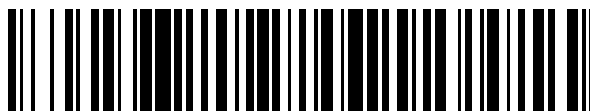


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 196**

51 Int. Cl.:

C08J 9/36 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/IT2013/000356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2014 WO14106867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13844540 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2941454**

54 Título: **Proceso para la producción de objetos rígidos espumados hechos de materiales poliméricos**

30 Prioridad:

04.01.2013 IT TV20130001

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

27.07.2017

73 Titular/es:

**MARICELL S.R.L. (100.0%)
Zone Industriale, 15
32013 Longarone (BL), IT**

72 Inventor/es:

**BIANCHIN, EUGENIO;
OLIVIER, GIACOMA y
CASSOL, MASSIMO**

74 Agente/Representante:

BELTRÁN GAMIR, Pedro

ES 2 627 196 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

Proceso para la producción de objetos rígidos espumados hechos de materiales poliméricos

5 La invención hace referencia a un uso nuevo de sustancias del grupo de diazocompuestos orgánicos tales como agentes espumantes para la producción de materiales rígidos celulares de plástico basados en estructuras reticuladas hechas de policloruro de vinilo (PVC), poliisocianatos y otros compuestos químicos que presentan sustancialmente peligros reducidos para la salud humana así como problemas técnicos menores respecto a los agentes espumantes de base diazo utilizados actualmente y a un método para su uso ventajoso en preparación de espumas.

Estado de la técnica:

Nota: en el siguiente texto “*pep*” significa “porcentaje en peso” en la mezcla especificada

10 Espumas rígidas de base polimérica son, desde el principio de la industria plástica, un material primario para uso en una amplia serie de aplicaciones muy importantes, entre las cuales, por ejemplo, están las relacionadas con el aislamiento térmico de las casas, edificios industriales, aparatos productores de frío, etc., así como elementos básicos de paneles estructurales cubiertos por metal o vidrio u otros materiales de revestimiento reforzados. Esto es debido a sus peculiares coeficientes de transmisión de calor bajos, normalmente obtenidos a través de una combinación positiva de propiedades físicas. A ese respecto, son muy importantes densidades finales bajas, porcentajes de células cerradas superiores al 98%, tamaños medios de células bajos y uniformes, combinados con valores de transmisión de calor bajos de gases atrapados en las células y bajas conductividades térmicas de matrices poliméricas. Además, son relevantes algunas características físicas que pertenecen íntimamente a la naturaleza de la matriz, tales como la resistencia a la compresión y la resistencia al impacto.

20 Hay varias matrices poliméricas y métodos para producir espumas resistentes al calor muy rígidas y duras con estructuras celulares virtualmente cerradas unidas a valores de transmisión de calor bastante bajos. Entre ellos, composiciones conocidas que exhiben rendimientos técnicos deseables están relacionadas con un proceso de fabricación básico, aún utilizado ampliamente en la industria, que se describe debidamente en las publicaciones de patente US2576749, US3200089, FR1366979 (A), US4028449. Esencialmente ese proceso provee el uso inicial de policloruro de vinilo (PVC), poliisocianatos, anhídridos orgánicos saturados o insaturados, y opcionalmente otros monómeros insaturados contribuyendo, principalmente bajo la acción del calor, al desarrollo de una estructura de matriz polimérica sólida. Además, la presencia adicional de una baja cantidad de espumantes provee la generación de microcélulas a través de la matriz polimérica actuando como núcleos (o “embriones”) para el desarrollo de la estructura celular cerrada final. Una mayor reacción de poliisocianatos con agua lleva a la expansión de esos núcleos hasta tamaño medio de célula final y a reticulación intermolecular dentro de la matriz polimérica a través de la formación de poliureas ramificadas y unidades biuret. Además, dicho efecto reticulante es potenciado por la copolimerización concurrente de compuestos insaturados presentes. Todas esas reacciones proveen por un lado las elevadas propiedades aislantes de la espuma y por otro lado rigidizan la espuma polimérica y aumentan su resistencia a las tensiones mecánicas y térmicas de modo significativo.

35 Un método probado aunque no exclusivo para fabricar tales espumas rígidas de PVC/ poliisocianatos reticulados se basa en un proceso discontinuo que normalmente ocurre en cuatro etapas.

En la primera etapa del proceso una mezcla inicial viscosa es preparada normalmente a partir de un grupo de constituyentes, cuyos fundamentos son PVC en forma de polvo, un poliisocianato líquido, un anhídrido orgánico ácido y un compuesto químico que puede descomponerse y liberar un gas bajo calentamiento.

