferiblemente espumas de extrusión de celda cerrada, ya que estas presentan una capacidad de aislamiento claramente mejor en comparación con las espumas de extrusión de celda abierta.

15 Para el empleo de espumas de extrusión en la industria de la construcción, se espera además de estas buenas propiedades de aislamiento también una buena resistencia térmica a baja densidad. Sobre todo, para aplicaciones en las que las espumas se exponen a altas temperaturas, la resistencia térmica es muy importante, ya que si no puede llegarse a deformaciones de las espumas de extrusión y por tanto a un daño del aislamiento. Son elementos de construcción en los que una buena resistencia térmica desempeña un papel especial, por ejemplo, aislamientos de techo y aislamientos de pared, que están expuestos a la radiación solar directa.

20 Además de buenas propiedades de aislamiento y buena resistencia térmica, las espumas de extrusión deberían presentar también una buena resistencia ante disolventes, sobre todo ante aceite y aceite mineral. Esto es particularmente necesario para elementos de construcción que se utilizan en las zonas inferiores de paredes, cimientos y suelos. El documento DE 102004057602 A1 describe placas de espuma de extrusión basadas en polimerizados de estireno que presentan una conductividad térmica reducida. Se dan a conocer como polimerizados de poliestireno, además de poliestireno, también polimerizados mixtos que pueden contener además de al menos un 50 % en peso de estireno polimerizado, otros comonómeros del grupo de  $\alpha$ -metilestireno, estirenos de núcleo halogenado, estirenos de núcleo alquilado, acrilonitrilo, ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes de 1 a 8 átomos de C, compuestos de N-vinilo, anhídrido maleico y bajas cantidades de compuestos con dos dobles enlaces polimerizables. Como agente de expansión, se utiliza preferiblemente una mezcla de agentes de expansión de 95 a 30 20 % en peso de dióxido de carbono, 5 a 80 % en peso de agua y 0 a 75 % en peso de un alcohol, cetona o éster. En el único ejemplo del documento DE 102004057602, se extruye un poliestireno puro con una mezcla 1:1 de dióxido de carbono y etanol. Las placas de espuma según las enseñanzas del documento DE 102004057602 muestran buenas propiedades de aislamiento. Con relación de la resistencia térmica y la resistencia a disolventes, existe sin embargo todavía potencial de mejora.

35 El documento DE-A 10321787 da a conocer un procedimiento para la fabricación de placas de espuma basadas en copolímeros de estireno-acrilonitrilo que presentan una resistencia a disolventes mejorada. Como agente de expansión o componente agente de expansión se utiliza agua. Las placas de espuma obtenibles mediante este procedimiento presentan una buena resistencia a disolventes. En cuanto a la resistencia térmica y las propiedades de aislamiento, existe sin embargo todavía potencial de mejora.

40 El objetivo de la invención se basa por lo tanto en proporcionar espumas de extrusión que presenten buenas propiedades de aislamiento y buenas resistencias a disolventes y térmica. Además, las espumas de extrusión deberían presentar una estructura de celda homogénea y ser accesibles sin el empleo de agentes de expansión dañinos para el ambiente como CFC o agentes de expansión fácilmente inflamables como alcanos.

45 Se consigue el objetivo mediante una espuma de extrusión de celda cerrada con una densidad en el intervalo de 20 a 150 g/l y un número de celdas en el intervalo de 1 a 30 celdas por mm, obtenible mediante

(a) calentamiento de un componente polimérico (P) que está formado por

P1) de 80 a 100 % en peso (referido a P) de uno o varios copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), que contienen

a1) de 18 a 40 % en peso (referido a SAN) de acrilonitrilo polimerizado,

50 a2) de 60 a 82 % en peso (referido a SAN) de estireno polimerizado, y

a3) de 0 a 22 % en peso (referido a SAN) de al menos un monómero polimerizado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo, ácido (met)acrílico, anhídrido maleico y maleimidas,

