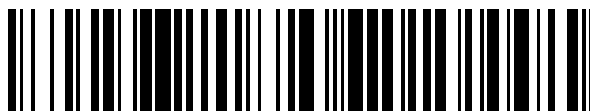


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 868 629**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2017 PCT/EP2017/070964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2018 WO18033637**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2017 E 17751785 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2021 EP 3500620**

54 Título: **Espumas poliméricas con una resistencia mejorada a la temperatura**

30 Prioridad:

19.08.2016 BE 201605647

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

21.10.2021

73 Titular/es:

**NMC S.A. (100.0%)
Gert-Noël-Strasse
4731 Eynatten, BE**

72 Inventor/es:

**SCHÖPGES, FLORENCE;
JOB, DENIS y
MAYERES, JEAN-PIERRE**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 868 629 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

Espumas poliméricas con una resistencia mejorada a la temperatura

5 Campo técnico

La presente invención se refiere, de manera general, a la utilización de espuma a base de poliolefinas en la fabricación de tubos de aislamiento térmico, de paneles de aislamiento térmico, de juntas de estanqueidad, de cuñas para piezas a alta temperatura, para unas aplicaciones que necesitan una resistencia a unas temperaturas superiores a 90°C, incluso 100°C o más.

Estado de la técnica

Las espumas poliméricas para unas aplicaciones de aislamiento térmico son conocidas desde hace décadas. En particular, se trata de espumas de células mayoritariamente cerradas, en particular de las espumas a base de polietileno de baja densidad (LDPE).

Aunque existen numerosos tipos de espumas, su resistencia a unas temperaturas elevadas, por ejemplo por encima de 90°C, es limitada, y esto tanto más cuanto más baja es su densidad. Ahora bien, justamente, las espumas de densidad reducida ofrecen las mejores propiedades de aislamiento térmico.

La cristalinidad de un LDPE influye directamente en la densidad de éste, y determina su temperatura de fusión. Típicamente, un LDPE presentará una temperatura de fusión (por DSC) de entre 105 y 115°C. En este caso, como las espumas a base de LDPE presentan unas densidades bajas (inferiores a 50 kg/m³), resisten solamente a unas temperaturas de 80 a 90°C. Más allá de eso, el cambio de volumen, debido a un inicio de fusión de la espuma, es demasiado elevado para estas aplicaciones.

El documento WO 99/51667 A1 divulga una composición polimérica para producir espuma que comprende polietileno de alta densidad, un polímero alquenilaromático y, opcionalmente, una resina de modificación de la resiliencia. El polietileno de alta densidad tiene una media \bar{M}_z de los pesos moleculares M_z superior a aproximadamente 1000000. El polímero alquenilaromático está presente en una cantidad de aproximadamente 3 a 45 por ciento en peso de la composición polimérica. La resina de modificación de la resiliencia está presente en una cantidad del 0 al 40 por ciento en peso de la composición polimérica. La espuma se ha producido en ausencia de una cantidad importante de agente de control de la estabilidad.

El documento US 4,102,829 A divulga una espuma termoplástica que es una mezcla de ionómeros y de polímeros de poliolefinas por extrusión con un agente de expansión volátil a temperatura y presión elevadas. La densidad de las espumas producidas es de 15 a 45 kg/m³ y satisfacen las condiciones de extrusión de las espumas, de rigidez y de fuerza compresiva, de resistencia térmica y de adhesión.

El documento US 2015/0307679 A1 divulga una composición que comprende un polímero termoplástico a base de etileno que comprende un polietileno de alta densidad (HDPE) mezclado con un modificador, opcionalmente un agente de expansión, opcionalmente negro de carbón y/o uno o varios aditivos con el fin de producir la espuma.

Existe por consiguiente una necesidad de unas espumas poliméricas resistentes a unas temperaturas más elevadas, sobre todo unas espumas de baja densidad, por ejemplo inferior a 50 kg/m³.

Objeto de la invención

Un objetivo de la presente invención es por consiguiente, encontrar unas composiciones poliméricas espumables que presenten una buena resistencia a las temperaturas elevadas, en particular por encima de 90°C, incluso de 100°C o más, incluso en forma de espumas de bajas densidades, que sigan siendo fáciles de fabricar, preferentemente de manera similar a las espumas poliolefínicas conocidas.

55 Descripción general de la invención

Con el fin de resolver el problema mencionado anteriormente, la presente invención propone la utilización de una espuma a base de poliolefinas que comprende una mezcla

(a) del 40,9 al 99,9% en peso de por lo menos un polímero HDPE con distribución multimodal de los pesos moleculares,

(b) del 0,1 al 59,1% en peso de por lo menos un ionómero seleccionado de entre los copolímeros termoplásticos reticulados iónicamente, en los que una proporción del 1 al 40% de unidades de repetición lleva unos grupos iónicos y, opcionalmente, unos grupos ionizables, y

(c) del 0 al 59% en peso de por lo menos un constituyente seleccionado de entre los LDPE, los LDPE metalocénicos, los LLDPE, los LLDPE metalocénicos, los MDPE, los copolímeros polares de etileno, los elastómeros termoplásticos de bloques estirénicos y elastómeros termoplásticos que contienen una fase elastomérica de tipo silicona reticulada, o sus mezclas,

5 para la fabricación de tubos de aislamiento térmico, de paneles de aislamiento térmico, de cuñas de separación de piezas a alta temperatura, o de juntas de estanqueidad, resistentes a unas temperaturas superiores a 90°C.

