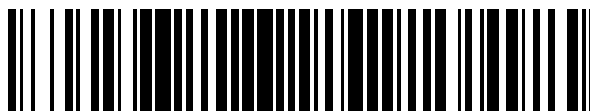


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 248**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/232 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09720933 .2**

96 Fecha de presentación: **12.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2254937**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2010**

54 Título: **Espuma moldeada elástica a base de mezclas poliméricas de poliolefina/estireno**

30 Prioridad:
13.03.2008 EP 08152693
30.12.2008 EP 08173084
30.12.2008 EP 08173086
30.12.2008 EP 08173087
05.03.2009 EP 09154432

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
SCHIPS, CARSTEN;
HAHN, KLAUS;
GRÄSSEL, GEORG;
LONGO-SCHEDEL, DANIELA;
ASSMANN, JENS;
GIETL, ANDREAS;
KNOLL, KONRAD;
LAMBERT, JÜRGEN;
JANSSENS, GEERT;
RUCKDÄSCHEL, HOLGER;
HOFMANN, MAXIMILIAN y
ZYLLA, CHRISTOF

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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).

ES 2 391 248 T3

DESCRIPCIÓN

Espuma moldeada elástica a base de mezclas poliméricas de poliolefina/estireno

La invención se refiere a partículas poliméricas, termoplásticas, expandibles que contienen

A) 45 a 97,8 por ciento en peso de un polímero de estireno,

5 B1) 1 a 45 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el rango de 105 a 140°C,

B2) 0 a 25 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión por debajo de 105°C,

C1) 0,1 a 25 por ciento en peso de un copolímero en bloque de estireno-butadieno,

C2) 0,1 a 10 por ciento en peso de un copolímero en bloque de estireno-etileno-butileno,

D) 1 a 15 por ciento en peso de un propelente,

10 E) 0 a 5 por ciento en peso de un agente de nucleación,

en cuyo caso la suma de A) a E) da como resultado 100 % en peso, así como a métodos para su preparación y uso para la preparación de cuerpos elásticos moldeados de espumas moldeadas.

Las espumas de poliestireno son espumas rígidas. Para muchas aplicaciones la baja elasticidad es una desventaja, por ejemplo en el sector del empaquetado, puesto que solo es posible una protección insuficiente del producto empaquetado contra golpes e impactos, y los piezas moldeadas de espuma usadas como productos de empaque se quiebran ya a una baja deformación, en cuyo caso el efecto protector de la espuma se pierde al aplicar carga nuevamente. Por lo tanto en el pasado ha habido ya intentos para incrementar la elasticidad de espumas de poliestireno.

15

Mezclas de polímeros expansibles conformadas por polímeros de estireno y de poliolefinas y, opcionalmente, de promotores de la solubilidad, como por ejemplo copolímeros de bloques de estireno hidrogenado-butadieno, se conocen, por ejemplo, de DE 24 13 375, DE 24 13 408, DE 38 14 783, EP-A 0 682 079 o JP 2007-084744. Las espumas que pueden obtenerse a partir de estos deberían tener mejores propiedades mecánicas que las espumas que consisten de polímeros de estireno, en particular una mejor elasticidad y una menor fragilidad a temperaturas bajas, así como insensibilidad ante solventes tales como acetato de etilo y tolueno. Sin embargo, la capacidad de las mezclas de polímeros expansibles para conservar el agente de soplado y su capacidad para formar espuma a densidades bajas son insuficientes para el procesamiento.

20
25

El documento WO 2005/056652 describe productos moldeados de espuma moldeada con una de 10 a 100 g/l, las cuales pueden obtenerse soldando partículas de espuma previamente espumada compuesta de gránulos poliméricos termoplásticos expandibles. Los gránulos poliméricos contienen mezclas de poliestirenos y otros polímeros termoplásticos y pueden obtenerse mediante impregnación del material fundido y subsiguiente granulación bajo agua presurizada.

30

Se conocen además espumas moldeadas, elásticas, compuestas de partículas interpoliméricas expandibles (por ejemplo, US 2004/0152795 A1). Los interpolímeros pueden obtenerse polimerizando estireno en presencia de poliolefinas en suspensión acuosa, y forman una red interpenetrante de polímeros de estireno y polímeros de olefina. Sin embargo, el agente de soplado se difunde rápidamente hacia fuera desde las partículas de polímero expansibles de modo que deben ser almacenados a temperatura baja y presentan una capacidad de espumarse suficiente solo durante un corto tiempo.

