

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 447**

51 Int. Cl.:

C08G 63/12 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

C08J 9/34 (2006.01)

C08J 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2013 PCT/EP2013/053147**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13121033**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2013 E 13704790 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2814868**

54 Título: **Procedimiento para preparar un polímero espumado**

30 Prioridad:

17.02.2012 EP 12155925

17.02.2012 US 201261599957 P

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

13.09.2017

73 Titular/es:

UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM (100.0%)

Spui 21

1012 WX Amsterdam, NL

72 Inventor/es:

ROTHENBERG, GAD y

ALBERTS, ALBERT HENDRIKUS

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 632 447 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar un polímero espumado

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un polímero espumado, haciendo reaccionar glicerol con un ácido tricarboxílico.

5 En la técnica se conocen espumas de polímero para diversas aplicaciones, por ejemplo, como material de envasado y como material de aislamiento.

Una desventaja de las espumas de polímero conocidas en la técnica es que se basan a menudo en fuentes derivadas del petróleo, lo que significa que no son renovables, y no pueden clasificarse como "verdes". Una desventaja adicional es que no son biodegradables, lo que es de particular importancia para materiales de envasado. Una desventaja todavía adicional es que algunos de los materiales comprenden heteroátomos o anillos aromáticos, lo que puede provocar problemas cuando se quema el material, tal como la formación de compuestos de SOx/NOx y la liberación de humos tóxicos u otros compuestos tóxicos al medio ambiente.

Por tanto existe la necesidad de una espuma de polímero que solucione estos problemas.

15 El documento WO2010/059925 describe un polímero obtenido mediante la reacción de glicerol con ácido cítrico en un procedimiento de dos etapas. En una primera etapa, se sintetizan prepolímeros de poliéster de bajo peso molecular a una temperatura de 80°C a 250°C, que entonces se hacen reaccionar adicionalmente a una presión a o por encima de 1 atmósfera y una temperatura de 175°C a 400°C.

20 Sin embargo, se ha encontrado que el polímero y el procedimiento tal como se describen en esta referencia tienen varias desventajas. En particular el producto espumado resultante tiene una estructura irregular. Además, resulta que el polímero es difícil de producir de una manera controlada y reproducible.

Existe por tanto la necesidad de un procedimiento para producir un poliéster de glicerol-ácido tricarboxílico que dé como resultado un producto de alta calidad, y que pueda llevarse a cabo de una manera reproducible. Existe la necesidad particular de un procedimiento para fabricar una espuma con una estructura de espuma regular. La presente invención proporciona un procedimiento de este tipo.

25 El procedimiento según la invención comprende las etapas de combinar glicerol y un ácido tricarboxílico para proporcionar una mezcla de reacción líquida y poner en contacto la mezcla de reacción con un sustrato en condiciones de polimerización, en el que el sustrato tiene una capa superior que comprende uno o más de metal, óxido de metal y haluro de metal.

30 Parece que el procedimiento de la invención permite la fabricación de espumas de poliéster a partir de glicerol y un ácido tricarboxílico, espumas que tienen buenas propiedades mientras que el procedimiento puede llevarse a cabo de una manera reproducible, también para volúmenes grandes de reactor.

La presente invención se describirá en más detalle a continuación.

35 La figura 1 presenta una espuma fabricada mediante el procedimiento según la invención usando un sustrato de aluminio (lado a mano derecha) y una espuma fabricada mediante un procedimiento comparativo sobre un sustrato de silicona (lado a mano izquierda). Tal como puede observarse a partir de la figura, la espuma según la invención tiene una estructura regular de células cerradas pequeñas, mientras que la espuma comparativa tiene una estructura irregular con tamaños de célula variables.

Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, la palabra espuma se refiere a un material de poliéster de glicerol-ácido tricarboxílico con una densidad por debajo de 1 g/ml, específicamente por debajo de 0,9 g/ml.

40 Ha resultado que la presencia de un sustrato con una capa superior que comprende uno o más de metal, óxido de metal y haluro de metal provoca que la espuma de polímero tenga una estructura regular. La espuma de polímero tiene una estructura regular de células cerradas, pequeñas. En una realización, la espuma de polímero tiene una estructura reticulada regular.