10 Los polietilenos de alta densidad (HDPE) multimodales que se pueden utilizar en el marco de la presente invención presentan, por lo tanto, por lo menos una distribución bimodal de los pesos moleculares del polímero HDPE. Están constituidos por una mezcla homogénea de dos o varias fracciones de polímeros de pesos moleculares distintos. Se pueden preparar o bien utilizando una cascada de reactores de polimerización en serie (por ejemplo: procedimiento BASF HOSTALEN de dos reactores en serie, procedimiento HOSTALEN ACP [Advanced Cascade Process] de 3 reactores en cascada, pudiendo las condiciones de polimerización ser ajustadas independientemente en cada reactor), o bien utilizando en un único reactor de polimerización unos catalizadores que tienen varios sitios de actividad diferentes en un mismo soporte, o bien mediante la mezcla en extrusión de polietilenos que tienen diferentes pesos moleculares.

20 Los HDPE del componente (a) tienen generalmente una densidad de 940 a 970 kg/m³. El índice de fluidez (MFI, medido a 190°C con una carga de 5,0 kg) de los HDPE multimodales que se puede utilizar para la invención puede estar comprendido, por ejemplo, entre 0,05 y 10 g/10 minutos, preferentemente entre 0,1 y 5 g/10 minutos, más particularmente preferido entre 0,2 y 2,5 g/10 minutos.

25 Se debe observar que, según la invención, se pueden utilizar varios HDPE multimodales en mezcla.

De manera general, la distribución multimodal de los pesos moleculares en un HDPE multimodal permite mejorar su procesabilidad así como su viscosidad de elongación.

30 El o los polímeros HDPE mva con distribución multimodal de los pesos moleculares del componente (a) son preferentemente uno o más polímeros HDPE que comprenden por lo menos dos fracciones, representando cada una de estas fracciones por lo menos el 1% en peso del o de los polímeros HDPE, que tienen unas medias ponderales del peso molecular (M_w) diferentes. Dicho o dichos polímeros HDPE tienen en general una relación M_w/M_n total de por lo menos 2,5, preferentemente de por lo menos 8, de manera más preferida de por lo menos 11, siendo M_n la media en número de los pesos moleculares. Esta relación M_w/M_n total es generalmente de como máximo 60, preferentemente de como máximo 30, de manera más preferida de como máximo 25, en particular de como máximo 18. Unos polímeros HDPE con una M_w/M_n total entre 10 y 20 son convenientes como regla general como polímero HDPE con distribución multimodal de los pesos moleculares del componente (a). El peso molecular medio en número (M_n , también denominado masa molar media en número) es la media de las masas molares ponderada por el número de cadenas de cada longitud, mientras que el peso molecular medio en peso o ponderal (M_w , también denominado masa molar media en masa) es la media de las masas molares ponderada por la masa de cadenas de cada longitud. La determinación de los pesos moleculares M_w y M_n se puede realizar según cualquier método conocido, en particular por cromatografía por permeación de gel o de exclusión de tamaño, según ISO16014-1, ISO16014-2 y/o ISO16014-4, por ejemplo con unos estándares de calibración que utilizan poliestireno lineal con distribución molecular estrecha. La distribución multimodal de los pesos moleculares se puede determinar fácilmente, por ejemplo, mediante inspección de la curva de los pesos moleculares que presenta uno, dos o varios máximos. En el caso en el que solo haya un pico, una distribución multimodal se traduce entonces por un pico anormalmente ancho con respecto a una distribución gaussiana. Por lo tanto, es posible realizar una deconvolución matemática de este pico en sus componentes individuales de una manera bien conocida en el campo.

50 El o los ionómeros del componente (b) se selecciona(n) de entre los copolímeros termoplásticos reticulados iónicamente, en los que una proporción del 1 al ~40% de unidades de repetición lleva unos grupos iónicos y/o ionizables (entendiéndose que por lo menos una parte de los grupos está en forma iónica/ionizada). En la práctica, el o los ionómeros se seleccionan preferentemente de entre el grupo de los polímeros que comprenden unos grupos ácidos por lo menos parcialmente neutralizados (por lo tanto ionizados) por unos contraiones monovalentes o divalentes. En unas variantes particularmente preferidas, se trata de copolímeros de etileno y de ácido metacrílico. El porcentaje de grupos ácidos (es decir, de monómeros de grupo ácido con respecto a los otros monómeros del polímero ionómero) puede variar asimismo, pero está preferentemente entre el 5 y el 30%. Los contraiones monovalentes o divalentes se seleccionan preferentemente de entre el sodio, el litio, el calcio, el magnesio y/o el zinc, pero pueden ser adecuados asimismo otros contraiones. El grado de neutralización de los grupos ácidos puede variar en función de los componentes utilizados y del grado de flexibilidad considerado, preferentemente el grado de neutralización es inferior al 80%. En algunos casos, la cantidad de contraiones puede ser más elevada o incluso estar en exceso con respecto a la estequiometría, es decir, el grado de neutralización puede superar el 100%. El o los ionómeros representan del 0,1 al 59,1% en peso de la composición total, preferentemente del 0,5 al 58% en peso y de manera más preferida del 0,75 al 50% en peso, de manera muy particularmente preferida del 1 al 30% en peso, en particular del 1,5 al 20% en peso o incluso del 2 al 10% en

peso. Unos ionómeros particularmente apropiados son los ionómeros SURLYN 1705-1, SURLYN 1652, SURLYN 9520 o SURLYN 9650, otros también pueden ser adecuados, como, por ejemplo, SURLYN 1707, SURLYN 1901, SURLYN 9721, SURLYN 7940 o SURLYN 9945.