- P2) de 0 a 20 % en peso (referido a P) de uno o varios polímeros termoplásticos del grupo compuesto por copolímeros de estireno, poliolefinas, poliacrilatos, policarbonatos (PC), poliésteres, poliamidas, polietersulfonas (PES), polietercetonas (PEK) y polietersulfuros, para la formación de una masa fundida polimérica,
- 5 (b) incorporación de 1 a 12 % en peso (referido a P) de un componente agente de expansión (T) que contiene menos de 0,2 % en peso (referido a P) de agua, que contiene
- b1) de 15 a 95 % en peso (referido a T) de dióxido de carbono y
- b2) de 5 a 85 % en peso (referido a T) de uno o varios co-agentes de expansión seleccionados del grupo compuesto por alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y compuestos carbonílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- 10 a la masa fundida polimérica para la formación de una masa fundida espumable,
- (c) extrusión de la masa fundida espumable en una zona de baja presión con espumación hasta espuma de extrusión,
- (d) adición eventual de aditivos al componente polimérico (P) o en al menos una de las etapas a), b) y/o c).
- 15 Es además objeto de la invención el procedimiento descrito para la fabricación de espumas de extrusión según la invención, así como el uso de esta espuma como material aislante y como espuma estructural.
- La espuma de extrusión según la invención presenta buenas propiedades de aislamiento, buenas resistencias a disolventes y a la deformación térmica. Combina por ello tres propiedades importantes en un material y posibilita por tanto el empleo universal de este material en las aplicaciones más distintas, en las que hasta ahora era necesario el empleo de distintos materiales adaptados especialmente para el empleo respectivo. La espuma de extrusión según
- 20 la invención es accesible sin el empleo de agentes de expansión que son problemáticos desde el punto de vista del medio ambiente o con relación a los reglamentos contra incendios. Además, ofrecen, a pesar de una baja densidad en comparación con las espumas de extrusión del estado de la técnica, buenas propiedades de aislamiento y mecánicas con resistencias a disolventes y térmica simultáneamente altas.
- 25 Espuma de extrusión de celda cerrada significa en el sentido de la invención que las celdas medidas según la norma DIN ISO 4590 están cerradas al menos en un 90 %.
- El SAN (P1) utilizado como componente polimérico (P) y los polímeros termoplásticos (P2) según la invención pueden fabricarse según procedimientos conocidos por el especialista, por ejemplo mediante polimerización radicalica, aniónica o catiónica en sustancia, solución, dispersión o emulsión. Se prefiere la fabricación mediante polimerización radicalica.
- 30 El SAN contiene en general de 18 a 40 % en peso, preferiblemente de 25 a 35 % en peso, y particularmente de 30 a 35 % en peso, de acrilonitrilo polimerizado y en general de 60 a 82 % en peso, preferiblemente de 65 a 75 % en peso, y de forma particularmente preferida de 65 a 70 % en peso, de estireno polimerizado (referido respectivamente a SAN).
- Preferiblemente, el SAN está compuesto por los componentes a1) y a2) así como eventualmente a3).
- 35 El SAN puede contener eventualmente de 0 a 22 % en peso (referido a P) de al menos un monómero polimerizado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo, ácido (met)acrílico, anhídrido maleico y maleimidas (componente a3)).
- Se entiende por (met)acrilatos de alquilo en el marco de la invención tanto acrilatos de alquilo como metacrilatos de alquilo. Se entiende por ácido (met)acrílico tanto ácido acrílico como ácido metacrílico.
- 40 Los (met)acrilatos de alquilo preferidos se forman a partir de ácido (met)acrílico y alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, *sec*-butanol, isobutanol, *terc*-butanol, pentanol y sus derivados, hexanol y sus derivados y ciclohexanol.
- Son maleimidas preferidas la maleimida misma, maleimidas sustituidas con *N*-alquilo y maleimidas sustituidas con *N*-fenilo.
- 45 En una forma de realización preferida, el SAN no contiene monómero del componente a3), así que el SAN está compuesto exclusivamente por los componentes monoméricos acrilonitrilo y estireno.
- Los SAN (P1) utilizables en el procedimiento según la invención presentan en general un índice de fluidez volumétrica MVR (220 °C/ 10 kg) según la norma ISO 113 en el intervalo de 5 a 20 cm<sup>3</sup>/10.

Son tipos de SAN adecuados (SAN, componente P1) por ejemplo polímeros de BASF SE como Luran 3380, Luran 33100 y Luran 2580.

En una forma de realización preferida, la espuma de extrusión según la invención contiene un (1) copolímero de estireno-acrilonitrilo.

- 5 En otra forma de realización preferida, la espuma de extrusión según la invención contiene de 2 a 4, preferiblemente 2, copolímeros de estireno-acrilonitrilo

Pueden utilizarse como polímeros termoplásticos (P2) del componente polimérico (P) uno varios polímeros termoplásticos del grupo compuesto por copolímeros de estireno, poliolefinas, poliacrilatos, policarbonatos (PC), poliésteres, poliamidas, polietersulfonas (PES), polietercetonas (PEK) y polietersulfuros (PES).

- 10 Son copolímeros de estireno adecuados (como componente P2), por ejemplo, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), estireno-anhídrido maleico (SMA), acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA) y estireno-ácido metacrílico.

Puede utilizarse también como componente (P2) poliestireno. Sin embargo, esto no es preferido.

Son poliolefinas adecuadas (como componente P2), por ejemplo, polipropileno (PP), polietileno (PE) y polibutadieno.

Es un poliacrilato adecuado (como componente P2), por ejemplo, poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

- 15 Son poliésteres adecuados (como componente P2), por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT).

Son poliamidas adecuadas (como componente P2), por ejemplo, poliamida 6 (PA6), poliamida 6,6, poliamida 6,1 y poliamida 6/6,6.

- 20 En una forma de realización preferida, el componente polimérico (P) no contiene (0 % en peso) copolímero de estireno (como componente P2).

En otra forma de realización preferida, el componente polimérico (P) no contiene (0 % en peso) polímero termoplástico (P2).

- 25 En otra forma de realización preferida, el componente polimérico (P) (y por tanto también la espuma de extrusión) contiene de 0 a 15 % en peso, con especial preferencia de 0 a 5 % en peso, con particular preferencia 0 % en peso del polímero (P2) (respectivamente respecto a P).

En otra forma de realización preferida, el componente polimérico (P) (y por tanto también la espuma de extrusión) contiene de 0,1 a 20 % en peso, con especial preferencia de 0,5 a 10 % en peso, con particular preferencia de 1 a 5 % en peso del polímero (P2) (respectivamente respecto a P).