45 Los materiales de partida para la presente invención son glicerol y un ácido tricarboxílico. El ácido tricarboxílico puede ser cualquier ácido tricarboxílico que tenga tres grupos ácido carboxílico y como máximo 15 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido aconítico (tanto cis como trans) y ácido 3-carboxi-cis,cis-mucónico. El uso de ácido cítrico se considera preferible, por motivos tanto de coste como de disponibilidad. El ácido cítrico puede proporcionarse en forma anhidra. Sin embargo, puesto que la presencia de agua no es perjudicial para el procedimiento, es posible, y puede preferirse, usar ácido cítrico monohidratado como material de partida. En una realización, la razón molar entre el glicerol y el ácido tricarboxílico es de entre 1,5:1 y 1:1,5, preferiblemente entre 1,2:1 y 1:1,2, más preferiblemente entre 1,1:1 y 1:1,1. La razón molar teórica es de 1:1. En otra realización, se usa una cantidad en exceso de glicerol. Se cree que esto conduce a un producto con una flexibilidad superior. En esta realización, la razón molar entre el glicerol y el ácido tricarboxílico es mayor de 1,2:1, en particular mayor de 1,5:1. La razón molar entre glicerol y ácido tricarboxílico puede ser de al menos 1,6:1. Como

valor máximo, puede mencionarse un intervalo de 3:1.

El glicerol y el ácido tricarbóxico se combinan para formar una fase líquida. En una realización esto se realiza mezclando los componentes entre sí, y cuando sea necesario añadiendo calor, por ejemplo, para disolver el ácido en el glicerol. Esto puede efectuarse, por ejemplo, a una temperatura por encima de 90°C. En una realización, la mezcla puede calentarse y mezclarse durante un periodo de 30 segundos a 2 horas, más específicamente de 10 minutos a 45 minutos, a una temperatura de 90-180°C. En otra realización, se añade agua al sistema para ayudar en el procedimiento de mezclado y disolución. Si se añade agua, la temperatura puede ser menor, por ejemplo, en el intervalo de 40°C o más, por ejemplo, a una temperatura de 40-100°C, en particular 50-100°C, porque el agua ayudará en el procedimiento de mezclado y, cuando sea necesario, el procedimiento de disolución. En esta realización, la mezcla puede calentarse y mezclarse durante un periodo de 5 minutos a 2 horas, más específicamente de 10 minutos a 45 minutos, a una temperatura en el intervalo especificado.

Si así se desea, puede añadirse un catalizador de polimerización a la mezcla de reacción. En la técnica se conocen catalizadores adecuados para la fabricación de poliéster. Incluyen, por ejemplo, éster p-toluenosulfónico y oxalato de estaño, y ácido sulfúrico. Está dentro del alcance del experto seleccionar un catalizador adecuado. Sin embargo, se ha encontrado que el uso de un catalizador generalmente no se requiere para que se realice la reacción de esterificación.

Se ha encontrado que el efecto de la invención puede mejorarse añadiendo una pequeña cantidad de un ácido fuerte a la mezcla de reacción y/o aplicando un ácido fuerte al sustrato antes de poner en contacto la mezcla de reacción con el sustrato. La adición del ácido fuerte en combinación con el uso de un sustrato de metal con una capa superior de metal, óxido de metal y/o haluro de metal, en particular un sustrato con una capa superior basada en aluminio o zinc (y/o sus óxidos o haluros), se ha encontrado que proporciona una espuma con propiedades particularmente buenas, especialmente con respecto a una baja densidad y alta homogeneidad. Los ejemplos de ácidos inorgánicos fuertes adecuados son ácido clorhídrico (HCl), ácido yodhídrico (HI), ácido bromhídrico (HBr), ácido perclórico (HClO₄), ácido nítrico (HNO₃) y ácido sulfúrico (H₂SO₄). El uso de ácido clorhídrico se considera preferido, porque se ha encontrado que proporciona los mejores resultados. Ejemplos de ácidos orgánicos fuertes son ácido tríflico y ácidos trihaloacéticos, en particular ácido tricloroacético. En una realización el ácido fuerte tiene una constante de disociación que es al menos dos, preferiblemente al menos órdenes de magnitud superior a la constante de disociación del ácido tricarbóxico. Sin querer restringirse a la teoría se cree que el ácido fuerte y la capa superior de sustrato interaccionan entre sí desencadenando la formación de una espuma con una estructura regular en la interfase entre el sustrato y la mezcla de reacción.

La cantidad de ácido fuerte que se usa generalmente es como máximo del 10% en moles, calculada sobre los moles totales de ácido tricarbóxico presentes en el sistema. En una realización se usa una cantidad de como máximo el 8% en moles, preferiblemente como máximo el 5% en moles. En una realización se usa una cantidad de como máximo 2 moles. También se prevén cantidades mucho menores, por ejemplo, una cantidad de como máximo el 1% en moles, en particular como máximo el 0,5% en moles. Si se usa un ácido fuerte, que se prefiere en la presente invención, se usa preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,01% en moles, más en particular al menos el 0,03% en moles. Si la cantidad de ácido fuerte que se usa es demasiado alta, se cree que puede no ser deseable la solubilización del metal, conduciendo a contaminación de la lámina. Si la cantidad de ácido es demasiado baja, el efecto particularmente ventajoso de esta realización de la invención no se obtendrá.