5 Se ha constatado que las composiciones que comprenden del 40,9 al 99,9% en peso de por lo menos un polímero HDPE con distribución multimodal de los pesos moleculares y del 0,1 al 59,1% en peso de por lo menos un ionómero se pueden utilizar fácilmente para producir unas espumas poliméricas con células mayoritariamente cerradas, incluso con unas densidades relativamente bajas, incluso de menos de 30 kg/m³. En este caso, la tasa de células abiertas es muy baja, generalmente muy por debajo de un valor del 1% en volumen, por ejemplo por
10 debajo del 0,4% en volumen, tal como se mide mediante el método siguiente:

1. Medir la densidad de la espuma:

15 1.a. pesaje de un trozo de espuma, inmersión en agua de un trozo de espuma, medida del volumen de líquido desplazado (si éste varía durante la medición a causa de una cantidad demasiado grande de células abiertas, pasar al punto 1.b.), dividir el peso por el volumen de agua desplazada;

20 1.b. si la espuma posee demasiadas células abiertas, tal como en la inmersión en el agua, el líquido entra consecuentemente en la espuma, falseando el valor del volumen de líquido desplazado en el punto 1.a.: recortar el trozo en un prisma de sección simple (redonda, rectangular, si es tubo se deja tal cual) y estimar el volumen de la muestra mediante medición y cálculo.

2. Cortar la muestra de espuma en trozos de 2, 4, 6 y 8 cm;

25 3. Si se puede, retirar la piel de extrusión con el fin de dejar al descubierto la estructura celular, y, si es posible, de manera que se obtenga una sección de corte paralelepípedo y de sección constante sobre la longitud de los trozos;

30 4. Pesar cada trozo;

5. Sumergir durante 10 minutos un trozo de espuma en una disolución del 95% de agua + el 5% de polialquilenglicol, en un recipiente estanco y conectado a una bomba de vacío, que se regulará entre ± 300 y 500 mbar de depresión;

35 6. Sacar el trozo de espuma, sumergirlo de 2 a 3 segundos en metanol técnico desnaturalizado;

7. Colocar el trozo de espuma durante 5 minutos en un horno a 60°C, con el fin de evaporar el líquido residual de las caras externas;

40 8. Llegado el caso, escurrir con un tejido absorbente las superficies que presentan todavía eventualmente trazas de líquidos;

9. Pesar el trozo de espuma;

45 10. La diferencia de peso entre el pesaje en el punto 9. y el pesaje en el punto 4. representa la cantidad en peso de agua + polialquilenglicol absorbida por la porosidad abierta de la espuma. Convirtiendo este peso en volumen, a través de la densidad del líquido absorbido, se calcula finalmente el porcentaje en volumen de líquido absorbido, dividiendo el volumen de líquido absorbido por el volumen inicial del trozo de espuma, calculado dividiendo su peso (punto 4) por su densidad (punto 1).

50 11. Para cada longitud de la muestra de espuma cortada en el punto 2, repetir el procedimiento a partir del punto 3.

55 12. Calcular la media de los valores de porcentaje en volumen de líquido absorbido obtenidos para cada longitud de muestra.

Se debe observar que, además, la fabricación de las espumas que se pueden utilizar según la invención se puede realizar sin espumado previo indeseable en la hilera y sin rotura del flujo. El aspecto de las espumas a la salida de la hilera es regular, sin ondulaciones o acanaladuras notables.

60 Las espumas que se pueden utilizar según la invención pueden comprender además un tercer componente (c). Este componente (c) constituye del 0 al 59% en peso del peso total de la espuma, y comprende por lo menos un polímero seleccionado en particular de entre los LDPE, los LDPE metalocénicos (mLDPE), los LLDPE, los LLDPE metalocénicos, (mLLDPE), los MDPE, los copolímeros polares de etileno, los elastómeros termoplásticos de bloques estirénicos y los elastómeros termoplásticos que contienen una fase elastomérica de tipo silicona reticulada.

El LDPE (polietileno de baja densidad) se produce generalmente mediante un procedimiento de polimerización radicalaria libre bajo alta presión de etileno. Comprende una proporción elevada de ramificación de largo alcance (LCB, Long Chain Branching).

5 El LDPE tiene preferentemente un índice de fluidez (Melt Flow Index, MFI, medido a 190°C y bajo 2,16 kg) de 0,1 a 25, de manera más preferida de 0,25 a 15, de manera más particularmente preferida de 0,5 a 8 g/10 minutos.