- 30 En otra forma de realización preferida, el componente polimérico (P) contiene como monómeros exclusivamente acrilonitrilo y estireno (0% en peso de a3 y 0 % en peso de P2).

En una forma de realización, la espuma de extrusión muestra una densidad en el intervalo de 50 a 130 g/l, preferiblemente de 60 a 120 g/l.

En otra forma de realización, la espuma de extrusión presenta una densidad en el intervalo de 20 a 60 g/l, preferiblemente de 20 a 50 g/l y con particular preferencia en el intervalo de 25 a 45 g/l.

- 35 Es además objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de una espuma de extrusión de celda cerrada con una densidad en el intervalo de 20 a 150 g/l y un número de celdas en el intervalo de 1 a 30 celdas por mm mediante

(a) calentamiento de un componente polimérico (P) que está formado por

- 40 P1) de 80 a 100 % en peso (referido a P) de uno o varios copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), que contienen
- a1) de 18 a 40 % en peso (referido a SAN) de acrilonitrilo polimerizado,
- a2) de 60 a 82 % en peso (referido a SAN) de estireno polimerizado, y
- a3) de 0 a 22 % en peso (referido a SAN) de al menos un monómero polimerizado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo, ácido (met)acrílico, anhídrido maleico y maleimidas,
- 45

- P2) de 0 a 20 % en peso (referido a P) de uno o varios polímeros termoplásticos del grupo compuesto por copolímeros de estireno, poliolefinas, poliacrilatos, policarbonatos (PC), poliésteres, poliamidas, polietersulfonas (PES), polietercetonas (PEK) y polietersulfuros,
- para la formación de una masa fundida polimérica,
- 5 (b) incorporación de 1 a 12 % en peso (referido a P) de un componente agente de expansión T que contiene menos de 0,2 % en peso de agua (referido a P) que contiene
- b1) de 15 a 95 % en peso (referido a T) de dióxido de carbono y
- b2) de 5 a 85 % en peso (referido a T) de uno o varios co-agentes de expansión seleccionados del grupo compuesto por alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y compuestos carbonílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- 10 a la masa fundida polimérica para la formación de una masa fundida espumable,
- (c) extrusión de la masa fundida espumable en una zona de baja presión con espumación hasta espuma de extrusión,
- (d) adición eventual de aditivos al componente polimérico (P) al menos en una de las etapas a), b) y/o c).
- 15 En la etapa (a) del procedimiento, se calienta el componente polimérico (P) para obtener una masa fundida polimérica. Por formación de una masa fundida polimérica se entiende en el marco de la invención una plastificación del componente polimérico (P) en el sentido amplio, es decir, la transferencia de los constituyentes sólidos del componente polimérico (P) a un estado maleable o fluido. Para ello, es necesario calentar el componente polimérico (P) a una temperatura superior a la temperatura de fusión o transición vítrea. Las temperaturas adecuadas ascienden en general al menos a 150 °C, preferiblemente de 160 a 280 °C, con especial preferencia a 180 a 240 °C.
- 20 El calentamiento del componente polimérico (P) (etapa (a) del procedimiento según la invención) puede realizarse mediante cualquier dispositivo que sea conocido en la especialidad, como mediante un extrusor o un mezclador (por ejemplo, un amasador). Se prefiere el empleo de extrusores de masa fundida (extrusores primarios). La etapa (a) del procedimiento según la invención puede llevarse a cabo continua o discontinuamente, prefiriéndose un modo de operación continuo.
- 25 La etapa (b) del procedimiento según la invención comprende la incorporación de un componente agente de expansión (T) a la masa fundida polimérica fabricada en la etapa (a) para la formación de una masa fundida espumable.
- El componente agente de expansión (T) comprende (y está compuesto preferiblemente por)
- 30 (b1) 95-15 % en peso, preferiblemente 85-15 % en peso, con especial preferencia 75-15 % en peso (referido a T) de CO<sub>2</sub>,
- (b2) 5-85 % en peso, preferiblemente 15-85 % en peso, con especial preferencia 25-85 % en peso (referido a T) de uno o varios co-agentes de expansión, preferiblemente uno o dos, particularmente uno, del grupo de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y compuestos carbonílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente compuestos carbonílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, particularmente cetonas C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y formiatos, así como
- 35 (b3) menos de 0,2 % en peso de agua, preferiblemente de 0 a 0,18 % en peso, más preferiblemente de 0 a 0,14 % en peso, con especial preferencia de 0 a 0,1 % en peso, con particular preferencia de 0 a 0,08 % y con muy especial preferencia de 0 a 0,05 % en peso de agua (referida respectivamente a P).
- 40 Se utilizan preferiblemente como componente agente de expansión (T) mezclas de dos o más propelentes. Se prefieren especialmente mezclas binarias y ternarias.
- Son alcoholes preferidos metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metilpropanol y *terc*-butanol. Se prefieren especialmente 2-propanol y etanol. Se prefiere particularmente etanol.
- Son compuestos carbonílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> cetonas, aldehídos, ésteres de ácido carboxílico así como amidas de ácido carboxílico de 1-4 átomos de carbono.
- 45 Son cetonas adecuadas acetona y metiletilcetona, se prefieren como formiatos formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de n-propilo y formiato de isopropilo. Se prefieren formiato de metilo y acetona. Se prefiere particularmente acetona.