En una realización el ácido fuerte se añade a la mezcla de reacción. Puede añadirse a la mezcla de reacción tras haberse preparado, o puede añadirse a uno de los dos reactantes, en particular al glicerol, antes de que se combinen los reactantes. Se prefiere que el ácido fuerte se mezcle homogéneamente en la mezcla de reacción, ya que se ha encontrado que mejora las propiedades de la espuma resultante. En otra realización, que puede llevarse a cabo adicional o alternativamente a la adición de ácido fuerte al medio de reacción, el sustrato se pone en contacto con el ácido fuerte antes de que la mezcla de reacción se ponga en contacto con el sustrato, es decir, en una etapa separada. Este pretratamiento del sustrato puede ser ventajoso porque implica menos contacto entre el ácido fuerte y la mezcla de reacción. Otra ventaja del pretratamiento es que puede realizarse en condiciones diferentes de las condiciones que prevalecen durante la reacción de esterificación.

En el procedimiento según la invención la mezcla de reacción se pone en contacto con un sustrato con una capa superior que comprende uno o más de metal, óxido de metal o haluro de metal. Tal como se indicó anteriormente, se ha encontrado que la presencia de un sustrato de este tipo provoca que la espuma de polímero tenga una estructura regular, por ejemplo que consista en células pequeñas, regulares o que tenga una estructura reticulada regular.

En una realización el sustrato comprende una capa superior de metal, óxido de metal y/o haluro de metal, en el que el metal puede ser cualquier metal, por ejemplo, hierro, acero, aluminio, cobre, zinc, plomo, latón, estaño, y aleaciones y otras combinaciones de los mismos. En una realización se usa un sustrato que es de cualquier metal mencionado anteriormente, incluyendo aleaciones y combinaciones de los mismos, tales como acero galvanizado con una capa superior de zinc o estaño.

El uso de aluminio y zinc en la capa superior, o como material para el sustrato se considera preferido en este momento en el tiempo, por motivos de coste y eficacia. Se ha encontrado que el uso de estos sustratos da como

resultado una espuma con una estructura regular. El uso de aluminio se considera particularmente preferido. Se indica que la capa superior del sustrato puede ser metálica, pero también puede contener óxidos de metal, y/o haluros de metal, por ejemplo, tras el pretratamiento con un ácido fuerte a base de haluro.

En una realización, se usa un sustrato, en particular un sustrato de metal que está en forma de un material flexible.

5 En una realización, el sustrato está en forma de una lámina, por ejemplo, una lámina con un grosor en el intervalo de 1-500 micrómetros, en particular en el intervalo de 100-400 micrómetros. La espuma se adherirá al sustrato de metal. Dependiendo de la aplicación puede preferirse que el sustrato pueda retirarse fácilmente de la espuma. Si el sustrato es un material flexible, éste puede ser fácilmente el caso. Para otras aplicaciones, incluyendo pero sin limitarse a la fabricación de paneles de tipo sándwich de metal y espuma de polímero, se prefiere no retirar el sustrato de la espuma.

10 La mezcla líquida que comprende glicerol, ácido tricarbóxico y, preferiblemente, ácido fuerte, se lleva a las condiciones de reacción. Las condiciones de reacción incluyen una temperatura de al menos 80°C, que es la temperatura a la que comenzará la reacción, tal como puede observarse a partir de un aumento en la viscosidad en la mezcla de reacción. Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una temperatura de 90-240°C, en particular 100-180°C. Se ha encontrado que la selección de una temperatura inferior, por ejemplo, en el intervalo de 90-140°C conducirá en general a la formación de una espuma con células cerradas, mientras que la selección de una temperatura superior conducirá a la formación de una espuma con una estructura reticulada.

15 En una realización de la presente invención la temperatura de la mezcla de reacción no se eleva por encima de 130°C antes de que se haya obtenido una conversión de al menos el 90%. El grado de conversión de al menos el 90% puede determinarse a partir de la pérdida de peso del producto, debido a evaporación de agua. En esta realización, se prefiere que la temperatura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de 130°C antes de que se haya obtenido una conversión de al menos el 95%, más en particular una conversión de al menos el 98%. En una realización, se prefiere que la temperatura de la mezcla de reacción no se eleve por encima de 125°C antes de que se haya obtenido una conversión de al menos el 90%. Puede preferirse más una temperatura máxima de 120°C. En esta realización también se prefiere que no se alcancen temperaturas por encima de estos valores antes de que se haya obtenido una conversión de al menos el 95%, más en particular una conversión de al menos el 98%. La selección de una temperatura de reacción adecuada es un equilibrio entre velocidad de reacción, que es mayor a temperaturas superiores, y control de la reacción, que es mejor a temperaturas inferiores. Con la orientación dentro de la presente memoria descriptiva, está dentro del alcance del experto determinar una temperatura de reacción adecuada.

