

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 768**

51 Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007** **E 07818450 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015** **EP 2081980**

54 Título: **Composiciones de sustancias activas sensibles térmicamente destinadas a la disminución de la densidad en materiales sintéticos**

30 Prioridad:

30.09.2006 DE 102006046566

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

28.04.2015

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:

**KLING, REINHOLD y
WEGNER, JAN-ERIK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 534 768 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

Composiciones de sustancias activas sensibles térmicamente destinadas a la disminución de la densidad en materiales sintéticos

5 El presente invento se refiere a unas composiciones de sustancias activas sensibles térmicamente, que están cargadas en alto grado con materiales de carga y relleno, que contienen unos agentes de expansión, y que conducen a una disminución de la densidad en materiales sintéticos.

10 Ciertos materiales sintéticos son espumados usualmente mediando utilización de una tanda patrón de agentes de expansión. Las tandas patrón de agentes de expansión, que se han producido usualmente en el procedimiento de extrusión, tienen unos contenidos de agentes de expansión que están situados en el intervalo de 10 a 75 % en peso, y contienen frecuentemente, junto a un soporte polimérico, una alta proporción de ceras poliolefinicas, que apoyan al proceso de incorporación de los agentes en la matriz de material sintético, y que procuran una distribución lo más uniforme que sea posible de los agentes de expansión.

A tales concentrados se les plantean en el sector técnico unos elevados requisitos:

20 Los agentes de expansión deberían estar distribuidos óptimamente, se solicita la formación de una estructura de celdillas lo más fina que sea posible, el soporte debe de ser óptimamente compatible con el polímero y sobre todo se debe de evitar una prematura espumación en la máquina de elaboración.

Para la producción de unas tandas patrón y de unas formulaciones de agentes de expansión, que estén exentas de polvo fino, en forma de granulados y de polvos, se conocen en el momento actual los siguientes procedimientos de una sola etapa o de múltiples etapas.

25 Con frecuencia se utiliza una mezcla fría, que se compone de un apropiado soporte polimérico, tal como un polietileno, un polipropileno o un copolímero de etileno y acetato de vinilo, o de unos polímeros similares, y adicionalmente puede contener unos agentes coadyuvantes del dispersamiento, tales como unas ceras, unos derivados de ácidos grasos, unos estearatos, etc. La desventaja de estas mezclas de polímeros reside en que, debido a la porción polimérica, se sobrepasa fácilmente la temperatura crítica de la masa de los agentes de expansión, y por consiguiente se alcanza o respectivamente se sobrepasa la temperatura de descomposición del agente de expansión. La compatibilidad con diversos polímeros está fuertemente restringida.

35 En el documento de patente japonesa JP 10212372 se describe la producción de una tanda patrón expandible, que se compone de un polímero exento de pegajosidad, que se había preparado por medio de un catalizador. El catalizador utilizado puede ser un material compuesto de catalizadores del grupo 4 del sistema periódico de los elementos químicos. La proporción empleada de los productos de microsferas expandibles era de 30 %.

40 El documento de patente de los EE.UU. US 5.611.962 o respectivamente el documento de patente canadiense CA 2135600 describe la producción de unos concentrados de agentes de expansión químicos que están constituidos sobre la base de unos polímeros, cuyo punto de fusión está situado por encima de 149 °C.

45 El documento US 4.632.942 o respectivamente el documento de patente europea EP 0 143 545 describe la calidad y la constitución de unos polímeros de soporte para la producción de unos concentrados de agentes de expansión.

El documento de solicitud de patente europea EP-A-0 890 584 describe unos homopolímeros polipropilénica y unas ceras copoliméricas, que se habían preparado mediante una polimerización mediando utilización de unos compuestos de metalocenos en presencia de hidrógeno.

50 El documento EP-A-0 260 445 describe unas resinas modificadas de un polifenileno y un éter en unión con unos agentes ignifugantes, unos agentes de expansión y unas ceras de PE.

Los documentos de solicitudes de patente de los EE.UU. US 2002/198122 A1 y US 2004/214927 A1 describen unos concentrados de agentes colorantes multifuncionales, que contienen unos agentes de expansión y unas ceras.

55 Todas las formulaciones de agentes de expansión que se han empleado en la práctica hasta ahora deben de ser preparadas en el momento en que ellas tengan un alto contenido de agentes de expansión de más del 40 %, con un equipamiento del proceso relativamente costoso tal como p.ej. una granulación bajo el agua. Debido al alto grado de carga, disminuye en efecto la resistencia mecánica de los cordones de las tandas patrón que se han producido. 60 Unas granulaciones por extrusión constituyen un estado de la técnica para las entidades que producen tandas patrón. Una posibilidad de un mejoramiento sería, en teoría, el empleo de unos polímeros especiales, que fluyan fácilmente y, que sean elaborables a unas temperaturas más bajas, con el fin de evitar una puesta en funcionamiento prematura del agente de expansión, y que sean bien compatibles con diversos polímeros. Los polímeros que presentan este cuadro de propiedades, tienen sin embargo unos costos comerciales más altos.

65

Para la granulación bajo el agua y los equipamientos requeridos para ello son necesarias por regla general unas cantidades producidas más grandes, a fin de llegar a unos rentables costes de producción. Unas composiciones de sustancias activas que contienen unos agentes de expansión especiales, que están adaptados a los deseos de los clientes, son por lo tanto costosas y no se pueden producir con las mismas altas concentraciones que son usuales.