40 El primer componente principal en la mezcla es PVC. Tiene normalmente un valor K de al menos 70 y es un polvo fino que tiene un tamaño de partícula medio menor de 80µm. PVC se usa típicamente en una cantidad que oscila entre 20 y 80 pep de la mezcla inicial.

45 El segundo componente principal es seleccionado del grupo de poliisocianatos líquidos, tomados como sustancias individuales o como una combinación suya. En la literatura de patentes se reivindica el uso de diisocianato de tolueno (2,4-isómero o una mezcla de 2,4 y 2,6 isómeros en una ratio de 65:35 o 80:20 por peso) (TDI), poliisocianato de polifenilmetano (MDI) y sus variantes, naftileno-1,5 diisocianato (NDI), diisocianato de hexametileno (HDI), y mezclas suyas. Los poliisocianatos normalmente se emplean en cantidades que oscilan entre 15 y 70 pep de mezcla inicial.

50 El tercer componente principal es seleccionado del grupo de anhídridos orgánicos ácidos líquidos o sólidos saturados o insaturados o mezclas suyas. Compuestos tales como el anhídrido acético, anhídrido succínico, anhídrido maléico, anhídrido ftálico y similares son utilizados, incluyendo también sus mezclas en varias proporciones en cantidades que oscilan entre 1 y 30 pep de mezclas iniciales.

El cuarto componente principal es un compuesto que puede liberar un gas o vapor típicamente en la gama de temperatura de 40-120° C. Un grupo extremadamente amplio de sustancias puede en principio ser utilizado, aquellas

5 siendo parte del conjunto de disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición como la acetona, metiletilcetona, cloruro de metileno y similares, o hidrocarburos no halogenados de bajo punto de ebullición, como el pentano, ciclopentano, n-hexano, etc. o hidrocarburos halogenados de bajo punto de ebullición o compuestos que pueden liberar CO₂ como sales de bicarbonato o metales alcalinos o agua a través de su reacción con poliisocianatos o sustancias que liberan gas N₂ como diazocompuestos orgánicos.

Otros componentes menores, tales como sustancias orgánicas que contienen dobles enlaces, compuestos epoxidados, estabilizantes y rellenos inorgánicos, pueden añadirse opcionalmente a dicha mezcla inicial.

10 La práctica industrial excluyó, sin embargo, en el tiempo de uso de una gran parte de compuestos generadores de gas potenciales mencionados arriba. De hecho, la mayoría de ellos exhibió aspectos negativos en el proceso de fabricación de espumas o en cuanto a su impacto en la salud humana y el medio ambiente. En particular:

15 a) los disolventes orgánicos y los hidrocarburos no halogenados de bajo punto de ebullición interactúan negativamente con la matriz polimérica en formación; como consecuencia, tienden a dar una nucleación insuficiente e irregular y a menudo roturas en la espuma; además, algunos de ellos (por ejemplo, cloruro de metileno) son peligrosos para la salud humana y el medio ambiente y otros (por ejemplo, hidrocarburos no halogenados) presentan riesgos significativos de combustión y explosión en la condición de proceso actual;

20 b) el uso de hidrocarburos clorados de bajo punto de ebullición como CFCs y HCFCs fue en el periodo reciente prohibido por las legislaciones internacionales y nacionales implementando el protocolo de Montreal de 1987 sobre la protección de la capa de ozono de la Tierra. Los hidrocarburos fluorados (HFCs) aún están admitidos legalmente en la provisión del reglamento (CE) 854/2006 del 17 de Junio de 2006, pero, exhibiendo elevados valores de calentamiento global potencial, sus usos están fuertemente restringidos a los que aseguran ninguna liberación de gas en la atmosfera; esto claramente no es el caso del proceso en cuestión;

25 c) el uso de sales de bicarbonato y metales alcalinos como compuestos generadores de CO₂ libre, aun exhibiendo una liberación de gas bastante bien dispersado dentro de la masa reactiva, lleva a una reducción insuficiente de la espuma obtenida, probablemente debido a las interacciones químicas no deseadas de funciones y únicas de dichas sales y de sus productos de descomposición con otros componentes del sistema químico en cuestión, tales como, por ejemplo, poliisocianatos;

30 d) el uso de agua como agente formador de "embriones" a través de la liberación de CO₂ de la reacción con poliisocianatos probó también ser inviable debido de nuevo a la obtención de densidades de espuma más elevadas, probablemente debido a un rápido desarrollo de reacciones secundarias inevitables y negativas tales como se esperaban normalmente, por ejemplo, en la química de poliisocianatos.

