



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 307**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/16 (2006.01)
C08J 9/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08735092 .2**
96 Fecha de presentación : **08.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2144959**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54 Título: **Material espumado elástico en forma de partículas, a base de mezclas poliméricas de poliolefina/estireno.**

30 Prioridad: **11.04.2007 EP 07105953**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Schips, Carsten;**
Hahn, Klaus;
Grässel, Georg;
Longo, Daniela;
Assmann, Jens y
Gietl, Andreas

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 358 307 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

Material espumado elástico, en forma de partículas, a base de mezclas poliméricas de poliolefina/estireno,

La invención se refiere a materiales espumados termoplásticos, en forma de partículas, con celdillas que presentan un tamaño medio de celdilla situado en el intervalo comprendido entre 20 y 500 μm , en las que las membranas de la celdilla presentan una estructura nanocelular o en forma de fibras con un diámetro de los poros o bien de las fibras con un valor menor que 1.500 nm, así como a un procedimiento para su obtención.

Se conocen, por ejemplo, por las publicaciones DE 24 13 375, DE 24 13 408 o DE 38 14 783, mezclas poliméricas expandibles, que están constituidas por polímeros de estireno, poliolefinas y, en caso dado, solubilizantes, tales como los copolímeros bloque de estireno-butadieno. Los materiales espumados, que pueden ser obtenidos a partir de las mismas presentarían mejores propiedades mecánicas, de manera especial una mejor elasticidad y una menor fragilidad a bajas temperaturas, así como una insensibilidad a los disolventes, tales como el acetato de etilo y el tolueno, con respecto a los materiales espumados constituidos por polímeros de estireno. Sin embargo, no son suficientes para llevar a cabo la elaboración ni la capacidad de retención de los agentes propulsores ni la capacidad de transformación en espuma de las mezclas expandibles poliméricas a bajas densidades.

La publicación WO 2005/056652 describe piezas moldeadas de materiales espumados en forma de partículas con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 10 y 100 g/l, que pueden ser obtenidas por medio de la soldadura de las partículas de espumas sometidas a una espumación previa, constituidas por granulados poliméricos expandibles, termoplásticos. Los granulados poliméricos contienen mezclas constituidas por estireno y por otros polímeros termoplásticos y pueden ser obtenidos por medio de una impregnación en fusión y, a continuación, por medio de una granulación a presión sumergida en agua.

Por otra parte, se conocen materiales espumados elásticos, en forma de partículas, que están constituidos por partículas expandibles de polímeros internos (por ejemplo US 2004/0152795 A1). Los polímeros internos pueden ser obtenidos por medio de una polimerización de estireno en presencia de poliolefinas en suspensión acuosa y forman una red interpenetrante, que está constituida por polímeros de estireno y por polímeros de olefinas. Sin embargo, el agente propulsor se difunde rápidamente a partir de las partículas poliméricas expandibles de tal manera, que tienen que ser almacenadas a bajas temperaturas y solamente presentan una capacidad suficiente de transformación en espuma durante un corto período de tiempo.

La publicación WO 2005/092959 describe materiales espumados poliméricos nanoporosos, que pueden ser obtenidos a partir de mezclas polifásicas poliméricas, que contienen agentes propulsores, con dominios situados en el intervalo comprendido entre 5 y 200 nm. De manera preferente, los dominios están constituidos por una partícula de tipo núcleo-corteza, que puede ser obtenida por medio de una polimerización en emulsión, en los que la solubilidad del agente propulsor es, al menos, dos veces mayor que, en las fases limítrofes.

La tarea de la presente invención consistía en proporcionar partículas poliméricas expandibles, termoplásticas, con una pequeña pérdida de agente propulsor y con una elevada capacidad de expansión, que pueden ser transformadas en materiales espumados en forma de partículas con elevada rigidez y, al mismo tiempo, con una buena elasticidad, así como en un procedimiento para su obtención.

Por lo tanto, se encontraron los materiales espumados, en forma de partículas, que han sido descritos más arriba.

Los materiales espumados termoplásticos, en forma de partículas, presentan, de manera preferente, celdillas con un tamaño medio de celdilla situado en el intervalo comprendido entre 50 y 250 μm y una estructura nanocelular o una estructura de fase dispersa, alargada en forma de fibras en las paredes celulares de los materiales espumados poliméricos, termoplásticos, con un diámetro medio de los poros o bien de las fibras situado en el intervalo comprendido entre 10 y 1.000 nm, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 100 y 500 nm.

Puede verse la estructura celular con paredes nanocelulares de la celdilla y nervaduras en la fotografía realizada con el microscopio electrónico de transmisión (TEM). La figura 1 muestra una sección a través de las celdillas de un material espumado, termoplástico, en forma de partículas, de conformidad con la invención. La figura 2 muestra un detalle aumentado 10 veces de la estructura celular, que está mostrada en la figura 1, con una pared nanocelular de la celdilla.

La matriz polimérica del material espumado termoplástico, en forma de partículas, está constituida por una fase continua, rica en polímero de estireno, y por una fase dispersa, rica en poliolefina.

De manera especialmente preferente, los materiales espumados termoplásticos, en forma de partículas, contienen una matriz polimérica, que está constituida por

A) desde un 45 hasta un 98,9 % en peso, de manera especial desde un 55 hasta un 89,9 % en peso de un polímero de estireno, de manera especial de poliestireno,

B) desde un 1 hasta un 45 % en peso, de manera especial desde un 4 hasta un 37 % en peso de una poliolefina, de manera especial de polietileno y

C) desde un 0,1 hasta un 10 % en peso, de manera especial desde un 3 hasta un 8 % en peso de un copolímero

bloque, hidrogenado o no hidrogenado, de estireno-butadieno.