En los co-agentes de expansión b2) y en el dióxido de carbono b1) puede estar contenida agua b3). El agua llega al componente agente de expansión (T) sobre todo mediante el uso de alcoholes y cetonas industriales. Las concentraciones de agua del componente agente de expansión (T) se encuentran dentro de los intervalos de concentración citados anteriormente.

- 5 En una forma de realización preferida, el componente agente de expansión es esencialmente anhidro. Se prefieren especialmente mezclas de dióxido de carbono y etanol, dióxido de carbono y acetona, dióxido de carbono y formiato de metilo, dióxido de carbono y mezclas de etanol y acetona en las relaciones de mezcla citadas anteriormente.

El componente agente de expansión (T) se añade a la masa fundida polimérica en una proporción de en total 1 a 12 % en peso, preferiblemente de 1 a 8 % y con particular preferencia de 1,5 a 7 % en peso (referida respectivamente a P).

10 En una forma de realización preferida, se añade el componente agente de expansión (T) de la masa fundida polimérica en una proporción de 1 a 4,5 % en peso (referido a P).

En otra forma de realización preferida, se añade el componente agente de expansión (T) de la masa fundida polimérica a una proporción de 2,5 a 8 % en peso (referida a P).

15 Una composición adecuada de componente agente de expansión (T) contiene de 15 a 95 % en peso de componente b1) y de 5 a 85 % en peso de componente b2). Preferiblemente, la proporción de componente b1) referida a P asciende a menos de 6 % en peso, la proporción de componente b2) referida a P a menos de 5 % en peso y la proporción total de componentes b1) y b2) referida a P a menos de 8 % en peso. Con especial preferencia, la proporción de componente b1) referida a P asciende a menos de 4,5 % en peso y la proporción de componente b2) referida a P a menos de 4 % en peso.

En una forma de realización especialmente preferida, se añade el componente agente de expansión (T) de la masa fundida polimérica en una proporción de 1 a 4,5 % en peso, referida a P, y el componente agente de expansión contiene de 15 a 40 % en peso (referido a T) de dióxido de carbono (componente b1).

25 En otra forma de realización especialmente preferida, se añade el componente agente de expansión (T) de la masa fundida polimérica en una proporción de 1 a 4,5 % en peso referida a (P), el componente agente de expansión contiene de 15 a 40 % en peso (referido T) de dióxido de carbono (componente b1) y la espuma de extrusión presenta una densidad en el intervalo de 50 a 130 g/l, preferiblemente de 60 a 120 g/l.

En otra forma de realización especialmente preferida, se añade el componente agente de expansión (T) de la masa fundida polimérica en una proporción de 2,5 a 8 % en peso (referida a P) y el componente agente de expansión contiene de 55 a 75 % en peso (referido a T) de dióxido de carbono (componente b1).

30 En otra forma de realización especialmente preferida, se añade el componente agente de expansión (T) de la masa fundida polimérica en una proporción de 2,5 a 8 % en peso (referida a P), el componente agente de expansión contiene de 55 a 75 % en peso (referido a T) de dióxido de carbono (componente b1) y la espuma de extrusión presenta una densidad en el intervalo de 20 a 60 g/l, preferiblemente de 20 a 50 g/l y con particular preferencia de 25 a 45 g/l.

El componente agente de expansión (T) puede incorporarse a un componente polimérico (P) fundido mediante cualquier procedimiento conocido por un especialista. Son adecuados, por ejemplo, extrusores o mezcladores (por ejemplo, amasadores). En una forma de realización preferida, se mezcla el agente de expansión con el componente polimérico (P) fundido a presión elevada. La presión debe ser a este respecto tan alta que se impida sustancialmente la espumación del material polimérico fundido y se consiga una distribución homogénea del componente agente de expansión (T) en el componente polimérico fundido (P). Son presiones adecuadas de 5000 a 50000 kPa (absolutas), preferiblemente de 10000 a 30000 kPa (absolutas), con especial preferencia de 15000 a 25000 kPa (absolutas). La temperatura en la etapa (b) del procedimiento según la invención debe elegirse de modo que el material polimérico esté presente en estado fundido. Para ello, es necesario calentar el componente polimérico P a una temperatura superior a la temperatura de fusión o de transición vítrea. Las temperaturas adecuadas ascienden en general al menos a 150 °C, preferiblemente de 160 a 280 °C, con especial preferencia de 180 a 240 °C.

La adición del agente de expansión puede realizarse en un extrusor de masa fundida (extrusor primario) o en una etapa aguas abajo.

50 En una forma de realización preferida, se lleva a cabo la masa fundida polimérica espumable en extrusores XPS conocidos por el especialista, por ejemplo mediante una instalación en tándem de extrusor de masa fundida (extrusor primario) y extrusor de enfriamiento (extrusor secundario). El procedimiento puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua, fundiéndose el componente polimérico (P) en el extrusor primario (etapa (a)) y

realizándose la adición de agente de expansión (etapa (b)) para la formación de una masa fundida espumable igualmente en el extrusor primario.