20 La reacción puede realizarse a presión atmosférica, a presión superatmosférica y/o a presión reducida, aplicándose opcionalmente diferentes regímenes de presión durante diferentes fases de la reacción. En una realización la mezcla de reacción se mantiene a una presión por debajo de la presión atmosférica durante al menos parte del tiempo de reacción. Se cree que el uso de presión reducida conducirá a un producto menor densidad. En una realización, se aplica una presión de como máximo 0,5 bar, en particular como máximo 0,1 bar. También pueden usarse presiones inferiores, por ejemplo, una presión de como máximo 50 mbar, o una presión de como máximo 10 mbar. Incluso puede aplicarse una presión de como máximo 1 mbar. Cuando se trabaja a presión reducida, el límite inferior lo determinará generalmente el aparato usado.

25 Se prefiere que la reacción se lleve a cabo al menos parte del tiempo por encima del punto de ebullición del agua, es decir, por encima del punto en el que la presión de vapor del líquido es igual a la presión del entorno que rodea al líquido. Cuando la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, se prefiere por tanto que la reacción se lleve a cabo a una temperatura por encima de 100°C, más en particular a 105°C o más. Cuando la reacción se lleva a cabo a presión reducida dentro de esta realización, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas inferiores, por ejemplo, una temperatura de entre 80°C y 100°C a una presión en los intervalos indicados anteriormente, por ejemplo, a una presión de 0,10 mbar. El tiempo de polimerización dependerá de la temperatura de polimerización, y puede variar entre amplios intervalos. El tiempo mínimo para conseguir un grado de polimerización de al menos el 90% puede variar entre amplios intervalos, dependiendo entre otros de la temperatura y la presión. El tiempo puede ser de tan solo cinco minutos, o menos, pero también puede ser de más de 5 minutos, tal como al menos 10 minutos, o al menos 20 minutos, en particularmente al menos una hora, o más, tal como al menos 2 horas. El tiempo de polimerización máximo no es crítico, pero generalmente un tiempo por encima de 7 días puede ser menos atractivo desde un punto de vista comercial. En una realización, puede mencionarse un intervalo de 4 horas a 5 días.

30 Pueden preverse combinaciones de diversos regímenes de temperatura y presión. En una realización la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de entre 100°C y 130°C durante al menos parte del periodo desde el inicio de la reacción hasta que se obtiene una conversión de al menos el 90%. Más específicamente, puede ser deseable mantener la mezcla de reacción a una temperatura de entre 100°C y 130°C durante todo el periodo desde el inicio de la reacción hasta que se obtiene una conversión de al menos el 90%. En una realización, el glicerol y el ácido tricarbóxico se mezclan a una temperatura de 100-130°C durante un periodo de 5 minutos a una hora. La mezcla se vierte entonces en un molde y se mantiene allí a una temperatura de 100-130°C, en particular 100-120°C, durante un periodo de 12 horas a 72 horas, en particular 12-36 horas. En ese momento en el tiempo se habrá obtenido un grado de polimerización de más del 90%. En otra realización, se mezclan glicerol y ácido tricarbóxico con agua en una cantidad del 2-10% en peso, calculada con respecto al total de ácido a una temperatura en el intervalo de 40-

100°C, en particular 40-80°C durante un periodo de 5 minutos a una hora. La mezcla puede verterse entonces en el molde y procesarse tal como se describió anteriormente. La mezcla obtenida mediante cualquiera de las realizaciones descritas también puede verterse en un molde y mantenerse a presión reducida, por ejemplo, a una presión en los intervalos tal como se indicó anteriormente, en particular a un valor por debajo de 1 mbar, por ejemplo por debajo de 0,5 mbar, durante un periodo de 12-72 horas, a una temperatura en el intervalo de 80-130°C. Si la formación de espuma se vuelve excesiva, por ejemplo, cuando se usa una temperatura relativamente alta, puede ser deseable disminuir la presión y entonces restaurar el vacío, o trabajar a una presión superior, es decir, menos reducida.

La velocidad de la polimerización puede aumentarse sembrando la mezcla con partículas de polímero pulverizadas como simiente, por ejemplo, en una cantidad del 1-30% en peso, en particular el 1-20% en peso. Se ha encontrado que el uso de simientes de polímero conduce a un producto con una densidad inferior en comparación con un material correspondiente fabricado en ausencia de simientes. Tal como puede determinar fácilmente el experto, las partículas de simiente de polímero deben ser lo suficientemente grandes como para suspenderse fácilmente en el medio, pero lo suficientemente pequeñas como para poder actuar como simientes. Un valor de 3 mm puede mencionarse como máximo adecuado para el diámetro de partícula promedio. Un valor de 0,025 mm puede mencionarse como mínimo adecuado para el diámetro de partícula promedio, aunque también pueden usarse partículas más pequeñas. En una realización, las simientes pueden tener un tamaño de partícula promedio de menos de 2 mm, en particular menos de 1 mm, más en particular en el intervalo de 0,1-0,7 mm. Está dentro del alcance del experto determinar una cantidad adecuada de simiente de polímero y un tamaño de partícula adecuado, teniendo en cuenta lo anterior. Las simientes de polímero pueden ser de cualquier polímero, en particular de cualquier poliéster. En una realización, las simientes son de un polímero de ácido cítrico - glicerol, en particular de un polímero de ácido cítrico - glicerol fabricado según la presente memoria descriptiva (es decir autosembrado). Esto tiene la ventaja de que el material que se obtiene tiene una composición química homogénea. En otra realización, las simientes son de un polímero basado en otros monómeros distintos de ácido cítrico o glicerol, o bien además o bien en lugar del ácido cítrico y/o glicerol.