En conclusión, los diazocompuestos orgánicos fueron en el tiempo seleccionados como los generadores de nucleación de gas elegidos y mostrados en las referencias de patentes mencionadas anteriormente y confirmadas por la práctica industrial del estado de la técnica.

35 En la segunda etapa del proceso la mezcla inicial es vertida en un contenedor o molde cerrado y es sometida a elevadas temperaturas y presiones. Bajo estas condiciones ocurren una serie de efectos simultáneos: 1) derretimiento y gelificación de PVC, 2) descomposición de diazocompuestos en gas N₂ y residuos de radicales libres, por lo que el gas, debido a la presión limitadora impuesta, permanece atrapado en forma de microcélulas iniciales o "embriones", 3) parte de residuos de radicales coproducidos pueden activar la copolimerización de anhídridos orgánicos ácidos insaturados y de otras sustancias orgánicas que contienen dobles enlaces posiblemente añadidos. Al final de esta etapa, un artículo moldeado de elevada densidad relativa, semisólido y flexible/elástico es obtenido, el cual es movido a la tercera etapa del proceso de fabricación.

45 En la tercera etapa la espuma elástica solidificada es sometida a contacto con spray de agua o vapor de agua a 70-100°C por lo que fracciones libres NCO de compuestos de poliisocianatos reaccionan con agua proveyendo el efecto doble positivo de liberar cantidades sustanciales de CO₂ y enderezar la matriz polimérica. Además, el agua puede reaccionar con anhídridos orgánicos ácidos presentes con la generación de grupos carboxilos libres capaces de mayores reacciones de polimerización y reticulación con dichas fracciones NCO. Eso hace al producto expandirse a muy baja densidad mientras aumentan significativamente sus propiedades físico-mecánicas.

50 El artículo sólido espumado es entonces sometido a otra etapa de poscurado a temperaturas normalmente por debajo de 70°C y de nuevo bajo una atmosfera húmeda con el fin de estabilizar sus dimensiones y conseguir definitivamente sus propiedades físicas y de aplicación deseadas.

55 Debería estar claro para la persona experimentada en la técnica que con el fin de conseguir las propiedades físicas y de aplicación mencionadas anteriormente de las espumas, la elección y la concentración de compuestos generadores de "embriones" debe cuidarse de manera particular de modo que la velocidad de liberación de gas sea elevada a las temperaturas adoptadas en la segunda etapa del proceso y todas las sustancias involucradas en el paso de liberación del gas no interactúan negativamente con otros reactivos químicos presentes en el sistema reactivo.

5 Tal y como se menciona anteriormente, los diazocompuestos orgánicos disponibles fueron, en el curso del desarrollo de dicha tecnología de producción de espuma, reconocidos como las sustancias de elección para la generación de "embriones". De hecho, están normalmente disponibles como partículas pulverizadas, micronizadas, pueden dispersarse debidamente en la mezcla inicial y descomponerse rápidamente con liberación de gas N₂ en una gama de temperatura bastante favorable para la formación de microcélulas en la masa reactiva. En último lugar, pero no por ello menos importante, su mecanismo de descomposición lleva a la formación de radicales libres orgánicos que pueden realizar ventajosamente tareas como promotores de reacciones de polimerización y reticulación en la matriz polimérica a través de la reacción con especies con dobles enlaces u otras funciones químicas activadas.

10 En ese respecto tanto las referencias de patente reportadas como la práctica industrial común mostraron el uso, aunque a una extensión bastante baja, de 4,4'-Diaminoazobenzeno (DAB), relativamente más frecuentemente de 1,1-Azobisformamida = Azodicarbonamida (ADC), y lo más usual el uso de 2,2'-Azobis (2-metilpropanetrilo)=2,2'-Azobis (2-metilpropionetrilo)= Azoisobutiricdinitrilo=Azobisisobutilonitrilo (AIBN).

15 Sin embargo, también esos agentes espumantes liberadores de N₂ revelaron en el tiempo inconvenientes sustanciales. Tanto DAB como ADC lleva dos grupos NH₂ en sus moléculas, el primer compuesto en la posición para sus dos anillos aromáticos, el segundo como partes de sus dos grupos amídicos. Aunque con diferentes extensiones, ambas sustancias exhiben una significativa reactividad hacia grupos isocianatos, llevando a la formación temprana de poliurea y luego de estructuras biuret reticuladas y ramificadas. Eso aumenta la viscosidad de la mezcla reactiva y disminuye la eficiencia de N₂ liberado llevando a una formación de embriones reducida e irregular. De este modo dificultando la obtención de la estructura celular uniforme deseada y la densidad de espuma final baja. Además, ADC en el curso de estudios toxicológicos mostró actividad carcinogénica y genotóxica. Como consecuencia, la Comisión de la UE con su directiva 2004/1/CE del 6 de enero de 2004, decidió conservadoramente prohibir el uso de la sustancia en materiales y artículos plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimentarios. Aunque la legislación limita su limitación a contacto alimentario, es claro que existe una preocupación incluso para otras aplicaciones pretendidas a entrar en contacto con humanos.