Los materiales espumados termoplásticos, en forma de partículas, pueden ser obtenidos por medio de un procedimiento, según el cual

- 5 a) se prepara una mezcla polimérica con una fase continua y con una fase dispersa por medio de la mezcla de dos polímeros termoplásticos incompatibles y, en caso dado, un promotor de la compatibilidad,
- b) estas mezclas se impregnan con un agente propulsor y son granuladas para formar partículas poliméricas expandibles, termoplásticas,
- 10 c) las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas se transforman en espuma para formar partículas de material espumado, y
- d) las partículas de material espumado, que han sido sometidas a una espumación previa, son soldadas en un molde con aire caliente o con vapor de agua a una presión de elaboración que se elige con un valor tan bajo, que se conserve la estructura nanocelular o en forma de fibras en las membranas de las celdillas y que, de manera usual, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 1,5 y 2,3 bares, para formar piezas moldeadas de material espumado, en forma de partículas.

15 En otra forma de realización, también puede ser granulada en primer lugar en la etapa b) la mezcla de los polímeros, y los granulados son sometidos a una impregnación ulterior a continuación en fase acuosa bajo presión y a temperatura elevada, con un agente propulsor para formar partículas poliméricas expandibles, termoplásticas. Estas partículas pueden ser aisladas a continuación, después del enfriamiento por debajo de la temperatura de fusión de la matriz polimérica, o pueden ser obtenidas directamente, por medio de una disminución de la presión, en forma de partículas de material espumado, que han sido sometidas a una espumación previa (etapa c).

20

De igual modo, se conoce en el sector de los sistemas poliméricos polifásicos, que la mayoría de los polímeros no son miscibles entre sí o únicamente son ligeramente miscibles entre sí (Flory) de tal manera, que se produce la separación en las fases respectivas de conformidad con la temperatura, la presión y la composición química. Cuando sean enlazados entre sí de forma covalente polímeros incompatibles, no tendrá lugar una separación de la mezcla en el plano macroscópico, sino que, tan solo, esta separación se producirá en el plano microscópico, es decir a escala longitudinal de las cadenas poliméricas individuales. Por este motivo, en este caso se habla de separación de microfases. De aquí resulta una pluralidad de estructuras mesoscópicas, por ejemplo morfologías laminares, hexagonales, cúbicas y bicontinuas, que presentan un fuerte parentesco con las fases liotrópicas.

25

La mezcla polimérica, con una fase continua y con una fase dispersa, puede ser preparada por medio de la mezcla de dos polímeros termoplásticos incompatibles, por ejemplo en una extrusora.

30

La mezcla polimérica contiene, de manera preferente, desde un 45 hasta un 98,9 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 55 hasta un 89,9 % en peso de un polímero termoplástico A), de manera especial de un polímero de estireno tales como el poliestireno estándar (GPPS) o el poliestireno resiliente (HIPS) o los copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) o los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Serán especialmente preferentes los tipos de poliestireno estándar con pesos moleculares, promedios en peso, situados en el intervalo comprendido entre 120.000 y 300.000 g/mol y con una velocidad volumétrica de fluidez en fusión MVR (200°C/5 kg) de conformidad con la norma ISO 113 situada en el intervalo comprendido entre 1 y 10 cm³/10 min, por ejemplo el PS 158 K, el 168 N o el 148 G de la firma BASF Aktiengesellschaft. Con objeto de mejorar la soldadura de las partículas del material espumado con ocasión de la elaboración, para obtener piezas moldeadas, pueden ser aportados tipos que fluyan fácilmente, por ejemplo el producto Empera® 156L (Innovene).

35

40

A título de otro componente B), la mezcla polimérica contiene, de manera preferente, desde un 1 hasta un 45 por ciento en peso, de manera especial desde un 4 hasta un 37 % en peso de un polímero B), también termoplástico, incompatibles con el polímero A) termoplástico. Como polímero B) será empleada, de manera preferente, una poliolefina, por ejemplo homopolímeros o copolímeros del etileno y/o del propileno, de manera especial será empleado el polietileno, especialmente cuando sea empleado un polímero de estireno como polímero A). A título de polipropileno entran en consideración, de manera especial, los tipos para colada por inyección tales como el producto Adstif® RA 748 T o los tipos resilientes tal como el producto Clyrell® EM 2484 de la firma Basell. A título de polietileno entran en consideración los homopolímeros, que pueden ser obtenidos en el comercio, constituidos por etileno, tales como los PE-LD (tipos para colada por inyección), PE-LLD, PE-HD, o los copolímeros constituidos por etileno y por propileno (por ejemplo los productos Moplen® RP220 y Moplen® RP320 de la firma Basell), por etileno y octeno (Engage®) o por etileno y acetato de vinilo (EVA), los acrilatos de polietileno (EA), tales como los tipos Surlyn® 1901 y 2601 de la firma DuPont o los acrilatos de etileno-butileno (EBA) tales como los productos Lucofin® 1400 HN, 1400 HM de la firma Lucobit AG. El índice de fluidez en fusión volumétrico MVI (190°C/2,16 kg) de los polietilenos se encuentra situado, de manera usual, en el intervalo comprendido entre 0,5 y 40 g/10 min, la densidad se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,86 y 0,97 g/cm³, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 0,91 y 0,95 g/cm³. Por otra parte, pueden ser empleadas mezclas con poli-isobuteno (PIB) (por ejemplo el producto Oppanol® B150 de la firma BASF Aktengesellschaft).