La etapa de combinar los reactantes para obtener una mezcla se llevará a cabo con mezclado. La fase final de la polimerización, por ejemplo, entre un grado de polimerización del 70% y un grado de polimerización del 90% o más se llevará a cabo en ausencia de una mezcladora, por ejemplo, en un molde. La primera fase de la polimerización, por ejemplo, hasta un grado de polimerización del 70% puede llevarse a cabo mientras se mezcla. Sin embargo, la ausencia de mezclado se considera preferida.

Se prefiere que la fase de mezclado y reacción tenga lugar en una atmósfera inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón, para impedir la reacción del polímero o los monómeros con el oxígeno del aire, que puede dar como resultado amarilleamiento del polímero. Debe indicarse que una vez que se alcanza un grado de polimerización del 90%, la puesta en contacto del polímero con aire ya no provocará problemas.

El polímero con un grado de conversión del 90% puede ser atractivo para diversos fines, en particular para aquellos en los que se desea un determinado grado de biodegradabilidad, por ejemplo, en aplicaciones de envasado. Sin embargo, en casos en los que se desea un material más estable, con un tiempo de degradación mayor, puede ser más atractivo un mayor grado de polimerización. En este caso, puede buscarse un grado de polimerización de al menos el 93%, al menos el 96% o al menos el 98%. En general, los materiales con un menor grado de conversión serán más flexibles que los materiales con un mayor grado de conversión.

El polímero de la presente invención tiene una densidad de menos de 850 gramos/l. La densidad será generalmente de más de 50 g/l. En una realización, la densidad será de entre 300 y 700 gramos/l. Materiales de densidad inferior serán atractivos para aplicaciones de envasado. Sin embargo, materiales de densidad superior pueden tener mejor resistencia y mejor estabilidad dimensional. En una realización la presente invención se refiere a polímeros con una densidad de 500 a 850 g/l, en particular 550-700 g/l. En otra realización, el polímero tiene una densidad en el intervalo de 50 a 499 g/l, en particular en el intervalo de 100-450 g/ml.

Aunque sin querer restringirse a la teoría, se han identificado dos efectos que pueden ser relevantes para la formación de la espuma, que pueden actuar por separado o en combinación. Un primer efecto que se cree que puede tener lugar es que el agua que se libera durante la reacción de esterificación puede actuar como propelente para la espuma. Un segundo efecto que se cree que puede tener lugar es que en las fases finales de conversión la reacción del glicerol con su estructura específica con el ácido tricarbóxico con su estructura específica puede conducir a la formación de una estructura tridimensional específica. Teniendo en cuenta estos mecanismos, la densidad del polímero resultante puede verse influida tal como sigue. Realizar la reacción a baja presión puede disminuir la densidad del polímero resultante, por ejemplo, la aplicación de una presión en los intervalos indicados para la presión reducida anterior, en particular por debajo de 1 mbar, más en particular por debajo 0,05 mbar. Una característica importante para obtener un material de baja densidad es la selección de la conformación del molde en el que tiene lugar la reacción de polimerización, o en otras palabras, el grosor de la capa de la composición líquida cuando se proporciona en el molde. Si el grosor de la capa de mezcla de reacción cuando se proporciona al molde es relativamente pequeño, el agua liberada durante la polimerización tiene una trayectoria relativamente corta antes de liberarse del polímero, y su actividad de propelente será menor. Si el grosor de la capa es mayor, el agua tendrá que desplazarse una mayor distancia, y la densidad del polímero resultante será menor. Dependiendo del objeto

deseado obtenido, el grosor de la capa de mezcla de reacción cuando se proporciona al molde es de al menos 5 mm, más en particular al menos 10 mm. El grosor de la capa puede ser mucho mayor, por ejemplo de al menos 20 mm, o al menos 50 mm, o al menos 100 mm, o incluso al menos 200 mm. El producto espumado final tendrá por supuesto una altura mucho mayor que la altura de la capa de mezcla de reacción cuando se proporciona al molde.

