

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 827**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08G 12/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2011 E 11714270 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2563849**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de espumas comprimidas, elásticas a base de resinas de melamina/formaldehído**

30 Prioridad:

29.04.2010 EP 10161398

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

30.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEINKE, TOBIAS HEINZ;
BAUMGARTL, HORST;
NESSEL, PETER;
HAHN, KLAUS;
SCHIERHOLZ, JENS-UWE;
WESTER, BETTINA;
MÖCK, CHRISTOF;
VATH, BERNHARD;
GONZALES, DENIS ALFRED y
DE LEERSNYDER, GEERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 827 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

Procedimiento para la fabricación de espumas comprimidas, elásticas a base de resinas de melamina/formaldehído

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espuma comprimida, elástica a base de resinas de melamina/formaldehído.

- 5 Por el documento WO-A-2007/031944, el documento EP-A-451 535, el documento EP-A-111 860 y el documento US-B-6 608 118 se conocen procedimientos que describen la compresión posterior de espumas de melamina/formaldehído.

Estos procedimientos y las piezas moldeadas de este tipo sin embargo dejan aún que desear.

Por tanto la presente invención se basaba en el objetivo de remediar los inconvenientes mencionados anteriormente.

- 10 De acuerdo con esto se encontró un procedimiento nuevo y mejorado para la fabricación de espuma comprimida, elástica a base de resinas de melamina/formaldehído, que está caracterizado porque se espuma un precondensado de melamina/formaldehído y se comprime la espuma de melamina/formaldehído blanda, no curada y a continuación se seca y eventualmente se temple.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse tal como sigue:

- 15 Para ello puede formarse la espuma de resina de melamina a la temperatura de ebullición de un agente expansor. La espuma de resina de melamina aún blanda, no curada puede comprimirse a continuación de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por el experto. Como cuerpos que proporcionan presión pueden usarse por ejemplo rodillos o punzones. A continuación se seca la espuma de resina de melamina y eventualmente se temple.

- 20 La compresión puede realizarse opcionalmente en el intervalo del 1 % al 90 %, preferentemente del 5 % al 80 %, de manera especialmente preferente del 10 % al 70 %, de manera especialmente preferente del 20 % al 60 % con respecto a la altura de partida (altura de espumado). Dependiendo de la compresión, las densidades de las espumas elásticas se encuentran en el intervalo de 5 g/l a 100 g/l, preferentemente de 10 g/l a 50 g/l, de manera especialmente preferente de 12 g/l a 30 g/l.

- 25 Estas espumas de resina de melamina comprimidas, elásticas presentan comportamiento anisótropo, o sea una mecánica dependiente de la dirección (la denominada anisotropía).

Los procedimientos de fabricación para resinas de melamina/formaldehído y sus espumas se conocen por ejemplo por el documento WO-A-01/94436.

Las espumas y las piezas moldeadas de acuerdo con la invención pueden fabricarse tal como sigue:

- 30 1. preparar una disolución o dispersión que contenga un precondensado de la espuma que va a prepararse y eventualmente otros componentes de adición (A),
2. espumar el precondensado mediante calentamiento de la disolución o dispersión de la etapa (1) hasta una temperatura por encima de la temperatura de ebullición del agente expansor para obtener una espuma,
3. comprimir la espuma de la etapa (2)
4. curar y secar la espuma obtenida en la etapa (3).

- 35 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprimirse sin una etapa de procedimiento posterior, durante la fabricación de la espuma (o sea *in situ*).

Los precondensados de melamina-formaldehído presentan por regla general una proporción molar de formaldehído con respecto a melamina de 5 : 1 a 1,3 : 1, preferentemente de 3,5 : 1 a 1,5 : 1.

- 40 Estos productos de condensación de melamina/formaldehído pueden contener además de formaldehído hasta el 50 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso de otros aldehídos de manera condensada. Sin embargo se prefiere un producto de condensación de melamina/formaldehído no modificado.

- 45 Como aldehídos pueden usarse por ejemplo acetaldehído, trimetilolacetaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído, ftaldehído y tereftaldehído. Otros detalles sobre productos de condensación de melamina/formaldehído se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/2, 1963, páginas 319 a 402.

En otra forma de realización preferente, el precondensado de melamina/formaldehído se encuentra en la mezcla en una cantidad del 55 % al 85 % en peso, preferentemente del 63 % al 80 % en peso.