La misión del presente invento consistió en poder cargar a unas composiciones de sustancias activas, que contienen unos agentes de expansión, para la elaboración de unos polímeros con una proporción lo más alta que sea posible de los agentes de expansión más diversos, para que la producción de unos plastómeros y elastómeros espumados se pueda realizar de una manera económica y ecológicamente ventajosa con una composición o formulación uniforme de sustancias activas, y de esta manera se puedan suministrar unos productos muy valiosos.

En este caso se debe de prescindir amplísimamente de la utilización de un soporte polimérico, con lo que, por una parte, han de ser posibles unas formulaciones que tengan un contenido manifiestamente más alto de sustancias activas y éstas, por otra parte, se han de poder emplear en manifiestamente mas diferentes polímeros que hasta ahora, que tengan una diversa composición química, puesto que se presentan menos problemas de compatibilidad provocados a causa del alto grado de carga. El soporte de cera ha de hacer posible además una incorporación y un dispersamiento más fáciles en los polímeros, lo que ha de tener como consecuencia una más fina estructura de las celdillas o una más uniforme distribución molecular o respectivamente de los pesos moleculares.

El problema planteado por esta misión se resuelve, conforme al invento, mediante el recurso de que los componentes del agente de expansión se incorporan en una cera metalocénica, es decir una cera que se ha obtenido por catálisis con un metaloceno, o en una mezcla de una cera metalocénica con una cera de Ziegler, es decir una cera que se ha obtenido por el procedimiento de Ziegler, o en una mezcla de un polímero y unas ceras. Las ceras metalocénicas o las ceras poliolefinicas metalocénicas son, de acuerdo con la definición, unas ceras que se han producido en presencia de unos metalocenos como catalizadores. La composición producida de esta manera se formula y confecciona mediante una extrusión para dar la composición de sustancias activas conforme al invento.

Por consiguiente, es un objeto del presente invento una composición de sustancias activas que contiene

- i) uno o varios agentes de expansión finamente distribuidos,
 - ii) una o varias ceras poliolefinicas metalocénicas,
 - iii) opcionalmente una o varias ceras escogidas entre unas ceras poliolefinicas no metalocénicas polares y no polares, es decir unas ceras que no se han obtenido por una catálisis con metalocenos,
 - iv) eventualmente uno o varios homo- y/o copolímeros del etileno y/o del propileno,
- estando contenido/a el agente de expansión en una proporción de por lo menos 5 a 90 % en peso y la cera poliolefinica ii) en por lo menos 10 % en peso en la composición, y siendo la cera poliolefinica metalocénica una cera copolimérica a base de propileno y de 0,1 a 50 % en peso de etileno o de 0,1 a 50 % de por lo menos un 1-alqueno ramificado o sin ramificar con 4 hasta 20 átomos de C, con un punto de goteo (de anillo y bola) que está situado entre 80 y 170 °C, determinado según la norma DIN 51801/2, siendo formulada y confeccionada la composición de sustancias activas mediante una extrusión, teniendo las ceras poliolefinicas metalocénicas una viscosidad en estado fundido, medida a una temperatura de 170 °C, que está situada en el intervalo de 40 a 80.000 mPa s, y fundiéndose todos los componentes cerosos de la composición de sustancias activas en el intervalo de temperaturas que está situado entre 80 y 170 °C.

De manera preferida, la porción cerosa contiene por lo menos un 50 % en peso de una cera polipropilénica metalocénica, referido al peso de la porción cerosa.

La composición de sustancias activas conforme al invento tiene, por lo tanto, unas proporciones especialmente altas de uno o varios agentes de expansión y materiales de carga, posee una muy buena compatibilidad con los polímeros de partida empleados y excluye amplísimamente unos perjuicios negativos de las propiedades mecánicas en el producto final.

Las ceras metalocénicas tienen una viscosidad en masa fundida, medida a una temperatura de 170 °C, que está situada en el intervalo de 40 a 80.000 mPa s, de manera preferida de 45 a 35.000 mPa s, de manera especialmente preferida de 50 a 10.000 mPa s.

Todos los componentes cerosos de la composición de sustancias activas se funden en el intervalo de temperaturas comprendido entre 80 y 170 °C.

Unas composiciones de sustancias activas que son preferidas conforme al invento contienen de 5 a 90 % en peso, de manera preferida de 25 a 85 % en peso, de un agente de expansión orgánico o inorgánico y de 7 a 80 % en peso, de manera preferida de 7,5 a 75 % en peso, de la cera poliolefinica metalocénica, de 0 a 30 % en peso, de manera preferida de 0,5 a 25 % en peso, de una/o o varias/os ceras no metalocénicas y/o homo- y/o copolímeros del etileno y/o del propileno. Adicionalmente, la formulación conforme al invento, en caso necesario, puede contener todavía unos materiales de carga o aditivos en una proporción de 0 a 30 % en peso, referida al peso total de la composición.

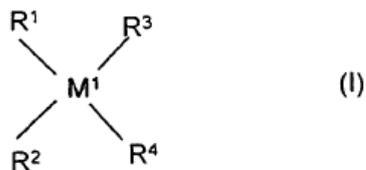
Las ceras que se han producido en presencia de un metalloceno como catalizador son unas ceras copoliméricas a base de propileno y de 0,1 a 50 % de etileno, o de 0,1 a 50 % de por lo menos un 1-alceno ramificado o sin ramificar con 4 hasta 20 átomos de C, que tiene un punto de goteo (de anillo y bola) situado entre 80 y 170 °C.

