

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 465**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2013** E 13004221 (1)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016** EP 2703430

54 Título: **Agente propulsor antiestático y mezcla maestra antiestática para la fabricación de artículos de plástico espumados**

30 Prioridad:

31.08.2012 DE 102012108134

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

20.04.2017

73 Titular/es:

**KEILERT, JÜRGEN (100.0%)
15, Rue des Marguerites
68920 Wintzenheim, FR**

72 Inventor/es:

KEILERT, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 609 465 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

Agente propulsor antiestático y mezcla maestra antiestática para la fabricación de artículos de plástico espumados.

5 La invención se refiere a un agente propulsor antiestático, a una mezcla maestra antiestática y a un procedimiento para la fabricación de artículos de plástico espumado.

10 Los artículos de plástico espumado ofrecen, en comparación con artículos de plástico no espumado, la ventaja de que se debe utilizar menos plástico como material de partida y el artículo acabado, por lo tanto, presenta un peso reducido, pero es, no obstante, estable y resistente a cargas mecánicas. Mediante la incorporación de la mezcla maestra, es decir, mezclas granulares de aditivos plásticos, a un polímero bruto, pueden modificarse y mejorarse las propiedades de los artículos de plástico tales como su color o su estabilidad UV.

15 Hasta la fecha, no se ha demostrado, sin embargo, que la utilización de una mezcla maestra en la fabricación de plásticos espumados sea especialmente adecuada, dado que la variación habitual de la dosis y la dosis local de una mezcla maestra genera problemas relevantes en el proceso de producción e, incluso, tiene como consecuencia pérdidas de producción. Mientras que para muchas aplicaciones, tales como, por ejemplo, las dosificaciones de colorantes, determinadas desviaciones en la dosis se aceptan para plásticos no espumados, dado que no influyen negativamente en el proceso de procesamiento, para la fabricación de artículos de plástico espumado, por ejemplo cuerpo huecos (frascos, recipientes para yogures), por ejemplo utilizando el procedimiento de moldeo por soplado, se requiere una precisión del 0,1% del agente propulsor espumante contenido o de la mezcla maestra que comprende el agente propulsor. Esto significa, por ejemplo, que para un cuerpo moldeado por soplado (frasco) de 10 g, en caso de incorporar el 0,7% de agente propulsor, lo que corresponde a una masa de alimentación de 70 mg de agente propulsor/cuerpo moldeado por soplado, solo un único granulado de 10 mg genera problemas de producción.

25 En este sentido, una producción reproducible y estable de cuerpos moldeados por soplado utilizando un agente propulsor y/en una mezcla maestra según el estado de la técnica, por ejemplo el documento WO 02/07949A1, no es posible.

30 El documento US 5 047 440 A describe un agente propulsor para la fabricación de artículos de plástico espumado que contiene poli(diestearato de etilenglicol) como dispersante.

35 En el documento EP 0 335 191 A2 se propone la utilización como agente propulsor de una mezcla constituida por un ácido orgánico sólido, por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico o preferentemente ácido cítrico, y un carbonato o bicarbonato de metal alcalino, por ejemplo carbonato de sodio, carbonato de potasio o bicarbonato de sodio.

40 El documento DE 10 2006 046 566 A1 propone la utilización como agente propulsor de azodicarbonamidas, compuestos nitrosos, hidrazidas y ácido cítrico, así como derivados, sales y ésteres de ácido cítrico, hidrogenocarbonato de sodio o mezclas de los mismos. El documento describe también que las mezclas maestras de agente propulsor pueden contener adicionalmente además materiales de carga tales como, por ejemplo, antiestáticos.

45 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento o un producto que asegure una producción reproducible y estable de artículos de plástico espumado, en particular de cuerpos huecos tales como cuerpos de moldeo por soplado (frascos, recipientes para yogures) utilizando mezclas maestras, de modo que puedan fabricarse con estabilidad dimensional los productos finales.

50 Estos y otros objetivos de la invención se logran con un agente propulsor tal como se define con la reivindicación independiente 1. Otras formas de realización preferidas de la invención se representan en las reivindicaciones dependientes 2 a 8.