35

WO 2008/050909 describe espumas moldeadas, elásticas, compuestas de partículas interpoliméricas expandibles con una estructura de núcleo-envoltura, en cuyo caso el núcleo se compone de un interpolímero de poliestireno-poliolefina y la envoltura se compone de una poliolefina. Estas espumas moldeadas tienen una elasticidad y resistencia al agrietamiento mejoradas en comparación con EPS y se emplean en primer lugar como empaquetadura para transportar o como absorbente de energía en aplicaciones de automóviles.

40

La WO 2005/092959 describe espumas poliméricas nanoporosas que pueden obtenerse a partir de mezclas de polímeros de fases múltiples que comprenden agente de soplado, con dimensiones de dominios de 5 a 200 nm. Es preferible que los dominios estén formados de una partícula de núcleo-envoltura que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión, en donde la solubilidad del agente de soplado es por lo menos dos veces mayor que en las fases adyacentes.

45

Una nueva clase de espumas termoplásticas de partículas con celdas de un tamaño promedio de celda en el rango de 20 a 500 μm , en las que las membranas celulares tienen una estructura nanocelular o fibrosa con diámetros de poro o de fibra por debajo de 1500 nm, fue descrita en WO 2008/125250.

5 Las espumas conocidas, resistentes al agrietamiento, compuestas por ejemplo de poliolefinas expandidas, interpolímeros expandidos o interpolímeros expandibles, por lo regular no son compatibles, o son poco compatibles, con partículas de poliestireno expandible (EPS) previamente espumadas. Al procesar piezas moldeadas como bloques de espuma con frecuencia se observa una mala soldadura de las diferentes partículas de espuma.

10 Era objetivo de la presente invención proporcionar partículas poliméricas, expandibles, termoplásticas, con baja pérdida de agente de soplado o propelente y alta capacidad de expansión que sean procesables en espumas moldeadas con alta rigidez y al mismo tiempo buena elasticidad, así como un método para su preparación.

Además, las partículas poliméricas expandibles, termoplásticas también debían ser compatibles con poliestireno expandible (EPS) convencional y ser procesables en espumas moldeadas, las cuales tienen una alta resistencia a la compresión y a la flexión así como absorción de energía y simultáneamente una elasticidad ostensiblemente mejorada, estabilidad frente al agrietamiento y energía de flexión.

15 Por consiguiente se hallaron las partículas poliméricas termoplásticas descritas arriba.

También son objeto de la invención las partículas poliméricas P1 termoplásticas, expandibles, que pueden obtenerse mediante el espumado previo y las espumas moldeadas que pueden obtenerse mediante sinterización subsiguiente con aire caliente o vapor de agua.

Las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles contienen preferiblemente

20 A) 55 a 89,7 por ciento en peso, principalmente 55 a 78,1 por ciento en peso de un polímero de estireno,

B1) 4 a 25 por ciento en peso, principalmente 7 a 15 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el rango de 105 a 140°C,

B2) 1 a 15 por ciento en peso, 5 a 10 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión por debajo de 105°C,

25 C1) 1 a 15 por ciento en peso, 6 a 9,9 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno,

C2) 1 a 9,9 por ciento en peso, 0,8 a 5 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,

D) 3 a 10 por ciento en peso de un propelente,

E) 0.3 a 3 por ciento en peso, principalmente 0,5 a 2 por ciento en peso de un agente de nucleación,

en cuyo caso la suma de A) hasta E) da como resultado 100 % en peso.

30 Las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles se componen de manera particularmente preferida de los componentes A) hasta E). En las partículas de espumas que pueden obtenerse mediante espumado previo, el propelente (componente D) esencialmente ha escapado durante el espumado previo.

Componente A

35 Las partículas poliméricas expandibles termoplásticas contienen 45 a 97,8 % en peso, particularmente preferible 55 a 78,1 % en peso de un polímero de estireno A), como por ejemplo poliestireno estándar (GPPS) , o bien poliestireno resistente a los impactos (HIPS), o copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), o copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o mezclas de los mismos. Las partículas de polímeros termoplásticos expansibles utilizados para producir las partículas de espuma P1 contienen preferentemente poliestireno estándar (GPPS) como polímero de estireno A). Se da preferencia particular a tipos de poliestireno estándar con masas molares medias en peso dentro de un rango de 120.000 a 300.000 g/mol, principalmente 190.000 a 280.000 g/mol, determinadas con cromatografía de permeación en gel; y un índice de fluidez volumétrico MVR (200°C/5 k g) según ISO 113 está en el rango de 1 a 10 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$, a manera de ejemplo PS 158 K, 168 N o 148 G de la BASF SE. Para mejorar la soldadura de las partículas de espuma durante el procesamiento hacia la pieza moldeada pueden adicionarse tipos de flujo fácil como, por ejemplo, Empera® 156L (Innovene).