5 Las ceras metalocénicas que se han producido en presencia de un metalloceno como catalizador son amplia o totalmente amorfas y, en caso necesario, pueden haber sido modificadas adicionalmente para ser polares. Dentro del sentido de este invento, el concepto de "ampliamente" significa por lo menos un 80 % en peso, de manera preferida por lo menos un 90 % en peso, de manera particularmente preferida por lo menos un 95 % en peso, y de manera especialmente preferida por lo menos un 99 % en peso.

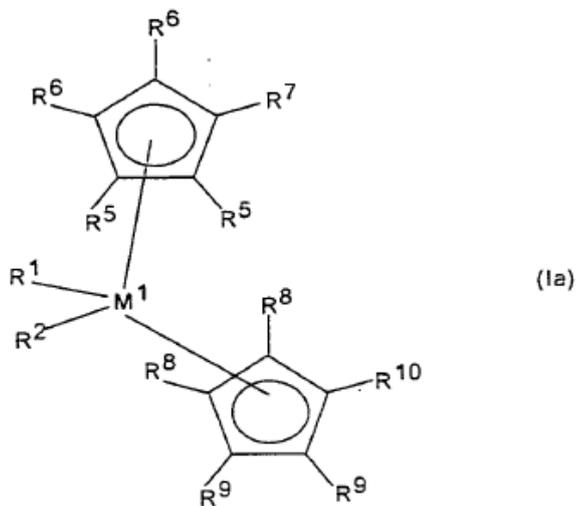
10 Como ceras poliolefínicas que no se han producido en presencia de un metalloceno como catalizador, es decir no metalocénicas, son apropiadas, por una parte, especialmente unas ceras de etileno y acetato de vinilo que tienen un punto de goteo situado entre 90 y 120 °C, un contenido de acetato de vinilo de 1 a 30 % y una viscosidad de 50 a 3.000 mPa^s, de manera preferida de 50 a 1.500 mPa^s, medida a una temperatura de 140 °C, así como también
15 unas ceras no metalocénicas no polares, pero también polares, que tienen un punto de goteo situado en el intervalo de 90 a 120 °C y una viscosidad más pequeña que 30.000 mPa^s, de manera preferida más pequeña que 15.000 mPa^s, medida a una temperatura de 140 °C.

20 Como ceras poliolefínicas no metalocénicas entran en consideración unos homopolímeros del etileno o unas 1-olefinas de más alto grado con 3 hasta 10 átomos de C o sus copolímeros unos con otros. De manera preferida, las ceras poliolefínicas tienen una masa molecular media ponderada M_w situada entre 1.000 y 20.000 g/mol y una masa molecular media numérica M_n situada entre 500 y 15.000 g/mol.

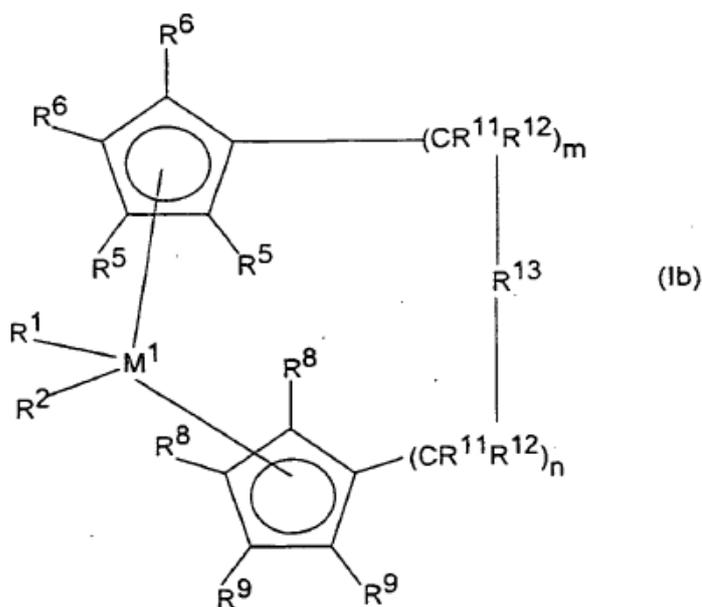
25 Para la producción de las ceras poliolefínicas metalocénicas, que se utilizan conforme al invento se emplean unos compuestos metalocénicos de la fórmula I.



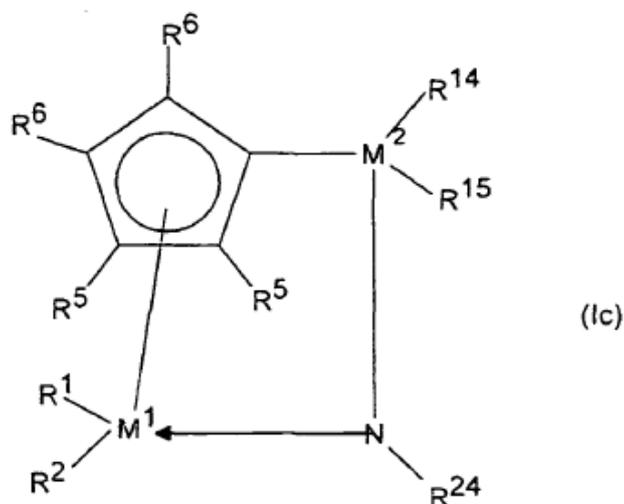
Esta fórmula comprende también unos compuestos de la fórmula Ia,



de la fórmula Ib,



y de la fórmula Ic



5 En las fórmulas I, Ia y Ib, M¹ es un metal del grupo IVb, Vb o VIb del sistema periódico de los elementos, por ejemplo titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, de manera preferida titanio, zirconio y hafnio.

