



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 186**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03710726 .5**

96 Fecha de presentación : **15.01.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1476499**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2004**

54 Título: **Espuma termoplástica que contiene aditivo en forma de partículas.**

30 Prioridad: **22.02.2002 US 358832 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street - 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Subramonian, Suresh y**
Park, Chung, P.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 314 186 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

Espuma termoplástica que contiene aditivo en forma de partículas.

5 Declaración de referencia cruzada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE.UU. núm. 60/358.832, presentada el 22 de Febrero de 2002.

10 Antecedentes de la invención

Las espumas y artículos de espuma a menudo tienen utilidad en sistemas acústicos para la absorción y aislamiento acústico. Dichas espumas, cuando se desarrollan para diferentes segmentos del mercado (aparatos, automoción, industrial, obras y construcciones, etc.), a menudo necesitan cumplir ciertos requisitos de rendimiento acústico y también hay un deseo de añadir ciertos aditivos particulados a las espumas para obtener ciertas propiedades deseadas. Un ejemplo de dichos aditivos particulados son retardantes del fuego y adyuvantes retardantes del fuego para encontrar ciertas características de respuesta a la prueba del fuego (norma ASTM E176).

Desafortunadamente, los aditivos particulados típicos, cuando se añaden a la formulación de resina polimérica, a menudo provocan un número de problemas durante la fabricación de la espuma que tienen un efecto adverso en la obtención de espumas macrocelulares acústicamente activas. A menudo actúan como agentes nucleantes en el proceso de espumado y proporcionan sitios adicionales de nucleación, dando por resultado la formación de un gran número de pequeñas celdas con propiedades variables. Desafortunadamente, las espumas que tienen un tamaño medio de celda menor que 1,5 milímetros (mm) a menudo no son tan deseables como las espumas que tienen un tamaño medio de celda mayor en ciertas aplicaciones de uso final, tales como la absorción acústica.

La Patente de EE.UU. núm. 4.277.569 enseña la preparación de espumas de poliolefina retardantes de llama para el aislamiento y relleno térmico. Sin embargo, esa patente no describe espumas macromoleculares o espumas macromoleculares retardantes de llama para aplicaciones acústicas o su preparación.

La Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 10-204200 describe espumas de resina de olefina para usar en moldeo al vacío hecha de 100 partes en peso de una resina tipo olefina que comprende de 30 a 90 por ciento en peso de resina tipo propileno y 70 a 10 por ciento en peso de resina tipo etileno, 1 a 100 partes en peso de compuesto bromado y 0,1 a 10 partes en peso de trióxido de antimonio que tiene un tamaño medio de partícula de 0,4 micras o menor. No se describen espumas macrocelulares útiles para aplicaciones acústicas.

El documento WO00/15697 describe una espuma macrocelular acústicamente activa que puede tratarse en superficie con una disolución que contiene ciertos materiales retardantes del fuego. Aunque este procedimiento es capaz de conferir un retardo del fuego, necesita etapas extra en el tratamiento de la espuma después de la extrusión y perforación y después el secado de la espuma para eliminar los medios líquidos usados para aplicar el retardante del fuego.

Por lo tanto, aún existe una necesidad significativa de mercado para una espuma de celda grande, acústicamente activa, que contenga aditivos particulados. Esta necesidad no solo es generalmente aplicable a espumas poliméricas, sino que es además particularmente aguda en el área de espumas termoplásticas (eso es, espumas que están sustancialmente reticuladas y capaces de ser refundidas) y espumas que resisten además la absorción de agua, de manera que pueden usarse en ambientes húmedos o mojados sin perder su función o potenciar la corrosión o problemas de crecimiento microbiano. Estos y otros problemas como los descritos posteriormente, se resuelven por la presente invención.

El documento US-A-6256455 describe un polímero ionómero espumado obtenido por un procedimiento que comprende poner en contacto un compuesto metálico que pertenece al Grupo IA, IIA o IIB de la Tabla Periódica con copolímero de injerto cristalino o semicristalino en el que el esqueleto de la cadena polimérica es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno con un comonomero seleccionado de etileno o α -olefinas C₄-C₂₀ o sus mezclas, estando el comonomero en una cantidad de menos que 20% en peso con respecto al peso del copolímero, y las cadenas injertadas comprenden monómeros que contienen al menos un grupo funcional seleccionado de los grupos carboxílicos y sus derivados.

El documento "DATABASE WPI, Section Ch, Week 198443, Derwent Publications Ltd., London, GB; XP002253340" describe composiciones que comprenden 20-80% en peso de goma de copolímero en bloque de estireno y 80-20% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo injertado con poli(cloruro de vinilo). La goma de copolímero comprende un segmento duro de poliestireno y un segmento blando de polibutadieno, poli-isopreno o poliolefina que contiene 10-30% en peso de estireno.

Breve resumen de la invención

Según la invención, se proporciona una espuma polimérica macrocelular que tiene un tamaño medio de celda, según la norma ASTM D3775 de al menos 1,5 mm, y una densidad de menos que 100 kg/m³ que comprende:

A) al menos un aditivo particulado en mezcla con

B) una matriz polimérica,

5 en la que la matriz polimérica comprende al menos una resina polimérica modificada por injerto con al menos un grupo polar seleccionado del grupo que consiste en ácido, éster de ácido o anhídrido de ácido, o una de sus sales, y la relación de peso de la resina polimérica modificada por injerto con al menos un grupo polar del aditivo particulado no es mayor que 5:1.

Otro aspecto de esta invención es gel espumable para hacer la espuma según la reivindicación 1 que comprende:

- 10 1) al menos un aditivo particulado en mezcla con al menos una matriz polimérica y
- 15 2) al menos un agente de soplado, en el que la matriz polimérica comprende al menos una resina polimérica modificada por injerto con al menos un grupo polar seleccionado del grupo que consiste en ácido, éster de ácido o anhídrido de ácido, o una de sus sales, y la relación de peso de la resina polimérica modificada por injerto con al menos un grupo polar del aditivo particulado no es mayor que 5:1.

Aun otro aspecto de esta invención es un método para hacer espumas poliméricas macrocelulares que contienen al menos un aditivo particulado que comprende expandir el gel espumable mencionado anteriormente.

20 Aún otro aspecto de esta invención es el uso de la espuma acústica macrocelular anterior como un material de absorción acústica o aislamiento acústico.

Esta invención se describe adicionalmente en la descripción detallada que sigue.

25 Descripción detallada de la invención

Definiciones

30 Todas las referencias citadas en este documento con respecto a elementos o metales pertenecientes a un Grupo determinado se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y registrada por CRC Press, Inc., 1989. Además, cualquier referencia al Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos según se refleje en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos.

35 Cualquier valor numérico mencionado en este documento incluye todos los valores desde el valor más bajo hasta el valor más alto en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de por lo menos 2 unidades entre cualquier valor más bajo y cualquier valor más alto. Como ejemplo, si se establece que la cantidad de un componente o valor de un procedimiento variable tal como, por ejemplo, temperatura, presión, tiempo y similar es, por ejemplo, de 1 a 90, preferiblemente de 20 a 80, más preferiblemente de 30 a 70, se entiende que los valores tales como 15 a 85, 22 a 68, 43 a 51, 30 a 32, etc. están expresamente incluidos en esta memoria. Para valores que sean menores que uno, una unidad se considera que es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1 según corresponda. Éstos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se considera que están expresamente establecidas en esta solicitud en un modo similar. En particular, los puntos extremos de intervalos para un tema particular se pretende que se puedan combinar libremente con otros intervalos planteados para el mismo tema a menos que se afirme otra cosa, por ejemplo, un extremo inferior planteado de un intervalo puede combinarse con un extremo superior planteado de un intervalo para el mismo tema, tal como tamaño medio de celda.

50 El término “micra” significa una millonésima de un metro y es intercambiable con el término “micrómetro” y la abreviatura “ μ ”.

A menos que se afirme otra cosa, el término “retardante de llama”, cuando se usa por si mismo, se refiere a cualquier compuesto o mezcla de compuestos que imparte resistencia a la llama a las composiciones de espuma de la presente invención distintos a los adyuvantes retardantes de llama particulados descritos posteriormente. Este término incluye, aunque no está limitado a, retardantes de llama orgánicos tales como compuestos o mezclas de compuestos que contienen halógeno.

60 El término “aditivo particulado” se refiere a un aditivo que está en forma de partículas discretas detectables en la matriz polimérica de las espumas de esta invención, no solo a temperatura ambiente, sino también a la temperatura del(de los) polímero(s) que comprende(n) la matriz polimérica durante la expansión de la espuma. Esa temperatura es generalmente la menor temperatura a la que todos los componentes poliméricos de la matriz polimérica están en un estado fundido que tiene una viscosidad apropiada para la expansión de la espuma. De forma alternativa o además, el término puede definirse para incluir cualquier aditivo que, cuando se añade a un gel espumable a una velocidad convencional, o si no hay velocidad convencional entonces a 5 phr, da por resultado una disminución medible en el tamaño medio de celda de la espuma hecha a partir del gel espumable en comparación con una espuma hecha bajo las mismas condiciones excepto que el gel espumable no contiene el aditivo particulado.

El término “adyuvante retardante de llama particulado” se refiere a materiales particulados que aumentan la resistencia a la llama de las composiciones de espuma de la presente invención cuando están presentes en una cantidad de al

ES 2 314 186 T3

menos 1 parte por cien partes de la resina polimérica total (phr). Preferiblemente mejoran la eficacia de los retardantes de llama que también están presentes en la matriz polimérica de la espuma, incluyendo aquellos en forma distinta de como partícula, tal como la mayoría de retardantes de llama orgánicos. Este término pretende incluir, aunque no estar limitado a, sinergistas retardantes de llama particulados, materiales formadores de residuo de carbón, supresores del humo y retardantes de llama particulados. Preferiblemente están comprendidos fundamentalmente por un compuesto inorgánico o una mezcla de compuestos inorgánicos. A menos que se especifique otra cosa en este documento, el término “adyuvante retardante de llama”, cuando se usa en el contexto de la presente invención, significa “adyuvante retardante de llama particulado” y los términos “sinergista retardante de llama” y “sinergista”, cuando se usan en el contexto de la presente invención significa “sinergista retardante de llama particulado”. Los sinergistas retardantes de llama están incluidos en el término más genérico “adyuvante retardante de llama particulado”. El último se aplica por analogía a los materiales formadores de residuo de carbón y supresores de humo particulados, aunque la distinción en redacción se mantiene en este documento entre la expresión genérica “retardante de llama” (sin el término “adyuvante”) y la expresión subgenérica “retardante de llama particulado”.

El término “paquete retardante de llama” se refiere a una combinación de retardante(s) de llama y adyuvante(s) retardante(s) de llama uno con el otro. Una combinación de retardante(s) de llama, sinergista(s) retardante(s) de llama y, opcionalmente, supresor(es) de humo es un ejemplo genérico de un paquete retardante de fuego.

El término “interpolímero” se usa en este documento para indicar un polímero en el que al menos dos diferentes monómeros se polimerizan para producir el interpolímero. Esto incluye copolímeros, terpolímeros, etc.

El término “caudal en estado fundido” como se usa en este documento indica un caudal medido según la norma ASTM D1238, típicamente a 2,16 kg. Cuando es en referencia a polímeros de etileno medidos en condiciones de 2,16 kg, y 190 grados Celsius, el caudal fundido se denomina generalmente mediante el término “índice de fusión”. Por propósitos de simplicidad, el término “caudal en estado fundido” se asumirá que incluye también, a menos que se afirme otra cosa, los valores de índice de fusión para polímeros de etileno.

El término “espuma acústica macrocelular” se usa en este documento para indicar una espuma que tiene un tamaño de celda media según la norma ASTM D3575 mayor que 1,5 mm, más preferiblemente al menos 2 mm, incluso más preferiblemente al menos 3 mm, incluso más preferiblemente al menos 4 mm, e incluso más preferiblemente al menos 4,5 mm, preferiblemente hasta 20 mm, además preferiblemente hasta 15 mm, y para algunos usos finales hasta 10 mm se prefiere particularmente. A un espesor de 35 mm, las espumas macrocelulares tendrían un coeficiente medio de absorción acústica (medido por medio de la norma ASTM E1050 a frecuencias de sonido de 250, 500, 1000 y 2000 hertzios (Hz)) de más que 0,15, preferiblemente mayor que 0,20, más preferiblemente mayor que 0,25, incluso más preferiblemente mayor que 0,30.

A) Aditivo Particulado

El aditivo particulado es un aditivo que está comprendido por partículas que tienen un tamaño medio de partícula preferiblemente no mayor que 100 micras, más preferiblemente no mayor que 10 micras y aún más preferiblemente no mayor que 1 micra y preferiblemente al menos 0,01 micras, más preferiblemente al menos 0,1 micras, e incluso más preferiblemente al menos 1 micra. Preferiblemente al menos el 65 por ciento de las partículas tienen un tamaño de partícula dentro del 50 por ciento, más preferiblemente dentro del 20 por ciento, del tamaño medio de las partículas por 100 g de muestra de la espuma.