45

50

55

La capacidad de retención del agente propulsor aumenta claramente con pequeñas proporciones de poliolefina. De este

modo se mejoran claramente la capacidad de almacenamiento y la aptitud a la elaboración de las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas, en el intervalo comprendido entre un 4 y un 20 % en peso de poliolefina a modo de polímero B) se obtienen partículas poliméricas expandibles, termoplásticas, con una prolongada capacidad de almacenamiento, sin que se empeoren las propiedades elásticas del material espumado en forma de partículas, preparado a partir de las mismas. Esto se pone de manifiesto, por ejemplo, por medio de una menor deformación remanente $\epsilon_{\text{reman.}}$ situada en el intervalo comprendido entre un 25 y un 35 %.

Con objeto de llevar a cabo un ajuste específico de la morfología deseada son empleados promotores de la compatibilidad usuales (componente C) en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 10 % en peso, de manera preferente comprendidas entre un 3 y un 8 % en peso, referido a la matriz polimérica.

El promotor de la compatibilidad conduce a una adherencia mejorada entre la fase rica en poliolefina y la fase rica en poliestireno y mejora claramente la elasticidad del material espumado ya en pequeñas cantidades con relación a los materiales espumados tradicionales de EPS. Ensayos relacionados con el tamaño de los dominios de la fase rica en poliolefina muestran que el promotor de la compatibilidad estabiliza pequeñas gotitas por medio de la reducción de la tensión en la superficie límite. La fotografía tomada con el microscopio electrónico de una sección a través de un poliestireno/polietileno expandible, que contiene agente propulsor, muestra dominios dispersos de polietileno en la matriz polimérica.

Con esta finalidad son adecuados, por ejemplo, los copolímeros bloque, hidrogenados o no hidrogenados, de estireno-butadieno o de estireno-isopreno. El contenido total en dieno está situado, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre un 20 y un 60 % en peso, de manera especialmente preferente está situado en el intervalo comprendido entre un 30 y un 50 % en peso, el contenido total en estireno está situado, de manera correspondientemente preferente, en el intervalo comprendido entre un 40 y un 80 % en peso, de manera especialmente preferente se encuentra situado en el intervalo comprendido entre un 50 y un 70 % en peso.

Los copolímeros bloque de estireno-butadieno adecuados, que están constituidos por, al menos, dos bloques de poliestireno S por, al menos, un bloque de estireno-butadieno S/B, son, por ejemplo, copolímeros bloque, que están ramificados en forma de estrella, como los que han sido descritos en la publicación EP-A 0654488.

Por otra parte, son adecuados los copolímeros bloque con, al menos, dos bloques duros S_1 y S_2 , constituidos por monómeros vinilaromáticos, con, al menos, un bloque blando B/S que se encuentra situado de forma estadística entre los anteriores, constituido por monómeros vinilaromáticos y por dieno, estando situada la proporción de los bloques duros por encima de un 40 % en peso, con relación a conjunto del copolímero bloque y el contenido en 1,2-vinilo en el bloque blando B/S se encuentra por debajo de un 20 %, como los que han sido descritos en la publicación WO 00/58380.

De la misma manera, son adecuados como promotores de la compatibilidad los copolímeros bloque lineales de estireno-butadieno de la estructura general S-(S/B)-S con uno o con varios bloques (S/B)_{estadístico}, situados entre los dos bloques de S, que presentan una distribución estadística de estireno/butadieno. Tales copolímeros bloque pueden ser obtenidos por medio de una polimerización aniónica en un disolvente apolar con aporte de un cosolvente polar o de una sal de potasio, como se ha descrito, por ejemplo, en las publicaciones WO 95/35335 y, respectivamente, WO 97/140079.

Se entenderá por el concepto de contenido en vinilo la proporción relativa en enlaces de tipo 1,2 de las unidades de dieno, con relación a la suma de los enlaces de tipo 1,2, 1,4-cis y 1,4-trans. El contenido en 1,2-vinilo en el copolímero bloque de estireno-butadieno (S/B) está situado, de manera preferente, por debajo de un 20 %, de manera especial está situado en el intervalo comprendido entre un 10 y un 18%, de manera especialmente preferente está situado en el intervalo comprendido entre un 12 y un 16 %.

Como promotores de la compatibilizan serán empleados, de manera preferente, los copolímeros de tres bloques constituidos por estireno-butadieno-estireno (SBS) con un contenido en butadieno comprendido entre un 20 y un 60 % en peso, de manera preferente comprendido entre un 30 y un 50 % en peso, que pueden estar hidrogenados o no hidrogenados. Estos se encuentran en el comercio, por ejemplo, bajo la denominación Styroflex® 2G66, Styrolux® 3G55, Styroclear® GH62, Kraton® D 1101, Kraton® G 1650, Kraton® D 1155, Tuftec® H1043 o Europren® SOL 6414. En este caso se trata de copolímeros bloque de SBS con transiciones nítidas entre los bloques B y S. Puede conseguirse una mejora adicional de la compatibilidad por medio de la hidrogenación de los bloques de butadieno, por ejemplo los tipos Kraton® G.