10 El LDPE, producido por las tecnologías tubular o autoclave, existe habitualmente con densidad estándar de 910 a 929 kg/m³ y con densidad media de 930 a 940 kg/m³, pudiendo asimismo ser convenientes otras densidades en el marco de la invención.

15 El MDPE (polietileno de media densidad) tiene una densidad de 926 a 940 kg/m³ y es de estructura mayoritariamente lineal. Se produce por polimerización catalítica en un procedimiento de baja presión, con unos catalizadores que pueden ser, por ejemplo, del tipo Phillips (cromo/sílice), Ziegler-Natta.

El MDPE tiene preferentemente un índice de fluidez (Melt Flow Index, MFI, medido a 190°C y bajo 2,16 kg) de 0,1 a 25, de manera más preferida de 0,25 a 15, de manera más particularmente preferida de 0,5 a 8 g/10 minutos.

20 Los mLLDPE (polietilenos metalocénicos lineales de baja densidad) son unos polietilenos derivados del monómero etileno, copolimerizado en un procedimiento de baja presión con un comonómero que puede ser, por ejemplo, el buteno, el hexeno, el octeno, con la ayuda de un catalizador de la familia de los metalocenos, es decir que contiene un metal de transición (principalmente el circonio o el titanio) y uno o dos ligandos del tipo ciclopentadienilo (sustituidos o no), coordinados en una estructura en sándwich (si hay dos ligandos), permitiendo una incorporación homogénea y regular del comonómero en las cadenas de polietileno. Generalmente lineales, algunos grados comprenden una proporción de ramificación de largo alcance (Long Chain Branching) que mejora su procesabilidad.

30 La densidad de los polietilenos metalocénicos de baja densidad varía típicamente de 860 a 936 kg/m³, pudiendo asimismo ser convenientes otras densidades en el marco de la invención.

35 El polietileno metalocénico de baja densidad tiene preferentemente un índice de fluidez (Melt Flow Index, MFI, medido a 190°C y bajo 2,16 kg) de 0,1 a 25, de manera más referida de 0,25 a 15, de manera más particularmente preferida de 0,5 a 8 g/10 minutos.

40 El LLDPE (polietileno lineal de baja densidad no metalocénico) es un polietileno obtenido mediante un procedimiento de baja presión de copolimerización catalítica de etileno y de cadenas cortas de alfa-olefinas, por ejemplo el 1-buteno, el 1-hexeno, el 1-octeno. Es mayoritariamente lineal. Los catalizadores utilizados son, por ejemplo, del tipo Ziegler-Natta o inorgánico, por ejemplo del tipo Phillips: óxido de cromo (VI) sobre sílice.

La densidad de los polietilenos lineales de baja densidad no metalocénicos está comprendida generalmente entre 915 y 940 kg/m³, pero pueden ser convenientes asimismo otras densidades en el marco de la invención.

45 El polietileno lineal de baja densidad tiene preferentemente un índice de fluidez (Melt Flow Index, MFI, medido a 190°C y bajo 2,16 kg) de 0,1 a 25, de manera más preferida de 0,25 a 15, de manera más particularmente preferida de 0,5 a 8 g/10 minutos.

50 Los copolímeros polares de etileno útiles en el marco de la presente invención se fabrican generalmente mediante un procedimiento de polimerización radicalaria bajo alta presión, a partir de etileno y de un comonómero polar, que comprende, pero que no está limitado a, la lista siguiente: el acetato de vinilo (EVA), el acrilato de butilo (EBA), el acrilato de metilo (EMA), el acrilato de etilo (EEA), el metacrilato de metilo (EMMA), el ácido acrílico (EAA), el hidroxietilmetacrilato (EHEMA), el anhídrido maleico (EMAH), el alcohol vinílico (EVOH), etc. Al igual que el LDPE, poseen una estructura de cadena que comprende una ramificación de largo alcance (LCB).

55 El índice de fluidez (medido a 190°C - 2,16 kg de carga) de estos copolímeros polares de etileno puede variar de 0,1 a 25, preferentemente de 0,5 a 15, más particularmente preferido de 0,7 a 8 g/10 minutos.

El componente (c) puede comprender asimismo o estar constituido por:

60 - uno o varios elastómeros termoplásticos de bloques estirénicos (TPE-S o TPS). En estos polímeros secuenciados, denominados elastómeros termoplásticos de bloques estirénicos, la fracción estirénica representa menos del 50% en peso, preferentemente menos del 45% en peso, en particular menos del 40% en peso de dichos polímeros. Se trata en particular de un copolímero de bloque estireno-butadieno-estireno (SBS, como el KRATON D 1101), de un copolímero de bloque estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS, como el KRATON G 1652), de un copolímero de bloque poliestireno-b-poliisopreno-b-poliestireno (SIS), de un copolímero de bloque poliestireno-b-poli(etileno-propileno)-b-poliestireno (SEPS), de un copolímero de

bloque poliestireno-b-poli(etileno-etileno/propileno)-b-poliestireno (SEEPS), y sus variantes funcionalizadas que comprenden unos grupos polares a lo largo del bloque mediano elastómero; o

- 5 - uno o varios elastómeros termoplásticos que contienen una fase elastomérica de tipo silicona reticulada, en particular las mezclas de un termoplástico (poliolefina, poliuretano, poliésteres, etc.) con una fase de caucho siliconado reticulado, véase por ejemplo la patente US6479580B1, preferentemente el TPSiV.