A menos que se especifique otra cosa, el tamaño medio de partícula referido en este documento es el tamaño medio volumétrico de partícula. El tamaño medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula del aditivo particulado como tal puede medirse mediante técnicas convencionales de medida de tamaño de partícula apropiadas tales como sedimentación, espectroscopia de correlación de fotones, fraccionamiento del campo de flujo, centrifugado de disco, espectroscopia de transmisión de electrones y dispersión de luz dinámica. Una técnica preferida es medir la dispersión de luz dinámica usando un mecanismo tal como un analizador de tamaño de partícula de Dispersión Láser Horiba LA-900 (Horiba Instruments, Irvine, California, USA). La distribución volumétrica se relaciona con la distribución de peso.

Cuando el aditivo particulado está en la matriz polimérica de la espuma, el tamaño medio de partícula y la distribución del tamaño de partícula puede determinarse usando técnicas conocidas en la técnica. Una propuesta es usar una microsonda electrónica, tal como una microsonda electrónica Cameca SX-50, para recoger mapas de elementos de las partículas de una sección transversal de la espuma y después usar un microscopio de barrido electrónico, tal como un microscopio de barrido de electrones de emisión de campo JEOL 6320, para crear una imagen de las partículas trazadas en un mapa para examinar sus características de superficie y sección transversal. Revistiendo el mapa elemental sobre la información derivada de la imagen del microscopio de barrido electrónico, uno puede determinar selectivamente el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula del aditivo particulado en cuestión.

Las partículas preferiblemente son esencialmente inorgánicas, esto es, tienen preferiblemente una superficie que es predominantemente no hidrocarbonada. Ejemplos de partículas inorgánicas incluyen óxidos, haluros, boratos, silicatos y estannatos de diversos elementos seleccionados de la Tabla Periódica de Elementos, particularmente de metales, tales como metales de transición, tales como antimonio, zinc o estaño, y metales seleccionados del Grupo I o Grupo II, tales como magnesio, de la Tabla Periódica de Elementos. Las partículas preferiblemente son esencialmente sólidas a temperaturas de extrusión de la espuma.

ES 2 314 186 T3

Ejemplos de aditivos particulados adecuados se encuentran entre diversos adyuvantes retardantes de llama, retardantes de llama, antioxidantes tales como fosfitos (por ejemplo, IrgafosTM 168, que es una marca registrada y está disponible por Ciba Geigy Corporation), aditivos antibloque, colorantes, pigmentos, rellenos y barredores ácidos.

5 Ejemplos de adyuvantes retardantes de llama inorgánicos particulados, se encuentran entre sinergistas retardantes de llama particulados, materiales formadores de residuo de carbón y supresores del humo.

10 Sinergistas retardantes de llama incluyen, aunque no están limitados a, óxidos metálicos tales como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de zinc, trióxido de aluminio, alúmina (por ejemplo, alúmina que tiene un tamaño medio de partícula menor que 0,5 micras están disponible por Nyaacol Nano Technologies, Inc.), óxido de bismuto, trióxido de molibdeno (por ejemplo, trióxido de molibdeno que tiene un tamaño medio de partícula menor que 0,5 micras está disponible por Nyaacol Nano Technologies, Inc.), y trióxido de tungsteno; borato de zinc, silicatos de antimonio; estannato de zinc; hidroxiestannato de zinc; ferroceno y sus mezclas, prefiriéndose trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio. El trióxido de antimonio está disponible por
15 Great Lakes Chemical Corporation bajo las marcas registradas TRUTINTTM para tamaños medios de partícula de al menos 1 micra y MICROFINETM para tamaños medios de partículas de menos que 1 micra. El pentóxido de antimonio que tiene un tamaño medio de partícula menor que 0,1 micras está disponible bajo la marca registrada NYACOLTM de Nyaacol Nano Technologies, Inc. Ashland, Massachusetts, EE.UU.

20 Materiales formadores de residuo de carbón incluyen, aunque no están limitados a, rellenos de arcilla, tales como nanocompuestos de organoarcillas. Los nanocompuestos de organoarcillas que tienen un tamaño de partícula eficaz menor que 1 micra después de la incorporación en la matriz polimérica de una espuma polimérica de la presente invención, están disponibles bajo la marca registrada CLOISITETM de Southern Clay Products, Inc., Gonzales, Texas, EE.UU.

25 Los supresores de humo particulados incluyen, aunque no están limitados a, borato de zinc, óxido de estaño y óxido férrico. El borato de zinc que tiene un tamaño medio de partícula menor que 0,5 micras está disponible por Nyaacol Nano Technologies, Inc.

30 Retardantes de llama particulados sólidos incluyen retardantes del fuego inorgánicos, tales como hidróxido de magnesio y carbonato de magnesio. El hidróxido de magnesio, que tiene preferiblemente un tamaño de partícula en el intervalo de menos que 1 micra a al menos 2 nanómetros, está disponible por Nyaacol Nano Technologies, Inc., y está disponible por Morton International Corporation bajo el nombre VERSAMAGTM, tal como VERSAMAGTM UF. El carbonato de magnesio también está disponible por Morton International Corporation bajo el nombre ELASTOCARBTM, tal como ELASTOCARBTM Tech Light y ELASTOCARBTM Tech High.
35

Los retardantes de llama y adyuvantes retardantes de llama pueden usarse individualmente o en combinación con cada uno de los otros. Ellos, y otros adyuvantes retardantes de llama que tienen los tamaños de partícula necesarios y preferidos, pueden hacerse usando técnicas bien conocidas en la técnica, y pueden incorporarse en la matriz polimérica. Véase, por ejemplo, el documento US-A-5.409.980 incorporado en este documento por referencia, que describe sinergistas y combinaciones de los mismos con retardantes de llama adecuados para la presente invención.
40

Los ejemplos preferidos de rellenos son talco, negro de carbono, fibras de carbono, carbonato de calcio, trihidrato de alúmina, fibras de vidrio, polvo de mármol, polvo de cemento, arcilla, feldespato, sílice o vidrio, humo de sílice, alúmina, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de zinc, sulfato de bario, silicato de aluminio, silicato de calcio, dióxido de titanio, titanatos, microesferas de vidrio o tiza.
45

Los barredores ácidos incluyen, aunque no están limitados a, zeolita e hidrotalquita.

50 Otros aditivos particulados incluyen carbonato de calcio, talco, óxido de titanio, sílice, sulfato de bario, tierras diatomeas, mezclas de ácido cítrico y bicarbonato sódico y partículas catalíticas residuales en la matriz de espuma polimérica que se originan a partir de un procedimiento usado para hacer uno o más de los polímeros en la matriz de espuma polimérica, tal como el procedimiento usado para hacer LLDPE. El aditivo particulado puede, por ejemplo, ser un agente de nucleación, tal como carbonato de calcio, talco, arcilla, óxido de titanio, sílice, sulfato de bario, tierra diatomeas y similares.
55

Las partículas pueden tratarse para reducir la aglomeración o mejorar la dispersabilidad en una matriz polimérica o en ciertos medios. Los compuestos de antimonio particulados pueden, por ejemplo, modificarse en superficie con un agente de acoplamiento, tal como con un titanato orgánico como se describe, por ejemplo, en el documento US-A-4.100.076. Partículas de óxido de antimonio, tal como pentóxido de antimonio coloidal, pueden tratarse para reducir la degradación de la resina polimérica mientras la resina está a una temperatura elevada, tal como durante la extrusión de la espuma de esta invención, como se enseña, por ejemplo, en el documento US-A-4.741.865. El documento WO 00/64966 describe como hacer ciertos aditivos poliméricos en polvo, des-aireados al vacío, que tienen un intervalo de tamaño de partícula que solapa menos que una micra de intervalo, que incluye adyuvantes retardantes de llama adecuados para usar en las espumas de esta invención. Cada una de las patentes anteriores y solicitudes de patente publicadas se incorporan en este documento por referencia para su pertinente descripción.
65

La cantidad total de aditivo particulado es preferiblemente al menos 0,1 phr, más preferiblemente al menos 1 phr, y más preferiblemente al menos 2 phr, y preferiblemente hasta 10 phr, más preferiblemente hasta 6 phr. Las partes en peso por cien partes en peso de resina ("phr") se basan en las partes totales por peso de polímero en la matriz polimérica de la espuma.

5

B) Matriz Polimérica

Los polímeros que comprenden la matriz polimérica de la espuma según la presente invención, y además los usados para hacer la espuma y material de partida de gel espumable según la presente invención, pueden ser cualquier polímero capaz de formar una estructura de espuma. Los polímeros preferidos son termoplásticos. Son preferiblemente poliolefinas, tales como homopolímeros e interpolímeros de α -olefina, unidades monoméricas aromáticas de vinilo, y/o monómeros funcionales, y sus combinaciones, y combinaciones (esto es, mezclas) de dichos polímeros, como se describe adicionalmente debajo.

Preferiblemente, la resina a espumar comprende una resina homopolimérica de etileno o de α -olefina C_3 - C_{20} , un interpolímero de etileno/ α -olefina C_3 - C_{20} (que incluye elastómeros de poliolefina, plastómeros de poliolefina, y/o uno o más interpolímeros esencialmente aleatorios), o una mezcla de uno o más de estos polímeros. La resina a espumar puede comprender además una mezcla de uno o más de dichos homopolímeros de etileno o α -olefina C_3 - C_{20} con un segundo componente polimérico. Este segundo componente polimérico puede incluir, aunque no está limitado a, cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente y se selecciona preferiblemente de interpolímeros de etileno/ α -olefina C_3 - C_{20} (que incluyen elastómeros de poliolefina, plastómeros de poliolefina y/o uno o más interpolímeros esencialmente aleatorios), o sus combinaciones.

En una realización preferida, la resina puede comprender además una cantidad menor (esto es, menos que 50 por ciento en peso) de interpolímeros de α -olefina con unidades monoméricas aromáticas de vinilo y/o monómeros funcionales, que se mezcla con uno o más de los polímeros de α -olefina. Monómeros funcionales preferidos incluyen acetato de vinilo, un acrilato de alquilo tal como acrilato de metilo o acrilato de etilo, y ácido acrílico.

Los polímeros de α -olefina son polímeros o interpolímeros que contienen unidades repetidas derivadas por polimerización de una α -olefina. Como se define en este documento, el polímero de α -olefina contiene esencialmente monómeros aromáticos de monovinilideno no polimerizado y monómeros de vinilo o vinilideno alifáticos o cicloalifáticos, no impedidos estéricamente. α -Olefinas particularmente adecuadas tiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono, e incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. Polímeros de α -olefina preferidos son homopolímeros de etileno o propileno e interpolímeros de etileno con una α -olefina C_3 - C_8 . El polímero de α -olefina puede contener además, en forma polimerizada, uno o más monómeros no aromáticos distintos que son interpolimerizables con la α -olefina y que contienen un grupo alifático o cicloalifático. Dichos monómeros incluyen, por ejemplo, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico o metacrílico y anhídridos de ácido tales como anhídrido maleico. El polímero de α -olefina preferiblemente contiene al menos 75 por ciento en peso, preferiblemente al menos 95 por ciento en peso, de monómeros de α -olefina polimerizados. Más preferiblemente, el polímero de α -olefina contiene al menos 85 por ciento en peso de etileno polimerizado, con monómeros de α -olefina polimerizados que constituyen el resto el polímero. En otras palabras, el polímero de α -olefina puede contener polietileno o un copolímero de etileno y hasta aproximadamente 15 por ciento de otra α -olefina.

Los polímeros de α -olefina particularmente adecuados incluyen polietileno de baja densidad (LDPE), cuyo término se usa en este documento para designar homopolímeros de polietileno hechos en un procedimiento de polimerización de radicales libres a alta presión. Estos polímeros LDPE se caracterizan por tener un alto grado de ramificación de cadenas largas. LDPE útil en esta invención preferiblemente tiene una densidad de aproximadamente 0,910 a 0,970 g/cc, más preferiblemente menos que o igual a 0,935 g/cc (norma ASTM D792) y preferiblemente tiene un índice de fusión de al menos 0,02, más preferiblemente al menos 0,05, incluso más preferiblemente al menos 0,1, e incluso más preferiblemente al menos 0,2, preferiblemente hasta 100, más preferiblemente hasta 50, incluso más preferiblemente hasta 30, e incluso más preferiblemente hasta 20, gramos por 10 minutos (como se determina por el Método de Ensayo ASTM D1283, condición 190°C/2,16 kg).

Los llamados productos de polietileno linear de baja densidad (LLDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE) también son útiles en este documento. Estos polímeros son homopolímeros de polietileno o copolímeros de los mismos con una o más α -olefinas superiores y se caracterizan por la casi o total ausencia (menos de 0,01/1000 átomos de carbono) de ramificación de cadenas largas. LLDPE y HDPE están hechos en un procedimiento a baja presión que emplea catalizadores tipo Ziegler-Natta convencionales, como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 4.076.698, que se incorpora en este documento por referencia. LLDPE y HDPE se distinguen generalmente por el nivel de comonomero de α -olefina que se usa en su producción, con el LLDPE conteniendo mayores niveles de comonomero y por consiguiente, menor densidad. Polímeros LLDPE adecuados que tienen una densidad de aproximadamente 0,85 a aproximadamente 0,940 g/cc (norma ASTM D792) y un índice de fusión (norma ASTM D1238, condición 190°C/2,16 kg) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 gramos/10 minutos. Polímeros HDPE adecuados tienen un índice de fusión similar, aunque tienen una densidad de más que aproximadamente 0,940 g/cc.