55 Un agente propulsor que comprende un antiestático presenta la ventaja de que ni la mezcla maestra ni el agente propulsor se adhieren a las paredes de unidades de transporte, recipientes de almacenamiento, dispositivos de alimentación, aparatos de dosificación y entradas o salidas, etc., de máquinas de procesamiento tales como máquinas de moldeo por inyección, unidades de extrusión o unidades de moldeo por soplado, etc., de modo que se reducen fallos en la dosificación al plástico o a la máquina de procesamiento. Esto impide subdosificaciones al adherirse una cantidad más reducida de la mezcla maestra a las paredes, así como sobredosificaciones en el caso de que la mezcla maestra adherida se desprenda de las paredes debido a influencias mecánicas o simplemente a la fuerza de la gravedad. Mediante la incorporación de un agente propulsor que comprende un antiestático es posible asegurar una precisión del 0,1% o superior en la dosificación de la mezcla maestra, de modo que los productos de plástico espumados puedan fabricarse de un modo reproducible y con estabilidad dimensional.

60

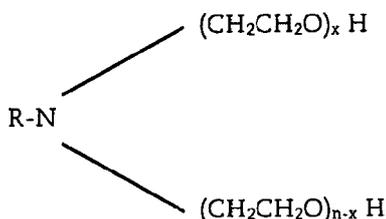
65 En una primera forma de realización, el antiestático comprende un estearato de glicerol, preferentemente un monoestearato de glicerol. Los ésteres de ácidos grasos son adecuados como antiestático, especialmente para la fabricación de plásticos de polietileno o de polipropileno. La utilización de un monoestearato de glicerol no solo previene de forma eficaz que la mezcla maestra se cargue estáticamente, sino que también produce una mejora de

la estructura celular en el producto final, con lo que se obtiene, debido a la superficie rugosa-suave, una háptica mejorada.

5 En otra forma de realización, el antiestático del agente propulsor puede comprender aminas etoxiladas y/o sulfonatos de alquilo. Aunque las aminas etoxiladas se pueden utilizar para el procesamiento de poliolefinas, tales como polietileno y polipropileno, el procesamiento de estirenos tales como poliestireno, estireno-acrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y poliestireno de alta resistencia al impacto y el procesamiento de poli(cloruro de vinilo), se pueden utilizar preferentemente sulfonatos de alquilo para el procesamiento de estirenos
10 tales como poliestireno, estireno-acrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y poliestireno de alta resistencia al impacto y el procesamiento de poli(cloruro de vinilo).

Para lotes de agente propulsor a base de estireno, por ejemplo poliestireno, se utiliza preferentemente un sulfonato de alquilo o una amina etoxilada.

15 La amina etoxilada presenta preferentemente la fórmula siguiente:



20 en la que R corresponde a un radical alquilo con preferentemente 10 a 18 átomos de carbono y n corresponde al número total de moles de óxido de etileno, correspondiendo n preferentemente a 2 a 15 moles. Esta forma de realización tiene la ventaja de que también en el procesamiento de poli(cloruro de vinilo) y estirenos las cantidades de alimentación del antiestático pueden mantenerse reducidas, de forma que no se produzca ningún comportamiento antiestático duradero en el producto final, sino que se evite la adherencia de la mezcla maestra, en particular a las paredes de los aparatos de dosificación, a las tuberías y en particular durante el mezclado de la
25 mezcla maestra con el polímero.

Además del antiestático, el agente propulsor comprende preferentemente por lo menos uno de los componentes hidrogenocarbonato de sodio, un ácido carboxílico, por ejemplo ácido cítrico y sus derivados, y un sólido que actúa como agente de nucleación. Esta mezcla genera CO₂ como sustancia propulsora, que está exenta de CFC y, por lo tanto, no produce un efecto invernadero, es relativamente fácil de eliminar debido a su falta de cloro y en el marco de la cantidad liberada es respetuosa con el medio ambiente.

30 Además, tiene la ventaja, en comparación con agentes propulsores exotérmicos tales como azodicarbonamida o hidrazinas, de una inflamabilidad más reducida, lo que hace de la mezcla un agente propulsor seguro. Además, es relativamente económica.

El tamaño de partícula de los componentes individuales del agente propulsor es preferentemente ≤ 40 μm, de forma más preferida ≤ 30 μm y de forma particularmente preferida ≤ 15 μm. Como agente de nucleación pueden utilizarse, en general, todos los sólidos formadores de gérmenes cristalinos, preferentemente talco, creta, óxidos metálicos, dióxido de silicio o pigmentos colorantes o sus combinaciones correspondientes, pero también materiales de carga fibrosos tales como, por ejemplo, fibras de vidrio cortas, que actúan como agente de nucleación físico.

Preferentemente, los componentes del agente propulsor se utilizan en una relación en peso de hidrogenocarbonato de sodio a citrato de monosodio a agente de nucleación de 1 a 0,5 hasta 5 a 3 hasta 13,5 por ciento en peso, preferentemente en una relación en peso de 1 a 0,5 hasta 2,5 a 3 hasta 6 por ciento en peso, de forma particularmente preferida de 1 a 0,5 hasta 2 a 3 hasta 4 por ciento en peso.