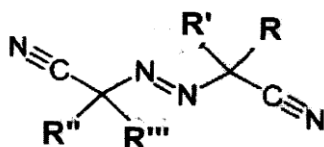
25 Similarmente, también AIBN reveló propiedades toxicológicas negativas cuando se descubrió que sus residuos de descomposición térmica (radicales isobutironitrilos) fácilmente recombinan para formar 2, 2, 3, 3-tetrametilbutanedinitrilo (TSMN). Esa sustancia mostró una toxicidad aguda en estudios animales (véase por ejemplo en la Tarjeta ICSC #1121 emitida por la Organización Mundial de la Salud -OMS- en 1993 y reconfirmada el 14 de junio de 2012), tales como los más valorados institutos internacionales de higiene (OSHA, ACGIH, NIOSH) recomendaron un límite de exposición permisible u ocupacional tan bajo como 0,5 partes por millón (=3 mg/m³). Además, en un estudio reciente de evaluación de riesgo por BASF Chemical Company el nivel sin efecto derivado provisional DNEL para TSMN para la exposición inhaladora humana sería tan bajo como 25µg/m³. Adicionalmente, la permanencia a largo plazo de esas sustancias peligrosas en las espumas puede causar problemas de seguridad no irrelevantes especialmente en el tiempo de dismantelar y disponer de artículos de fin de vida útil, cuando es probable que sean liberados al medio ambiente durante las operaciones de aplastamiento normalmente realizadas en esos casos.

Merece la pena añadir, además, que AIBN en particular, siendo un polvo cristalino microfino (con partículas 90_{pep} de tamaño típicamente por debajo de 75µm), puede liberarse fácilmente al medio ambiente y formar mezclas aéreas con riesgo de explosión.

40 Como consecuencia, esa situación requirió la sustitución de los generadores de embriones liberadores de N₂ por otros más seguros y luego por una mejora sustancial del proceso existente para la fabricación de espumas con base de PVC/poliisocianatos.

Explicación de la invención:

45 La invención hace referencia a un proceso para la producción de objetos hechos de materiales rígidos expandidos basados principalmente en PVC y poliisocianatos, caracterizado por el hecho de un nuevo uso como agentes de nucleación de células de sustancias con un grupo diazoorgánico que puede ventajosamente liberar gas N₂ y están representados por la formula general:



o por aquellos de sus isómeros estructurales o estéricos, por los que R, R', R'', R''', están hechos de grupos alquilo ramificados iguales o diferentes, lineales o ramificados, con la exclusión del caso en el que R=R'=R''=R'''=-CH₃,

5 cada grupo conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono. Más particularmente y por razones de ejemplo, pero no exclusivamente, la invención hace referencia al nuevo uso como agente de nucleación celular en el proceso relacionado del compuesto químico llamado 2,2'-Azobis (2-metilbutanenitrilo) (AMBN), teniendo la composición representada por la estructura mostrada anteriormente, por la que R y R'' son grupos -CH₂CH₃ y R' y R''' son grupos -CH₃. Más específicamente la invención muestra la naturaleza química de compuestos relacionados con el nuevo uso en cuanto a que pueden liberar gas N₂ en las condiciones térmicas adoptadas en dicho proceso sin conllevar el impacto negativo en la seguridad y las propiedades técnicas exhibidas por diazocompuestos orgánicos utilizados actualmente. Además, describe un método para conseguir su función más eficiente en el proceso para la producción de dichas espumas, pero de ningún modo está limitado por la siguiente descripción.

10 De hecho, y por razones de ejemplificación, productos derivados de la descomposición de AMBN exhiben peligros muchos menores para humanos (valores de concentración letal aproximados) por inhalación de sus residuos (ALC, exposición de 4 horas, ratas=8,7 mg/l) versus TSMN's (=0,1 mg/l) para AIBN. Además, AMBN presenta como tal peligros para la salud similares o inherentemente inferiores respecto a los diazocompuestos usados actualmente, por lo que se clasifica como "dañino" versus "tóxico" de algunas sustancias alternativas según los criterios de clasificación de peligro de la UE Adicionalmente, AMBN, siendo un material no cristalino y teniendo una consistencia pastosa y cohesionada y siendo apenas dispersable en el aire, exhibe riesgos de explosión significativamente reducidos respecto a diazocompuestos utilizados en el proceso actual. Además, no exhibe ningún grupo que contenga hidrogeno "activo" libre en su molécula, de este modo excluyendo las interacciones químicas negativas con poliisocianatos encontrados en algunos productos alternativos.