65

ES 2 314 186 T3

Los polímeros LLDPE que tienen una distribución homogénea del comonomero se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. núm. 3.645.992 a Elston y las Patentes de EE.UU. núms. 5.026.798 y 5.055.438 a Canich, que se incorporan en este documento por referencia.

5 Aun otro tipo de polímero de α -olefina son polímeros de olefina esencialmente lineales como se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 5.272.236 y 5.278.272, incorporadas en este documento por referencia. Los polímeros de olefina esencialmente lineales son ventajosamente homopolímeros de α -olefina C₂-C₂₀ o, preferiblemente, interpolí-
10 meros de etileno con al menos una α -olefina C₃-C₂₀ y/o una diolefina C₄-C₁₈. Estos polímeros contienen una pequeña cantidad de ramificación de cadena larga (que es aproximadamente 0,01 a 3, preferiblemente 0,01-1 y más preferi-
blemente 0,3-1 de ramificación de cadena larga por 1000 átomos de carbono) y muestra típicamente solo un único
15 pico de fusión por calorimetría de barrido diferencial. Los polímeros de olefina esencialmente lineal particularmente adecuados tienen un índice de fusión (norma ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1000 g/10 min, y una densidad de 0,85 a 0,97 g/cc, preferiblemente 0,85 a 0,95 g/cc y especialmente 0,85 a 0,92 g/cc. Ejemplos que incluyen plastómeros de poliolefina, tal como los comercializados por The Dow Chem-
ical Company bajo la marca registrada AFFINITY™ y elastómeros de polietileno, tales como los comercializados
por Du Pont Dow Elastomers LLC bajo la marca registrada ENGAGE™.

Otro polímero de α -olefina adecuado incluye polímeros de propileno. El término "polímero de propileno", como se
20 usa en este documento, se refiere a un polímero en el que al menos 50 por ciento en peso de sus unidades monoméricas se derivan directamente de propileno. Monómeros etilénicamente insaturados adecuados distintos de propileno que se pueden incluir en el polímero de propileno incluyen α -olefinas, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido itacónico, ácido maleico y anhídrido maleico. Los interpolímeros de propileno apropiados incluyen copolímeros o interpolímeros de propileno, aleatorios, de bloque, e injertados y una olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-olefinas C₄-C₁₀, y dienos C₄-C₁₀.

25 Los interpolímeros de propileno también incluyen terpolímeros aleatorios de propileno y 1-olefinas, seleccionados del grupo que consiste en etileno y 1-olefinas C₄-C₈. Las 1-olefinas C₄-C₁₀ incluyen las 1-olefinas C₄-C₁₀ lineales y ramificadas, tales como, por ejemplo, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3,4-dimetil-1-buteno, 1-hepteno y 3-metil-1-hexeno y similares. Ejemplos de dienos C₄-C₁₀ incluyen 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 30 isopreno, 1,5-hexadieno, y 2,3-dimetil-1,3-hexadieno. Como se usa en este documento, el término "interpolímeros" se refiere a polímeros derivados de la reacción de dos o más monómeros diferentes e incluye, por ejemplo, copolímeros y terpolímeros.

El material polimérico de propileno puede estar comprendido únicamente de uno o más homopolímeros de propi-
35 leno, uno o más copolímeros de propileno, y mezclas de uno o más de cada uno de los homopolímeros y copolímeros de propileno. El polipropileno comprende preferiblemente al menos 70, incluso más preferiblemente al menos 90, e incluso más preferiblemente 100 por ciento en peso de unidades derivadas de monómero de propileno (esto es, se prefieren los homopolímeros de propileno).

40 El polímero de propileno tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 100.000. El Mw se puede medir mediante procedimientos conocidos.

El polímero de propileno tiene además preferiblemente un índice de ramificación menor que 1. El índice de rami-
45 ficación es una propuesta para cuantificar el grado de ramificación de cadena larga seleccionado para esta invención particular. La definición de índice de ramificación y procedimiento para determinar el mismo se describe en la columna 3, línea 65, hasta la columna 4, línea 30, de la patente de EE.UU. núm. 4.916.198, que se incorpora en este documento como referencia. El índice de ramificación es más preferiblemente menor que 0,9, e incluso más preferiblemente menor que 0,4.

50 El polímero de propileno tiene preferiblemente un valor de tangente δ no mayor que 1,5, preferiblemente no mayor que 1,2, incluso más preferiblemente no mayor que 1,0, e incluso más preferiblemente no mayor que 0,8. La tangente δ se puede calcular a partir de g''/g' , donde g'' es el modulo de pérdida del polímero de propileno y g' es el modulo de almacenamiento del polímero de propileno en estado fundido usando una muestra del polímero de propileno de 2,5 mm de grosor y 25 mm de diámetro a 190°C a una frecuencia de oscilación de un radian por segundo.
55 Estos parámetros se pueden medir usando un espectrómetro mecánico, tal como un Rheometrics Model RMS-800 disponible en Rheometrics, Inc., Piscataway, Nueva Jersey, EE.UU. Detalles adicionales de cómo se lleva a cabo esta determinación de la tangente δ , y los valores g' y g'' se proporcionan en la columna δ 5, líneas 59 a 64, y columna 6, líneas 4 a 29, de la patente de EE.UU. núm. 5.527.573, que se incorpora en este documento por referencia.

60 Además, o como alternativa, el polímero de propileno tiene preferiblemente una tensión de fusión de al menos 7 centiNewtons (cN), más preferiblemente al menos 10 cN, e incluso más preferiblemente al menos 15 cN, e incluso más preferiblemente al menos 20 cN. Preferiblemente, el polímero de propileno tiene una tensión de fusión no mayor que 60 cN, más preferiblemente no mayor que 40 cN. El término "tensión de fusión" según se usa en esta descripción se refiere a una medida de la tensión en cN de una hebra de material polimérico fundido al extruirlo a través de una
65 boquilla capilar con un diámetro de 2,1 mm y una longitud de 40 mm a 230°C a una velocidad de extrusión de 20 mm/minuto (min.) y una velocidad de recogida constante de 3,14 metros/minuto usando un aparato conocido como un medidor de tensión de fusión Modelo 2 disponible por Toyo SeiM Seisaku-sho, Ltd. Este método para determinar la tensión de fusión se denomina algunas veces como el "Método Chisso".

ES 2 314 186 T3

Además, o como alternativa, el polímero de propileno tiene preferiblemente una resistencia del fundido de al menos 10 centiNewtons (cN), más preferiblemente al menos 20 cN, e incluso más preferiblemente al menos 25 cN, e incluso más preferiblemente al menos 30 cN. Preferiblemente, el polímero de propileno tiene una resistencia del fundido no mayor que 60 cN, más preferiblemente no mayor que 55 cN. El término “resistencia del fundido” en esta descripción se refiere a una medida de la tensión en cN de una hebra de material polimérico fundido extruido desde una boquilla capilar con un diámetro de 2,1 mm y una longitud de 41,9 mm a 190°C a una velocidad de 0,030 cc/seg y estirada a una aceleración constante para determinar la fuerza de arrastre limitante, o fortaleza a la rotura, usando un aparato conocido como un aparato de tensión de fusión Gottfert RheotensTM disponible por Gottfert, Inc.

El polímero de propileno usado en el procedimiento de la invención tiene también preferiblemente una elongación en estado fundido de al menos 100 por cien, más preferiblemente al menos 150 por cien, lo más preferiblemente al menos 200 por cien, como se mide con el mismo aparato de tensión de fusión RheotensTM y el procedimiento general descritos anteriormente.

El material polimérico de propileno tiene también preferiblemente un caudal en estado fundido de al menos 0,01, más preferiblemente al menos 0,05, incluso más preferiblemente al menos 0,1 g/10 min, e incluso más preferiblemente al menos 0,5 g/10 min hasta 100, más preferiblemente hasta 50, incluso más preferiblemente hasta 20, e incluso más preferiblemente hasta 10 g/10 min. A lo largo de esta descripción, el término “caudal en estado fundido” se refiere a una medida llevada a cabo según la condición 230°C/2,16 kg de la norma D1238 de la American Society for Testing and Materials (ASTM). (aka Condition L).

Además, los polímeros de α -olefina que se han sometido a tratamientos de acoplamiento o reticulado ligero son útiles en este documento, con tal que permanezcan procesables en estado fundido. Dichas técnicas de injerto o reticulado ligero incluyen injerto de silano como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 4.714.716 a Park; acoplamiento de peróxido como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 4.578.431 a Shaw *et al.*, e irradiación como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 5.736.618 a Poloso, cada una de las cuales se incorpora en este documento por referencia. Preferiblemente, el polímero tratado tiene un contenido en gel de menos que 10%, más preferiblemente menos que 5%, lo más preferiblemente menos que 2% en peso, como se determina por cromatografía de permeación en gel. El tratamiento de este tipo es de interés particular para HDPE, LLDPE o copolímeros de polietileno esencialmente lineales, ya que tiende a aumentar la tensión en estado fundido y la viscosidad en estado fundido de estos polímeros a un intervalo que mejora su capacidad para procesarse en espuma en un procedimiento de extrusión.

Los polímeros de propileno preferidos incluyen aquellos que están ramificados o ligeramente reticulados. La ramificación (o reticulación ligera) se puede obtener mediante los métodos generalmente conocidos en la técnica, tales como ramificación o reticulación ligera química o por irradiación. Una resina de este tipo que se prepara como una resina de polipropileno ramificado/ligeramente reticulada antes de usar la resina de polipropileno para preparar un producto de resina de polipropileno acabado y el método para preparar dicha resina de polipropileno, se describe en la patente de EE.UU. No. 4.916.198, que se incorpora en este documento como referencia. Otro método para preparar una resina de polipropileno ramificado/ligeramente reticulada es introducir compuestos químicos en el extrusor, junto con una resina de polipropileno y permitir que la reacción de ramificación/reticulación ligera tenga lugar en el extrusor. Este método se ilustra en la Patente de EE.UU. núm. 3.250.731 con una azida polifuncional, la Patente de EE.UU. núm. 4.714.716 (y la Solicitud Internacional publicada WO 99/10424) con un silano azidofuncional y el documento EP 879.844-A1 con un peróxido en conjunto con un monómero multi-vinilo funcional. Las Patentes de EE.UU. mencionadas anteriormente se incorporan en este documento por referencia. Las técnicas de irradiación se ilustran mediante las patentes de EE.UU. Núms. 5.605.936 y 5.883.151, que también se incorporan como referencia. La composición polimérica usada para preparar la espuma tiene preferiblemente un contenido en gel menor que 10 por ciento, más preferiblemente menor que 5 por ciento, según el Método A de la norma ASTM D2765-84.

Si un polímero de etileno, tal como el homopolímero de etileno, se mezcla con un polímero de propileno, la relación de peso del polímero de propileno al polímero de etileno es preferiblemente al menos 35:65, más preferiblemente al menos 1:1, preferiblemente hasta 9:1, y más preferiblemente hasta 7:1. Dichas mezclas pueden contener opcionalmente al menos un interpolímero esencialmente aleatorio, tal como un interpolímero etileno/estireno, como se describe en un encabezado separado posterior. Una ventaja de estas espumas es la capacidad para usarlas en posiciones donde se necesita una alta temperatura de servicio y aún hay una espuma que es termoformable y potencialmente reciclable. Un ejemplo está en el compartimiento de un motor, tal como un motor de combustión interna, tal como se encuentra en un vehículo, generador eléctrico, compresor o bomba. Una indicación de alta temperatura de servicio es la resistencia a la distorsión por calor a temperaturas elevadas. Como se usa en este documento, la expresión “temperatura de distorsión por calor” se refiere a la temperatura máxima a la que el cuerpo de espuma no se contrae más que 5 por ciento en volumen durante una exposición a esa temperatura durante una hora. Preferiblemente la temperatura de distorsión por calor de las espumas según la presente invención es al menos 130°C, más preferiblemente al menos 140°C, e incluso más preferiblemente al menos 150°C.

B1) Polímero Modificado por Injerto de la Matriz Polimérica B)

Al menos uno de los polímeros descritos anteriormente comprendidos en la matriz polimérica B) está modificado por injerto con al menos un grupo polar seleccionado del grupo que consiste en ácidos, sales de ácido, ésteres de ácido y anhídridos de ácido. El ácido del ácido, éster de ácido y anhídrido de ácido, y sus sales, es preferiblemente un ácido carboxílico mono-insaturado. El ácido carboxílico mono-insaturado contiene preferiblemente al menos 2, más

preferiblemente al menos 3, átomos de carbono y preferiblemente hasta 50, más preferiblemente hasta 20, incluso más preferiblemente hasta 12, e incluso más preferiblemente hasta 8, átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, aunque no están limitados a, ácido (met)acrílico, ésteres de (met)acrilato, y anhídrido maleico (también denominado en este documento como "MAH"). El injerto en el grupo polar es generalmente un grupo terminal o colgante en la(s) cadena(s) polimérica(s) del polímero modificado por injerto.