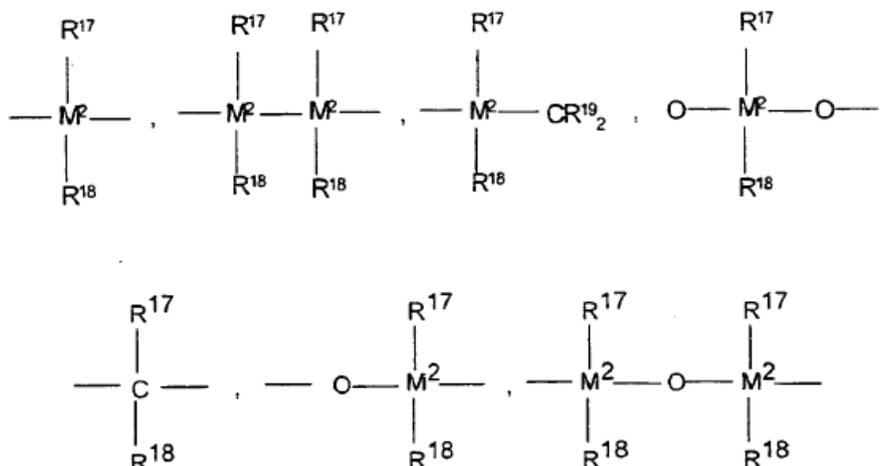
10 R¹ y R² son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₁₀, de manera preferida de C₁-C₃, en particular metilo, un grupo alcoxi de C₁-C₁₀, de manera preferida de C₁-C₃, un grupo arilo de C₆-C₁₀, de manera preferida de C₆-C₈, un grupo arilo de C₆-C₁₀, de manera preferida de C₆-C₈, un grupo alqueno de C₂-C₁₀, de manera preferida de C₂-C₄, un grupo aril-alquilo de C₇-C₄₀, de manera preferida de C₇-C₁₀, un grupo alquil-arilo de C₇-C₄₀, de manera preferida de C₇-C₁₂, un grupo aril-alqueno de C₈-C₄₀, de manera preferida de C₈-C₁₂ o un átomo de halógeno, de manera preferida de cloro.

15 R³ y R⁴ son iguales o diferentes y significan un radical hidrocarbilo mono- o plurinuclear, que puede formar una estructura en forma de emparedado con el átomo central M¹. De manera preferida, los R³ y R⁴ son ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzindenilo o fluorenilo, pudiendo llevar los entramados fundamentales todavía unos sustituyentes adicionales o pudiendo estar puenteados unos con otros. Además, uno de los radicales R³ y R⁴ puede ser un átomo de nitrógeno sustituido, teniendo R²⁴ el significado de R¹⁷ y siendo de manera preferida metilo, terc.-butilo o ciclohexilo.

25 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, de manera preferida un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo alquilo de C₁-C₁₀, de manera preferida de C₁-C₄, un grupo arilo de C₆-C₁₀, de manera preferida de C₆-C₈, un grupo alcoxi de C₁-C₁₀, de manera preferida de C₁-C₃, un

5 radical $-NR^{16}_{2-}$, $-SR^{16}$, $-OSiR^{16}_3$, $-SiR^{16}_3$ o $-PR^{16}_2$, en donde R^{16} es un grupo alquilo de C_1-C_{10} , de manera preferida de C_1-C_3 , o un grupo arilo de C_6-C_{10} , de manera preferida de C_6-C_8 o, en el caso de unos radicales que contienen Si o P, es también un átomo de halógeno, de manera preferida un átomo de cloro, o en cada caso dos radicales R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 ó R^{10} contiguos forman un anillo con los átomos de C que los unen. Unos ligandos especialmente preferidos son los compuestos sustituidos de los entramados fundamentales de ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo.

R^{13} es



10 $=BR^{17}$, $=AIR^{17}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{17}$, $=CO$, $=PR^{17}$ o $=P(O)R^{17}$, siendo los R^{17} , R^{18} y R^{19} iguales o diferentes y significando un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, de manera preferida un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo alquilo de C_1-C_{30} , de manera preferida de C_1-C_4 , en particular un grupo metilo, un grupo fluoroalquilo de C_1-C_{10} , de manera preferida un grupo CF_3 , un grupo fluoroarilo de C_6-C_{10} , de manera preferida un grupo pentafluorofenilo, un grupo arilo de C_6-C_{10} , de manera preferida de C_6-C_8 , un grupo alcoxi de C_1-C_{10} , de manera preferida de C_1-C_4 , en particular un grupo metoxi, un grupo alquenilo de C_2-C_{10} , de manera preferida de C_2-C_4 , un grupo aralquilo de C_7-C_{40} , de manera preferida de C_7-C_{10} , un grupo aril-alquenilo de C_8-C_{40} , de manera preferida de C_8-C_{12} , o un grupo alquil-arilo de C_7-C_{40} , de manera preferida de C_7-C_{12} , o los R^{17} y R^{18} o los R^{17} y R^{19} forman un anillo en cada caso en común con los átomos a los que ellos están unidos.

20 M^2 es silicio, germanio o estaño, de manera preferida silicio y germanio. R^{13} es de manera preferida $=CR^{17}R^{18}$, $=SiR^{17}R^{18}$, $=GeR^{17}R^{18}$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=PR^{17}$ o $=P(O)R^{17}$.