20 Dicho proceso, que en su configuración básica es conocido desde hace mucho tiempo por la persona experta en el arte, trata de la producción de espumas poliméricas de baja densidad hechas a partir de una mezcla química inicial cuyos componentes principales están seleccionados de los grupos de policloruros de vinilo (PVC) con forma de polvo, poliisocianatos líquidos, anhídridos orgánicos ácidos saturados o insaturados y diazocompuestos orgánicos.

25 El PVC en forma de polvo se caracteriza normalmente por un valor K de al menos 70, un tamaño medio de partícula que oscila entre 1 y 70 µm y se utiliza en una cantidad comprendida entre 20 y 80 pep de la mezcla inicial.

30 Los poliisocianatos líquidos son compuestos con grupos NCO libre bien conocidos que se caracterizan por su rápida reactividad hacia sustancias químicas con los llamados hidrógenos activos llevando a la formación de poliuretanos, poliureas y otras estructuras poliméricas lineales, ramificadas o reticuladas. La condición esencial para obtener dichas estructuras poliméricas es que los poliisocianatos y sus equivalentes que contienen hidrogeno activo sean al menos disfuncionales como grupos reactivos. Entre dichos poliisocianatos diisocianato de fenileno, diisocianato de tolueno (2,4 isómero o una mezcla de 2,4 y 2,6 isómeros en una ratio de 65:35 o 80:20 por peso) (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI) y sus variantes, naftileno-1,5-diisocianato (NDI), diisocianato de hexametileno (HDI), p, p', p''-Trifenilmetano triisocianato y mezclas y aductos suyos pueden utilizarse en el proceso relacionado. Poliisocianatos preferidos pero no exclusivos son las llamadas variantes MDI que consisten en poliisocianatos de polifenilmetano oligomérico, monomérico o dimérico o mezclas suyas o de sus aductos con OH, -NH₂, -NH, -COOH, grupos urea o carbodiimida que llevan compuestos o con otras sustancias que contienen hidrogeno reactivo. Las variantes MDI preferidas son aquellas que exhiben funcionalidades entre dos y tres-NCO grupos/molécula y preferiblemente entre 2,2 y 2,9-grupos NCO/molécula y la cantidad utilizada en el intervalo de 15 hasta 70 pep de mezcla inicial.

40 Anhídridos orgánicos ácidos saturados o insaturados tales como anhídrido acético, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico sólido o anhídrido ftálico líquido modificado, tales como por ejemplo los hechos por una mezcla de anhídrido hexahidroftálico y anhídrido metilhexahidroftálico y similares pueden utilizarse, incluyendo también sus mezclas en varias proporciones. Tipos preferidos son anhídrido maleico y los anhídridos ftálicos en cantidades que oscilan entre 0,1 y 30 pep.

45 Los diazocompuestos orgánicos relacionados con el uso nuevo según la invención son empleados bien individualmente o en mezcla en cantidades comprendidas entre 3 y 15 pep de la mezcla inicial. En el caso ejemplificado pero no exclusivo de 2,2'-Azobis (2-metilbutanenitrilo) (AMBN), las cantidades empleadas oscilan preferiblemente entre 3 y 10 pep de la mezcla inicial.

50 Además, muchos de dichos diazocompuestos y en particular AMBN son sustancias pastosas y cohesionadas de forma que la disponibilidad suya en forma de partículas micronizadas discretas tal como se requiere por la dispersión más eficiente en la mezcla inicial resulta ser bastante problemática, porque conlleva una elevada probabilidad de la formación de estructura celular no homogénea y basta. Según la invención, el método de dispersión alternativo se encontró de disolver las cantidades deseadas de dichos diazocompuestos en poliisocianatos o en otros reactivos líquidos presentes en cantidad suficiente en la mezcla inicial, que llevando no sólo a superar dichas dificultades de procesamiento sino también a garantizar la obtención de las estructuras celulares finales de excelente calidad tal y como se requiere. La operación puede realizarse preliminarmente en un equipo normal y separado de mezcla para líquidos a temperaturas ambiente o moderadas vertiendo lentamente las partículas de diazocompuestos irregulares y bastas en poliisocianatos u otros reactivos iniciales adecuados bajo agitación hasta su completa disolución. Además, resulta claro que no todos los componentes de la mezcla inicial pueden utilizarse para la tarea, bien por su estado sólido o su presencia limitada en dicha mezcla. Además, la introducción de diazocompuestos a través de su disolución

preliminar en otros disolventes también sería desventajoso debido a los efectos negativos ya mencionados de la presencia de disolventes en la mezcla inicial sobre las propiedades físicas de la espuma.