La presencia y cantidad de dicha funcionalidad injertada a los polímeros puede determinarse por los expertos en el análisis de polímeros usando métodos bien conocidos. Dichos métodos pueden emplear, por ejemplo, espectroscopia infrarroja (FTTR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), y métodos químicos. Varios de dichos métodos se describen en detalle en la Parte 4 del artículo por Moad citado posteriormente.

La síntesis de polímeros modificados por injerto, especialmente polímeros y copolímeros de poliolefina modificados por injerto, se lleva a cabo a menudo por extrusión reactiva. Un método difuso para llevar a cabo dicha extrusión reactiva implica el injerto inducido por radicales libres. Dicho injerto implica típicamente combinar un iniciador radical libre y un coagente con el polímero mientras el polímero se transporta a través del extrusor. Los iniciadores radicales libres usados comúnmente incluyen peróxidos, tales como peróxidos de dialquilo (por ejemplo, peróxido de dicumilo). Coagentes usados comúnmente incluyen monómeros de monoeno y, para injertar grupos polares en polímeros de propileno, monómeros polifuncionales tales como monómero de triacrilato en que se refieren a veces como "procesado de reactivo nuevo". Los coagentes se usan generalmente para mejorar los rendimientos de injerto reduciendo las reacciones secundarias.

Dichos procedimientos de síntesis son bien conocidos y se describen, por ejemplo, en Stevens, *Polymer Chemistry* (Addison-Wesley, 1975) págs. 196-202, más recientemente, en Moad, "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion", *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 81-142, y en numerosas patentes publicadas, algunas de las cuales se citan en las descripciones respectivas de los polímeros modificados por injerto de ácido, éster de ácido y anhídridos de ácido que siguen. Ejemplos típicos de síntesis también se describen en la Patente Europea Número 188926, Patente Belga Número 692301 y documentos JP 27421/66, US-A-3.499.819 y US-A-5.137.975, que se incorporan en este documento por referencia.

Polímeros modificados por injerto adecuados para usar en esta invención pueden también hacerse por síntesis polimérica.

Materiales modificados por injerto adecuados están disponibles comercialmente y se producen por, por ejemplo, DuPont bajo los nombres BYNELTM y FUSABOND[®]; BP Performance Polymers, Inc., Hackettstown, Nueva Jersey, EE.UU. bajo el nombre POLYBONDTM (también disponible por Crompton Corporation); Mitsui Chemical Corporation bajo el nombre ADMERTM; Quantum bajo el nombre PLEXARTM; Elf Atochem bajo el nombre OREVACTM; Morton International bajo el nombre TYMORTM, que está hecho por Hercules y distribuido por Himont bajo el nombre HERCOPRIMETM y distribuido por Eastman bajo el nombre EPOLENETM; DSM bajo el nombre YPAREX[®]; Hoechst AG bajo el nombre HOSTAMONTTM, Exxon Chemical bajo el nombre EXXELORTM; y The Dow Chemical Company bajo el nombre PRIMACOR[®]. Estos y otros polímeros modificados por injerto pueden combinarse, preferiblemente mezclarse, con los polímeros descritos anteriormente que no se han modificado por injerto o que se han modificado por injerto en una menor extensión.

La modificación por injerto puede además llevarse a cabo *in-situ* antes, durante y/o después de combinar los componentes de resina polimérica de la matriz polimérica con el(los) aditivo(s) particulado(s) según uno o más de los métodos de injerto descritos anteriormente.

Descripciones más detalladas de polímeros injertados preferidos y combinaciones preferidas de dichos polímeros con cada uno de los otros y con los polímeros descritos anteriormente que no están modificados por injerto, que son adecuados para usar en esta invención, sigue.

1. Polímeros Modificados por Ácido

Una fuente adecuada de modificación por injerto son ácidos y sus sales (por ejemplo, sales metálicas, tales como sales de metal alcalino). Se prefieren los monómeros de ácidos carboxílicos insaturados y sus sales, especialmente aquellas que tienen al menos 3 átomos de carbono hasta 12 átomos de carbono, más preferiblemente hasta 8 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente hasta 4 átomos de carbono. Los monómeros ácidos son preferiblemente grupos alifáticos o cicloalifáticos insaturados, que preferiblemente tienen hasta 8, más preferiblemente hasta 4, e incluso más preferiblemente hasta 2, grupos ácido carboxílico. Ejemplos de dichos monómeros incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido hímico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido cinámico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido maleico y ácido succínico, sus combinaciones y sus sales. En una realización preferida, al menos un polímero está modificado por injerto con ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Los monómeros de ácido injertados en el polímero pueden estar presentes como grupos colgantes o terminales. Dichos grupos colgantes o terminales pueden ser no solo grupos monoméricos de ácido sencillo, sino también grupos monoméricos de ácido múltiple, que forman grupos poli(ácido) en la(s) cadena(s) polimérica(s) del polímero modificado por injerto. Los grupos de poli(ácido) contienen preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 3,

grupos de ácidos, y preferiblemente hasta 20, más preferiblemente hasta 12, e incluso más preferiblemente hasta 8, grupos de ácido. Dichos grupos de poli(ácido) son generalmente, aunque no necesariamente, el resultado de polimerización de al menos uno de los monómeros de ácido descritos anteriormente durante el procedimiento de injerto. Los grupos de poli(ácido) pueden además estar parcial o completamente pre-polimerizados antes del procedimiento de injerto. La polimerización puede ser homopolimerización de un monómero de ácido, o interpolimerización con uno o más monómeros de ácido adicionales, y/o monómeros no ácidos. En una realización preferida, el grupo injertado en el polímero es ácido acrílico o ácido metacrílico y los grupos colgantes resultantes son homopolímeros de grupos múltiples de ácido acrílico o grupos múltiples de ácido metacrílico.

Los grupos de ácido colgantes pueden distinguirse de los grupos polares copolimerizados en la(s) cadena(s) polimérica(s) por al menos dos átomos de carbono de un resto hidrocarbilo que conecta el resto carbonilo más cercano del ácido a la cadena polimérica. Los grupos ácidos copolimerizados se conectan generalmente a la cadena polimérica por menos de dos átomos de carbono del átomo carbonilo más cercano del resto ácido. Esta diferencia puede detectarse usando un análisis espectroscópico, tal como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los procedimientos para injertar dichos ácidos en los polímeros son bien conocidos y se describen en la patente y la literatura técnica. El injerto de ácido (me)acrílico en diversos polímeros de poliolefina se describe, por ejemplo, en el documento US-A-3.177.269; el injerto de ácido acrílico en polipropileno se describe, por ejemplo, en los documentos GB-A-1.217.231; US-A-3.862.265; US-A-3.884.451; US-A-3.953.655; US-A-4.003.874; y US-A-4.578.428; el injerto de ácido itacónico en polímeros de propileno se describe, por ejemplo, en el documento US-A-4.694.031; el injerto de ácido acrílico en copolímero de etileno-propileno se describe, por ejemplo, en los documentos GB-A-1.217.231; US-A-3.953.655; US-A-4.003.874; US-A-4.260.690; y EP-A-33220; y el injerto de ácido acrílico en polímeros de etileno se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-3.270.090; US-A-4.003.874; US-A-4.260.690; US-A-4.362.486; solicitud de patente europea EP-A-33220; y US-A-4.739.017; Cada una de las patentes mencionadas anteriormente se incorpora en este documento por referencia para su descripción pertinente.

Los polímeros modificados por ácido están disponibles comercialmente por varias fuentes. Polímeros de etileno acrilato modificados por ácido (Serie 2000) y resinas de etileno/acetato de vinilo modificadas por acrilato (Serie 3100), están disponibles por DuPont bajo el nombre BYNEL™.

2. Polímeros Modificados por Éster de Ácido

Otra fuente adecuada de modificación por injerto son ésteres de ácido y sus sales (por ejemplo, sales metálicas, tales como sales de metal alcalino, de ésteres parciales o medios). Se prefieren los ésteres de los grupos ácidos descritos anteriormente, que incluyen los mono(ácidos) y poli(ácidos) descritos anteriormente, y particularmente ésteres de los ácidos carboxílicos insaturados descritos anteriormente. Los ésteres de ácido preferiblemente tienen al menos 3 átomos de carbono y preferiblemente hasta 24 átomos de carbono, más preferiblemente hasta 8 átomos de carbono, incluso más preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, en cada grupo éster. Los ésteres de ácido derivados de ácidos que contienen más de un grupo ácido, pueden estar parcial o totalmente esterificados. Los ésteres de ácido parcialmente esterificados pueden contener así tanto grupos ácidos no esterificados como grupos ácidos esterificados. Los grupos éster son preferiblemente grupos hidrocarbonados, tales como grupos alifáticos (por ejemplo, alquilo) o cicloalifáticos (por ejemplo, cicloalquilo), y/o preferiblemente comprenden grupos no hidrocarbonados tales como grupos glicidilo y/o amino.

Ejemplos de dichos monómeros incluyen (met)acrilatos de alquilo tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos que contienen grupos no hidrocarbonados tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de terc-butilaminoetilo y (met)acrilato de dimetilaminoetilo; maleatos de alquilo, tales como maleato de monoetilo y maleato de dietilo; fumaratos de alquilo, tal como fumarato de monometilo y fumarato de dimetilo; e itaconatos de alquilo, tal como itaconato de monometilo e itaconato de dietilo.

En una realización, al menos un polímero puede modificarse por injerto con ésteres de di- o poliácidos y sus sales (por ejemplo, sales metálicas, tales como sales de metal alcalino, de ésteres de mitad o parciales). Ejemplos de diácidos adecuados incluyen ácido maleico, ácido succínico y ácido ftálico. Maleatos preferidos incluyen maleatos de dialquilo, tal como maleatos de dimetilo, dietilo o dibutilo. Polímeros modificados por injerto con succinatos y/o maleatos generalmente tienen grupos succinato y/o maleato sencillos como los grupos terminales o colgantes de la(s) cadena(s) polimérica(s) del polímero modificado por injerto. Los restos succinato o maleato pueden ser no sustituidos o sustituidos. El injerto en el éster de ácido puede estar presente en la cadena polimérica como grupos colgantes o terminales de éster de ácido. Los grupos colgantes de éster de ácido injertados en el polímero pueden distinguirse de los grupos de éster de ácido copolimerizados en la(s) cadena(s) polimérica(s) por al menos dos átomos de carbono de un resto hidrocarbilo que conecta el resto carbonilo más cercano del ácido a la cadena polimérica. Los grupos éster de ácido copolimerizados se conectan generalmente a la cadena polimérica por menos de dos átomos de carbono del átomo carbonilo más cercano del resto ácido. Esta diferencia puede detectarse usando análisis espectroscópico, tal como FTIR.

Los procedimientos para el injerto de diversos ésteres de ácido en diversos polímeros son bien conocidos y se describen en la patente y literatura técnica (véase, por ejemplo, el documento US-A-5.945.492). El injerto de metacrilato de metilo y metacrilato de hidroxietilo en poliolefinas tales como LDPE y EP se describe, por ejemplo, en el

documento EP-A-33.220; el injerto de metacrilato de hidroxietilo en polímeros de propileno se describe, por ejemplo, en el documento US-A-5.086.112; el injerto de metacrilato de glicídilo en polímeros de propileno se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-4.443.584 y US-A-5.086.112; La modificación por injerto de LLDPE con maleato de dibutilo se describe, por ejemplo, en el documento US-A-3.267.173. Cada una de estas patentes mencionadas anteriormente se incorpora en este documento por referencia.

Los ácidos de dialilo, tal como maleato de dialilo, también pueden usarse como un coagente para el tratamiento con maleato de polímeros de propileno como se describe, por ejemplo, en el documento US-A-5.344.888, que se incorpora en este documento por referencia.

Los polímeros modificados por éster de ácido están disponibles comercialmente por varias fuentes. Las resinas de etileno/acetato de vinilo modificadas por acrilato (Serie 3100), por ejemplo, están disponibles por DuPont bajo el nombre BYNEL™.

3. Polímeros Modificados por Anhídrido de Ácido

Otra fuente adecuada de modificación por injerto son los anhídridos de ácido especialmente anhídridos de diácido, y sus sales (por ejemplo, sales metálicas, tales como sales de metal alcalino). Ejemplos de anhídridos de ácido son MAH, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, anhídrido náxico y anhídrido hímico.

En una realización preferida, al menos un polímero está modificado por injerto con MAH. Los polímeros modificados por injerto de MAH tienen generalmente anhídrido succínico y/o MAH, o sus oligómeros, como los grupos terminales o colgantes en la(s) cadena(s) polimérica(s) del polímero modificado por injerto, que a la exposición a la humedad puede convertirse de forma reversible en alguna extensión a ácido succínico y/o ácido maleico, o sus oligómeros. Los restos de anhídrido succínico o MAH pueden ser no sustituidos o sustituidos. El adjetivo "tratado con maleato" se usa en este documento para indicar que el polímero se ha modificado por injerto con anhídrido maleico. El verbo "tratar con maleato" se usa en este documento para referirse al injerto de MAH en un polímero.

Los procedimientos para el tratamiento con maleato de polímeros son bien conocidos y se describen en la patente y la literatura técnica. El tratamiento con maleato de polímeros de poliolefina se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-3.708.555; US-A-3.868.433; US-A-3.882.194; US-A-4.506.056; US-A-4.751.270; US-A-4.762.890; US-A-4.857.254; US-A-4.857.600; US-A-4.927.888; US-A-4.950.541; US-A-5.945.492, cada uno de los cuales se incorpora en este documento por referencia.