Por otra parte, pueden ser aportados a las mezclas poliméricas polifásicas, aditivos, formadores de gérmenes, plastificantes, agentes protectores contra la llama, colorantes y pigmentos inorgánicos y/o orgánicos solubles e insolubles, materiales de carga o agentes copropulsores en cantidades, que no perjudiquen la formación de los dominios ni a la estructura del material espumado, que resulta de las mismas.

Como formadores de gérmenes o como agentes de nucleación pueden ser aportadas de manera adicional, por ejemplo, ceras de poliolefina o talco en cantidades comprendidas entre 0 y un 5, de manera preferente comprendidas entre un 0,5 y un 3 % en peso, con referencia a los polímeros A) hasta C).

A título de agente propulsor (componente D) se empleará en la etapa b) de manera preferente desde un 1 hasta un 15 por ciento en peso, de manera preferente desde un 3 hasta un 10 por ciento en peso, referido a la mezcla polimérica de

A) hasta C), de un agente propulsor físico, tales como los hidrocarburos alifáticos con 3 hasta 8 átomos de carbono, los alcoholes, las cetonas, los éteres o los hidrocarburos halogenados. De manera preferente serán empleados el isobutano, el n-butano, el iso-pentano, el n-pentano o el iso-hexano.

5 Los agentes copropulsores adecuados son aquellos, que tengan una baja selectividad de la solubilidad para la fase, que forma los dominios, a modo de ejemplo los gases tales como el CO₂, el N₂, los hidrocarburos fluorados o los gases nobles. Estos copropulsores serán empleados, de manera preferente, en cantidades comprendidas entre 0 y un 10 % en peso, referido a la mezcla polimérica.

10 Será especialmente preferente un procedimiento continuo, según el cual la se funde en la etapa a) un polímero A) termoplástico, que forma la fase continua, por ejemplo el poliestireno, en una extrusora de dos husillo y se mezcla con un polímero B), que forma la fase dispersa y, en caso dado, con el promotor de la compatibilidad C), para llevar a cabo la formación de la mezcla polimérica y, a continuación, se transporta la fusión polimérica en la etapa b) a través de una o de varios elementos mezcladores estáticos y/o dinámicos y se impregna con el agente propulso. La fusión, cargada con el agente propulsor, puede ser extruida y troceada a continuación a través de una boquilla correspondiente para formar placas, macarrones o partículas de material espumado.

15 La fusión, que sale de la boquilla, puede ser troceada por medio de la granulación subacuática (UWG), incluso directamente para formar partículas poliméricas expandibles o transformadas en espuma de una manera específica. De este modo, el ajuste de la contrapresión adecuada y de una temperatura adecuada en el baño de agua de la UWG, posibilita una obtención específica de partículas de material espumado.

20 Para llevar a cabo la obtención de las partículas poliméricas expandibles se lleva a cabo la granulación subacuática, por regla general, a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 1,5 y 10 bares. El cuerpo de la boquilla presenta, por regla general, una pluralidad de cavidades con una pluralidad de agujeros. En el caso de un diámetro del agujero situado en el intervalo comprendido entre 0,2 y 1 mm, se obtienen partículas poliméricas expandibles con el diámetro medio preferente de partícula situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 1,5 mm. 0,8 mm. Las partículas poliméricas expandibles con una distribución estrecha del tamaño de partícula y con un diámetro medio de partícula situado en el intervalo comprendido entre 0,6 y 0,8 mm, conducen a un relleno mejor de los dispositivos automáticos para las piezas moldeadas con una configuración de filigrana de la pieza moldeada. Por otra parte, de este modo se consigue una superficie mejorada de las piezas moldeadas con menor volumen de cuadradillo.

25 De manera preferente, las partículas redondas u ovales, obtenidas, son transformadas en espuma hasta un diámetro situado en el intervalo comprendido entre 0,2 y 10 mm. Su peso a granel se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 10 y 100 g/l.

30 El diámetro medio de la fase dispersa de la mezcla polimérica, preparada en la etapa a) se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 1 y 2000 nm, de manera especialmente preferente se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 100 y 1.500 nm.

Una mezcla polimérica `preferentes es preparada en la etapa a) por medio de la mezcla de

35 A) desde un 45 hasta un 98,9 por ciento en peso, de manera especial desde un 55 hasta un 89,9 % en peso de un polímero del estireno, de manera especial de poliestireno,

B) desde un 1 hasta un 45 por ciento en peso, de manera especial desde un 4 hasta un 37 % en peso de una poliolefina, de manera especial de polietileno y

40 C) desde un 0,1 hasta un 10 por ciento en peso, de manera especial desde un 3 hasta un 8 % en peso de un copolímero bloque de estireno-butadieno hidrogenado o no hidrogenado.

El objeto de la invención está constituido, de igual modo, por las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas, que pueden ser obtenidas como productos intermedios en la etapa b), que contienen una matriz polimérica constituida por

A) desde un 45 hasta un 98,9 por ciento en peso, de manera especial desde un 55 hasta un 89,9% en peso de un polímero del estireno, de manera especial de poliestireno,

45 B) desde un 1 hasta un 45 por ciento en peso, de manera especial desde un 4 hasta un 37 % en peso de una poliolefina, de manera especial de polietileno y

C) desde un 0,1 hasta un 10 por ciento en peso, de manera especial desde un 1 hasta un 8 % en peso de un copolímero bloque de estireno-butadieno hidrogenado o no hidrogenado, dando el 100 % en peso la suma de A) hasta C) 100 %, y de manera adicional

50 D) desde un 1 hasta un 15 por ciento en peso, de manera especial desde un 3 hasta un 10 % en peso, referido a la matriz polimérica, de un agente propulsor,

E) desde 0 hasta un 5, de manera preferente desde un 0,3 hasta un 3 % en peso de un agente de nucleación.