En el caso ejemplificador pero no exclusivo de AMBN en los casos más favorables de variantes de MDI preferidas y anhídridos ftálicos modificados líquidos, la concentración final de AMBN puede exceder 30 pep de solución obtenida. Los siguientes ejemplos describirán estas operaciones preliminares separadas con más detalle.

Otros componentes menores pueden utilizarse en la mezcla inicial tales como monómeros insaturados, agentes reticulantes, estabilizantes y otros que pueden modificar la estructura química con base PVC/ poliisocianato de la espuma. Por ejemplo, variando ligeramente la reticulación intermolecular de la estructura central, mejorando la rigidez de la resistencia al impacto o térmica del producto de baja densidad final. De cualquier modo, es claro para la persona experimentada en la técnica que de ningún modo esas adiciones pueden influir en el objeto o el alcance de la invención.

La mezcla inicial normalmente se prepara en la primera etapa del proceso según los procedimientos convencionales, tal y como se describe de modo exhaustivo por la literatura de patentes y desde hace tiempo se ha aplicado en la práctica industrial. En particular, la mezcla se realiza preferiblemente a temperaturas ambiente o moderadas, es decir, típicamente por debajo de 30°C, en un recipiente agitado por palas o ancora a 50-1000 revoluciones por minuto durante 20-40 minutos, donde los componentes se añaden lentamente en secuencia de los líquidos a los sólidos, se obtiene una dispersión fluida viscosa que si se vierte por ejemplo en un molde abierto con forma de panel, tal y como se describe en la patente de Estados Unidos 2576749, que es entonces cubierto por una tapa metálica.

En la segunda etapa del proceso de fabricación, el molde cerrado es posicionado entre las planchas de una prensa calentada a temperaturas que oscilan entre 150 y 180°C y bajo una presión aplicada o autogenerada de entre 20 y 500 bares. En esa etapa los diazocompuestos disueltos explotan todas sus peculiaridades, bien como generadores óptimos de "embriones" y como liberadores de productos de descomposición sustancialmente seguros sin mencionar sus potenciales capacidades para contribuir a la reticulación o modificación parcial de la estructura formadora a través de sus residuos de radicales. Después de un tiempo de residencia de 15 hasta 80 minutos, el molde es enfriado a temperatura ambiente, la prensa es abierta y el panel es quitado del molde. La parte exhibe una consistencia flexible y elástica y tiene una densidad de entre 500 y 800 kg/m³.

En la tercera etapa del proceso el panel es posicionado en un horno a 60-100° C y rociado por spray de agua o vapor de agua por un tiempo de residencia de entre 30 minutos y 4 horas, por lo que bajo acción del calor y la influencia combinada de los gases de nucleación ya presentes y de CO₂ liberado de la reacción de grupos-NCO libres con moléculas de agua, se expande más y reticula para obtener una espuma rígida de densidad y rendimientos físicos cerca pero aun no igual a los valores finales deseados. En particular, pueden obtenerse densidades que oscilan entre 35 y 450 kg/m³ dependiendo del tipo de producto.

El producto espumado es entonces sometido a una etapa de endurecimiento adicional en una estufa de curado subsiguiente por lo que los grupos-NCO libres residuales son saturados en presencia de spray de agua o vapor de agua a temperaturas de entre 40 y 90°C por tiempos de residencia de 2 hasta 60 días dependiendo de la densidad de parte final, eso oscila normalmente entre 30 y 400 kg/m³ dependiendo del tipo de producto y la formulación utilizada.

Los ejemplos y ejemplos comparativos reportados a continuación demostrarán, por razones de ejemplificación pero no exclusivamente, la efectividad de AMBN, uno del grupo de diazocompuestos cuyo uso nuevo es el objeto de la presente invención, como generador de embriones en la fabricación poliméricos PVC/ poliisocianatos, cuando se someten previamente a la operación de disolución descrita aquí. Pero la presente invención no se limita a estos ejemplos en modo alguno.

Procedimientos, ejemplos (positivos) y ejemplos comparativos (negativos)

A. Procedimiento estándar para la fabricación de espumas poliméricas tal y como se adopta en los siguientes ejemplos: los componentes líquidos y luego los sólidos de la mezcla inicial fueron alimentados inicialmente a un recipiente de 3 litros. Tras cada adición la mezcla se mezcló durante 2-5 minutos utilizando un agitador de áncora a una velocidad de rotación de entre 80 y 100 revoluciones por minuto. La masa fluida obtenida se vertió entonces en un molde con forma de panel horizontal de 250x170x36 mm tamaño externo y 190x110x27 mm tamaño interno. El molde se cubrió con una placa de metal plana de 1,5 mm de grosor y luego se posicionó en una prensa generando una fuerza tan alta como para desarrollar la presión de 140 bares en el molde. Las planchas de la prensa se calentaron a 172°C durante 23 minutos y luego se enfriaron hasta 8-14°C. Entonces se quitó la presión y se abrió el molde. En esas condiciones la parte moldeada pudo quitarse con facilidad. La parte era un panel sólido con una consistencia flexible y elástica.