En particular, el tratamiento con maleato de homopolímeros de propileno se describe en los documentos US-A-3.414.551; US-A-4.753.997; US-A-4.824.736; US-A-4.857.254; US-A-5.001.197; US-A-5.079.302; US-A-5.344.886; US-A-5.344.888; US-A-5.945.492; US-A-5.955.547; y US-A-6.218.476, cada uno de los cuales se incorpora en este documento por referencia. El tratamiento con maleato de polímeros de propileno se lleva a cabo preferiblemente en presencia de estireno como el coagente como se describe, por ejemplo, en Labla *et al.*, "Multiphase Polymers: Blends and Ionomers", ACS Symposium, Serie 395, Cap. 3, págs. 76-79 (1989). Los grupos colgantes y/o terminales obtenidos por medio del tratamiento con maleato usando un coagente estireno pueden denominarse como "estireno-MAH" y son adecuados para esta invención.

El tratamiento con maleato de homopolímeros de etileno, tal como LDPE y HDPE, se describe en los documentos US-A-3.873.643; US-A-4.639.495; US-A-4.762.890; US-A-4.788.264; US-A-4.927.888; US-A-4.987.190; y US-A-5.945.492; el tratamiento con maleato de copolímeros de etileno-propileno se describe en los documentos US-A-5.001.197; US-A-5.344.886; US-A-5.344.888; US-A-5.367.022; y US-A-5.552.096; y el tratamiento con maleato de interpolímeros de etileno/alfa-olefina C₃-C₂₀ se describe en los documentos US-A-4.612.155; US-A-4.739.017; US-A-4.762.890; US-A-4.857.254; US-A-4.857.600; US-A-4.927.888; US-A-5.180.788; US-A-5.346.963; y US-A-5.705.565. Cada una de las patentes precedentes se incorpora en este documento por referencia.

Los polímeros modificados por anhídrido de ácido están disponibles comercialmente por varias fuentes. Los copolímeros de etileno acrilato modificado por anhídrido (Serie 2100), copolímeros de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido (Serie 3000), copolímeros de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido (Serie 3800), resinas de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido (Serie 3900), resinas de polietileno de alta densidad modificado por anhídrido (Serie 4000), resinas de polietileno lineal de baja densidad modificado por anhídrido (Serie 4100), resinas de polietileno de baja densidad modificado por anhídrido (Serie 4200) y resinas de polipropileno modificado por anhídrido (Serie 5000), están disponibles por DuPont bajo el nombre BYNEL™. El LLDPE tratado con maleato también está disponible por Quantum Chemical Corporation, Cincinnati, Ohio, EE.UU. bajo el nombre PLEXAR®, tal como PLEXAR® PX3 60, 3741 y 3779, por DSM bajo el nombre YPAREX™, tal como YPAREX™ 8104E; y por Morton International; Chicago, Illinois, EE.UU. bajo el nombre TYMOR®, tal como TYMOR® 1203. Las resinas de polipropileno tratadas con maleato también están disponibles por Quantum Chemical Corporation, Cincinnati, Ohio, EE.UU. bajo el nombre PLEXAR®, tal como PLEXAR® 360, por Montell bajo el nombre QUESTRON™, tal como QUESTRON™ KA 805, por Mitsubishi Chemical Corporation bajo el nombre ADMER™, tal como ADMER™ QF305 y ADMER™ QF500, por Elf Atochem bajo el nombre OREVAC™, tal como PP-FT o PP-C, por Montell USA Inc. bajo el nombre HERCOPRIME™, tal como HERCOPRIME™ HG201 o G211, y por Eastman Chemicals bajo el nombre EPOLENE™, tal como EPOLENE™ E43, G3003 y G3015.

ES 2 314 186 T3

B2) *Composición de la Matriz Polimérica B)*

La matriz polimérica para hacer la espuma termoplástica de celdas comprende al menos una resina polimérica que comprende moléculas poliméricas múltiples modificadas por injerto con, en promedio, al menos un grupo polar según la descripción anterior de modificación por injerto. La matriz polimérica puede comprender un polímero o varios polímeros diferentes en mixtura, tal como en una mezcla, con cada uno de los otros.

Cuando más de un polímero está presente en la matriz polimérica, la matriz polimérica puede comprender (1) una o más resinas poliméricas que comprenden moléculas poliméricas múltiples modificadas por injerto con, en promedio, al menos un grupo polar por lo anterior (“primera categoría”) combinado con (2) una o más resinas poliméricas diferentes que no están modificadas por injerto, modificadas por injerto a un grado diferente, o modificado por injerto con grupos polares diferentes (“segunda categoría”). En una realización preferida, la resina polimérica de al menos primera categoría, comprende al menos una resina polimérica que tiene, en promedio, al menos uno, preferiblemente al menos dos, grupos polares por molécula de resina y la resina polimérica de al menos segunda categoría tiene, en promedio, menos que uno, más preferiblemente menos que 0,1, e incluso más preferiblemente menos que 0,01, e incluso más preferiblemente cero, grupos polares por molécula de resina polimérica.

En una realización preferida, la resina polimérica comprende al menos una resina de poliolefina, especialmente una resina de poliolefina termoplástica. La al menos una resina de poliolefina comprende preferiblemente al menos un polímero de etileno, al menos un polímero de propileno, o una mezcla de al menos un polímero de etileno con al menos un polímero de propileno. Al menos una resina de poliolefina tiene preferiblemente, en promedio, menos que uno, más preferiblemente menos que 0,1, y más preferiblemente menos que 0,01, e incluso más preferiblemente cero, grupos polares por molécula de resina polimérica.

En el caso de combinaciones de resinas poliméricas, las resinas poliméricas están preferiblemente en forma de una mezcla. Para formar dichas mezclas, las resinas poliméricas tienen preferiblemente caudales en estado fundido similares según la norma ASTM D1238, que a menos que se afirme otra cosa se mide bajo una fuerza aplicada por 2,16 kg. La relación del caudal en estado fundido de la resina polimérica que tiene el menor caudal en estado fundido al caudal en estado fundido de la resina polimérica que tiene el mayor caudal en estado fundido es preferiblemente al menos 1:20, más preferiblemente al menos 1:10, incluso más preferiblemente al menos 1:4, e incluso más preferiblemente al menos 1:3, e incluso más preferiblemente al menos 1:2 y preferiblemente hasta 20:1, más preferiblemente hasta 10:1, e incluso más preferiblemente hasta 3:1. Cuando la combinación de resinas poliméricas es una mezcla de al menos un polímero de etileno con al menos un polímero de propileno, la relación del índice de fusión del polímero de etileno al caudal en estado fundido del polímero de propileno es preferiblemente al menos 1:4, más preferiblemente al menos 1:3, e incluso más preferiblemente al menos 1:2, y preferiblemente hasta 20:1, más preferiblemente hasta 10:1, e incluso más preferiblemente hasta 3:1.

La matriz polimérica comprende preferiblemente al menos 0,01, más preferiblemente al menos 0,05, más preferiblemente al menos 0,1, e incluso más preferiblemente al menos 1, por ciento en peso de grupos polares y preferiblemente hasta 20, más preferiblemente hasta 10, e incluso más preferiblemente hasta 6 por ciento en peso de grupos polares. En una realización preferida, la matriz polimérica comprende una combinación de resinas poliméricas en las que, al menos una, más preferiblemente una, de las resinas poliméricas tiene una cantidad de porcentaje en peso de grupos polares dentro de los intervalos de porcentaje en peso anteriores. En el último caso, las resinas poliméricas que tienen grupos polares comprenden preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente 1, e incluso más preferiblemente 2, por ciento en peso, y preferiblemente hasta 20, más preferiblemente hasta 10, e incluso más preferiblemente hasta 5, por ciento en peso, en base al peso total de las resinas poliméricas en la matriz polimérica.

El material de resina polimérica se combina con el aditivo particulado para formar la matriz polimérica. El aditivo particulado se mezcla preferiblemente con las resinas poliméricas hasta que el aditivo particulado se dispersa de forma homogénea en el material de resina polimérica. En la matriz polimérica preferida que comprende una combinación de resinas poliméricas, el aditivo particulado se combina primero, preferiblemente mezclado, con al menos una resina polimérica injertada con grupos polares en una de las cantidades preferidas, tal como las cantidades preferidas para las resinas poliméricas de primera categoría descritas anteriormente, para formar un concentrado, que después se combina, preferiblemente se mezcla, con al menos una, preferiblemente más de una, resina polimérica que contiene una relación inferior de, o cero, grupos polares por molécula polimérica, tal como una o más de las resinas poliméricas de segunda categoría descritas anteriormente.

La relación de peso de las resinas poliméricas que tienen grupos polares al aditivo particulado es preferiblemente al menos 0,1:1, más preferiblemente al menos 0,25:1, e incluso más preferiblemente al menos 0,5:1, y hasta 5:1, más preferiblemente hasta 2:1, e incluso más preferiblemente hasta 1:1. La cantidad total de aditivo particulado en la matriz polimérica es preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente 1, e incluso más preferiblemente 2, por ciento en peso, y preferiblemente hasta 10, más preferiblemente hasta 7, e incluso más preferiblemente hasta 5, por ciento en peso, en base al peso total de las resinas poliméricas en la matriz polimérica.

65 C) *Retardante de Llama Orgánico*

Las espumas de la invención incluyen preferiblemente un retardantes de llama orgánico no incluido, sino mejor dicho además, los aditivos particulados anteriores A), que funciona para disminuir o minimizar la extensión del fuego en

ES 2 314 186 T3

la espuma. El retardante de llama es preferiblemente un compuesto o mezcla de compuestos que contienen halógeno, que imparte resistencia a la llama a las espumas de la presente invención.

El término “halo” o “halogenado” incluye compuestos que contienen bromo, cloro o flúor, o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, el retardante de llama es un compuesto que contiene bromo o cloro. Pueden ser compuestos aromáticos o alcanos halogenados.

Retardantes de llama halogenados, aromáticos, adecuados, son bien conocidos en la técnica e incluyen aunque no están limitados a hexahalodifeniléteres, octahalodifeniléteres, decahalodifeniléteres, decahalodifeniletanos; 1,2-bis (trihalo-fenoxi)etanos; 1,2-bis(pentahalofenoxi)etanos; un tetrahalobisfenol-A; etileno(N,N')-bis-tetrahaloftalimidias; tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropiléter); anhídridos tetrahaloftálicos; hexahalobencenos; indanos halogenados; ésteres de fosfato halogenado; poliestirenos halogenados; y polímeros de bisfenol-A y epiclorohidrina halogenados, y sus mezclas. Retardantes de llama halogenados, aromáticos, preferidos pueden incluir uno o más de tetrabromobisfenol-A (TBBA), tetrabromobisfenol A bis (2,3-dibromopropiléter), decabromodifeniletano, trimetilfenilindano bromado, o retardantes de llama halogenados aromáticos con cinéticas similares.

Compuestos alcano halogenados adecuados pueden ser ramificados o no ramificados, cíclicos o acíclicos. Preferiblemente, el compuesto alcano halogenado es cíclico. Retardantes de llama alcanos halogenados, adecuados, incluyen y no incluyen y no se limitan al hexahalociclododecano, tetrabromociclooctano; pentabromoclorociclohexano; 1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoetil)ciclohexano, 1,1,1,3-tetrabromononano; y sus mezclas. Compuestos retardantes de llama de alcanos halogenados preferidos, incluyen hexabromociclododecano y sus isómeros, pentabromoclorociclohexano y sus isómeros, y 1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoetil)ciclohexano y sus isómeros. El hexabromociclododecano (HBCD) y retardantes de llama de alcanos halogenados con cinéticas similares, se prefieren.

Productos disponibles comercialmente, adecuados para usar como retardantes de llama en la presente invención incluyen PE-68TM (una marca registrada y producto de The Great Lakes Chemical Corporation). Retardantes de llama adecuados son bien conocidos, e incluyen compuestos orgánicos bromados tal como se describe en los documentos US-A-4.446.254 y US-A-5.171.757, que se incorporan en este documento por referencia. Para las espumas, el contenido en halógeno proporcionado por los retardantes de llama halogenados en las espumas finales sería 0,05-20 phr, preferiblemente 0,1-15 phr y lo más preferiblemente 0,5-15 phr.

Las composiciones de resina polimérica incluyen preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 phr de retardante de llama halogenado, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,8 phr, preferiblemente hasta aproximadamente 12 phr, más preferiblemente hasta aproximadamente 6 phr de retardante de llama halogenado. Las partes por cien partes en peso de resina (“phr”) se basan en las partes totales por peso de polímero en la composición que contiene retardante de llama.

En una realización preferida, el retardante de llama es un hexahalociclododecano, preferiblemente hexabromociclododecano (HBCD) o tetrabromobisfenol A bis (2,3-dibromopropiléter), PETM-68, o una combinación con cualquier otro retardante de llama halogenado o no halogenado, que puede incluir, aunque no está limitado a retardantes de llama basados en fósforo tal como trifenilfosfato y fósforo rojo encapsulado.