Después, se enfría la masa fundida espumable provista del agente de expansión en el extrusor secundario a una temperatura adecuada para la espumación de 50-180 °C, preferiblemente a una temperatura de 80-150 °C.

- 5 En una forma de realización, se añaden aditivos, es decir coadyuvantes y/o aditivos, al componente polimérico (P) antes de la práctica del procedimiento y/o en al menos una de las etapas a), b) y/o c). Los coadyuvantes y aditivos adecuados son conocidos por el especialista.

En una forma de realización preferida, se añade al componente polimérico (P) al menos un agente de nucleación. Como agente de nucleación, pueden utilizarse sólidos inorgánicos de partícula fina como talco, óxidos metálicos, silicatos o ceras de polietileno en cantidades de en general 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, con especial preferencia de 1 a 1,5 % en peso, referidas a P. El diámetro medio del agente de nucleación se encuentra generalmente en el intervalo de 0,01 a 100 µm, preferiblemente de 1 a 60 µm. Es un agente de nucleación especialmente preferido el talco, por ejemplo talco de la compañía Luzenac Pharma. El agente de nucleación puede añadirse según procedimientos conocidos por el especialista. La adición puede realizarse antes de la práctica del procedimiento y/o en la etapa a) y/o b) y/o c). Si se desea, pueden añadirse uno o más aditivos como agentes nucleantes, cargas (por ejemplo, cargas minerales como fibra de vidrio), plastificantes, ignífugantes, absorbentes de IR como hollín o grafito, polvo de aluminio y dióxido de titanio, colorantes solubles e insolubles así como pigmentos. Son aditivos preferidos grafito y hollín.

20 Se añade con especial preferencia grafito en cantidades de en general 0,05 a 25 % en peso, con particular preferencia en cantidades de 2 a 8 % en peso, referidas a P. Los tamaños de partícula adecuados para el grafito utilizado se encuentran en el intervalo de 1 a 50 µm, preferiblemente en el intervalo de 2 a 10 µm.

25 A causa de los reglamentos contra incendios en la industria de la construcción y otros sectores, se añaden preferiblemente uno o varios ignífugantes. Son ignífugantes adecuados, por ejemplo, tetrabromobisfenol A, oligómeros de poliestireno bromados, tetrabromobisfenol-A-dialiléter, grafito expandido, fósforo rojo, fosfato de trifenilo y 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno. Es otro ignífugante adecuado, por ejemplo, hexabromociclododecano (HBCD), particularmente los productos industriales que contienen esencialmente el isómero α, β y γ y preferiblemente una adición de dicumil(2,3-dimetil-2,3-difenilbutano) como sinergista. Se prefieren particularmente compuestos aromáticos bromados como tetrabromobisfenol A y oligómeros de poliestireno bromados.

30 Se prefiere particularmente para aislamiento térmico la adición de grafito, hollín, aluminio en polvo o un colorante de IR (por ejemplo, colorantes de indoanilina, colorantes de oxonol o colorantes de antraquinona).

35 En general, se añaden los colorantes y pigmentos en cantidades en el intervalo de 0,01 a 30, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 % en peso (referidas a P). Para una distribución homogénea y microdispersada de los pigmentos en la masa fundida polimérica, puede ser conveniente, particularmente con pigmentos polares, utilizar un coadyuvante de dispersión, por ejemplo organosilanos, polímeros que contienen grupos epóxido o polímeros de estireno injertados con anhídrido maleico. Son plastificantes adecuados ésteres de ácido graso, amidas de ácido graso y ftalatos, que pueden utilizarse en cantidades de 0,05 a 10 % en peso, referida al componente polimérico (P).

La cantidad total de aditivos asciende en general a 0 a 30 % en peso, preferiblemente a 0 a 20 % en peso, referida al peso total de la espuma de extrusión.

40 En una forma de realización preferida, la cantidad total de aditivos asciende a 0,5 a 30 % en peso, con especial preferencia a 0,5 a 20 % en peso (referida al peso total de la espuma de extrusión).

En otra forma de realización, la espuma de extrusión no contiene aditivos.

La etapa (c) del procedimiento según la invención comprende la espumación de la masa fundida espumable para obtener una espuma de extrusión.

45 La masa fundida se pasa para ello a través de un dispositivo adecuado, por ejemplo una placa de inyección. La placa de inyección se calienta al menos a la temperatura de la masa fundida que contiene agente de expansión. Preferiblemente, la temperatura de la placa de inyección se encuentra a 60 a 200 °C. Con especial preferencia, la temperatura de la placa de inyección se encuentra a 110 a 180 °C.

50 La masa fundida que contiene agente de expansión se transfiere por la placa de inyección a una zona en que reina una menor presión que en las demás zonas en que está contenida la masa fundida espumable antes de la extrusión por la placa de inyección. La menor presión puede ser sobreatmosférica o subatmosférica. Se prefiere la extrusión en una zona con presión atmosférica.

La etapa (c) se lleva a cabo igualmente a una temperatura a la que el material polimérico para espumar se presente en estado fundido. En general, a temperaturas de 50 a 170 °C, preferiblemente de 90 a 150 °C, con especial preferencia de 110 a 140 °C. Al transferir la masa fundida polimérica que contiene agente de expansión en la etapa (c) a una zona en que reina una menor presión, se transfiere el agente de expansión al estado gaseoso. Por el gran aumento de volumen, la masa polimérica se dilata y espuma.