Se pueden utilizar unas mezclas de varios de estos productos como componente (c).

10 A la vista de lo anterior, es evidente, por lo tanto, que en el contexto de la invención, la definición de elastómeros termoplásticos de bloques estirénicos de la definición del componente (c) excluye los polímeros (no secuenciados) del tipo alquenilaromático, es decir, los polímeros lineales o no constituidos mayoritariamente por monómeros olefínicos con ciclo aromático, por lo tanto los copolímeros alquenilaromáticos que comprenden más del 50% en peso de monómeros alquenilaromáticos, en particular unos monómeros estirénicos. Los polímeros de tipo
15 alquenilaromático excluidos comprenden en particular, pero no se limitan a, la lista siguiente: los estirenos, α -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, α -etilestireno, α -vinilxileno, α -cloroestireno, α -bromoestireno, viniltolueno, los homopolímeros de estireno.

20 Las espumas que se pueden utilizar según la invención pueden comprender además unos aditivos y adyuvantes habituales, en particular los seleccionados de entre el grupo que comprende unos agentes nucleantes de células, unos agentes desnucleantes de células, unos agentes de control de estabilidad dimensional, unos agentes antiestáticos, unos pigmentos, unos antioxidantes, unos anti-UV, unos lubricantes, unos agentes ignífugos, y unos pigmentos reflectantes/absorbentes de infrarrojos, unos agentes de cristalización.

25 La presente invención permite obtener unos tubos de aislamiento térmico, paneles de aislamiento térmico, juntas de estanqueidad, cuñas de separación para piezas a alta temperatura, que comprenden una espuma descrita en este documento.

30 El presente documento describe asimismo un procedimiento de fabricación de una espuma según la invención. Dicho procedimiento comprende las etapas siguientes:

- (i) dosificación de los componentes (a), (b) y, llegado el caso (c), así como eventualmente dosificación de otros aditivos y/o adyuvantes, premezclados o dosificados individualmente, en la alimentación de una extrusora;
35 (ii) plastificación y mezcla de los componentes a alta temperatura para fundir y homogeneizar los componentes;
40 (iii) inyección de un gas de espumado;
(iv) homogeneización de los componentes y del gas;
(v) enfriamiento de la masa;
45 (vi) extrusión al aire libre a través de una hilera, de temperatura controlada, que tiene una sección de forma predefinida, que provoca la formación de la espuma; y
(vii) enfriamiento de la espuma así formada.

50 El enfriamiento de la espuma en la etapa (vii) se puede realizar de manera activa después de la salida de la hilera. La etapa (vii) puede comprender además el estirado y el guiado de la espuma formada.

La invención se refiere, por lo tanto, a la utilización de una espuma tal como la descrita en este documento para la fabricación de tubos de aislamiento térmico, de paneles de aislamiento térmico, de juntas de estanqueidad, de cuñas para piezas a alta temperatura, resistentes a unas temperaturas superiores a 90°C, incluso a 100°C o más.
55

Para ilustrar la utilidad de las espumas incluso a unas temperaturas elevadas que superan claramente los 90°C, se ha probado, según la norma ASTM C411, un panel de una espuma de la invención que comprende un 60% en peso de HDPE multimodal, de 60 cm por 60 cm y 12-13 mm de grosor, densidad 25 kg/m³, mantenido en contacto sobre una de las dos superficies planas con una placa de metal llevada a 121°C. Es sorprendente para el experto en la materia que no haya habido fusión, ni degradación, ni ningún cambio notable de dimensiones de la espuma de acuerdo con esta norma.
60

La invención se ilustrará más ampliamente a continuación mediante algunos ejemplos, tanto según la invención como comparativos.
65

Ejemplos

Material y método

5 Los ensayos se efectuaron mediante una extrusora de un solo tornillo de 25 mm de diámetro, L/D = 34. El agente espumante era el isobutano.

Los productos utilizados en los ensayos de una utilización según la invención y en los ensayos comparativos eran los siguientes:

10 HDPE A: HOSTALEN ACP 9240 Plus NAT, LYONDELLBASELL, HDPE multimodal, 946 kg/m³, MFI[190°C-5 kg] = 0,2, con AOX

15 HDPE B: LUMICENE M5510EP, TOTAL, HDPE metalocénico, monomodal, densidad de 955 kg/m³, MFI[190°C-2,16 kg] = 1,2, T^a de fusión = 134°C

Ionómero A: SURLYN 1705-1, DuPont de Nemours, ionómero etileno-ácido metacrílico, contraión = Zn, MFI = 5,5 - 15% de grupos ácidos - baja neutralización; T^a de fusión = 95°C - T^o de solidificación = 61°C

20 Ionómero B: SURLYN 9520, DuPont de Nemours, ionómero etileno-ácido metacrílico, contraión = Zn, MFI = 1,1 - 10% de grupos ácidos - neutralización elevada; T^a de fusión = 96°C - T^o de solidificación = 76°C

Ionómero C: SURLYN 1652, ionómero etileno-ácido metacrílico, contraión = Zn, MFI = 5,2 - 9% de grupos ácidos - baja neutralización; T^a de fusión = 100°C - T^o de solidificación = 80°C