En una realización preferida, el retardante de llama es una mezcla de al menos dos tipos diferentes de retardantes de llama que pueden añadirse juntos o de forma separada en una composición de resina polimérica. Una mezcla que incluye tanto un compuesto de alcano halogenado y un compuesto halogenado aromático, se ha encontrado que mejora la mezcla de polímeros de α -olefina con polímeros aromáticos de alqueniolo que se describen en más detalle bajo encabezados separados posteriormente, y esta combinación tiende a reducir la densidad de las espumas hechas de esa mezcla. La relación de retardante de llama halogenado aromático a retardante de llama de alcano halogenado en partes en peso para ese propósito es preferiblemente de aproximadamente 16:1 a 1:16, más preferiblemente de aproximadamente 7,5:1 a 1:7,5, y lo más preferiblemente aproximadamente 5:1 a 1:5. La concentración de retardante de llama halogenado aromático es preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 partes en peso por cien partes en peso (phr) del componente polimérico de α -olefina, más preferiblemente al menos 1 phr, y preferiblemente hasta 8 phr en base al peso del componente polimérico de α -olefina. La concentración de retardante de llama de alcano halogenado es preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 partes en peso por cien partes en peso (phr) del componente polimérico aromático de alqueniolo, más preferiblemente al menos 1 phr, y preferiblemente hasta 8 phr en base al peso de componente polimérico aromático de alqueniolo. En una realización preferida, la mezcla retardante de llama incluye una combinación de hexahalociclododecano tal como hexabromociclododecano (HBCD) y tetrabromobisfenol A bis (2,3-dibromopropiléter).

Los retardantes de llama orgánicos C) se combinan preferiblemente con el adyuvante retardante de llama descrito anteriormente. Combinaciones de retardantes de llama orgánicos C) con los sinergistas retardantes de llama descritos anteriormente se prefieren particularmente.

Combinaciones sinérgicas, tales como mezclas de uno o más compuestos halogenados y uno o más sinergistas retardantes de llama, típicamente se usan preferiblemente a una relación de 0,25 a 25, preferiblemente 0,5 a 15, más preferiblemente de 0,5 a 12 partes en peso de halógeno retardante de llama a 1 parte en peso de sinergista retardante de llama. En el caso de un sinergista que contiene antimonio, la relación de halógeno contenido en el retardante de llama halogenado al antimonio contenido en el sinergista retardante de llama está preferiblemente en el intervalo de 1

ES 2 314 186 T3

a 7 moles, más preferiblemente 1 a 6 moles, e incluso más preferiblemente 1 a 4 moles, de halógeno aportado por el retardante de llama por un mol de antimonio aportado por el sinergista retardante de llama.

D) *Agente de Control de Estabilidad o Agente Dilatador del Tamaño de Celda*

Un agente de control de estabilidad o agente dilatador del tamaño de celda se añade opcionalmente a la presente espuma para mejorar la estabilidad dimensional. Los agentes preferidos incluyen amidas y ésteres de ácidos grasos C₁₀₋₂₄. Dichos agentes se ven en los documentos US-A-3.644.230 y US-A-4.214.054, que se incorporan en este documento por referencia. Los agentes más preferidos incluyen estearamida de estearilo, monoestearato de glicerol (disponible por ICI Americas Inc., bajo la marca registrada Atmer™ 129), monobehenato de glicerol y monoestearato de sorbitol. Típicamente, dichos agentes de control de estabilidad se emplean en una cantidad que oscila de 0,1 a 10 phr.

E) *Otros Aditivos*

La espuma de la presente invención puede contener opcionalmente uno o más aditivos convencionales diferentes de, y además de, los aditivos descritos anteriormente hasta la extensión en que no interfieran con las propiedades de espuma deseadas. Aditivos típicos incluyen sinergistas retardantes de llama orgánicos, tales como dicumil(dimetildifenilbutano), poli(1,4-diisopropil-benceno), parafina halogenada, trifenilfosfato y sus mezclas, antioxidantes tales como fenoles y fosfitos impedidos (por ejemplo, IRGANOX™ 1010 e IRGAFOS™ 168, respectivamente, cada uno una marca registrada de y disponible por The Ciba Geigy Corporation), estabilizadores ultravioletas tales como estabilizadores lumínicos de amina impedida (por ejemplo TOTUVTN™ 770, que es una marca registrada y disponible por The Ciba Geigy Corporation), aditivos adherentes (por ejemplo, poliisobutileno), colorantes orgánicos y auxiliares de extrusión.

Preparación de Espumas

La estructura de espuma de la invención puede prepararse mediante procedimientos convencionales de formación de espuma por extrusión. Este procedimiento generalmente implica alimentar los ingredientes de la composición de resina polimérica juntos o de forma separada en el barril caliente de un extrusor, que se mantiene por encima de la temperatura de fusión cristalina o temperatura de transición al cristal de los constituyentes de la composición de resina polimérica; calentar la composición de resina polimérica para formar un material polimérico plastificado o en estado fundido; incorporar un agente de soplado en el material polimérico en estado fundido para formar un gel espumable; y expandir el gel espumable para formar el producto de espuma. El gel espumable puede extruirse o transportarse a través de una boquilla de forma deseada a un área de menor presión donde la mezcla se expande para formar una estructura de espuma con celdas. La menor presión es preferiblemente a un nivel atmosférico. Típicamente, la mezcla se enfría a dentro de +/- 20°C del mayor punto de fusión cristalino o temperatura de transición al cristal de los componentes de la composición de resina polimérica antes de la extrusión para optimizar las características físicas de la espuma.

Los procedimientos para hacer estructuras de espuma de poliolefinas se describen en C.P. Park. "Polyolefin Foam", capítulo 9, Handbook of Polymer Foams and Technology, editado por D. Klempner y K. C. Frisch, Hanser Publishers, Munich, Viena, Nueva York, Barcelona (1991) y los documentos WO 00/15697; WO 00/15700; WO 01/70860; WO 01/70861; y WO 01/70479, que se incorporan en este documento por referencia.

Un procedimiento preferido implica usar una baja presión de boquilla para la extrusión que es mayor que la presión de boquilla crítica de pre-espumado, aunque solo cuatro veces tan grande, más preferiblemente tres veces, incluso más preferiblemente dos veces, como la presión de boquilla crítica de pre-espumado. La presión de boquilla crítica de pre-espumado se determina mejor de forma experimentalmente para formulaciones que comprenden no solo los componentes poliméricos, sino además aditivos adicionales tales como retardantes de llama, sinergistas y agentes dilatadores de celda. Esto se lleva a cabo típicamente preparando espumas a varias presiones de boquilla de pre-espumado y determinando el efecto de los cambios en la presión de boquilla en el tamaño y apariencia de la celda de la espuma. Por debajo de la presión de boquilla crítica de pre-espumado, la calidad de la espuma se deteriora bruscamente, se observa superficie rugosa en la espuma debido a la ruptura de las celdas de superficie y se oye típicamente un ruido de crujido en la boquilla debido al rápido desgasificado del agente de soplado. A presiones de boquilla demasiado altas, la espuma tiende a nuclearse significativamente, provocando una pérdida en el límite superior del tamaño de celda que corresponde típicamente a un valor de hasta cuatro veces la presión de boquilla crítica de pre-espumado.

En una realización preferida de la presente invención, la estructura de espuma resultante se forma opcionalmente en una forma de hebra coalescente por extrusión del gel espumable a través de una boquilla de orificio múltiple. Los orificios están dispuestos de tal manera que se produzca el contacto entre corrientes adyacentes del material extruido fundido durante el procedimiento de espumado y las superficies en contacto se adhieran unas con otras con suficiente adhesión para dar lugar a una estructura de espuma unitaria. Las corrientes de material extruido fundido que salen de la boquilla adoptan la forma de hebras o perfiles, que deseablemente se espuman, coalescen y se adhieren unos con otros para formar una estructura unitaria. Deseablemente, las hebras o perfiles individuales que coalescen deben permanecer adheridos en una estructura unitaria para evitar deslaminación de las hebras bajo las tensiones que se producen al preparar, conformar y usar la espuma. Los aparatos y métodos para producir estructuras de espuma en forma de hebra coalescente se ven en los documentos US-A-3.573.152 y US-A-4.824.720, los cuales se incorporan en este documento por referencia.

ES 2 314 186 T3

De forma alternativa, la estructura de espuma resultante se forma convenientemente por un procedimiento de extrusión de acumulación como se ve en el documento US-A-4.323.528, que se incorpora por referencia en este documento. En este procedimiento, se preparan estructuras de espuma de baja densidad que tienen grandes áreas transversales laterales mediante: 1) formación bajo presión el gel espumable a partir de una composición de resina polimérica y un agente de soplado a una temperatura a la cual la viscosidad del gel es suficiente para retener el agente de soplado cuando se deja expandir el gel; 2) extrusión del gel en una zona de retención mantenida a una temperatura y presión que no permite al gel espumarse, teniendo la zona de retención una boquilla de salida que define un orificio que se abre hacia una zona de menor presión a la cual el gel se espuma, y una trampilla capaz de abrirse que cierra el orificio de la boquilla; 3) apertura periódica de la trampilla; 4) aplicación de manera sustancialmente simultánea de presión mecánica mediante un pistón móvil sobre el gel para expulsarlo de la zona de retención a través del orificio de la boquilla hacia la zona de menor presión, a una velocidad mayor que aquella a la cual se produce un espumado sustancial en el orificio de la boquilla y menor que aquella a la cual se producen irregularidades sustanciales en el área transversal o la forma; y 5) permiso al gel expulsado de expandirse sin restricción en al menos una dimensión para producir la estructura de espuma.

Agentes de soplado útiles para preparar la estructura de espuma resultante incluyen agentes inorgánicos, agentes de soplado orgánicos y agentes de soplado químicos. Agentes de soplado inorgánicos adecuados incluyen dióxido de carbono, nitrógeno, argón, agua, aire, nitrógeno y helio. Agentes de soplado orgánicos incluyen hidrocarburos alifáticos que tienen 1-9, preferiblemente 1-6, átomos de carbono, alcoholes alifáticos que tienen 1-3 átomos de carbono, e hidrocarburos alifáticos total o parcialmente halogenados que tienen 1-4 átomos de carbono. El documento US-A-6.048.909 a Chaudhary *et al.* describe un número de agentes de soplado adecuados en la columna 12, líneas 6-56, cuyas enseñanzas se incorporan en este documento por referencia. Los agentes de soplado preferidos incluyen hidrocarburos alifáticos que tienen 1-9 átomos de carbono, especialmente propano, n-butano e isobutano, más preferiblemente isobutano.

La cantidad de agente de soplado incorporado en el material polimérico en estado fundido para preparar un gel espumable es preferiblemente de 0,2 a 5,0, más preferiblemente de 0,5 a 3,0, e incluso más preferiblemente de 1,0 a 2,50 moles-gramo por kilogramo de polímero. Sin embargo, estos intervalos no deben tomarse para limitar el alcance de la presente invención.

La espuma se extruye convenientemente en varias formas que tienen un espesor de espuma preferido en la dirección de espesor de espuma mínimo en el intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 100 mm o más. Cuando la espuma está en forma de una lámina, la espuma tiene preferiblemente un espesor en el intervalo de aproximadamente 1 o 2 mm a aproximadamente 15 mm. Cuando la espuma está en forma de una plancha, la espuma tiene preferiblemente un espesor en el intervalo de aproximadamente 15 mm a aproximadamente 100 mm. El espesor deseado depende en parte de la aplicación.

Cuando la espuma de esta invención es una lámina o plancha, la espuma tiene deseablemente canales de perforación. Las espumas poliméricas con espesor pueden tener un espesor medio perpendicular a la superficie perforada de al menos aproximadamente 25 milímetros (mm) y la espuma polimérica puede perforarse preferiblemente a una profundidad media de al menos 5 mm por debajo de la superficie de la espuma polimérica. Típicamente, la perforación comprende punzar la espuma base. Una descripción de como crear canales de perforación adecuados para acelerar la liberación del agente de soplado de la espuma se proporciona en el documento US-A-5.585.058, que se incorpora en este documento por referencia. El envejecimiento acelerado de la espuma para eliminar el agente de soplado puede también alcanzarse, por ejemplo, mediante técnicas de perforación y envejecimiento térmico como se describe en los documentos US-A-5.242.016 y US-A-5.059.376, que se incorporan también en este documento por referencia. La perforación de espumas macrocelulares para mejorar el rendimiento acústico de espumas termoplásticas se describe en el documento WO 00/15697, que también se incorpora en este documento por referencia.

La espuma de esta invención tiene preferiblemente canales de perforación, más preferiblemente una multiplicidad de canales de perforación que se extienden desde al menos una superficie en la espuma de modo que haya un promedio de al menos uno, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 10, incluso más preferiblemente al menos 20, e incluso más preferiblemente al menos 30, canal(es) de perforación por un área de 10 centímetros cuadrados (cm²) de al menos una superficie. El término "multiplicidad" según se usa en este documento significa al menos dos. En una realización preferida, la espuma de esta invención contiene al menos siete canales de perforación.

Los canales de perforación tienen preferiblemente un diámetro medio en al menos una superficie de al menos 0,1 mm, más preferiblemente al menos 0,5 mm, e incluso más preferiblemente al menos 1 mm y preferiblemente hasta aproximadamente el tamaño medio de celda de la espuma medido según la norma ASTM D3756. Una o más superficies de la espuma tienen preferiblemente una media de al menos cuatro canales de perforación por centímetro cuadrado que se extienden desde la al menos una superficie hacia dentro de la espuma.