La forma geométrica de la sección transversal de la espuma de extrusión obtenible mediante el procedimiento según la invención se determina esencialmente mediante la elección de la placa de inyección y eventualmente por dispositivos posteriores adecuados como calibradores de placa, extractores de transportador de rodillos o extractores de cinta y se elige libremente.

Las espumas de extrusión obtenibles mediante el procedimiento según la invención presentan preferiblemente una sección transversal rectangular. El grosor de la espuma de extrusión se determina a este respecto mediante la altura de la ranura de la placa de inyección. La anchura de la espuma de extrusión se determina mediante la anchura de la ranura de la placa de inyección. La longitud de los elementos de espuma de extrusión se determina en una etapa de procesamiento aguas abajo mediante procedimientos familiares conocidos por el especialista como pegado, soldado, serrado y cortado. Se prefieren particularmente elementos de espuma de extrusión con una geometría en forma de placa. En forma de placa significa que la dimensión de grosor (altura) es pequeña en comparación con la dimensión de anchura y la dimensión de longitud del elemento moldeado.

Los elementos de espuma de extrusión obtenibles mediante el procedimiento según la invención presentan en general una resistencia a la compresión, medida según la norma DIN EN 826, en el intervalo de 0,15 a 6 N/mm<sup>2</sup>, preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 2 N/mm<sup>2</sup>. Preferiblemente, la densidad de las placas de espuma se encuentra en el intervalo de 20 a 150 g/l. Las espumas de extrusión según la invención presentan preferiblemente celdas que son de celda cerrada en al menos un 90 %, particularmente de 95 a 100 %, medido según la norma DIN ISO 4590.

La espuma de extrusión según la invención presenta un número de celdas en el intervalo de 1 a 30 celdas por mm, preferiblemente de 3 a 25 celdas por mm y con particular preferencia de 3 a 20 celdas por mm.

Es también objeto de la invención el uso de espumas de extrusión según la invención y de los cuerpos de moldeo obtenibles a partir de ellas. Se prefiere el uso como material aislante, particularmente en la industria de la construcción, subterráneo y aéreo, por ejemplo para cimientos, paredes, suelos y techos. Se prefiere igualmente el uso como espuma estructural, particularmente para aplicaciones de construcción ligera y como material de núcleo para aplicaciones de material compuesto.

La invención se ilustra detalladamente mediante los siguientes ejemplos, sin que estos la limiten.

### Ejemplos

#### Materiales usados

Luran 3360	SAN con un contenido de acrilonitrilo de 33 % en peso y un índice de viscosidad de 60 ml/g (producto comercial de BASF SE)
Luran 3380	SAN con un contenido de acrilonitrilo de 33 % en peso y un índice de viscosidad de 80 ml/g (producto comercial de BASF SE)
Luran 33100	SAN con un contenido de acrilonitrilo de 33 % en peso y un índice de viscosidad de 100 ml/g (producto comercial de BASF SE)
Luran 2580	SAN con un contenido de acrilonitrilo de 25 % en peso y un índice de viscosidad de 80 ml/g (producto comercial de BASF SE)
Talco	talco IT Extra, Luzenac Pharma

#### Procedimientos operativos generales

Se añadieron los polímeros utilizados junto con talco continuamente a un extrusor de masa fundida. El caudal total de polímero ascendía a 7 kg/h. Se añadió a través de una abertura de inyección incorporada al extrusor de masa fundida continuamente el agente de expansión (CO<sub>2</sub>, etanol, acetona y/o formiato de metilo). La masa fundida que contenía agente de expansión se enfrió en un extrusor de enfriamiento posterior y se extruyó a través de una tobera ranurada. La masa fundida espumante se extrajo sin calibración por una cinta de rodillos.

En la Tabla 1, se muestra la influencia de los diferentes componentes agentes de expansión (T) a igual composición polimérica.



Tabla 1

Nº de ejemplo	SAN (Luran 3380) (phr)	Talco (phr)	CO <sub>2</sub> (phr)	Etanol (phr)	Agua (phr)	Densidad (g/l)	Celdas cerradas* (-)
V1	100	0,25	3,6	-		180	>95 %
V2	100	0,25	5,0	-		130	>95 %
B1	100	0,25	3,6	1,5		57	>95 %
B2	100	0,25	3,6	2,0		55	>95 %
B3	100	0,25	3,6	2,5		52	>95 %
B4	100	0,25	5,0	2,5		35	>95 %
V3	100	0,25	2,0		2,0	35	<80 %
V4	100	0,25	4,0	1,0	1,0	30	<20 %
phr= partes en peso * medido según la norma DIN ISO 4590							

5 Los ejemplos comparativos C1 y C2 presentan altas densidades que no son aceptables para espumas de extrusión para empleo en la industria de la construcción. Además, la estructura de celda en C2 no es totalmente homogénea. Los ejemplos comparativos C3 y C4 muestran a causa de los bajos valores de celdas cerradas propiedades de aislamiento insatisfactorias.

En la Tabla 2, se muestran espumas de extrusión según la invención (B3-B6) en las que se utilizan SAN de distintos pesos moleculares.