Un agente propulsor de este tipo genera aproximadamente de 12 a 35 ml de gas por gramo de agente propulsor, lo que tiene como consecuencia cargas mecánicas relativamente reducidas, de modo que las burbujas de gas resultantes se pueden distribuir uniformemente, lo que aumenta la calidad del proceso de espumado y a su vez la estabilidad y la solidez mecánica del producto de plástico.

El agente propulsor, en todas las formas de realización mencionadas, puede ser componente de una mezcla maestra o utilizarse individualmente.

55 Por lo tanto, también es componente de la presente invención, no obstante, una mezcla maestra que comprende un agente propulsor, que a su vez comprende un antiestático con las propiedades descritas anteriormente. Las ventajas

son el espumado simultáneo del plástico y la adición de otras propiedades, así como la alta durabilidad y naturalmente la carencia de adhesión a las paredes de los aparatos de procesamiento. A modo de ejemplo, la mezcla maestra puede contener otros aditivos, que producen coloración, ignifugidad, estabilización UV, esterilidad u otras propiedades. Como aditivos se consideran en la fabricación y el procesamiento de plásticos sustancias habituales, conocidas por el experto y descritas en la literatura, por ejemplo deslizantes y agentes de desmoldeo, estabilizantes frente a la acción del calor (antioxidantes), plastificantes, estabilizantes frente a la acción de la luz (estabilizantes UV), materiales ignífugos, así como otros aditivos, o sus mezclas.

El agente propulsor, así como la mezcla maestra, pueden utilizarse para la fabricación de recipientes de plástico.

Preferentemente, la mezcla maestra comprende un vehículo constituido por un polímero, preferentemente una poliolefina o un vehículo a base de estireno, con el que se mejora la transferencia de masa del agente propulsor con el polímero que se va a espumar. No obstante, también pueden utilizarse otros polímeros tales como, por ejemplo, PVC. Con ello se produce un espumado uniforme y rápido del plástico.

En una forma de realización preferida, la mezcla maestra comprende un vehículo a base de estireno, preferentemente poliestireno, pero también estireno-acrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y poliestireno de alta resistencia al impacto, y por lo menos un sulfonato de alquilo o una amina etoxilada, preferentemente un sulfonato de alquilo. A este respecto, un vehículo a base de estireno es particularmente adecuado para mezclar sulfonatos de alquilo con el polímero que se va a espumar, en particular cuando se trata de estireno.

En otra forma de realización preferida, la mezcla maestra comprende un vehículo a base de poliolefina, preferentemente a base de polietileno y/o a base de polipropileno, y comprende una amina etoxilada, preferentemente un estearato de glicerol, de forma particularmente preferida un monoestearato de glicerol.

Un vehículo a base de poliolefina es particularmente adecuado para mezclar ésteres de ácidos grasos con la poliolefina que se va a espumar, en particular cuando el polímero que se va a espumar comprende una poliolefina, por ejemplo polietileno o polipropileno, y para espumarlo con una alta calidad.

Preferentemente el agente propulsor con un vehículo de poliolefina comprende un éster de ácido graso con una proporción del 0,2 al 0,8%, preferentemente del 0,3 al 0,6%, de forma particularmente preferida del 0,4 al 0,5%, del éster de ácido graso. En general, con la proporción del antiestático utilizado puede variarse la duración en almacenamiento del agente propulsor y de la mezcla maestra. Para una incorporación del 0,45% de monoestearato de glicerol se logra una duración en almacenamiento de un año. La resistencia de superficie de la mezcla maestra es para una incorporación del 0,45% de monoestearato de glicerol de 10^{10} a 10^{11} Ω y muestra, por lo tanto, un efecto antiestático muy bueno, lo que evita la adherencia de la mezcla maestra a la pared del aparato y da como resultado productos de plástico con estabilidad dimensional.

Además, la invención comprende un procedimiento para la fabricación de artículos de plástico espumado, en el que se mezcla un material termoplástico con una mezcla maestra descrita anteriormente preferentemente en un extrusor y la mezcla se moldea en una herramienta de moldeo.

Se describen también artículos de plástico espumado que se han fabricado según el procedimiento mencionado anteriormente. Los artículos de plástico espumado pueden utilizarse preferentemente en el sector de la industria del envasado, la industria del automóvil, así como la industria de los electrodomésticos.