25 LDPE A: LDPE 2202 UMS, SABIC, LDPE, 922 kg/m³, MFI[190°C-2,16 kg] = 2

LDPE B: 2601TX17, SABIC, LDPE densidad de 926 kg/m³, MFI[190°C-2,16 kg] = 0,65

30 OSV 90: concentrado al 90% mezcla amida de ácidos grasos de C16-C18 + 10% EVA

MBTA50D, masterbatch (mezcla-madre, MB) del 50% de talco en un 50% de LDPE

35 VIBATAN XPS 0330 VIBA, masterbatch de polietileno y de amidas de ácidos grasos lubricantes

MB alu 40: masterbatch del 40% en peso de aluminio y de LLDPE

VIBA 01311: VIBA, masterbatch de LDPE y un 20% de antioxidante fenólico.

40 Los diferentes componentes se introdujeron en la alimentación de la extrusora, se plastificaron y se mezclaron a alta temperatura para fundir y homogeneizar los componentes. Se inyectó el gas de espumado, en este caso el isobutano, y se procedió a la homogeneización de los componentes y del gas, y después al enfriamiento parcial de la masa a temperatura de extrusión. La extrusión se realizó al aire libre a través de una hilera, de temperatura controlada, que tiene una sección de forma apropiada para formar unos tubos de espuma de un diámetro interior de aproximadamente 15 mm con un grosor de pared de aproximadamente 5 mm (tubo 15-5). La referencia para el tamaño celular de los otros ensayos es la espuma del ensayo 1.

Componentes	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	partes	% en peso	partes	% en peso	partes	% en peso
HDPE A HDPE B	85	75,9%	95	84,8%	95	84,8%
LDPE A	10	8,9%			10	8,9%
Ionómero A Ionómero B Ionómero C	10	8,9%	10	8,9%		
OSV 90 MBTA50D	6 1	5,4% 0,9%	6 1	5,4% 0,9%	6 1	5,4% 0,9%
tipo de espuma	tubo 15-5		tubo 15-5		tubo 15-5	
caudal extrusora (rpm tornillo dosificador)	60		60		60	
caudal de gas (g isobutano/min)	5,1		5,3		5,3	
T ^a masa a la entrada de la hilera (°C)	128,2		128,4		129,1	

ES 2 868 629 T3

Presión a la entrada de la hilera (bar)	25	25,5	32,5
densidad de la espuma (kg/m ³)	28-29	27,7	31,6
calidad de la superficie	OK	Ligeras ondulaciones	Inicio de pliegue en la hilera
¿rotura de flujo?	NO	NO	NO
células abiertas (% en volumen)	0,17	0,17	0,20
tamaño de células	referencia	igual a ref.	igual a ref.

Componentes	Ensayo 4		Ensayo 5		Ensayo 6	
	partes	% en peso	partes	% en peso	partes	% en peso
HDPE A	90	80,4%	90	80,4%	90	80,4%
HDPE B						
LDPE A	10	8,9%	10	8,9%	10	8,9%
Ionómero A	5	4,5%				
Ionómero B			5	4,5%		
Ionómero C					5	4,5%
OSV 90	6	5,4%	6	5,4%	6	5,4%
MBTA50D	1	0,9%	1	0,9%	1	0,9%
TIPO de espuma	tubo 15-5		tubo 15-5		tubo 15-5	
caudal extrusora (rpm tornillo dosificador)	60		60		60	
caudal de gas (g isobutano/minuto)	5,3		5,2		5,1	
Tª masa a la entrada de la hilera (°C)	128,9		128,5		128,4	
Presión a la entrada de la hilera (bar)	28,5		30		28,5	
densidad de la espuma (kg/m ³)	26,3		25,5		28	
calidad de la superficie	OK		OK		OK	
¿rotura de flujo?	NO		NO		NO	
células abiertas (% en volumen)	0,20		0,23		0,17	
tamaño de células	igual a ref.		igual a ref.		igual a ref.	

Componentes	Ensayo 7		Ensayo 8		Ensayo 9	
	partes	% en peso	partes	% en peso	partes	% en peso
HDPE A	100	93,5%			95	88,8%
HDPE B			90	80,4%		
LDPE A			10	8,9%		
Ionómero A						
Ionómero B			5	4,5%	5	4,7%
Ionómero C						
OSV 90	6	5,6%	6	5,4%	6	5,6%
MBTA50D	1	0,9%	1	0,9%	1	0,9%
Topo de espuma	Tubo 15-5		Tubo 15-5		Tubo 15-5	
caudal extrusora (rpm tornillo dosificador)	60		70		60	
caudal de gas (g isobutano/min)	5,2		5,2		5,2	
Tª masa a la entrada de la hilera (°C)	128,5		117,9		128,8	
Presión a la entrada de la hilera (bar)	30		51,6		28	
densidad de la espuma (kg/m ³)	26,2		280		25,6	
calidad de la superficie	Ligeras acanaladuras, inicio de pliegue		Numerosas ondulaciones, espumado previo		OK	

¿rotura de flujo? células abiertas (% en volumen) tamaño de células	ligera 0,13 Más fina que ref.	SI - -	NO 0,13 Igual a ref.
---	-------------------------------------	--------------	----------------------------

Componentes	Ensayo 10	
	partes	% en peso
HDPE A HDPE B	85	79,4%
LDPE A	10	9,3%
Ionómero A Ionómero B Ionómero C	5	4,7%
OSV 90 MBTA50D	6 1	5,6% 0,9%
tipo de espuma	Tubo 15-5	
caudal extrusora (rpm tornillo dosificador)	60	
caudal de gas (g isobutano/minuto)	5,2	
Tª masa a la entrada de la hilera (°C)	128,4	
Presión a la entrada de la hilera (bar)	27,7	
densidad de la espuma (kg/m³)	25,5	
calidad de la superficie	OK	
¿rotura de flujo?	NO	
células abiertas (% en volumen)	0,13	
tamaño de células	Igual a ref.	