- 5 El uso de una cantidad aumentada de agua en el medio de reacción puede dar como resultado un material con una densidad inferior. El agua puede añadirse, por ejemplo, en una cantidad de al menos el 2% en peso con respecto al total de ácido y glicerol. Más específicamente, el agua puede añadirse en una cantidad de entre el 2 y el 10% en peso.

- 10 Teniendo en cuenta los parámetros anteriores, está dentro del alcance del experto determinar un método de preparación que dará como resultado un polímero con una densidad dentro del intervalo deseado.

- 15 La espuma que se obtiene mediante el procedimiento según la invención es un poliéster de glicerol-ácido tricarboxílico con una distribución regular de células pequeñas. Se indica que la capa de superficie de la espuma, generalmente los 10 mm superiores, o los 5 mm superiores, puede tener una densidad superior al resto de la espuma. Dependiendo del uso adicional de la espuma, esto puede ser una ventaja, porque dota a la espuma de una cubierta de superficie integrada, o puede ser una desventaja cuando se desea una estructura más homogénea. La capa de superficie, comparable con una corteza de tarta, puede retirarse fácilmente a través de mecanizado, para obtener un producto homogéneo. Los valores para la densidad de la espuma y otros parámetros de la espuma se determinan en la espuma sin calcular la capa superior.

- 20 La espuma de poliéster de glicerol-ácido tricarboxílico tiene una estructura de espuma de células cerradas en la que al menos el 90% en volumen de la espuma, preferiblemente al menos el 95% de la espuma, está constituido por células que tienen un diámetro menor de 2 mm. Preferiblemente, al menos el 90% en volumen de la espuma, preferiblemente al menos 95% de la espuma, está constituido por células que tienen un diámetro menor de 1 mm, en particular menor de 0,5 mm, más en particular menor de 0,1 mm. En una realización, las células en la espuma tienen una distribución de tamaño muy homogénea. En una realización, al menos el 70% en número de las células tienen un diámetro dentro de +/- 25% del diámetro de célula promedio. En otra realización al menos el 70% en volumen de las células tienen un diámetro dentro de +/- 25% del diámetro de célula promedio. En una realización particular tanto el requisito de % en número como el requisito de % en volumen se cumplen.

- 30 El polímero objetivo es el producto de reacción de glicerol y un ácido tricarboxílico. Otros componentes pueden estar presentes en el medio de reacción, pero no es un grado tal que interfieran sustancialmente con la naturaleza del producto de reacción. Los componentes adecuados que pueden estar presentes incluyen catalizadores y colorantes. En general menos del 20% en peso de la mezcla de reacción debe estar constituida por otros componentes, preferiblemente menos del 15% en peso, más preferiblemente menos del 10% en peso. En algunas realizaciones puede preferirse que la mezcla contenga menos del 5% en peso de componentes adicionales, o incluso menos del 2% en peso. Lo anterior se refiere a componentes que acaban en el producto final. El agua, que se evapora del producto final y otros componentes gaseosos que pueden añadirse, si hay alguno, no se incluyen en el presente documento.

- 40 Por consiguiente, en una realización la presente invención se refiere a un procedimiento en el que la mezcla de reacción hecha reaccionar hasta un grado de polimerización de al menos el 90% tiene una masa de al menos 100 gramos, en particular al menos 200 gramos, más en particular al menos 500 gramos. El tamaño real del polímero objeto que va a producirse no está limitado adicionalmente, y puede ser tan grande como se requiera. Si así se desea, puede convertirse posteriormente en trozos adecuados. La distancia más corta entre el centro del objeto que va a formarse mediante la polimerización y el exterior del objeto puede ser de al menos 2 mm, más en particular al menos 4 mm, dependiendo del uso.

- 45 El polímero espumado que puede fabricarse mediante el procedimiento según la invención tiene muchos usos. Debido a su naturaleza respetuosa con el medio ambiente y biodegradabilidad, incluyendo despolimerización en agua, puede ser atractivo como material de envasado. Esto es así en particular para los materiales con un grado de polimerización de entre el 90% y el 95% y/o una densidad por debajo de 500 gramos/l. El hecho de que el material tenga un perfil de combustión limpio (sin heteroátomos, sin compuestos aromáticos), los materiales menos biodegradables también pueden ser atractivos como material de envasado. Debe indicarse también que el material es completamente no tóxico. El material según la invención puede usarse como tal, o en combinación con otros materiales. El material sería particularmente atractivo como material de decoración o envasado para productos alimenticios y exposiciones culinarias, porque permite el envasado y que cualquier producto alimenticio restante se deseche sin que sea necesaria su separación, ya que el polímero es biodegradable. Su naturaleza no tóxica también lo hace particularmente adecuado para aplicaciones de productos alimenticios.