Tabla 2. SAN de distintos pesos moleculares con CO<sub>2</sub> + etanol

Nº de ejemplo	SAN		Talco (phr)	CO <sub>2</sub> (phr)	Etanol (phr)	Densidad (g/l)	Celdas cerradas* (-)
	Tipo	(phr)					
B5	Luran 3360	100	0,25	3,6	2,0	55	>95 %
B6	Luran 3380	100	0,25	3,6	2,0	55	>95 %
B7	Luran 33100	100	0,25	3,6	2,0	60	>95 %
B8	Luran 2580	100	0,25	3,6	2,0	55	>95 %
* Medido según la norma DIN ISO 4590							

10 En la tabla 3, se comparan las celdas cerradas del ejemplo B7 con las del ejemplo comparativo C5.

Tabla 3. SAN con CO<sub>2</sub> + etanol, adición de poliestireno (PS)

	SAN (Luran 3380) (phr)	PS (PS 158K) (phr)	Talco (Lucenac Pharma) (phr)	CO <sub>2</sub> (phr)	Etanol (phr)	Densidad (g/l)	Celdas cerradas* (-)
B9	100	0	0,25	3,6	2	55	> 95%
C5	80	20	0,25	3,6	2	50	< 70%
* Medido según la norma DIN ISO 4590							

La adición de poliestireno lleva ciertamente a pequeñas ventajas en la densidad, pero reduce las celdas cerradas de modo inaceptable.

En la tabla 4, se muestra que las espumas de extrusión según la invención son compatibles con ignifugantes corrientes.

5

Tabla 4 SAN con distintos ignifugantes (HBCD, TBBPA)

	SAN (Luran 3380) (phr)	HBCD*** (phr)	TBBPA** (phr)	Dicumilo (phr)	Talco (phr)	CO <sub>2</sub> (phr)	Etanol (phr)	Densidad (g/l)	Ensayo de incendio (conforme all ensayo B2, norma DIN 4102 (-))
B2	100				0,25	3,6	2,0	55	Fallido
B10	100	2,0		0,25	0,25	3,6	2,0	55	Pasado
B11	100		4,0		0,25	3,6	2,0	55	Pasado
*tetrabromobisfenol A ***hexabromociclododecano									

En la tabla 5, se muestra la influencia de distintos componentes agentes de expansión T, especialmente acetona, y de distintas concentraciones de agentes de expansión a igual composición polimérica.

Tabla 5

Nº de ejemplo	SAN (Luran 3380) (phr)	Talco (phr)	CO <sub>2</sub> (phr)	Etanol (phr)	Acetona (phr)	Densidad (g/l)	Celdas cerradas* (-)
B1	100	0,25	3,6	1,5		57	> 95 %
B12	100	0,25	3,6	0,75	0,75	48	> 95 %
B13	100	0,25	3,6	0,38	1,12	53	> 95 %
B14	100	0,25	3,6		1,5	60	> 95 %
B15	100	0,25	3,6		3,0	55	> 95 %
* Según la norma DIN ISO 4590							

10

Los ejemplos comparativos B12 a B15 muestran que la acetona puede utilizarse análogamente al etanol como co-agente de expansión adecuado.

En la tabla 6, se muestra la influencia de distintos componentes agentes de expansión (T), especialmente formiato de metilo, y de distintas concentraciones de agente de expansión a igual composición polimérica.

15

Tabla 6

Nº de ejemplo	SAN (Luran 3380) (phr)	Talco (phr)	CO <sub>2</sub> (phr)	Etanol (phr)	Formiato de metilo (phr)	Densidad (g/l)	Celdas cerradas* (-)
B1	100	0,25	3,6	1,5		57	> 95%
B16	100	0,25	3,6	0,75	0,75	55	> 95%
B17	100	0,25	3,6		1,5	53	> 95%
* Según la norma DIN ISO 4590							

Los ejemplos comparativos B16 y B17 muestran que puede utilizarse formiato de metilo análogamente al etanol como co-agente de expansión adecuado.