El panel se sometió entonces a un spray de agua denso en una cámara cerrada a 78°C durante 30 minutos y luego a 90°C durante 50-60 minutos alcanzando una densidad cercana al final esperado. La parte subsiguientemente fue sometida a un proceso de curado en una cámara siguiente saturada con

vapor de agua a 63°C durante 5 días por lo que su proceso de espumado fue completado con otra reducción de densidad de aproximadamente el 10% y a la estabilización definitiva de sus propiedades físico-mecánicas.

5

B. Preparación de soluciones concentradas de AMBN: el poliisocianato o el anhídrido ftálico modificado líquido se pesaron en un vaso de cristal y luego la cantidad destinada de AMBN se vertió bajo agitación a 25°C hasta la completa solubilización. La solución obtenida se llevó entonces, en cantidad según la formulación, a las operaciones descritas en el procedimiento estándar.

C. Sustancias químicas usadas en los siguientes ejemplos y sus acrónimos:

10

- Policloruro de vinilo=PVC
- Poliisocianato de polifenilmetano=PMDI
- Anhídrido ftálico=FtAn
- Anhídrido ftálico líquido modificado=LFtAn
- N-pentano=Pentano
- Bicarbonato sódico=NaBC

15

- Azodicarbonamida=ADC
- 2,2'-Azobis (2-metilpropanenitrilo)=AIBN
- 2,2'-Azobis (2-metilbutanenitrilo)=AMBN

Ejemplo comparativo 1

20

Formulación (pep): PVC 47.80; PMDI 35.10; FtAn 10.95; ADC 6.15

Se siguió el procedimiento estándar. Se encontraron problemas relevantes al desmoldar el panel. Se midió una densidad final bastante elevada de la parte (350 kg/m³ según ISO 845 vs el esperado 62-66 Kg/m³). También se observaron bultos y una cavidad interna masiva.

Conclusión: pobre eficacia de ADC como agente de nucleación.

25

Ejemplo comparativo 2

Formulación (pep): PVC 47.80; PMDI 35.10; FtAn 10.95; ADC 4.30; AMBN 1.85

Se siguieron el procedimiento estándar y la preparación. Se obtuvo un panel de densidad final aún elevada (150 kg/m³), a pesar de ser menor que el ejemplo comparativo 1.

30

Conclusión: pobre eficacia de ADC como agente de nucleación, aunque aliviado por sustitución parcial 1 con una alícuota AMBN.

Ejemplo comparativo 3

Formulación (pep): PVC 48.00; PMDI 35.30; FtAn 11.00; Pentano 5.40; ADC* 0.30

35

Se siguió el procedimiento estándar. Se observó una gran hinchazón ya después del paso de expansión de la parte bajo spray de agua a 78°C. Un gran bulto estaba presente en el centro de la parte final seccionada que se propagó en casi toda su longitud.

(ADC*=pequeño ADC alícuota apuntando a acelerar el aumento de dureza de parte del paso de expansión-razón: como se mencionó, hipótesis de reacción de ADC con poliisocianato)

Conclusión: eficacia muy pobre de N-pentano como agente de nucleación en el proceso relacionado.

Ejemplo comparativo 4

Formulación (pep): PVC 47.80; PMDI 34.90; FtAn 11.00; NaBC 6.00

Se siguió el procedimiento estándar. Se obtuvo un panel coriáceo compacto.

5 Conclusión: ineficacia de NaBC como agente de nucleación en el proceso relacionado. Razón: tal y como se mencionó, hipótesis de endurecimiento demasiado rápido de la matriz formadora desencadenado por interacciones químicas entre poliisocianatos y residuos de descomposición de NBC bloqueando el efecto espumante del CO₂ producido libre.

Ejemplo comparativo 5

Formulación (pep): PVC 47.80; PMDI 35.10; FtAn 10.95; AMBN 5.85; ADC 0.30

10 Se siguió el procedimiento estándar. No se adoptó el preparado. La parte mostró una expansión regular en contacto con el agua alcanzando la densidad final esperada de aproximadamente 63 kg/m³ según ISO 845. Sin embargo, había presente muchas burbujas y ampollas en la superficie del panel que, después de seccionar la parte, aparecían bastas y no homogéneas con tamaños de célula de entre 1 y 5 mm.