En el marco de la presente invención se entiende por un extrusor una máquina transportadora que opera en continuo que puede transportar, fundir, comprimir y homogeneizar mediante presión y calor masas de plástico que se van a moldear. A modo de ejemplo se opera con extrusores ≥ 20 -D, de forma particularmente preferida con extrusores ≥ 24 -D.

El agente propulsor químico se mezcla previamente junto con el polímero, o se añade a un dispositivo comercial de dosificación aparte, tal como el que se utiliza para la adición de aditivos, por ejemplo mezclas maestras de colorantes, a la máquina de moldeo por soplado comercial.

En una forma de realización preferida, la mezcla maestra y el agente propulsor se alimentan simultáneamente con el plástico, pero también es posible disponer previamente el polímero y/o la mezcla maestra y dosificar a los mismos el agente propulsor.

La abertura de salida del extrusor y la herramienta de moldeo pueden estar conectadas por medio de un elemento de conexión. Preferentemente el proceso de espumado antes de la entrada en la herramienta de moldeo está ya concluido. Las paredes interiores de la herramienta de moldeo están conformadas de forma correspondiente a los requerimientos para el producto. Por medio de las condiciones predominantes durante el proceso de moldeo en el interior de la herramienta, la masa espumada introducida se lleva a la forma correspondiente mediante prensado, por medio de una presión de soplado muy reducida en el intervalo de 0,5 a como máximo 2 bar, contra las paredes

interiores de la herramienta. Después del moldeo puede abrirse la herramienta de moldeo y extraerse el artículo de plástico espumado como producto acabado.

5 La calidad del moldeo puede optimizarse aplicando a la herramienta un vacío o presión negativa, preferentemente una presión negativa de -0,6 a -0,8 bar, y se hace pasar aire a presión, preferentemente aire a presión constante, en el interior de la herramienta.

10 La aplicación de un vacío conduce a que se eliminen inclusiones de aire (por ejemplo en el fondo o en el hombro de una botella), que pueden tener como consecuencia defectos tales como, por ejemplo, depresiones en el producto final, y así se evitan defectos. El suministro de aire a presión constante, preferentemente utilizando un mandril de soplado, que está dispuesto de modo que infle el parísón introducido en la herramienta de moldeo desde el interior, mejora el proceso de moldeo prensando mejor y más rápidamente la masa de plástico espumado contra las paredes interiores de la herramienta. La presión, que preferentemente se ajusta a de 0,5 a 2 bar, de forma particularmente preferida de 0,5 a 1,5 bar, puede mantenerse constante, por ejemplo, con la utilización de una técnica de válvulas proporcional. El que la presión sea constante ayuda, a su vez, a la calidad del moldeo.

20 Como materiales termoplásticos en el procedimiento reivindicado según la invención pueden utilizarse, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), poliisobutileno (PIB), polibutadieno, poli(tereftalato de etileno) (PET), copolímeros de PE, polipropileno (PP), poliamida (PA), poliamida de baja densidad (LDPA), poliestireno (PS), copolímeros de estireno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo, pero también poli(cloruro de vinilo) (PVC) duro o blando o policarbodiimidias. Los materiales termoplásticos que se utilizan preferentemente en el marco de la invención pertenecen al grupo de las poliolefinas, de los estirenos, de los poliésteres y de las poliamidas o es PVC, pero de forma particularmente preferida se utiliza polietileno y polipropileno.

25 El espumado de solo la capa exterior de un cuerpo moldeado por soplado según la presente invención se realiza preferentemente mediante coextrusión.

30 A continuación se proporciona un ejemplo preferido de una forma de realización:

35 Un agente propulsor que contiene el 12,5% de hidrogenocarbonato de sodio, el 37% de citrato de monosodio y el 50% de creta con un tamaño de partícula de 50 a 2000 nm y de 0,5% a 90% de monoestearato de glicerol como antiestático se alimenta simultáneamente con polipropileno a un extrusor 24-D, de forma que la concentración final del agente propulsor sea del 0,7 por ciento en peso. La introducción de la masa de polipropileno y del agente propulsor se concluye después de unos pocos pasos del tornillo y la masa de polipropileno penetra en la zona de fusión y de mezclado. En la misma se homogeneiza y sale a través de una boquilla de salida de una cabeza de soplado del extrusor y se introduce en la herramienta de moldeo. Al salir la masa fundida de plástico del mandril de soplado, el gas de expansión incorporado se expande y forma un parísón de soplado relleno con burbujas uniforme. Desde la entrada al extrusor hasta la salida de la boquilla el polipropileno pasa, a este respecto, a través de las etapas de temperatura siguientes: El polipropileno se proporciona con la temperatura ambiente atmosférica al embudo de llenado, por ejemplo de la máquina de soplado. La primera zona de extrusor calentable tiene 170 °C y calienta, mezcla y extrude en el extrusor secuencialmente a 210 °C, 220 °C y 230 °C. A este respecto, en un punto del extrusor la temperatura de descomposición del agente propulsor debe superarse, lo que en el caso de un agente propulsor basado en carbonato y citrato precisa una temperatura de 220 a 230 °C. El agente propulsor actúa a una temperatura de 180 °C a 250 °C. En la boquilla de salida la temperatura del polipropileno es de 210 °C en la etapa de moldeo. Una vez la masa de polipropileno con forma de parísón está encerrada completamente por la herramienta de moldeo, el parísón se retira y se realiza posteriormente el moldeo en la herramienta. La herramienta de moldeo está conformada, por ejemplo, para la fabricación de frascos y el polipropileno del parísón se prensa contra las paredes exteriores de la herramienta.