De los ensayos realizados e ilustrados en las tablas anteriores, se pueden extraer las siguientes pautas:

- 5 El ensayo 1 es representativo de la invención con LDPE opcional. Comprende un HDPE multimodal, un LDPE y un ionómero.
- 10 El ensayo 2 (representativo de la invención sin LPDE) = el ensayo 1 sin el LDPE, compensando la diferencia con HDPE suplementario. La espuma sigue siendo todavía de células cerradas, pero la superficie se ve afectada por ligeras ondulaciones.
- 15 El ensayo 3 (comparativo) = el ensayo 1 sin el ionómero: la densidad aumenta enseguida para una misma proporción de gas que en el ensayo 2, mostrando una peor espumabilidad. Sin embargo, las células son cerradas, son visibles unos pliegues a la salida de la espuma en la hilera (no presentes en los ensayos 1 y 2).
- 20 El ensayo 4 (representativo de la invención): adición de 5 partes de ionómero al ensayo 3, retirando HDPE. Con el mismo gas que el ensayo 3, la densidad vuelve a descender, la calidad de la espuma se mejora en la superficie, no hay más inicios de pliegues en la herramienta.
- 25 El ensayo 5 (representativo de la invención) = el ensayo 4 pero con otro ionómero (ionómero B). La espuma es igual de satisfactoria, se ha podido incluso disminuir un poco la cantidad de gas para obtener una densidad un poco más baja.
- 30 El ensayo 6 (representativo de la invención) = el ensayo 5, pero con otro ionómero (ionómero C). La espuma es igual de satisfactoria, incluso con una densidad un poco más elevada (menos gas).
- 35 El ensayo 7 (comparativo) comprende como resina el HDPE multimodal solo. Aunque de baja densidad y con células cerradas, la superficie está degradada (inicio de rotura de flujo, "acanaladuras" en la superficie), las células son enseguida más finas que los ensayos anteriores, los pliegues vuelven a aparecer en la herramienta de extrusión.
- El ensayo 8 (comparativo) = el ensayo 5 en el que se utilizó un HDPE unimodal. El espumado es muy inferior; incluso disminuyendo mucho la temperatura, no se alcanza una densidad más baja que $\pm 280 \text{ kg/m}^3$, la superficie muestra rotura de flujo.

El ensayo 9 (representativo de la invención sin LDPE) muestra que el ionómero B parece superior al ionómero A del ensayo 2, ya que incluso sin LDPE, con más HDPE que el ensayo 2 y con sólo 5 partes de ionómeros B, la espuma es más ligera, con células cerradas y de aspecto satisfactorio.

5 El ensayo 10 (representativo de la invención) es una variante del ensayo 1, cambiando con respecto a éste el ionómero (ionómero B), con menos de este ionómero (y más de HDPE). La espuma es sin embargo satisfactoria desde todos los puntos de vista.

10 Se realizaron otros ensayos sobre otras espumas de mayor sección y con un mayor caudal. Las composiciones fueron más uniformes, con otros aditivos (partículas de aluminio, lubricantes, etc.) y con aproximadamente un 60% en peso de HDPE multimodal. Estos ensayos confirmaron que las composiciones en la utilización según la invención permiten obtener de manera consistente y reproducible unas espumas de bajas densidades con un aspecto completamente satisfactorio o incluso bueno.

15 Se realizó el ensayo siguiente incorporando unas cantidades reducidas de otros ingredientes, en particular unas escamas de aluminio y un antioxidante fenólico.

Componentes	Ensayo 11	
	Partes	% en peso
HDPE A	65	60,5
Ionómero A	10	9,3
LDPE B	20	18,6
OSV90	6	5,6
VIBATAN XPS 0330	4	3,7
MB alu 40	2,05	1,9
VIBA 01311	0,36	0,4

20 La hilera utilizada era de nuevo un tubo. El caudal era de 10 kg/h, el caudal de gas (isobutano) era de 16,5 g/minuto. La espuma de este ensayo 11 tenía una densidad de 31 kg/m³, con unas dimensiones del tubo de diámetro interior = 13 mm - grosor = 13 mm, la temperatura en la entrada de la hilera de extrusión era de 132,1°C, la presión antes de la hilera era de 29,5 bar. Las células están cerradas, la superficie de la espuma es regular (sin rotura de flujo, ni acanaladuras, ni ondulaciones, etc.).

25 Unas pruebas de resistencia a la temperatura sobre este ensayo 11 han mostrado de manera muy sorprendente para el experto en la materia que en un horno a 121°C la retracción longitudinal de esta espuma era sólo del 7,3%.