Pueden añadirse en la preparación del precondensado de melamina/formaldehído alcoholes, por ejemplo metanol,

etanol o butanol para obtener condensados parcial o completamente eterificados. Mediante la formación de los grupos éter pueden verse influidas la solubilidad del precondensado de melamina/formaldehído y las propiedades mecánicas del material completamente curado.

5 Como agente dispersante o emulsionante pueden usarse tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos así como mezclas de los mismos.

10 Los tensioactivos aniónicos adecuados son por ejemplo difenilenoóxidosulfonatos, alcano- y alquil-bencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, olefinsulfonatos, alquilétersulfonatos, sulfatos de alcohol graso, étersulfatos, ésteres de ácido α -sulfograso, acilaminoalcanosulfonatos, acilisotionatos, alquilétercarboxilatos, N-acilsarcosinatos, alquil- y alquiléterfosfatos. Como tensioactivos no iónicos pueden usarse alquilfenolpoliglicoléteres, poliglicoléteres de alcohol graso, poliglicoléteres de ácido graso, alcanolamidas de ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, aminóxidos, ésteres de ácido de graso de glicerina, ésteres de sorbitano y alquilpoliglicósidos. Como emulsionantes catiónicos pueden usarse por ejemplo sales de alquiltrimonio, sales de alquilbencildimetilamonio y sales de alquilpiridinio.

15 Los agentes dispersantes o emulsionantes pueden usarse en cantidades del 0,2 % al 5 % en peso, con respecto al precondensado de melamina/formaldehído.

Los agentes dispersantes o emulsionantes y/o coloides protectores puede proporcionarse en principio en cualquier momento a la dispersión bruta, sin embargo pueden estar presentes también ya en el disolvente durante la introducción de la dispersión de microcápsulas.

20 Como endurecedores pueden usarse compuestos ácidos que catalizan la condensación posterior de la resina de melamina. La cantidad de estos endurecedores asciende por regla general a del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 5 % en peso, respectivamente con respecto al precondensado. Los compuestos ácidos adecuados son ácidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo seleccionados del grupo que está constituido por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácidos toluensulfónicos, ácidos amidosulfónicos, anhídridos de ácido y mezclas de los mismos.

25 Dependiendo de la elección del precondensado de melamina/formaldehído, la mezcla contiene un agente expansor. A este respecto, la cantidad del agente expansor en la mezcla depende por regla general de la densidad deseada de la espuma.

30 Principalmente pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención agentes expansores tanto físicos como químicos (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. I, 3ª edición, capítulo Additives, páginas 203 a 218, 2003).

35 Como agente expansor son adecuados agentes expansores "físicos" o "químicos". Por agentes expansores "físicos" se entiende en este caso líquidos volátiles o gases comprimidos que obtienen su propiedad como agente expansor mediante tratamiento físico (por ejemplo temperatura, presión). Por agentes expansores "químicos" se entiende en este caso aquellos agentes expansores que obtienen su propiedad como agente expansor mediante reacción química o descomposición química con liberación de gases.

40 Como agentes expansores "físicos" son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos tales como pentano, hexano, hidrocarburos halogenados, en particular clorados y/o fluorados, por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetano, fluoroclorohidrocarburos, fluoroclorohidrocarburos parcialmente halogenados (H-FCHC), alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, n- o iso-propanol, éteres, cetonas y ésteres, por ejemplo formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo o acetato de etilo, en forma líquida o aire, nitrógeno y dióxido de carbono como gases.

Como agentes expansores "químicos" son adecuados, por ejemplo, isocianatos en mezcla con agua, liberándose dióxido de carbono como agente expansor eficaz. Además son adecuados carbonatos y bicarbonatos en mezcla con ácidos, que generan igualmente dióxido de carbono. También son adecuados compuestos azoicos, tales como por ejemplo azodicarbonamida.

45 En una forma de realización preferente de la invención, la mezcla contiene adicionalmente al menos un agente expansor. Este agente expansor se encuentra en la mezcla en una cantidad del 0,5 % al 60 % en peso, preferentemente del 1 % al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 % al 30 % en peso con respecto al precondensado de melamina/formaldehído. Se añade preferentemente un agente expansor físico con un punto de ebullición entre 0 °C y 80 °C.