50 Al finalizar el moldeo y el enfriamiento del artículo de plástico, el material remanente del proceso de rebabado puede eliminarse fácilmente con la troqueladora y la herramienta abrirse y retirarse el producto. A continuación la herramienta está preparada para la siguiente carga. La utilización del agente propulsor antiestático tiene como consecuencia una mejora de la estructura celular, lo que se evidencia en una superficie rugosa-blanda del producto de polipropileno con una háptica sobresaliente.

55 Los recortes, las piezas defectuosas, etc., producidos pueden molerse y añadirse al material virgen sin empeorar la calidad del producto.

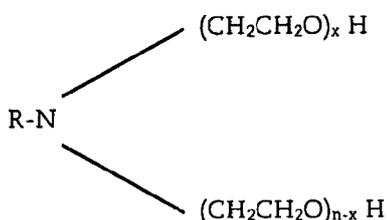
REIVINDICACIONES

5 1. Agente propulsor para la fabricación de artículos de plástico espumado, en particular de cuerpos huecos utilizando el procedimiento de moldeo por soplado, que comprende un antiestático, caracterizado por que el antiestático

comprende un estearato de glicerol, o
comprende aminas etoxiladas y/o sulfonatos de alquilo.

10 2. Agente propulsor para la fabricación de artículos de plástico espumado, en particular de cuerpos huecos utilizando el procedimiento de moldeo por soplado según la reivindicación 1, en el que el antiestático comprende un monoestearato de glicerol.

15 3. Agente propulsor para la fabricación de artículos de plástico espumado, en particular de cuerpos huecos utilizando el procedimiento de moldeo por soplado según la reivindicación 1, en el que la amina etoxilada presenta la fórmula siguiente:



20 en la que R corresponde a un radical alquilo con preferentemente entre 10 y 18 átomos de carbono y n corresponde al número total de moles de óxido de etileno, correspondiendo n preferentemente a entre 2 y 15 moles.

25 4. Agente propulsor para la fabricación de artículos de plástico espumado, en particular de cuerpos huecos utilizando el procedimiento de moldeo por soplado según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente propulsor comprende uno o varios de los componentes hidrogenocarbonato de sodio, un ácido carboxílico, por ejemplo ácido cítrico y sus derivados, y un sólido que actúa como agente de nucleación.

30 5. Mezcla maestra para la fabricación de plásticos espumados que comprende un agente propulsor según una de las reivindicaciones 1 a 4.

35 6. Mezcla maestra para la fabricación de plásticos espumados según la reivindicación 5, en la que la mezcla maestra comprende un vehículo a base de estireno, preferentemente poliestireno, y comprendiendo la mezcla maestra preferentemente por lo menos un sulfonato de alquilo o una amina etoxilada, de forma particularmente preferida un sulfonato de alquilo.

7. Mezcla maestra para la fabricación de plásticos espumados según la reivindicación 5, en la que la mezcla maestra comprende un vehículo a base de poliolefina, preferentemente a base de polietileno y/o a base de polipropileno.

40 8. Mezcla maestra para la fabricación de plásticos espumados según la reivindicación 5 o 7, en la que la mezcla maestra comprende de 0,2 a 0,8% de estearato de glicerol, preferentemente de 0,3 a 0,6%, de forma particularmente preferida de 0,4 a 0,5%

45 9. Procedimiento para la fabricación de artículos de plástico espumado, en el que se mezcla un material termoplástico con una mezcla maestra según la reivindicación 5 a 8 preferentemente en un extrusor, y la mezcla se moldea en una herramienta de moldeo.

10. Utilización del agente propulsor o de la mezcla maestra según la reivindicación 1 a 8 para la fabricación de recipientes de plástico.