Con objeto de mejorar la aptitud a la elaboración, las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas, listas para su

aplicación pueden ser recubiertas por medio de ésteres de glicerina, de antiestáticos o de adhesivos activos.

5 La soldadura de las perlas del material espumado, sometidas a una espumación previa, para formar piezas moldeadas y las propiedades mecánicas resultantes de este modo son mejoradas, de manera especial, por medio del recubrimiento de las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas con un estearato de glicerina. De una manera especialmente preferente, será empleado un recubrimiento constituido por un 50 hasta un 100 % en peso de triestearato de glicerina (GTS), desde 0 hasta un 50 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS) y desde 0 hasta un 20 % en peso de ácido silícico.

10 Las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas, de conformidad con la invención pueden ser sometidas a una espumación previa por medio de aire caliente o de vapor de agua para formar partículas de espuma con una densidad situada en el intervalo comprendido entre 8 y 200 kg/m³, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 10 y 50 kg/m³ y, a continuación son soldadas en un molde cerrado para formar cuerpos moldeados de material espumado.

Ejemplos

Materias primas:

15 Componente A: Poliestireno PS 158K de la firma BASF SE

Componente B: Polietileno

B1: PE-LLD (LL1201 XV, Exxon Mobile, densidad 0,925 g/L, MVI = 0,7 g/10 min, punto de fusión 123°C)

B2: PE-LLD (LL1001 XV, Exxon Mobile, densidad 0,918 g/L, MVI = 1,0 g/10 min, punto de fusión 120°C)

Componente C:

20 C: Styrolux® 3G55, copolímero bloque de estireno-butadieno de la firma BASF SE,

Componente D: agente propulsor: Pentan S (20% iso-pentano, 80% n-pentano)

Agente de nucleación: talco (HP 320, Omyacarb)

Ejemplo 1

25 Se fundieron en una extrusora de dos husillos de la firma Leitz ZSK 18, un 22 % en peso de PE-LLD (LL1201 XV, Exxon Mobile) con un 69,6 % en peso de poliestireno (PS 158K, BASF) y con un 4 % en peso de copolímero bloque SBS (Styrolux® 3G55, BASF) a 220-240°C. A continuación se cargó la fusión polimérica con un 8 % en peso de s-pentano, referido a la matriz polimérica. A continuación se homogeneizó la fusión polimérica en dos mezcladores estáticos y se enfrió hasta 180°C. Se aportó a la corriente principal en fusión, cargada con el agente propulsor, a través de una extrusora lateral, un 2,2 % en peso de talco (HP 320, Omyacarb), referido a la matriz polimérica, a modo de agente de nucleación en forma de una partida con un 2,2 % en peso de poliestireno PS 158 K. Una vez realizada la homogeneización por medio de otros dos mezcladores estáticos, la fusión se extruyó a través de una palca perforada calentada (4 agujeros con perforación de 0,65 mm y con una temperatura de la placa perforada de 280°C). El macarrón polimérico fue troceado por medio de una granulación subacuática (presión subacuática de 12 bares, temperatura del agua 45°C) de tal manera, que se obtuvo un minigranulado cargado con agente propulsor con una distribución estrecha del tamaño de partícula ($d' = 1,2$ mm).

35 El granulado, que contiene agente propulsor, fue elaborado en un dispositivo para la espumación previa de EPS para formar perlas de espuma de menor densidad (espumación previa 15-25 g/L) y en un dispositivo automático para piezas moldeadas de EPS a una sobrepresión comprendida entre 0,7 y 1,1 bares para obtener piezas moldeadas.

Ejemplos 2 y 3 y ensayo comparativo

40 De manera análoga a la del ejemplo 1, se prepararon mezclas termoplásticas expandibles, con la composición dada en la tabla 1 en partes en peso. La densidad y el número de celdillas de las partículas de material espumado después de la espumación previa están reunidos en la tabla 2.

45 El contenido en agente propulsor del minigranulado (% en peso) fue determinado inmediatamente después de la obtención y al cabo de un almacenamiento durante 7 días sobre papel de filtro a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica por medio de un análisis por cromatografía gaseosa GC.

50 Se llevaron a cabo diversas mediciones mecánicas en las piezas moldeadas con objeto de demostrar la elasticación del material espumado. La tabla 3 muestra la deformación remanente $\epsilon_{\text{reman.}}$ de las piezas moldeadas de material espumado, determinada a partir de la histéresis simple con un recalado del 75% (avance 5 mm/min) de conformidad con la norma ISO 3386-1. La deformación remanente $\epsilon_{\text{reman.}}$ es la parte en porcentaje, después de un recalado del 75%, que falta hasta la altura original del cuerpo recalado. En el caso de los ejemplos de conformidad con la invención se observa una clara elasticación en comparación con el EPS puro, que puede ser reconocida por la capacidad de recuperación, que es muy elevada.

En la fotografía, tomada con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) puede verse la estructura de la celdilla (figura 1) con paredes de las celdillas nanocelulares y nervaduras (figura 2), que contribuyen a la elasticación. En este caso, los poros se presentan en un orden de magnitud comprendido entre 200 y 500 nm y corresponden a los dominios de PE del minigranulado, que está cargado con el agente propulsor.