50 En otra forma de realización, la mezcla contiene además del precondensado de melamina/formaldehído de la espuma que va a prepararse también un emulsionante así como eventualmente un endurecedor y eventualmente un agente expansor.

55 En otra forma de realización, la mezcla está libre de otros aditivos. Para algunos fines puede ser favorable sin embargo añadir del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al precondensado de melamina/formaldehído, de aditivos habituales, tales como colorantes, agentes ignífugos,

estabilizadores frente a UV, agentes para la reducción de la toxicidad de gases de incendio o para favorecer la carbonización.

5 Es también posible añadir aditivos al precondensado de melamina/formaldehído. Las espumas contienen en una forma de realización al menos un aditivo del grupo de los colorantes, sustancias aromáticas, blanqueadores ópticos, absorbedores UV, agentes ignífugos y pigmentos. Este aditivo está distribuido preferentemente de manera homogénea en la espuma.

Como pigmentos pueden usarse los pigmentos inorgánicos naturales (por ejemplo creta) o sintéticos habituales (por ejemplo óxidos de titanio), sin embargo también pigmentos orgánicos.

10 Como aditivos ignífugos son adecuados por ejemplo como masas intumescentes, silicatos alcalinos, melamina, polifosfato de melamina, cianurato de melamina, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, polifosfatos de amonio, fosfatos orgánicos o también compuestos halogenados ignífugos. Igualmente son adecuados como aditivos plastificantes, agentes de nucleación, absorbedores IR tal como hollín y grafito, polvo de óxido de aluminio o $Al(OH)_3$, colorantes solubles e insolubles, sustancias de acción biocida (tales como fungicidas) y pigmentos.

15 En la etapa de procedimiento (2) se realiza un calentamiento para la formación de espuma del precondensado y eventualmente del material de soporte. Mediante un calentamiento de la disolución o dispersión de la etapa (1) hasta una temperatura por encima del punto de ebullición del agente expansor usado puede obtenerse una espuma. La temperatura que va a usarse exactamente depende también del agente expansor usado (por ejemplo de su punto de ebullición). El calentamiento en la etapa (2) puede realizarse por ejemplo mediante el uso de gases calientes (tal como aire o gases inertes) y/o una radiación de alta frecuencia (por ejemplo microondas).

20 Preferentemente puede realizarse el aporte de energía mediante radiación electromagnética, por ejemplo mediante radiación de alta frecuencia con 5 kW a 400 kW, preferentemente de 5 kW a 200 kW, de manera especialmente preferente de 9 kW a 120 kW por kilogramo de la mezcla usada en un intervalo de frecuencia de 0,2 GHz a 100 GHz, preferentemente de 0,5 GHz a 10 GHz. Como fuente de radiación para radiación dieléctrica son adecuados magnetrones, pudiéndose irradiar al mismo tiempo con uno o varios magnetrones.

25 La compresión de la resina de melamina/formaldehído que puede espumarse puede realizarse de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por el experto. Como cuerpos que proporcionan presión pueden usarse por ejemplo rodillos o punzones.

En una forma de realización preferente puede prepararse preferentemente de manera discontinua la espuma de resina de melamina/formaldehído comprimida.

30 Para ello puede comprimirse la espuma de resina de melamina/formaldehído flexible, aún no curada obtenida a partir de la etapa (2) en una caja de formación de espuma con ajustes variables de presión con ayuda de un punzón y eventualmente un cuerpo de relleno (para la fijación de la densidad) hasta obtener la densidad deseada.

35 En otra forma de realización preferente puede realizarse la compresión de la espuma de resina de melamina/formaldehído preferentemente en un procedimiento continuo, de modo que se comprime directamente la resina de melamina espumada previamente.

40 Para ello puede comprimirse la espuma de resina de melamina/formaldehído flexible, aún no curada obtenida a partir de la etapa (2) por ejemplo por medio de un rodillo, que está fijado al lado superior del canal de espuma. Como alternativa son posibles también varios rodillos conectados uno detrás de otro, cintas transportadoras dobles o calandrias. Igualmente puede combinarse la compresión desde el lado superior con una compresión desde los lados y/o el lado inferior del canal de espuma.

Las espumas producidas se secan finalmente, separándose el agua que queda en la espuma y el agente expansor.