- 55 El material también puede usarse como material de aislamiento, por ejemplo, en edificios, pero también en aplicaciones de laboratorio o industriales. Dependiendo del ciclo de vida esperado y las condiciones de uso puede desearse que este material tenga un grado de conversión de al menos el 95%, más en particular al menos el 97%, o superior tal como se comentó anteriormente. El material de aislamiento puede tener un grosor de al menos 0,5 cm, en particular al menos 1 cm. Puede usarse como una capa en combinación con capas de otros materiales.

El material también puede usarse en la fabricación de una gran variedad de productos con un ciclo de vida relativamente corto, por ejemplo, productos desechables. Los ejemplos incluyen juguetes para niños que pueden tirarse y biodegradarse o quemarse tras su uso. Un ejemplo adicional son objetos para instalaciones temporales, por ejemplo, para exposiciones, escenarios cinematográficos, etc. Una realización podría ser la fabricación de copos de nieve biodegradables.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

Se disolvió ácido cítrico monohidratado, 2 kg (9,5 mol) en 60 minutos en 1 litro (1,26 kg, 13,6 mol, razón de glicerol:ácido 1,4:1) de glicerol de calidad para reactivo, con agitación a 120°C en un vaso de precipitados de vidrio de 3 litros. Se añadió ácido clorhídrico concentrado (al 37% en agua, 50 ml, el 6% en moles calculado con respecto al ácido cítrico) y se continuó agitando durante 15 minutos. Se vertió el líquido, 2,5 litros, en una bandeja de aluminio (30* 50 cm) y se mantuvo a 138°C durante 20 h en un horno. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se arrancó el sustrato de aluminio de la espuma rígida. La espuma tenía un grosor promedio de 6 cm y un volumen de 9 l con un peso de 2,6 kg. Se encontró que una muestra mecanizada de 10*2*3 cm tenía una densidad de 376 mg/cc, un módulo de flexión de 115 Mpa (prueba de flexión de tres puntos) y un tamaño de célula promedio de 0,1 mm con un volumen vacío de 72%. Esta espuma se presenta en el lado a mano derecha en la figura 1.

Ejemplo 2

Se disolvió ácido cítrico monohidratado, 1 kg, en el plazo de 60 minutos en 725 ml (888 g) de una disolución acuosa al 90% de glicerol (razón molar de alcohol:ácido 1,8:1) a 100°C. Se añadió ácido clorhídrico concentrado (al 37% en agua, 2 ml, el 3,6% en moles calculado con respecto al ácido cítrico) y se continuó agitando durante 15 minutos. Se vertió la resina, 1,5 litros, en una bandeja de aluminio (30*50 cm) produciendo una capa líquida con un grosor de 1 cm. Se mantuvo la bandeja en un horno a 142°C durante 20 h. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se arrancó el metal de la espuma frágil grisácea que pesaba 1452 g que tenía un volumen estimado de 4,5 l a una densidad promedio de 322 mg/cc. Se cubrió la espuma con una capa de poliéster correosa lisa con un grosor de 2-3 mm para imitar la cubierta de muebles.

Tras reposar en atmósfera con humedad ambiental, el peso aumenta desde 1452 hasta 1572 g, un aumento del 9%, a lo largo de un periodo de 5-7 días y la espuma frágil se vuelve elástica. Esto hace posible su uso en aplicaciones en las que se desea una espuma más blanda.

Ejemplo 3

Se disolvió ácido cítrico monohidratado, 1 kg, en 500 ml (600 g) de una disolución acuosa al 90% de glicerol en agua con agitación a 120°C en un vaso de precipitados de vidrio. La razón molar de glicerol:CA era de 1,2:1. Se añadió ácido clorhídrico concentrado (al 37% en agua, 40 ml, el 6% en moles calculado con respecto al ácido cítrico) y se continuó agitando durante 15 minutos. Se vertió el líquido caliente con un volumen de 1 litro en una bandeja de aluminio (30*50 cm) y se mantuvo en un horno a 160°C durante 3 horas. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se retiró el metal de aluminio y se obtuvieron 1003 g de una espuma independiente blanquecina con un volumen estimado de 3 l. Se encontró que una muestra mecanizada de 10*2*3 cm tenía una densidad de 291 mg/cc, un módulo de flexión de 37 MPa, un tamaño de célula promedio de 0,1-0,12 mm y el 80,19% de volumen vacío. La espuma rígida puede deformarse irreversiblemente tras calentamiento hasta 130°C seguido por enfriamiento tras deformación.

Ejemplo 4

Se disolvió ácido cítrico monohidratado (400 gramos) en 260 de disolución al 89-91% de glicerol en agua mediante calentamiento con agitación a 120°C durante 30 minutos (la razón molar de glicerol:ácido es de 1,3:1). Se añadió ácido clorhídrico concentrado (40 ml, el 6% en moles calculado con respecto al ácido cítrico) y se continuó agitando durante 10 minutos. Se vertió una porción de la resina en una bandeja de metal de zinc horizontal (14*20 cm) hasta alcanzar 1 cm de grosor con un volumen de 280 ml. La formación de un líquido lechoso blanco fue inmediata. Se mantuvo la bandeja durante 20 h en un horno a 138°C bajo flujo de nitrógeno. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se retiró la espuma rígida ligeramente amarilla del metal. Se mecanizó una losa rectangular de 8*2*2 cm y se encontró que tenía una densidad de 482 mg/cc y un módulo de flexión de 148 Mpa.