5 **Tabla 1:** Composición de las mezclas termoplásticas expandibles (partes en peso)

	V	Ejemp. 1	Ejemp. 2	Ejemp. 3
PS 158K	97,8	71,8	59,8	46,8
PE		22	33	44
3G55		4	6	8
Talco	2,2	2,2	2,2	2,2
Contenido en agente propulsor (s-pentano)	6,8	6,5	6,5	8,2
Contenido en agente propulsor (s-pentano) al cabo de 7 días	5,7	4,8	4	3

Tabla 2: Propiedades de la partícula del material espumado

	V	Ejemp. 1	Ejemp. 2	Ejemp. 3
Densidad [kg/m ³]	18	18	23	26
Número de celdillas [1/mm]	11,6	4,5	6,0	6,8

Tabla 3: Deformación remanente $\epsilon_{\text{reman.}}$ de las piezas moldeadas con un recalado del 75%.

Presión de elaboración	V	Ejemp. 1	Ejemp. 2	Ejemp. 3
0,8 bares	60	23	32	
0,9 bares	59	26	33	
1,0 bar	58	28	49	
1,1 bares	60	60	55	55

10 **Ejemplos 4 y 5**

Con objeto de mejorar la soldadura de las partículas de material espumado, se aplicó superficialmente, por medio de un tratamiento por rotación en un tambor, sobre la superficie del granulado que contiene el agente propulsor, procedente del ejemplo 1, en un mezclador de tipo Lödige, un 0,3 % en peso de un agente de recubrimiento. Al cabo de tiempo de actuación de 4 horas se sometía a una espumación previa al granulado cargado con el agente propulsor, recubierto, como en el ejemplo 1 y se soldaron para formar piezas moldeadas.

15 Como componentes de recubrimiento fueron empedados, en el caso del ejemplo 4, el triestearato de glicerina (GTS) y, en el caso del ejemplo, una mezcla formada por un 60 % en peso de GTS, un 30 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS) y un 10 % en peso de ácido silícico. El agente de recubrimiento tenía un efecto positivo sobre la soldadura de las perlas de material espumado, sometidas a una espumación previa, para proporcionar piezas moldeadas. La resistencia de las piezas moldeadas, que se obtuvieron según los ejemplos 4 y 5, pudo ser aumentada hasta 220 y, respectivamente, hasta 227 KPa frente al valor de 150 kPa de las piezas moldeadas, obtenidas en el ejemplo 1 a partir de los granulados no recubiertos.

Ejemplos 6 a 12

5 Se fundieron en una extrusora de dos husillos, de la firma Leitritz ZSK 18, los componentes A hasta C a 220-240°C / 130 bares. A continuación se introdujeron bajo presión en la fusión polimérica 8 partes en peso de Pentan S (20% de iso-pentano, 80% de n-pentano) como agente propulsor y se incorporaron de forma homogénea en la fusión polimérica por medio de dos mezcladores estáticos. A continuación se redujo la temperatura hasta 180° - 185°C por medio de un refrigerador. Se dosificaron a través de una extrusora lateral a la corriente de la fusión principal, cargada con el agente propulsor, 2,2 partes en peso de talco (HP 320, Omyacarb) a título de agente de nucleación en forma de una partida de poliestireno al 50 % en peso. Después de la homogeneización a través de otros dos mezcladores estáticos se extruyó la fusión con 4 kg/h a través de una placa perforada calentada (4 agujeros con perforación de 0,65 mm y temperatura de la placa perforada de 280°C). El macarrón polimérico se troceó por medio de una granulación subacuática (presión subacuática de 12 bares, temperatura del agua 45°C) de tal manera, que se obtuvo un minigranulado cargado con el agente propulsor con una distribución estrecha del tamaño de las partículas (d'= 1,1 mm). Las partes en peso de los componentes A) hasta C) están reunidas en la tabla 4.

Ejemplo 13:

15 Se fundieron en una extrusora de dos husillos, de la firma Leitritz ZE 40, los componentes A) hasta C) a 240 - 260°C / 140 bares y se combinaron con 2,2 partes en peso de talco (HP 320, Omyacarb) a título de agente de nucleación. A continuación se introdujeron bajo presión en la fusión polimérica, 8 partes en peso de Pentan S (20% de iso-pentano, 80% en n-pentano) a título de agente propulsor y se incorporaron de forma homogénea en la fusión polimérica por medio de dos mezcladores estáticos. A continuación se redujo la temperatura hasta 180°-195°C por medio de un refrigerador. Después de otra homogeneización a través de otros dos mezcladores estáticos, se embutió a 200 - 220 bares la fusión polimérica con 50 kg/h a través de una placa perforada, termostatada a 240 - 260°C (diámetro de los agujeros 0,6 mm con 7 cavidades x 7 agujeros o diámetro de los agujeros 0,4 mm con 7 cavidades x 10 agujeros). El macarrón polimérico se troceó por medio de una granulación subacuática (presión subacuática de 11-10 bares a una temperatura del agua de 40°C-50°C) de tal manera, que se obtuvo un minigranulado cargado con el agente propulsor con una distribución estrecha del tamaño de las partículas (d'= 1,1 mm con un diámetro de los agujeros de 0,6 mm y de 0,8 mm con un diámetro de los agujeros de 0,4 mm). Las partes en peso de los componentes A) hasta C) están reunidas en la tabla 4.