30 La tabla siguiente presenta diversas mediciones, efectuadas sobre diferentes calidades de espuma, de la pérdida de grosor (en porcentaje del grosor inicial) de un tubo de espuma (dimensiones: diámetro interior - grosor en mm), colocado en un conducto metálico recorrido por un fluido portador de calor durante 72 horas, en función de la temperatura de este fluido: por pasos de 5°C hasta 100°C, y después por pasos de 10°C; según la norma EN 14707.

COMPONENTES	Placa de 60x20 mm de base HDPE, representativo utilizado según la invención	Tubo de espuma 22-09, LDPE	Tubo de espuma 16,5-09, LDPE reticulada con silano	Lámina de espuma LDPE reticulada con peróxido, enrollada sobre el conducto
	Partes en peso			
HDPE A	65,5			
LDPE A		100		
LDPE B	10		30	
IONÓMERO A	10			
mLLDPE (QUEO 1001, BOREALIS)	10			
OSV 90	6	1,5		
MBTA50D	1		4	
MB ALU 40	2,4	2		
VIBATAN XPS 0330	5			
LDPE -g-silano (VISICO LE 4423, BOREALIS)			70	
ATMER 1012 (GMS, CRODA)			2	
Masterbatch catalizador de reticulación (AMBICAT LE 4476, BOREALIS)			5	

ES 2 868 629 T3

LDPE				x
Peróxido				y
Color				z
Azodicarbonamida				t
Criterio de medición	Resultados			
Densidad de espuma (kg/m ³)	25	26	30	30
% pérdida de grosor sobre el conducto a 100°C	n.m.	1,6	n.m.	n.m.
% pérdida de grosor sobre el conducto a 110°C	n.m.	25,8	10,7	6,1
% pérdida de grosor sobre el conducto a 120°C	6,3*	n.m.	20,1	14,1
*: medición en horno y no en el conducto, por lo tanto prueba claramente más exigente que la norma EN14707; x, y, z y t: cantidad desconocida; n.m.: no medido.				

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una espuma a base de poliolefinas que comprende una mezcla de
- 5 (a) del 40,9 al 99,9% en peso de por lo menos un polímero HDPE con distribución multimodal de los pesos moleculares,
- (b) del 0,1 al 59,1% en peso de por lo menos un ionómero seleccionado de entre los copolímeros termoplásticos reticulados iónicamente, en los que una proporción del 1 al 40% de unidades de repetición lleva unos grupos iónicos y opcionalmente unos grupos ionizables, y
- 10 (c) del 0 al 59% en peso de por lo menos un constituyente seleccionado de entre los LDPE, los LDPE metalocénicos, los LLDPE, los LLDPE metalocénicos, los MDPE, los copolímeros polares de etileno, los elastómeros termoplásticos de bloques estirénicos y elastómeros termoplásticos que contienen una fase elastomérica de tipo silicona reticulada,
- 15 para la fabricación de tubos de aislamiento térmico, de paneles de aislamiento térmico, de cuñas de separación de piezas a alta temperatura, o de juntas de estanqueidad, resistentes a unas temperaturas superiores a 90°C.
- 20 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que el por lo menos un polímero HDPE con distribución multimodal de los pesos moleculares del componente (a) es un polímero HDPE que comprende por lo menos dos fracciones, representando cada una de estas fracciones por lo menos un 1% en peso del polímero HDPE, que tiene unas medias en peso del peso molecular M_w diferentes, teniendo dicho polímero HDPE una relación M_w/M_n total entre 2,5 y 60, preferentemente entre 8 y 30, de manera más preferida entre 10 y 20.
- 25 3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, en la que el índice de fluidez, medido a 190°C con una carga de 5,0 kg, del o de los HDPE con distribución multimodal de los pesos moleculares está comprendido entre 0,05 y 10 g/10 minutos, preferentemente entre 0,1 y 5 g/10 minutos, de manera más particularmente preferida entre 0,2 y 2,5 g/10 minutos.
- 30 4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el o los ionómeros del componente (b) se seleccionan de entre el grupo de los polímeros que comprenden unos grupos ácidos por lo menos parcialmente neutralizados por unos contraiones monovalentes o divalentes, preferentemente unos copolímeros de etileno y de ácido metacrílico.
- 35 5. Utilización según la reivindicación 4, en la que los contraiones monovalentes o divalentes se seleccionan de entre el sodio, el litio, el calcio, el magnesio y/o el zinc, siendo el grado de neutralización de los grupos ácidos preferentemente inferior al 80%.
- 40 6. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente (c) representa del 0,1 al 59% en peso de la espuma, de LDPE metalocénico o no, de LLDPE metalocénico o no, o de MDPE, o de una mezcla de éstos.
- 45 7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además unos aditivos y adyuvantes habituales, seleccionados de entre el grupo constituido por los agentes nucleantes de células, los agentes desnucleantes de células, los agentes de control de estabilidad dimensional, los agentes antiestáticos, los pigmentos, los antioxidantes, los anti-UV, los lubricantes, los agentes ignífugos, y los pigmentos reflectantes/absorbentes de infrarrojos, los agentes de cristalización.