La espuma polimérica tiene preferiblemente un espesor medio perpendicular a la superficie perforada de al menos 25 milímetros y la espuma polimérica se perfora preferiblemente a una profundidad media de al menos 5 mm por debajo de la superficie de la espuma polimérica.

Típicamente, la perforación comprende agujerear la espuma base con uno o más objetos puntiagudos penetrantes. Objetos puntiagudos penetrantes adecuados incluyen agujas, clavos, alfileres o púas. Además, la perforación puede comprender taladro, corte con rayos láser, corte con un fluido a alta presión, pistolas de aire o proyectiles.

ES 2 314 186 T3

Además, la espuma base se puede preparar para que tenga celdas alargadas estirando la espuma durante la expansión. Dicho estiramiento da por resultado celdas alargadas sin cambiar o frecuentemente sin incrementar el tamaño de las celdas en la dirección horizontal. Así, el estiramiento da por resultado un tamaño medio de celda incrementado en la dirección perpendicular a la dirección vertical (media EH) y facilita la perforación.

5 La perforación de la espuma base se puede realizar según cualquier disposición, incluidas disposiciones cuadradas y disposiciones triangulares. Aunque la elección de un diámetro particular del objeto puntiagudo penetrante con el que se ha de perforar la espuma base depende de muchos factores, incluidos el tamaño medio de celda, la distancia deseada entre perforaciones, los objetos puntiagudos penetrantes útiles en la preparación de ciertas espumas de la presente invención tendrán típicamente diámetros de 1 mm a 4 mm.

10 Se puede usar la compresión como medio adicional para abrir celdas. La compresión se puede realizar por cualquier medio suficiente para aplicar una fuerza externa sobre una o más superficies de la espuma y provocar así que estallen las celdas de la espuma base. La compresión durante o después de la perforación es especialmente eficaz para romper las paredes de celdas adyacentes a los canales creados por la perforación puesto que se puede crear una diferencia alta de presión a través de las paredes de las celdas. Además, de manera diferente a la perforación con agujas, la compresión puede dar por resultado la rotura de las paredes de las celdas en todas las direcciones con lo que se crean caminos tortuosos deseados para la absorción del sonido.

20 La apertura mecánica de celdas cerradas de la espuma base reduce la resistividad de la espuma base al flujo de aire creando poros de gran tamaño en las paredes y apoyos de las celdas. En cualquier caso, con independencia del medio particular por el que se haga, dicha apertura mecánica de celdas cerradas en la espuma base polimérica termoplástica sirve para mejorar la utilidad de la espuma para aplicaciones de absorción acústica y aislamiento acústico.

25 Por supuesto, el porcentaje de celdas abiertas mecánicamente dependerá de una serie de factores, que incluyen tamaño de celda, forma de la celda, medio de apertura y grado de aplicación del medio de apertura aplicado a la espuma base.

30 La estructura de espuma resultante muestra preferiblemente buena estabilidad dimensional. Las espumas preferidas recuperan el 80 o más por ciento del volumen inicial en un mes, midiéndose el volumen inicial dentro de los 30 segundos después de la expansión de la espuma. El volumen se mide por un método adecuado, tal como desplazamiento cúbico de agua.

35 En una realización, la estructura de la espuma puede estar esencialmente reticulada. Se puede inducir la reticulación por adición de un agente de reticulado o por radiación. La inducción de la reticulación y la exposición a temperaturas elevadas para efectuar el espumado o la expansión, pueden darse de forma simultánea o secuencial. Si se usa un agente de reticulado, se incorpora en el material polimérico de la misma forma que el agente de soplado químico. Además, si se usa un agente de reticulado, el material polimérico en estado fundido espumable se calienta o expone a una temperatura preferiblemente menor que 150°C para evitar la descomposición del agente de reticulado o del agente de soplado y para evitar el reticulado prematuro. Si se usa el reticulado por radiación, el material polimérico en estado fundido espumable se calienta o expone a una temperatura preferiblemente menor que 160°C para evitar la descomposición del agente de soplado. El material polimérico en estado fundido espumable se extruye o se lleva a través de una boquilla de la forma deseada para formar una estructura espumable. La estructura espumable se reticula entonces y se expande a una temperatura elevada o alta (típicamente, 150°C-250°C) tal como en un horno, para formar una estructura de espuma. Si se usa el reticulado por radiación, la estructura espumable se irradia para reticular el material polimérico, que se expande entonces a la temperatura elevada como se describe anteriormente. La presente estructura se puede preparar ventajosamente en láminas o planchas finas según el procedimiento anterior usando o bien agentes de reticulado o radiación.

50 Las espumas macrocelulares termoplásticas, acústicamente activas, reticuladas, y métodos para fabricarlas, se describen en más detalle en el documento WO 00/15700, que se incorpora en este documento por referencia.

55 La presente estructura de espuma se puede preparar también en una estructura de plancha continua mediante un procedimiento de extrusión utilizando una boquilla de superficie larga como se describe en el documento GB 2.145.961A. En ese procedimiento, el polímero, un agente de soplado descomponible y un agente de reticulado se mezclan en un extrusor, calentando la mezcla para dejar que se reticule el polímero y se descomponga el agente de soplado en una boquilla de superficie larga; y conformando y sacando de la estructura de espuma a través de la boquilla, lubricando la estructura de espuma y la zona de contacto de la boquilla por un material lubricante apropiado.

60 En una realización preferida de la presente invención, las espumas poliméricas termoplásticas macrocelulares tienen menos que 35 por ciento de reticulado después de un envejecimiento de 10 días. La estructura de espuma resultante más preferiblemente no tiene más que 30 por ciento de reticulado, incluso más preferiblemente menos que 20 por ciento de reticulado, e incluso más preferiblemente menos que 10 por ciento de reticulado, después de un envejecimiento de 10 días. La espuma de esta invención es incluso más preferiblemente, esencialmente no reticulada o sin reticulado, y el material polimérico que comprende la estructura de espuma está preferiblemente, esencialmente libre de reticulado.

65

ES 2 314 186 T3

La estructura de espuma resultante puede ser o bien de celda cerrada o de celda abierta. El contenido de celda abierta oscilará de 0 a 100 por cien en volumen como se mide según la norma ASTM D2856-A. En una realización, la estructura de la espuma tiene un contenido de celda abierta no mayor que 30 por ciento en volumen, más preferiblemente no mayor que 20 por ciento en volumen, medido según ese método ASTM.

5

La estructura de espuma resultante tiene preferiblemente una densidad de menos que 300, preferiblemente menos que 100, más preferiblemente menos que 60 y lo más preferiblemente de 10 a 50 kilogramos por metro cúbico.

Las espumas macrocelulares muestran un tamaño medio de celda de al menos 1,5 mm, preferiblemente 2 mm, más preferiblemente al menos 3 mm, incluso más preferiblemente al menos 4 mm, preferiblemente hasta 20 mm, 15 mm y 10 mm prefiriéndose también, según la norma ASTM D3575.

Propiedades y Usos Finales

Las aplicaciones para las composiciones acústicas macrocelulares, resistentes a la llama, de la presente invención, incluyen artículos hechos por todos los diversos procedimientos de extrusión. Dichos artículos pueden usarse en automoción y otros medios de transporte, obras y construcción, aparatos del hogar y el jardín, herramientas eléctricas y electrodomésticos y cajas de suministro eléctrico, conectores, y aviones como sistemas acústicos para la absorción y aislamiento acústico. Los materiales se ajustan especialmente a aplicaciones donde, además de cumplir los estándares de rendimiento acústico pertinentes, deben cumplir también cualquier código aplicable de ensayos de exposición al fuego, por ejemplo, mamparas de oficina, desacopladores de automoción, aislamiento acústico de electrodomésticos, y paneles y cerramientos de máquinas insonorizados. La capacidad para pasar el (auto) ensayo US FMVSS 302, tener una clasificación US Underwriter's Laboratory UL 94 de HF1, y una clasificación B1 bajo la norma Alemana DIN 4102, son algunos de los objetivos que pueden alcanzarse con la presente invención.

25

Las espumas de la presente invención tienen unas excelentes capacidades de absorción acústica. Una manera de medir la capacidad para absorber el sonido es medir el coeficiente de absorción acústica de la espuma según la norma ASTM E1050 a frecuencias sonoras de 250, 500, 1000 y 2000 Hz y después calcular la media aritmética de esos coeficientes de absorción acústica. Cuando esa determinación se hace con las espumas de la presente invención, el coeficiente medio de absorción acústica es mayor que 0,15, preferiblemente mayor que 0,20, más preferiblemente mayor que 0,25, incluso más preferiblemente mayor que 0,30. Así, las espumas de esta invención son útiles para absorber sonido en el intervalo de 250 a 2000 Hz de manera que la capacidad de absorción acústica es equivalente a los coeficientes medios de absorción acústica preferidos anteriores. Por ejemplo, la espuma puede estar situada en presencia de una intensidad de sonido de al menos 50 decibelios, tal como en un vehículo provisto de una máquina de combustión. Inesperadamente, las espumas de la presente invención tienen un coeficiente pico de absorción de al menos 0,5 dentro de un intervalo de frecuencia de 250 a 1000 Hz para espumas que tienen un espesor dentro del intervalo de 10 mm a 100 mm.

30

Otra ventaja de la espuma de la presente invención es que el alto coeficiente de absorción acústica medio puede lograrse con una baja absorción de agua. Esto es deseable para ayudar a limitar la corrosión de las partes de metal próximas, para evitar el crecimiento de bacterias y moho, y para mejorar el valor de aislamiento térmico donde sea necesario. La espuma inventiva no absorbe preferiblemente más que 10 por ciento de agua en volumen, 5 por ciento de agua en volumen, 3 por ciento de agua en volumen, más preferiblemente no más que 1,5 por ciento de agua en volumen, e incluso más preferiblemente no más que 1 por ciento de agua en volumen, cuando se mide según la Norma Europea (EN) 12088 a un gradiente de temperatura de 50°C entre una atmósfera caliente, saturada de agua y la espuma (la última de la cual se mantiene a una temperatura de o por debajo de aproximadamente 0°C para condensar el agua en la superficie de la muestra de espuma) en base al periodo de prueba de 14 días de exposición.

45

La lista anterior solamente ilustra un número de aplicaciones adecuadas. Los expertos en la técnica pueden visionar fácilmente aplicaciones adicionales sin apartarse del alcance o espíritu de la presente invención.

50

Los siguientes ejemplos ilustran, aunque no limitan de ninguna manera, el alcance de la presente invención.

Ejemplos

55

Materiales Usados para Preparar las Espumas de los Ejemplos:

60

1. LDPE 620i es un polietileno de baja densidad (LDPE) con una densidad de 0,924 g/cc y un índice de fusión de 1,8 dg/min (según la norma ASTM D1238, 190°C/2,16 kg) disponible por the Dow Chemical Company.
2. PROFAX™ PF814 es un polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS PP) con un índice de fusión de 3 dg/min (según la norma ASTM D1238, 230°C/2,16 kg) disponible por Montell Polyolefins.
3. TRUTINT™ 50 es un sinergista de trióxido de antimonio, Sb₂O₃, de tamaño medio de partícula de 3,0 micras, respectivamente (usado como un concentrado al 80% en LDPE 620i) y es una marca registrada de y disponible por the Great Lakes Chemical Corporation.

65

ES 2 314 186 T3

4. MICROFINE™ AO-3 es un sinergista de trióxido de antimonio (Sb_2O_3) que tiene un tamaño medio de partícula de 0,3 micras (usado como un concentrado al 80% en LDPE 620i) y es una marca registrada de y disponible por the Great Lakes Chemical Corporation.
5. BYNEL™ 4206 es un LDPE modificado por MAH que tiene un índice de fusión de 2,5 dg/10 min. (según la norma ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), un punto de fusión de 102 grados Celsius, y un punto de ablandamiento Vicat de 75 grados Celsius (según la norma ASTM D1525), disponible por E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware.
6. FP Black D29045 PEC es negro de carbono al 50 por ciento en LDPE 620i disponible por Technical Polymer Representatives, Inc.
7. PE-68™ es un retardante del fuego bromado que tiene 68% en peso de contenido de bromo (tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropiléter) como un concentrado al 30% en LDPE 620i). Es una marca registrada de, y disponible por, the Great Lakes Chemical Corporation.
8. SAYTEX™ HP-900 es hexabromociclododecano (HBCD), un retardante del fuego bromado que contiene aproximadamente 75% en peso de bromo. Es una marca registrada de, y disponible por, Albemarle Corporation.
9. ATMER™ 129 es monoestearato de glicerol (GMS), un modificador de la permeabilidad/dilatador del tamaño de celda, (usado como un concentrado al 10% en LDPE 620i) y es una marca registrada de, y disponible por ICI Americas.
10. IRGANOX™ 1010 es un agente antioxidante/estabilizante fenólico. Es una marca registrada de, y disponible por, Ciba Specialty Chemicals.
11. ULTRANOX™ 626 es un antioxidante/estabilizador de fosfito y es una marca registrada de, y disponible por, GE Specialty Chemicals.