30 El granulado, cargado con el agente propulsor, fue elaborado en un dispositivo de espumación previa del EPS para formar perlas de material espumado de menor densidad (espumación previa 15-25 g/L) y en un dispositivo automático para piezas moldeadas de EPS a una sobrepresión de 0,7 - 1,1 bares para formar piezas moldeadas.

35 Se llevaron a cabo diversas mediciones mecánicas en las piezas moldeadas con objeto de demostrar la elastificación del material espumado. La tabla 4 muestra la deformación remanente ϵ_{reman} . De las piezas moldeadas de material espumado, determinada a partir de la histéresis simple con un 75% de recalado (avance 5 mm/min) de conformidad con la norma ISO 3386-1. La deformación remanente ϵ_{reman} . El la parte en porcentaje después de un 75 % de recalado, que falta para la altura original del cuerpo recalado. En los ejemplos de conformidad con la invención se observa una clara elastificación en comparación con el EPS puro, que puede ser reconocida por medio de la capacidad de recuperación, que es muy elevada.

40 Puede verse en la fotografía tomada con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) la distribución dispersa del polietileno en el minigranulado, que está cargado con el agente propulsor, que contribuye en el material espumado a la elastificación después de la espumación previa. En este caso, los dominios de PE del minigranulado, que está cargado con el agente propulsor, tienen un orden de magnitud comprendido entre 200 y 1.000 nm.

45 A título de componentes de recubrimiento se emplearon un 70 % en peso de triestearato de glicerina (GTS) y un 30 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS). El agente de recubrimiento tenía un efecto positivo sobre la soldadura de las perlas de material espumado, sometidas a una espumación previa, para formar piezas moldeadas. La resistencia pudo ser aumentada hasta 250 y, respectivamente, hasta 310 KPa frente al valor de 150 kPa de las piezas moldeadas obtenidas a partir de los granulados no recubiertos.

Los tamaños pequeños de partícula de 0,8 mm mostraron una mejora con ocasión de la elaboración para formar piezas moldeadas, en lo que respecta a los tiempos de desmoldeo y al comportamiento al llenado del útil. De manera adicional, la superficie de las piezas moldeadas era mas homogénea que en el caso de la partículas con un diámetro de 1,1 mm.

50 **Tabla 4:** Composición de las partículas poliméricas expandibles (EPS) en partes en peso y propiedades de las piezas moldeadas de material espumado

Ejemplo	6	7	8	9	10	11	12	13
Composición de las partículas expandibles								
Componente A)	48	61	74	76,9	89,2	93	95,2	76,9

ES 2 358 307 T3

Ejemplo	6	7	8	9	10	11	12	13
Composición de las partículas expandibles								
Componente B1)	44	33	22	19,6	9,1	6,2	4,1	
Componente B2)								19,6
Componente C)	8	6	4	3,5	1,7	1	0,8	3,5
Propiedades de las piezas moldeadas de material espumado								
Densidad del material espumado [g/L]	27,5	25,3	20,2	20,0	19,9	20,1	20,4	20,1
Densidad mínima [g/L]	23,9	21,7	16,7	17,0	15,5	15,0	14,5	17,0
Resistencia a la compresión 10% [kPa]	84	97	97	96	98	93	93	91
Resistencia a la flexión [kPa]	180	230	223	261	230	226	236	296
Trabajo de flexión [Nm]	2,1	5,8	3,4	3,9	3,7	3,2	2,8	4,0
Deformación remanente [%]	55	44	28	30	31	28	29	31

REIVINDICACIONES

- 1.- Material espumado termoplástico, en forma de partículas, con celdillas con un tamaño medio de celdilla situado en el intervalo comprendido entre 20 y 500 μm , caracterizado porque las membranas de las celdillas presentan una estructura nanocelular o en forma de fibras con diámetros de los poros o bien de las fibras con un valor menor que 1.500 nm.
- 5 2.- Material espumado termoplástico, en forma de partículas según la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro medio de los poros o bien de las fibras de la estructura nanocelular o en forma de fibras está situado en el intervalo comprendido entre 10 y 1.000 nm.
- 3.- Material espumado termoplástico, en forma de partículas según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la matriz polimérica está constituida por una fase continua, rica en estireno, y por una fase dispersa, rica en poliolefina.
- 10 4.- Material espumado termoplástico, en forma de partículas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la matriz polimérica está constituida por
- A) desde un 45 hasta un 98,9 por ciento en peso de polímero de estireno,
- B) desde un 1 hasta un 45 por ciento en peso de poliolefina y
- 15 C) desde un 0,1 hasta un 10 por ciento en peso de un copolímero bloque de estireno-butadieno hidrogenado o no hidrogenado.
- 5.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados termoplásticos, en forma de partículas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque
- a) se prepara una mezcla polimérica con una fase continua y con una fase dispersa por mezcla de dos polímeros termoplásticos incompatibles,
- 20 b) esta mezcla se impregna con un agente propulsor y se granula para formar partículas poliméricas expandibles, termoplásticas,
- c) las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas, se someten a una espumación previa para formar partículas de material espumado, y
- 25 d) las partículas de material espumado, que han sido sometidas a una espumación previa, se sueldan en un molde con aire caliente o con vapor de agua a una presión de elaboración elegida a un valor tan bajo, que se mantenga la estructura nanocelular o en forma de fibras en las membranas de las celdillas, para formar piezas moldeadas de material espumado en forma de partículas.
- 6.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados termoplásticos, en forma de partículas, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque
- 30 a) se prepara una mezcla polimérica con una fase continua y con una fase dispersa por mezcla de dos polímeros termoplásticos incompatibles,
- b) esta mezcla es granulada y es impregnada ulteriormente en fase acuosa, bajo presión y a temperatura elevada, con un agente propulsor para formar partículas poliméricas expandibles, termoplásticas,
- 35 c) las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas, son sometidas a una espumación previa para formar partículas de material espumado, y
- d) las partículas de material espumado, que han sido sometidas a una espumación previa, se sueldan en un molde con aire caliente o con vapor de agua a una presión de elaboración elegida a un valor tan bajo, que se mantenga la estructura nanocelular o en forma de fibras en las membranas de las celdillas, para formar piezas moldeadas de material espumado.
- 40 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque el diámetro medio de la fase dispersa de la mezcla polimérica está situado en el intervalo comprendido ente 1 bis 1,500 nm.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque la mezcla polimérica se prepara en la etapa a) por mezcla de
- 45 A) desde un 45 hasta un 98,9 por ciento en peso de polímero de estireno,
- B) desde un 1 hasta un 45 por ciento en peso de poliolefina y
- C) desde un 0,1 hasta un 10 por ciento en peso de un copolímero bloque de estireno-butadieno hidrogenado o no hidrogenado.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque en la etapa b) es empleado desde un 1 hasta un 10 por ciento en peso, referido a la mezcla polimérica, de un hidrocarburos con 3 hasta 8 átomos de carbono, a título de agente propulsor.