Conclusión: la eficacia se confirmó de AMBN como agente de nucleación pero se necesita mejorar la calidad de su dispersión en la mezcla inicial con el objetivo de conseguir la estructura celular deseada.

15 Ejemplo comparativo 6

Formulación (pep): PVC 48.40; PMDI 35.30; FtAn 11.00; AIBN 5.00; ADC 0.30

20 Se siguió el procedimiento estándar. El panel se expandió regularmente en contacto con el agua y mostró la densidad final deseada de aproximadamente 65 kg/m³ según ISO 845. Su superficie y sección transversal no mostraba defectos significativos y la estructura celular era uniforme con tamaños de célula inferiores a 0,6 mm. Mediciones de conductividad térmica de la espuma según ISO 8301, de resistencia a la compresión según ISO 844 y de IZOD no entallado resistencia al impacto según DIN 53453 dieron valores de 0,031 W/mK, de 0,94 Mpa y de 0,46 KJ/m² respectivamente. GC espectroscopia de masas realizada en la espuma final descubrió la presencia de tetrametilsuccinonitrilo (TSMN) en la cantidad esperada de aproximadamente 4 pep de masa total.

25 Conclusión: se confirmó la eficacia de AIBN como agente de nucleación pero la generación se confirmó también de una cantidad relevante de TSMN tóxico en el curso del proceso relacionado.

Ejemplo 1

Formulación (pep): PVC 47.80; PMDI 35.10; AnFt 10.95; AMBN 5.85; ADC 0.30

30 Se siguieron el procedimiento estándar y el preparado (predisolución de AMBN en PMDI). El panel se expandió regularmente en contacto con el agua y mostró la densidad final deseada de aproximadamente 62 kg/m³. Su superficie y sección transversal no exhibieron defectos significativos y la estructura celular fue uniforme con tamaños de célula inferiores a 0,6 mm. Mediciones de conductividad térmica de la espuma según ISO 845 de resistencia a la compresión según ISO 844 y de IZOD no entallado de resistencia al impacto según DIN 53453 dieron valores de 0,031 W/mK, de 0,92 Mpa y de 0,48 KJ/m² respectivamente. La espectroscopia de masas GC realizada en la espuma final no mostró presencia de TSMN tal y como se esperaba.

35 Conclusión: resultado positivo

Ejemplo 2

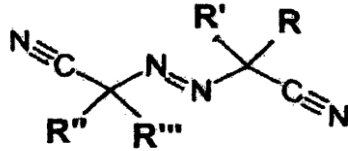
Formulación (pep): PVC 47.80; PMDI 35.10; AnFt 10.95; AMBN 5.85; ADC 0.30

40 Se siguieron el procedimiento estándar así como el preparado (predisolución de AMBN en LFtAn). El panel se expandió regularmente en contacto con el agua y mostró la densidad final deseada de aproximadamente 63 kg/m³. Su superficie y sección transversal no exhibieron defectos significativos y la estructura celular fue uniforme con tamaños de célula inferiores a 0,6 mm. Mediciones de conductividad térmica de la espuma según ISO 8301, de resistencia a la compresión según ISO 844 y de IZOD no entallado de resistencia al impacto según DIN 53453 dieron valores de 0,031 W/mK, de 0,91 Mpa y de 0,45 KJ/m² respectivamente. La espectroscopia de masas GC realizada en la espuma final no mostró presencia de TSMN tal y como se esperaba.

45 Conclusión: resultado positivo

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para la producción de objetos hechos de un material rígido expandido caracterizado por el uso de una mezcla inicial líquida y viscosa que comprende policloruro de vinilo (PVC), poliisocianatos, sólidos o líquidos, anhídridos orgánicos ácidos y uno o más agentes de nucleación que contienen un grupo diazoorgánico representado por la fórmula general:



10 o por aquellos de sus isómeros estructurales o estéricos, por el que R, R', R'', R''' son iguales o diferentes, grupos alquilo, lineales o ramificados, con la exclusión del caso donde R=R'=R''=R'''=-CH₃ cada grupo conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono con la condición de que:

a) dicho agente o agentes de nucleación se emplean en una cantidad comprendida entre 3 y 15 pep de dicha mezcla inicial;

b) dicho agente o agentes de nucleación están predispersados en el poliisocianato o el componente anhídrido orgánico líquido de dicha mezcla inicial.

15 2. Un proceso según la reivindicación 1 caracterizado por la provisión de un paso preliminar que tiende a optimizar la dispersión de dichos agentes de nucleación en dicha mezcla inicial.