25 R^{11} y R^{12} son iguales o diferentes y tienen el significado mencionado para R^{17} . m y n son iguales o diferentes y significan cero, 1 ó 2, de manera preferida cero o 1, siendo m más n cero, 1 ó 2, de manera preferida cero o 1.

R^{14} y R^{15} tienen los significados de R^{17} y R^{18} .

Ejemplos de unos metallocenos apropiados son:

- 30 dicloruro de bis(1,2,3-trimetil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(1,2,4-trimetil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(1,2-dimetil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(1,3-dimetil-ciclopentadienil)zirconio,
 35 dicloruro de bis(1-metil-indenil)zirconio,
 dicloruro de bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil) zirconio,
 dicloruro de bis(2-metil-4,6-di-i-propil-indenil)zirconio,
 dicloruro de bis(2-metil-indenil)zirconio,
 dicloruro de bis(4-metil-indenil)zirconio,
 40 dicloruro de bis(5-metil-indenil)zirconio,
 dicloruro de bis(alquil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(alquil-indenil)zirconio,
 dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(indenil)zirconio,
 45 dicloruro de bis(metil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(octadecil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(pentametil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de bis(trimetil-silil-ciclopentadienil)zirconio,

- bis-ciclopentadienil-zirconio-dibencilo
 bis-ciclopentadienil-zirconio-dimetilo,
 dicloruro de bis-tetrahidroindenil-zirconio,
 dicloruro de dimetil-silil-9-fluorenil-ciclopentadienil-zirconio,
 5 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-(2,3,5-trimetil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-(2,4-dimetil-ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio,
 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-(2-metil-4-etil-indenil)zirconio,
 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-(2-metil-4-i-propil-indenil)zirconio,
 10 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio,
 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-(2-metil-indenil)zirconio,
 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-(2-metil-tetrahidroindenil)zirconio,
 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-indenil-zirconio,
 dimetil-silil-bis-1-indenil-zirconio-dimetilo,
 15 dicloruro de dimetil-silil-bis-1-tetrahidroindenil-zirconio,
 dicloruro de difenil-metilen-9-fluorenil-ciclopentadienil-zirconio,
 dicloruro de difenil-silil-bis-1-indenil-zirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio,
 20 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-tetrahidroindenil)zirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(4,7-dimetil-indenil)zirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-indenil-zirconio ,
 dicloruro de etilen-bis-1-tetrahidroindenil-zirconio ,
 dicloruro de indenil-ciclopentadienil-zirconio,
 25 dicloruro de isopropiliden(1-indenil)(ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de isopropiliden(9-fluorenil)(ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de fenil-metil-silil-bis-1-(2-metil-indenil)zirconio,
 así como en cada caso los derivados de alquilo o arilo de estos dicloruros de metalocenos.
- 30 Para la activación de los sistemas de catalizadores de un solo centro se emplean unos adecuados catalizadores concomitantes. Unos adecuados catalizadores concomitantes para los metalocenos de la fórmula I son ciertos compuestos orgánicos de aluminio, en particular unos alumoxanos, o también unos sistemas exentos de aluminio tales como $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_3CBR^{21}_4$ o BR^{21}_3 . En estas fórmulas, x significa un número de 1 a 4, los radicales R^{20} son iguales o diferentes, de manera preferida iguales, y significan un alquilo de C₁-C₁₀ o un arilo de C₆-C₁₈ o dos radicales R^{20} forman un anillo en común con el átomo al que están unidos, y los radicales R^{21} son iguales o diferentes, de manera preferida iguales, y representan un arilo de C₆-C₁₈, que puede estar sustituido con alquilo, haloalquilo o fluoro. En particular, R^{20} representa etilo, propilo, butilo o fenilo y R^{21} representa fenilo, pentafluorofenilo, 3,5-bis-trifluorometil-fenilo, mesitilo, xililo o toluilo.
- 40 Adicionalmente, con frecuencia es necesario un tercer componente, con el fin de mantener una protección con respecto de ciertos venenos polares para los catalizadores. Para esto, se adecuan unos compuestos orgánicos de aluminio tales como p.ej. el trietil-aluminio, el tributil-aluminio y otros, así como unas mezclas de éstos.
- Según sean los procedimientos, pueden pasar a utilizarse también unos catalizadores soportados de un solo centro.
 45 Se prefieren unos sistemas de catalizadores, en los que los contenidos residuales del material de soporte y del catalizador concomitante no sobrepasan una concentración de 100 ppm en el producto.
- En este caso, las viscosidades de las masas fundidas se determinaron de acuerdo con la norma DIN 53019 con un viscosímetro rotatorio, los puntos de goteo se determinaron de acuerdo con la norma DIN 51801/2, y los puntos de reblandecimiento de anillo y bola se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN 1427. La determinación del punto de goteo se efectúa con un aparato para el punto de goteo según Ubbelohde de acuerdo con la norma DIN 51801/2, y la del punto de reblandecimiento de anillo y bola se efectúa según la norma DIN EN 1427.
- 50 Las composiciones conformes al invento pueden contener, tal como ya se ha mencionado precedentemente, de manera adicional todavía unos materiales de carga tales como unos silicatos, unos ácidos silícicos, unas zeolitas, tales como unos silicatos de aluminio, silicatos de sodio, silicatos de calcio, una greda, un talco, o también unas sustancias auxiliares o coadyuvantes, tales como unos agentes antiestáticos, unos estearatos, unos agentes antioxidantes, unos agentes de deslizamiento, y/o unos agentes estabilizadores de suspensiones, unos agentes colorantes, unos agentes ignífugantes, unos agentes antiapelmazantes, y unos óxidos de potasio y de metales alcalino-térreos.
 55
- Como agentes de expansión pasan a emplearse, por ejemplo, unas azodicarbonamidas, unos compuestos que contienen el radical nitroso, unas hidrazidas y el ácido cítrico, así como unas/os sales, ésteres y derivados del ácido cítrico, el hidrógenocarbonato de sodio o unas mezclas de éstos. Con la mayor frecuencia se emplean unos denominadas azodicarbonamidas modificadas, esto es unas azodicarbonamidas en unión con unos agentes aceleradores del curado de espumas, tales como el ZnO, el estearato de zinc o ciertas sales de plomo. No obstante,
 60