Las propiedades de la espuma de resina de melamina/formaldehído fabricada a este respecto resultan de la resina de melamina-formaldehído que puede espumarse usada y de la densidad aparente ajustada del material de soporte.

45 Las espumas de resina de melamina de acuerdo con la invención se usan en el acolchado de asientos, como protección térmica, contra el frío y/o acústica o insonorización o aislamiento de edificios y partes de edificio, en particular de paredes, tabiques y mamparas, techos, fachadas, puertas, cubiertas y suelos, de vehículos de todo tipo para tierra, para agua, en el aire y en el espacio ya sea para el transporte de cargas o para el transporte de personas o una combinación de este tipo en automóviles, camiones, por ejemplo para el aislamiento del compartimento del motor (tal como capó) o habitáculos, en el tráfico ferroviario en los vagones en las mercancías o tráfico de pasajeros así como en locomotoras, en aviones por ejemplo en el espacio interior de la cabina, la cabina de pilotaje o en la bodega de carga así como en la astronáutica en objetos volantes tripulados o no tripulados como naves espaciales y planeadores espaciales, cápsulas espaciales o satélites, para el aislamiento contra baja temperatura por ejemplo de unidades de refrigeración, refrigeradores, almacenes frigoríficos, instalaciones de tanque y recipientes para cualquier líquido, en particular para aceite y gas o gas líquido hasta $-278\text{ }^{\circ}\text{C}$, para el almacenamiento y en el transporte, para el alojamiento y la distribución reversible o parcialmente reversible de

55

líquidos hasta -278 °C, como “esponja” en la industria de limpieza para la limpieza de superficies por ejemplo en forma de esponjas o empapada con productos de limpieza de todo tipo entre otros para procesos de lavado en lavadoras (completamente) automáticas, como material de envasado aislante contra choques o de amortiguación de choques, en aplicaciones higiénicas (pañales, compresas) así como en el sector textil (ropa).

5 **Ejemplos**

Ejemplo 1

10 Se disolvieron 75 partes en peso de un precondensado de melamina/formaldehído secado por pulverización (proporción molar 1:3) en 25 partes en peso de agua. A esta disolución de resina se añadieron un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un alcano(C₁₂/C₁₈)sulfato de Na, un 20 % en peso de pentano, respectivamente con respecto a la resina, se agitó y a continuación se espumó en un molde (para la formación de espuma) de polipropileno mediante irradiación de energía de microondas. La espuma flexible se comprime con ayuda de un punzón de polipropileno hasta la mitad del volumen de partida y se seca durante 30 minutos.

Ejemplo comparativo A

15 Se disolvieron 75 partes en peso de un precondensado de melamina/formaldehído secado por pulverización (proporción molar 1:3) en 25 partes en peso de agua. A esta disolución de resina se añadieron un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un alcano(C₁₂/C₁₈)sulfato de Na, un 20 % en peso de pentano, respectivamente con respecto a la resina, se agitó, a continuación se espumó en un molde (para la formación de espuma) de polipropileno mediante irradiación de energía de microondas y se secó durante 30 minutos.

Ejemplo comparativo B (de manera análoga al documento US-B-6.608.118, ejemplo 1)

20 Se disolvieron 75 partes en peso de un precondensado de melamina/formaldehído secado por pulverización (proporción molar 1:3) en 25 partes en peso de agua. A esta disolución de resina se añadieron un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un alcano(C₁₂/C₁₈)sulfato de Na, un 20 % en peso de pentano, respectivamente con respecto a la resina, se agitó, a continuación se espumó en un molde (para la formación de espuma) de polipropileno mediante irradiación de energía de microondas y se secó durante 30 minutos.

25 A partir de los materiales de partida preparados de acuerdo con el ejemplo 1 o los ejemplos comparativos A y B se comprimió respectivamente una placa rectangular con las dimensiones 200 x 200 x 40 mm en una prensa para placas hidráulica calentada eléctricamente y con temperatura regulada en dirección de la coordenada más corta a 270 °C y 400 kPa durante 3 min hasta la mitad del volumen de partida.

Los resultados están resumidos en la tabla 1.