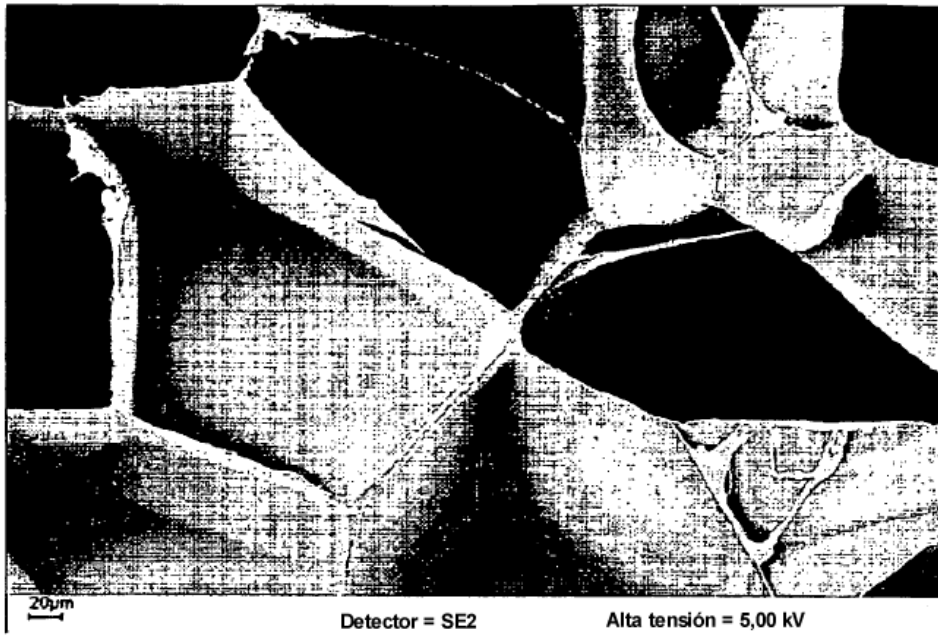


Fig. 1.

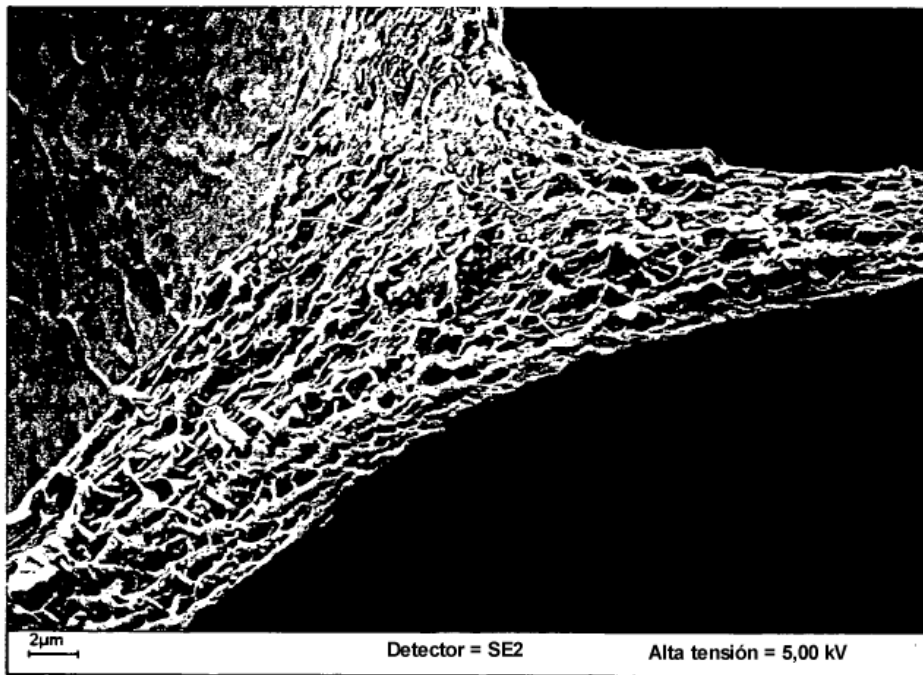


Fig. 2.