también son posibles unas combinaciones con unas sustancias orgánicas, tales como unos ácidos y unas bases. Otros agentes de expansión exotérmicos podrían ser la 4,4'-oxibis-(bencenosulfonilhidrazida), el 5-fenil-tetrazol, la p-toluiden-sulfonil-semicarbazida o la p-toluiden-sulfonil-hidrazida, que pueden pasar a emplearse de manera ventajosa. Otra posibilidad para agentes de expansión son ciertos líquidos volátiles (que hierven fácilmente), tales como el isopentano o isooctano, así como unas microesferas con una envoltura polimérica, que están rellenas con unos gases o con unos líquidos volátiles.

La proporción requerida de las ceras metalocénicas depende de la reacción de intercambio entre los aditivos y la matriz, de la estructura superficial del agente de expansión, de la estructura superficial del artículo acabado, de la deseada estructura de celdillas, de la temperatura de comienzo (temperatura de desgasificación) del agente de expansión que se emplea así como de la deseada cantidad empleada del producto final.

El presente invento se refiere también a un procedimiento para la producción de la composición conforme al invento mediante una reunión de los componentes individuales y una subsiguiente homogeneización en la extrusora o la amasadora. La mezclado previa de los componentes individuales es preferida en este caso al realizar la producción de la composición y se puede efectuar en un equipo adecuado de mezclado. Eventualmente, sin embargo, también otros aditivos se pueden añadir tan sólo más tarde a través de una dosificación lateral en una forma sólida o líquida.

Las materias primas empleadas pueden presentarse en la forma más diversa. Las ceras, así como también los otros materiales aditivos y aditivos pueden estar contenidos/as en la mezcla p.ej. en forma de un granulado, de unas escamas, de unos polvos o de unos polvos finísimos, mientras que los agentes de expansión pueden presentarse adicionalmente también todavía en una forma líquida.

Para la producción de unas composiciones de sustancias activas cargadas en alto grado, en forma de granulados y polvos, exentas de polvo fino, se conocen hoy en día los siguientes procedimientos de una sola etapa o de múltiples etapas:

Todos los componentes se pueden mezclar en frío y la adición se efectúa a través de la entrada principal de una extrusora, o las porciones cerosas / poliméricas de la formulación son aportadas a través de la entrada principal de la extrusora, los agentes de expansión pulverulentos o líquidos son introducidos a través de unas correspondientes entradas de carga lateral en la máquina. A continuación de esto, se puede llevar a cabo una mezclado de masas fundidas en una extrusora adecuada o en unas amasadoras. A esto le sigue una granulación, una molienda o una atomización.

Una mezcla en frío se compone de unos apropiados soportes poliméricos, tales como por ejemplo un polietileno, un polipropileno o un copolímero de etileno y acetato de vinilo. La desventaja de tales mezclas de polímeros es la compatibilidad frecuentemente restringida de los componentes individuales, pudiéndose llegar a una separación del polímero y de los materiales aditivos tales como los agentes de expansión.

En el caso de la mezclado a una temperatura elevada, la energía térmica se puede introducir a través de una fricción, por medio de un calentamiento por separado de la tina de mezclado o de ambas maneras.

En el caso de la producción de la composición en la extrusora se trabaja de manera preferida con una estructura de husillos que está adaptada al alto contenido de sustancias activas. El perfil de temperaturas es, de manera preferida, más bajo que el que se indica en el estado de la técnica. Para la producción de las composiciones conformes al invento se emplea ventajosamente una granulación por extrusión, pero también puede pasar a emplearse una granulación bajo el agua o un desmoronamiento en caliente.

Las composiciones conformes al invento conducen, en el caso de unos polímeros parcialmente sintéticos o planamente sintéticos, a una disminución de la densidad y se utilizan por lo tanto en particular para la producción de unos materiales sintéticos o de unos objetos de materiales sintéticos espumados.

Al contrario que las composiciones que contienen los agentes de expansión que se han descrito en el estado de la técnica, con los productos conformes al invento se puede espumar una amplia selección de polímeros. Como ejemplos de ellos se han de mencionar: unas poliolefinas y unos copolímeros de PE (acrónimo de polietileno), un poli(cloruro de vinilo) (PVC) como un PVC duro o como un PVC plastificado, unos copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), un poliestireno (PS), unos copolímeros de estireno y acrilonitrilo (SAN), unos copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), un poli(tereftalato de etilenglicol) (PET), un poli(tereftalato de butilenglicol) (PBT) y sus copoliésteres, un policarbonato (PC), un caucho, un caucho butílico, un betún, así como ciertas mezclas preparadas tales como una mezcla de un PC y un ABS (un terpolímero de acrilonitrilo estireno y un acrilato), una mezcla de un PC y un PBT o una mezcla de un PC y un ASA y un PMMA (poli(metacrilato de metilo), así como unos poliuretanos termoplásticos (TPU) y otros polímeros especiales.