Los ensayos para los ejemplos posteriores se llevaron a cabo extruyendo las formulaciones especificadas en las respectivas Tablas 1 a 3 en una línea de extrusión. La línea de extrusión consiste en un extrusor de husillo doble con zonas de alimentación para resinas y aditivos sólidos, zonas de fusión y zonas de medida. Además, hay zonas de mezcla con puertos para inyectar agentes de soplado y aditivos líquidos y una zona de enfriamiento para enfriar de forma uniforme el estado fundido a la temperatura de espumado. La temperatura de espumado es la temperatura óptima de gel para espumar cuando la resistencia del fundido es suficientemente alta para estabilizar la espuma y evitar el colapso de las celdas. La línea también consiste en una bomba de engranajes entre las zonas de medida y mezcla para estabilizar el caudal de estado fundido y un mezclador estático en la zona de enfriado para ayudar en la uniformidad de la temperatura del gel. El estado fundido se extruye a través de una boquilla a temperatura y presión ambiente para expandir el gel a la forma deseada y estabilizar la espuma.

Ejemplo 1

Las formulaciones mostradas en la Tabla 1 posterior se pasan por una línea de extrusión de doble husillo mantenida en condiciones de procesado de polietileno. En cada marcha, la temperatura de espumado es 110°C y la presión en la boquilla se mantiene en el intervalo de 250-300 psi (17-21 bar o 1,72-2,07 MPa). Los niveles de los aditivos usados en la formulación (independientemente de si se alimentan como polvos o como concentrados) se presentan en una base activa en phr (partes en peso por cien partes en peso de polímero). El nivel de agente de soplado usado en la formulación se presenta en pph (partes en peso por cien partes en peso de alimentación total, que es el polímero y los aditivos).

Para la Formulación 1 según esta invención, se prepara un concentrado combinando de forma separada y preliminar 10 partes en peso del concentrado de trióxido de antimonio TRUTINT™ 50 con 8 partes en peso del LDPE tratado con maleato BYNEL™ 4206 en 20 partes en peso de LDPE 620i, en un formador de compuestos de doble husillo bajo las mismas condiciones de temperatura y presión para hacer las espumas expuestas anteriormente. El concentrado se introduce en el mismo extrusor usado para hacer las espumas con Formulación Control 1 y Formulación Comparativa 1, para dar las partes por cien partes en peso de resina (pph) de TRUTINT™ 50 y BYNEL™ 4206 especificadas en la Tabla 1 para la Formulación 1. Como el concentrado contribuye al LDPE 620i total, el balance del LDPE 620i introducido en el último extrusor para hacer la espuma de Formulación 1 se reduce para mantener una relación total de LDPE 620i de 100 pph.

El tamaño medio de celda de las respectivas espumas hechas con cada formulación se muestra en la Tabla 1.

ES 2 314 186 T3

TABLA 1

Formulación*	SAYTEX™ HP-900	PE-68™	TRUTINT™ 50	BYNEL™ 4206	Tamaño medio de celda
Control 1	0 pph	0 pph	0 pph	0 pph	10,0 mm
Comparativo 1	6 pph	3 pph	3 pph	0 pph	2,8 mm
1	6 pph	3 pph	3 pph	3 pph	7,5 mm

* Otros ingredientes en cada formulación pasada:

PE 620i: 100 pph; Irganox™ 1010: 0,3 phr; Atmer 129: 0,5 phr; isobutano como agente de soplado: 9 pph

Como puede verse por los datos en la Tabla 1, cuando el concentrado que contiene BYNEL™ 4206 se purga, el tamaño de celda de la espuma aumenta de 2,8 mm a 7,5 mm, que representa un 168% de aumento respecto a la formulación retardante de fuego (FR) comparativa que contiene trióxido de antimonio TRUTINT™ 50 no tratado. El tamaño mayor de celda proporciona un rendimiento acústico mejorado.

Ejemplo 2

Las formulaciones mostradas en la Tabla 2 posterior se hacen pasar en una línea de extrusión de doble husillo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Para la Formulación 2 según esta invención, se prepara un concentrado de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto que se sustituye el trióxido de antimonio MICROFINE™ AO-3 por TRUTINT™ 50.

El tamaño medio de celda de las respectivas espumas hechas con cada marcha se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

Formulación*	SAYTEX™ HP- 900	PE-68™	MICROFINE™ AO-3	BYNEL™ 4206	Tamaño medio de celda
Control 2	0 pph	0 pph	0 pph	0 pph	10,0 mm
Comparativo 2	6 pph	3 pph	3 pph	0 pph	6,5 mm
2	6 pph	3 pph	3 pph	3 pph	8,0 mm

* Otros ingredientes en cada formulación pasada:

PE 620i: 100 pph; Irganox™ 1010: 0,3 phr; Atmer 129: 0,5 phr; isobutano como agente de soplado: 9 pph

Como puede verse por los datos en la Tabla 2, cuando el concentrado que contiene BYNEL™ 4206 se purga, el tamaño de celda de la espuma aumenta de 6,5 mm a 8,0 mm, que representa un 23 por ciento de aumento respecto a la formulación FR comparativa que contiene trióxido de antimonio MICROFINE™ no tratado. El mayor tamaño de celda mejora el rendimiento acústico, especialmente en el intervalo de baja frecuencia, tal como a 250 y 500 hertz (Hz).

Ejemplo 3

Las formulaciones mostradas en la Tabla 3 posterior se pasan en una línea de extrusión de doble husillo mantenida en condiciones de procesamiento de polipropileno. En cada marcha, la temperatura de espumado es 147°C y la presión en la boquilla se mantiene en el intervalo de 350-400 psi (24-28 bar o 2,41-2,76 MPa).

En este caso, el LDPE tratado con maleato BYNEL™ 4206 no se combina primero con MICROFINE™ AO-3 como en los Ejemplos 1 y 2. En su lugar, se añade directamente al extrusor usado para hacer la espuma para tratar la MICROFINE™ AO-3 *in situ* directamente dentro de ese extrusor.

El tamaño medio de celda de las respectivas espumas hechas con cada formulación se muestra en la Tabla 3.

ES 2 314 186 T3

TABLA 3

Formulación*	PE-68™	MICROFINE™ AO-3	BYNEL™ 4206	Tamaño medio de celda
Control 3	0 pph	0 pph	0 pph	9,5 mm
Comparativo 3	5 pph	2,5 pph	0 pph	8,8 mm
3	5 pph	2,5 pph	3,2 pph	10,1 mm

* Otros ingredientes en cada formulación pasada:

PROFAX™ PF-814 HMS PP: 60 pph; PE-620i LDPE: 40 pph; IRGANOX™ 1010: 0,5 phr; ULTRANOX™ 626: 0,2 phr, ATMER 129GMS: 0,5 phr; FP Black D29045 PEC: 0,375 phr; e isobutano como agente de soplado: 8 pph

Como puede verse por los datos en la Tabla 3, cuando el concentrado que contiene BYNEL™ 4206 se purga, el tamaño de celda de la espuma aumenta de 8,8 mm a 10,1 mm, que representa un 15% de aumento respecto a la formulación retardante de fuego (FR) comparativa que contiene trióxido de antimonio MICROFINE™ AO-3 no tratado. El mayor tamaño de celda mejora el rendimiento acústico, especialmente en el intervalo de baja frecuencia, tal como a 250 y 500 hertz (Hz).

Además, la Formulación Comparativa 3 produce una espuma que tiene celdas extremadamente pequeñas en la superficie de la espuma extruida y expandida (las superficies que entran en contacto con la boquilla durante la extrusión). Cuando se añade el LDPE tratado con maleato en la Formulación 3 según la invención, el tamaño de celda en la superficie aumenta sustancialmente. Esto da por resultado un rendimiento acústico adicionalmente mejorado de la espuma que tiene la capa superficial debido a la presencia de celdas mayores en la superficie que está expuesta a las vibraciones acústicas.

ES 2 314 186 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una espuma polimérica macrocelular que tiene un tamaño medio de celda, medida según la norma ASTM D3575, de al menos 1,5 mm y una densidad menor que 100 kilogramos por metro cúbico que comprende:
- A) al menos un aditivo particulado en mezcla con
 - B) una matriz polimérica,
- 10 en la que la matriz polimérica comprende al menos una resina polimérica modificada por injerto con al menos un grupo polar seleccionado del grupo que consiste en ácido, éster de ácido o anhídrido de ácido, o una de sus sales, y la relación de peso de la resina polimérica modificada por injerto con al menos un grupo polar al aditivo particulado no es mayor que 5:1.
- 15 2. La espuma según la reivindicación 1, en la que el ácido del ácido, éster de ácido o anhídrido de ácido, o una de sus sales, es un ácido carboxílico mono-insaturado.
- 20 3. La espuma según la reivindicación 1, en la que el ácido es ácido acrílico y el anhídrido de ácido en anhídrido maleico.
- 25 4. La espuma según la reivindicación 3; en la que el grupo polar de la resina polimérica modificada por injerto es un grupo polar colgante derivado de un compuesto seleccionado de poli(ácido acrílico), acetato de metilo, ácido succínico y anhídrido maleico.
- 30 5. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores; en la que la matriz polimérica B) comprende al menos una resina de poliolefina.
- 35 6. La espuma según la reivindicación 5, en la que al menos una resina de poliolefina es al menos un polímero de etileno o al menos un polímero de propileno, o una mezcla de al menos un polímero de etileno y al menos un polímero de propileno.
- 40 7. La espuma según la reivindicación 6, en la que el polímero de etileno es un homopolímero de etileno o un interpolímero de etileno y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en una o más α -olefinas C₃-C₁₀.
- 45 8. La espuma según las reivindicaciones 6 o 7, en la que el polímero de propileno es un homopolímero de propileno o un interpolímero de propileno con etileno o una o más α -olefinas C₄-C₁₀.
- 50 9. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aditivo particulado comprende un óxido, haluro, borato, silicato o estannato metálico.
- 55 10. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aditivo particulado es un adyuvante retardante de llama, retardante de llama, antioxidante, aditivo antibloqueante, colorante, pigmento, carga o barredor ácido.
- 60 11. La espuma según la reivindicación 10, en la que el adyuvante retardante de llama es un sinergista retardante de llama, un supresor de humo o un agente formador de residuo de carbón.
- 65 12. La espuma según la reivindicación 11, en la que el aditivo particulado comprende un sinergista retardante de llama de óxido de antimonio.
13. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos una resina polimérica de la matriz polimérica B) comprende al menos una resina polimérica de primera categoría que tiene, en promedio, al menos un grupo polar por molécula de resina y al menos una resina polimérica de segunda categoría que tiene, en promedio, menos que 0,1 grupos polares por molécula de resina polimérica.
14. La espuma según la reivindicación 13, en la que al menos una resina polimérica de segunda categoría es un polímero de etileno o un polímero de propileno, o una mezcla de un polímero de etileno y un polímero de propileno.
15. La espuma según la reivindicación 13 o 14, en la que la relación de caudal medio en estado fundido de la(s) resina(s) polimérica(s) de primera categoría al caudal medio en estado fundido de la(s) resina(s) polimérica(s) de segunda categoría, midiéndose cada caudal en estado fundido según la norma ASTM D1238 (2,16 kg), está en el intervalo de 1:2 a 15:1.
16. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente un retardante de llama halogenado C).

ES 2 314 186 T3

17. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en la que la resina polimérica de primera categoría de la matriz polimérica B) está modificada por injerto con al menos 0,1 por ciento en peso de grupos polares.

5 18. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en la que la resina polimérica de primera categoría de la matriz polimérica B) está modificada por injerto con hasta 10 por ciento en peso de grupos polares.

19. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, en la que la relación de peso de la resina polimérica de primera categoría de la matriz polimérica B) al aditivo particulado A) está en el intervalo de 0,1:1 a 3:1.

10 20. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un tamaño medio de celda, medida según la norma ASTM D3575, de al menos 4,5 mm.

15 21. La espuma según cualquiera acústico (medido por medio de la norma ASTM E1050 a frecuencias acústicas de 250, 500, 1000 y 2000 hertz (Hz)) de al menos 0,15.

22. La espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la forma de una mampara de oficina, desacomplador de automoción, aislamiento acústico de electrodomésticos, absorbedor de ruido industrial, panel insonorizador, deflector colgante o cerramientos de maquinaria.

20 23. El uso de la espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores como un material de absorción acústica.

24. Un gel espumable adecuado para hacer la espuma según la reivindicación 1 que comprende:

25 1) al menos un aditivo particulado en mezcla con al menos una matriz polimérica y

2) al menos un agente de soplado,

30 en la que la matriz polimérica comprende al menos una resina polimérica modificada por injerto con al menos un grupo polar seleccionado del grupo que consiste en ácido, éster de ácido, o anhídrido de ácido, o una de sus sales, y la relación de peso de la resina polimérica modificada por injerto con al menos un grupo polar al aditivo particulado no es mayor que 5:1.

35 25. Un método para hacer espumas poliméricas macrocelulares que contienen al menos un aditivo particulado y que tienen un tamaño medio de celda, medido según la norma ASTM 03575 de al menos 1,5 mm, cuyo procedimiento comprende expandir el gel espumable según la reivindicación 24.

40

45

50

55

60

65