# REIVINDICACIONES

1. Espuma de extrusión de celdas cerradas con una densidad en el intervalo de 20 a 150 g/l y un número de celdas en el intervalo de 1 a 30 celdas por mm, obtenible mediante
  - (a) calentamiento de un componente polimérico (P) que está formado por
    - 5 P1) de 80 a 100 % en peso (referido a P) de uno o varios copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), que contienen
      - a1) de 18 a 40 % en peso (referido a SAN) de acrilonitrilo polimerizado,
      - a2) de 60 a 82 % en peso (referido a SAN) de estireno polimerizado, y
      - 10 a3) de 0 a 22 % en peso (referido a SAN) de al menos un monómero polimerizado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo, ácido (met)acrílico, anhídrido maleico y maleimidas,
    - P2) de 0 a 20 % en peso (referido a P) de uno o varios polímeros termoplásticos del grupo compuesto por copolímeros de estireno, poliolefinas, poliácridatos, policarbonatos (PC), poliésteres, poliamidas, polietersulfonas (PES), polietercetonas (PEK) y polietersulfuros,
    - 15 para la formación de una masa fundida polimérica,
  - (b) incorporación de 1 a 12 % en peso (referido a P) de un componente de expansión (T) que contiene menos de 0,2 % en peso (referido a P) de agua, que contiene
    - b1) de 15 a 95 % en peso (referido a T) de dióxido de carbono y
    - 20 b2) de 5 a 85 % en peso (referido a T) de uno o varios co-agentes de expansión seleccionados del grupo compuesto por alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y compuestos carbonílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,a la masa fundida polimérica para la formación de una masa fundida espumable,
  - (c) extrusión de la masa fundida espumable en una zona de baja presión con espumación hasta espuma de extrusión,
  - (d) adición eventual de aditivos al componente polimérico en al menos una de las etapas a), b) y/o c).
- 25 2. Espuma de extrusión según la reivindicación 1, en la que se utilizan de 1 a 8 % en peso de componente de expansión (T) que contiene
  - b1) de 15 a 95 % en peso (referido a T) de dióxido de carbono y
  - b2) de 5 a 85 % en peso (referido a T) de uno o varios co-agentes de expansión seleccionados del grupo compuesto por alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cetonas C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y ésteres C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.
- 30 3. Espuma de extrusión según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el componente polimérico (P) está compuesto exclusivamente por el componente (P1).
4. Espuma de extrusión según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el componente polimérico (P) contiene exclusivamente como monómeros acrilonitrilo y estireno.
5. Espuma de extrusión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque como componente agente de expansión (T) se utiliza una mezcla de dióxido de carbono y etanol.
- 35 6. Espuma de extrusión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque como componente agente de expansión (T) se utiliza una mezcla de dióxido de carbono y acetona.
7. Espuma de extrusión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque como componente agente de expansión (T) se utiliza una mezcla de dióxido de carbono y formiato de metilo.
- 40 8. Espuma de extrusión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque como componente agente de expansión (T) se utiliza una mezcla de dióxido de carbono, acetona y etanol.
9. Espuma de extrusión según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la proporción total de componente agente de expansión (T) está compuesta por dióxido de carbono y etanol y asciende como máximo a 8

% en peso (referida a P), siendo la proporción de dióxido de carbono como máximo de 6 % en peso y la proporción de etanol como máximo de 5 % en peso.

5 10. Espuma de extrusión según la reivindicación 6, caracterizada porque la proporción total de componente agente de expansión (T) está compuesta por dióxido de carbono y acetona y asciende como máximo a 8 % en peso (referida a P), siendo la proporción de dióxido de carbono como máximo de 6 % en peso y la proporción de acetona como máximo de 5 % en peso.

10 11. Espuma de extrusión según la reivindicación 8, caracterizada porque la proporción total de componente agente de expansión (T) está compuesta por dióxido de carbono, acetona y etanol y asciende como máximo a 8 % en peso (referida a P), siendo la proporción de dióxido de carbono como máximo de 6 % en peso y la proporción de mezcla de acetona y etanol como máximo de 5 % en peso.

12. Espuma de extrusión según la reivindicación 11, caracterizada porque la proporción de acetona asciende al menos a 50 % en peso (referida a la mezcla de acetona/etanol).

13. Procedimiento para la fabricación de una espuma de extrusión con una densidad en el intervalo de 20 a 150 g/l y un número de celdas en el intervalo de 1 a 30 celdas por mm mediante

15 (a) calentamiento de un componente polimérico (P) que está formado por

P1) de 80 a 100 % en peso (referido a P) de uno o varios copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), que contienen

a1) de 18 a 40 % en peso (referido a SAN) de acrilonitrilo polimerizado,

a2) de 60 a 82 % en peso (referido a SAN) de estireno polimerizado, y

20 a3) de 0 a 22 % en peso (referido a SAN) de al menos un monómero polimerizado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo, ácido (met)acrílico, anhídrido maleico y maleimidas,

25 P2) de 0 a 20 % en peso (referido a P) de uno o varios polímeros termoplásticos del grupo compuesto por copolímeros de estireno, poliolefinas, poliacrilatos, policarbonatos (PC), poliésteres, poliamidas, polietersulfonas (PES), polietercetonas (PEK) y polietersulfuros,

para la formación de una masa fundida polimérica,

(b) incorporación de 1 a 12 % en peso (referido a P) de un componente agente de expansión (T) que contiene menos de 0,2 % en peso (referido a P) de agua, que contiene

b1) de 15 a 95 % en peso (referido a T) de dióxido de carbono y

30 b2) de 5 a 85 % en peso (referido a T) de uno o varios co-agentes de expansión seleccionados del grupo compuesto por alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y compuestos carbonílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

a la masa fundida polimérica para la formación de una masa fundida espumable,

(c) extrusión de la masa fundida espumable en una zona de baja presión con espumación hasta espuma de extrusión,

35 (d) adición eventual de aditivos al componente polimérico (P) en al menos una de las etapas a), b) y/o c).

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el componente polimérico (P) está compuesto solo por el componente (P1).

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado porque el componente polimérico (P) contiene exclusivamente como monómeros acrilonitrilo y estireno.

40 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque como componente agente de expansión T se utiliza una mezcla de dióxido de carbono y etanol.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque como componente agente de expansión (T) se utiliza una mezcla de dióxido de carbono y acetona.

18. Uso de la espuma de extrusión según una de las reivindicaciones 1 a 12 como material aislante.

45 19. Uso de la espuma de extrusión según una de las reivindicaciones 1 a 12 como espuma estructural.