Después de haber mezclado con el polímero y de haber conseguido la concentración nominal exigida, las mezclas de materiales sintéticos pueden ser elaboradas ulteriormente entonces para dar los deseados productos finales.

Ejemplos de realización

5 En los siguientes Ejemplos de realización se empleó en cada caso una cera metalocénica o una mezcla de ceras metalocénicas, que se ha producido a partir de las ceras de PP metalocénicas, unas ceras de PE no metalocénicas polares o respectivamente no polares y unos copolímeros del etileno, con los siguientes parámetros de materiales (véase más abajo). El empleo de los productos se efectúa en un estado finamente granulado.

10 Las poliolefinas a)-d) expuestas en la Tabla 1, empleadas conforme al invento, fueron preparadas mediante una copolimerización de propileno con etileno con el catalizador metalocénico dicloruro de dimetil-silil-bis-indenil-zirconio según el procedimiento que se indica en el documento EP-A-0.384.264 (prescripción general Ejemplos 1 hasta 16). Los/as diferentes puntos de reblandecimiento y viscosidades se ajustaron mediante una variación de la cantidad empleada de etileno y de la temperatura de polimerización.

15 Tabla 1: Poliolefinas empleadas

	Poliolefina a)	Poliolefina b)	Poliolefina c)	Poliolefina d)
Punto de reblandecimiento/ goteo (°C)	83 ¹⁾	92 ²⁾	93 ²⁾	102 ²⁾
Viscosidad a 170°C (mPas)	280	2.900	7.900	9.800

1) Punto de goteo

2) Punto de reblandecimiento

20

Cera de PE polar, oxidada a) o cera de PE no polar b)

	Punto de goteo [°C]	Viscosidad a 120°C [mPas]	Índice de acidez [mg de KOH/g]	Densidad [g/cm ³]
a)	aprox. 105	aprox. 300	17	0,92
b)	aprox. 118	aprox. 650	0	0,92

25

Copolímero del etileno:

Punto de reblandecimiento [°C]	Punto de fusión [°C]	Viscosidad MFR 190°C/2,16 kg	Comonomero acrilato de etilo %	Densidad [g/cm ³]
aprox. 50 - 60	aprox. 70 - 110	aprox. 0,5 - 500 g/ 10 min	aprox. 9 - 25	aprox. 0,94

El empleo se efectúa en el estado de grano fino (atomizado o molido), pero también en forma de un granulado (en el caso de una adición por separado de los componentes individuales a la máquina).

30 Las composiciones de sustancias activas conformes al invento se produjeron tal como se describe a continuación:

Como mezcla para la extrusión:

Mezcladora: una mezcladora de Henschel, con una capacidad de 5 litros

Formulación de la tanda: correspondientemente a los Ejemplos que se exponen a continuación

Mezcladura previa: formular durante aprox. 2 hasta 4 min. a 600 rpm

35

A continuación se realizó la extrusión en una extrusora de dos husillos, que funcionan en la misma dirección, con una granulación por extrusión conectada seguidamente.

Tamaño de los granulados en el diámetro de 0,8 a 3 mm.

40 O para el empleo de unas mezclas exentas de polvo fino:

Mezclador: Combinación de mezclas con calentamiento y con enfriamiento, con una capacidad de 5 litros

Formulación de la tanda: correspondientemente a los Ejemplos que se exponen a continuación

Mezcladura previa: formular durante aprox. 2 hasta 4 min. a 350 rpm

45

Etapas de mezcladura 1) y 2) y fase de enfriamiento

1ª Fase: U = 3.100 m⁻¹ T = 50 °C - 60 °C

Tiempo de mezcladura: desde aprox. 3 min. hasta 7 min.

2ª Fase: U = 1.500 min⁻¹ T = 65 °C - 85 °C

50

Tiempo de mezcladura: aprox. 2 min. hasta 3 min.

ES 2 534 768 T3

Mezcladura con enfriamiento: a 20 - 30 °C

Tiempo de mezcladura: 5 min. hasta 10 min.
a U = 360 min⁻¹

- 5 La incorporación de energía se efectuó exclusivamente mediante fricción. La mezcla, que ha resultado de esta manera, tiene un tamaño medio de granos más pequeño que 1 mm.

Ejemplos de producción 1 hasta 4:

- 10 En los Ejemplos siguientes se produjeron las siguientes formulaciones según los procedimientos precedentemente descritos. Como ceras metalocénicas se empleó en cada caso la cera descrita precedentemente:

- 15 1) 70 % en peso de Hydrocerol CF (temperatura de descomposición aprox. 125 °C),
20 % en peso de la cera metalocénica c)
10 % en peso de la cera de PE oxidada a)
- 20 2) 70 % en peso de Hydrocerol CF (temperatura de descomposición aprox. 125 °C),
20 % en peso de la cera metalocénica d)
10 % en peso de la cera de PE no polar b)
- 25 3) 70 % en peso de Hydrocerol CF (temperatura de descomposición aprox. 125 °C),
30 % en peso de la cera metalocénica b)
- 4) 70 % en peso de Hydrocerol CF (temperatura de descomposición aprox. 125 °C),
20 % en peso de la cera metalocénica a)
10 % en peso de un copolímero de etileno

Ejemplos de uso:

- 30 Las composiciones de sustancias activas de acuerdo con los Ejemplos de producción 1 hasta 4 se formularon en frío y se utilizaron en una extrusora de dos husillos que funcionan en la misma dirección, con un cuadro bajo de temperaturas, en diferentes polímeros, para disminuir la densidad de éstos. Como resultado se podía observar una estructura homogénea de espuma, no habiéndose encontrado al mismo tiempo ningún perjuicio desventajoso para las propiedades mecánicas de los polímeros provocado por el empleo de las formulaciones.