30 Tabla 1

	Densidad [g/l]	Presión con punzón ¹⁾ [N/kN]	Resistencia a la tracción [kPa], norma EN ISO 1798	Alargamiento de rotura [%], norma EN ISO 1798
Ejemplo 1 horizontal	18,2	57,2	176,7	21,8
vertical		35,1	57,8	46,4
Ejemplo comparativo A horizontal	8,9	28,2	125,2	21,3
vertical		26,7	123,6	22,5
Ejemplo comparativo B horizontal	18,1	43,2	143,9	14,7
vertical ²⁾		-	-	-

¹⁾ los valores de presión con punzón se determinaron respectivamente sobre la superficie más grande de la probeta
²⁾ estos valores no pueden determinarse como consecuencia de la geometría de la probeta.

La espuma de resina de melamina del ejemplo 1 muestra una anisotropía de las propiedades mecánicas.

35 Las secciones horizontales (de manera ortogonal a la dirección de formación de espuma y la compresión) del ejemplo 1 tienen valores de resistencia a la presión con punzón y a la tracción claramente más altos en comparación con la espuma no comprimida (ejemplo comparativo A) y la espuma comprimida posteriormente (ejemplo comparativo B). El alargamiento de rotura puede compararse con la espuma de resina de melamina no comprimida.

Las secciones verticales (a lo largo de la dirección de formación de espuma y la compresión) del ejemplo 1 muestran valores claramente más bajos en comparación con las secciones horizontales del ejemplo 1. Por el contrario se ha

más que duplicado el alargamiento de rotura de la sección vertical del ejemplo 1 en comparación con la sección horizontal del ejemplo 1. (46,4 %). Por el contrario, el ejemplo comparativo A muestra un comportamiento casi isótropo, es decir entre la sección horizontal y vertical no existen apenas diferencias.

Medición de la presión con punzón

- 5 Para la evaluación de la calidad mecánica de las espumas de resina de melamina se realizó una medición de presión con punzón de acuerdo con el documento US-A-4 666 948. A este respecto se presionó un punzón cilíndrico con un diámetro de 8 mm y una altura de 10 cm en una muestra cilíndrica con el diámetro de 11 cm y una altura de 5 cm en dirección de la formación de espuma con un ángulo de 90 ° hasta que la muestra se rompió. La fuerza de desgarre [N/kN] da información sobre la calidad de la espuma.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de espumas comprimidas, elásticas con propiedades mecánicas anisótropas a base de resinas de melamina/formaldehído, **caracterizado porque** en una etapa (1) se realiza la preparación de una disolución o dispersión que contiene un precondensado de melamina/formaldehído no modificado de la espuma que va a fabricarse y eventualmente otros componentes de adición (A),
5 en una etapa (2) se realiza la formación de espuma del precondensado de melamina/formaldehído no modificado mediante calentamiento de la disolución o dispersión de la etapa (1) hasta una temperatura por encima de la temperatura de ebullición del agente expansor para obtener una espuma,
10 en una etapa (3) se realiza la compresión de la espuma de melamina/formaldehído blanda, no curada de la etapa (2) y en una etapa (4) se realiza el curado y el secado de la espuma obtenida en la etapa (3).
2. Procedimiento para la fabricación de espumas comprimidas, elásticas con propiedades mecánicas anisótropas a base de resinas de melamina/formaldehído de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se comprime la espuma de melamina/formaldehído blanda, no curada hasta del 1 % al 99 % de la altura de espumado.
15
3. Procedimiento para la fabricación de espumas comprimidas, elásticas con propiedades mecánicas anisótropas a base de resinas de melamina/formaldehído de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** se comprime la espuma de melamina/formaldehído blanda, no curada hasta del 5 % al 80 % de la altura de espumado.
4. Procedimiento para la fabricación de espumas comprimidas, elásticas con propiedades mecánicas anisótropas a base de resinas de melamina/formaldehído de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la densidad de las espumas de melamina/formaldehído asciende a de 10 g/l a 100 g/l.
20
5. Uso de las espumas que pueden prepararse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 como acolchado, para la protección térmica, contra el frío y acústica y para esponjas de limpieza.
6. Uso de las espumas que pueden prepararse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en la construcción de vehículos para turismos, camiones, autobuses, máquinas agrícolas y de construcción, vehículos sobre carriles y en la construcción de aeronaves y naves espaciales.
25
7. Uso de las espumas que pueden prepararse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en paneles en la construcción de vehículos para turismos, camiones, autobuses, máquinas agrícolas y de construcción, vehículos sobre carriles y en la construcción de aeronaves y naves espaciales.