Ejemplo 5

Se mantuvo una porción de 280 ml de la espuma de resina obtenida en el ejemplo 4 (14*20*1 cm) en un horno a 145°C durante 20 h en una bandeja de zinc. Tras enfriar, se retiró la espuma ligeramente amarilla rígida del metal y se encontró que tenía una densidad de 282 mg/cc y un módulo de flexión de 45 Mpa.

Ejemplo comparativo A

Se calentó ácido cítrico monohidratado, 420 gramos (2 mol), con agitación con 186 gramos (2 moles, razón molar

- 5 1:1) de glicerol de calidad para reactivo en un recipiente de vidrio durante 30 minutos hasta que se alcanza una temperatura de 120°C. Se añadieron 2 ml de HCl concentrado (al 37% en agua), el 0,2% molar basándose en el ácido cítrico y se vertió el líquido caliente viscoso en una bandeja de caucho de silicona de 30*10 cm (6 cm de altura). Se mantuvo la bandeja en un horno a 140°C durante 20 h. Tras enfriar se obtuvo una espuma reticular blanca con tamaño de célula irregular de 2-5 mm, tal como puede observarse en la espuma del lado a mano izquierda en la figura 1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar una espuma de poliéster de glicerol-ácido tricarboxílico que comprende las etapas de combinar glicerol y un ácido tricarboxílico para proporcionar una mezcla de reacción líquida y poner en contacto la mezcla de reacción con un sustrato en condiciones de polimerización, en el que el sustrato tiene una capa superior que comprende uno o más de metal, óxido de metal y haluro de metal.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido tricarboxílico es ácido cítrico.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade un ácido fuerte a la mezcla de reacción y/o en el que se aplica un ácido fuerte al sustrato antes de poner en contacto la mezcla de reacción con el sustrato.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el ácido se selecciona de uno o más de ácido clorhídrico (HCl), ácido yodhídrico (HI), ácido bromhídrico (HBr), ácido perclórico (HClO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido triflúrico y ácido trihaloacético, en particular ácido clorhídrico (HCl).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido fuerte se usa en una cantidad de como máximo el 10% en moles, calculada con respecto a los moles totales de ácido tricarboxílico presentes en el sistema, preferiblemente como máximo el 8% en moles, más preferiblemente como máximo el 5% en moles.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato comprende una capa superior de metal, óxido de metal y/o haluro de metal, en el que el metal se selecciona de hierro, acero, aluminio, cobre, zinc, plomo, latón, estaño, y aleaciones y otras combinaciones de los mismos, en particular de aluminio y zinc, más en particular aluminio.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato está en forma de un material de metal flexible, en particular una lámina de metal, por ejemplo, una lámina con un grosor en el intervalo de 1-500 micrómetros, en particular en el intervalo de 100-400 micrómetros.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo durante al menos parte del tiempo por encima del punto de ebullición de agua, es decir, por encima del punto en el que la presión de vapor del líquido es igual a la presión del entorno que rodea al líquido.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción se siembra con partículas de polímero pulverizadas como simiente, por ejemplo, en una cantidad del 1-30% en peso.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade agua a la mezcla de reacción en una cantidad de al menos el 2% en peso con respecto al total de ácido y glicerol, más específicamente en una cantidad entre el 2 y el 10% en peso.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo en ausencia de catalizador.
12. Espuma de poliéster de glicerol-ácido tricarboxílico obtenible mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en particular poliéster de glicerol-ácido cítrico, que tiene una estructura de espuma de células cerradas en la que al menos el 90% en volumen de la espuma, preferiblemente al menos el 95% de la espuma, está constituido por células que tienen un diámetro menor de 2 mm, en particular menor de 1 mm, más en particular menor de 0,5 mm, todavía más en particular menor de 0,1 mm.
13. Espuma según la reivindicación 12, en la que al menos el 70% en número de las células tienen un diámetro dentro de +/- 25% del diámetro de célula promedio.
14. Espuma según la reivindicación 12 ó 13, en la que al menos el 70% en volumen de las células tienen un diámetro dentro de +/- 25% del diámetro de célula promedio.
15. Espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 12-14, que tiene una densidad de menos de 850 gramos/litro, más específicamente de hasta 700 gramos/litro, todavía más específicamente de hasta 499 gramos/litro o incluso de hasta 450 gramos/litro, siendo la densidad de al menos 50 gramos/litro.

Figura 1