35

REIVINDICACIONES

1. Composición de sustancias activas que contiene
- 5 i) uno o varios agentes de expansión finamente distribuidos,
 ii) una o varias ceras poliolefinicas metalocénicas,
 iii) opcionalmente una o varias ceras escogidas entre unas ceras poliolefinicas no metalocénicas polares y no polares y
 10 iv) eventualmente uno o varios homo- y/o copolímeros del etileno y/o del propileno,
 estando contenido/a el agente de expansión en una proporción de por lo menos 5 a 90 % en peso y la cera poliolefinica ii) en por lo menos 10 % en peso en la composición, y siendo la cera poliolefinica metalocénica una cera copolimérica a base de propileno y de 0,1 a 50 % en peso de etileno o de 0,1 a 50 % de por lo menos un 1-alqueno ramificado o sin ramificar con 4 hasta 20 átomos de C, con un punto de goteo (de anillo y bola) que está situado entre 80 y 170 °C, determinado según la norma DIN 51801/2, siendo formulada y confeccionada la composición de sustancias activas mediante una extrusión, teniendo las ceras poliolefinicas metalocénicas una viscosidad en estado fundido según la norma DIN , medida a una temperatura de 170 °C con un viscosímetro rotatorio, que está situada en el intervalo de 40 a 80.000 mPa.s, y fundiéndose todos los componentes cerosos de la composición de sustancias activas en el intervalo de temperaturas que está situado entre 80 y 170 °C.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que las ceras o respectivamente los homo- y/o copolímeros del etileno y/o del propileno de los componentes ii), iii) e iv) se funden a una temperatura que está situada en el intervalo de 80 a 170 °C.
3. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizada por que la cera poliolefinica metalocénica posee un punto de goteo situado en el intervalo de temperaturas que están comprendidas entre 80 y 170 °C y una viscosidad en estado fundido, medida a una temperatura de 170 °C, que están comprendida en el intervalo de 45 a 35.000 mPa.s.
4. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que ésta contiene de 7 a 80 % en peso de una cera poliolefinica metalocénica, de 0 a 30 % en peso de una o varias ceras no metalocénicas y/o de unos homo- y/o copolímeros del etileno y/o del propileno, de 5 a 90 % en peso de uno o varios agentes de expansión, y de 0 a 30 % en peso de unos usuales materiales de carga o aditivos.
5. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que los agentes de expansión se escogen entre unos productos orgánicos e inorgánicos.
6. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que ésta contiene uno o varios agentes de expansión endotérmicos o exotérmicos, escogidos entre el conjunto que se compone de unas azodicarbonamidas, unos compuestos que contienen el radical nitroso, unas hidrazidas y el ácido cítrico, así como unas/os sales, ésteres y otros derivados del ácido cítrico, y el hidrógenocarbonato de sodio o unas mezclas de éstos, así como unas microesferas provistas de una envoltura polimérica, que están cargadas con gases o con unos líquidos volátiles tales como isopentano o iso octano.
7. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que ésta contiene como agentes de expansión unas azodicarbonamidas modificadas, de manera preferida unas azodicarbonamidas en unión con unos agentes aceleradores del curado de espumas, tales como el ZnO, el estearato de zinc o ciertas sales de plomo, o por que como agente de expansión ella contiene unas combinaciones con unas sustancias orgánicas, tales como unos ácidos y unas bases u otros agentes de expansión exotérmicos tales como la 4,4'-oxibis-(bencenosulfonilhidrazida), el 5-fenil-tetrazol, la p-tolulien-sulfonil-semicarbazida o la p-tolulieno-sulfonil-hidrazida.
8. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que ésta contiene una o varias ceras poliolefinicas no metalocénicas escogidas entre unas ceras oxidadas y no oxidadas, que poseen un punto de goteo situado por debajo de 135 °C y una viscosidad más pequeña que 30.000 mPa.s, medida a 140 °C.
9. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizada por que ésta posee una muy buena compatibilidad con los polímeros, en particular con unos polímeros escogidos entre el conjunto que se compone de unas poliolefinas, unos copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), un poliestireno (PS), unos copolímeros de estireno y acrilonitrilo (SAN), unos copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), un poli(cloruro de vinilo) (PVC), una poliamida (PA), un poli(tereftalato de etilenglicol) (PET), un poli(tereftalato de butilenglicol) (PBT) y sus copolíésteres, así como un policarbonato (PC) así como algunos polímeros especiales.
10. Procedimiento para la producción de una composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que los componentes individuales se mezclan en frío y a continuación se efectúa la homogeneización de los componentes individuales en una extrusora o una amasadora.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que los eductos (productos de partida) se emplean en forma de un granulado, de unas escamas, de unos polvos o como una mezcla de grano fino.

12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 10 y/u 11, caracterizado por que los agentes de expansión se pueden emplear también en una forma líquida.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 10 hasta 12, caracterizado por que después de la homogeneización se efectúa una granulación por extrusión y por la cabeza o a través de un desmoronamiento en caliente o una granulación bajo el agua.
- 10 14. Utilización de una composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9 para la producción de unas piezas espumadas de materiales sintéticos.