45 Componentes B

Como componentes B) las partículas poliméricas expandibles termoplásticas contienen poliolefinas B1) con un punto de fusión en el rango de 105 a 140°C y poliolefinas B2) con un punto de fusión por debajo de 105°C. El punto de fusión es el punto máximo de fusión determinado mediante DSC (Dynamical Scanning Calorimetry) a una tasa de calentamiento de 10°C/minuto.

- 5 Las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles contienen 1 a 45 por ciento en peso, preferible 4 a 35 % en peso, particularmente preferible 7 a 15 por ciento en peso de una poliolefina B1). Como poliolefina B1) se prefiere emplear un homo- o copolímero de etileno y/o propileno con una densidad en el rango de 0,91 a 0,98 g/L (determinada según ASTM D792), principalmente polietileno. Como polipropilenos se consideran principalmente los tipos de moldeado por inyección. Como polietilenos se toman en cuenta los homopolímeros de etileno disponibles comercialmente, como PE-LD (tipos de moldeado por inyección), PE-LLD, PE-HD, o copolímeros de etileno y proteína (por ejemplo, Moplen® RP220 y Moplen® RP320 de la Basell o los tipos Versify® de la Dow), etileno y acetato de vinilo (EVA), acrilato de etileno (EA) o acrilatos de etileno-butileno (EBA). El índice de fluidez volumétrico IFV (190°C/2,16 kg) de los polietilenos se encuentra usualmente en el rango de 0,5 a 40 g/10 min, la densidad en el rango de 0,91 a 0,95 g/cm³. Además, pueden emplearse mezclas con poliisobuteno (PIB) (por ejemplo, Oppanol® B150 de la BASF SE). Particularmente se prefiere emplear LLDPE con un punto de fusión en el rango de 110 a 125°C y una densidad en el rango de 0,92 a 0,94 g/L.

- 20 Como componente B1) también son adecuados los copolímeros en bloque de olefinas que se componen de un bloque de poliolefina PB1 (bloque rígido) y un bloque de poliolefina PB2 (bloque blando), tal como se describen por ejemplo en la WO 2006/099631. El bloque de poliolefina PB1 se compone preferiblemente de 95 a 100 % en peso de etileno. El bloque PB2 se compone preferiblemente de etileno y α -olefina, en cuyo caso como α -olefinas se consideran estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norbornenos, 1-deceno, 1,5-hexadieno o mezclas de los mismos. Como bloque PB2 se prefiere un bloque de copolímero de etileno- α -olefina con 5 a 60 % en peso de α -olefina, principalmente un bloque de copolímero de etileno-octeno. Se prefieren copolímeros en bloques múltiples de la fórmula (PB1-PB2)_n, en cuyo caso n representan un número entero entre 1 a 100. Los bloques PB1 y PB2 forman esencialmente una cadena lineal y preferiblemente se distribuyen de modo alternante o aleatorio. La fracción de los bloques PB2 es preferiblemente de 40 a 60 % en peso, respecto del copolímero en bloque de olefina. Particularmente se prefieren copolímeros en bloques de olefina con bloques PB1 rígidos, alternantes y bloques PB2 elastoméricos, blandos, que se encuentran disponibles en el comercio bajo la denominación INFUSE®.

- 30 Con una fracción baja de poliolefina B1) la capacidad de retención de propelente aumenta ostensiblemente. Con esto se mejora ostensiblemente la capacidad de almacenamiento y la capacidad de procesamiento de las partículas poliméricas termoplásticas expansibles. En el rango de 4 a 20 % en peso de poliolefina se obtienen partículas poliméricas termoplásticas expandibles con gran capacidad de almacenamiento sin que se empeoren las propiedades elásticas de la espuma moldeada preparadas a partir de las mismas. Esto se revela, por ejemplo, en una deformación residual baja ϵ_{rest} en el rango de 25 a 35 %.

- 40 Como poliolefina B2) las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles contienen 0 a 25 por ciento en peso, preferible 1 a 15 % en peso, particularmente preferible 5 a 10 por ciento en peso de una poliolefina B2) con un punto de fusión por debajo de 105°C. La poliolefina B2) tienen preferentemente una densidad en el rango de 0,86 a 0,90 g/L (determinada según ASTM D792). Para esto son adecuadas principalmente elastómeros termoplásticos a base de olefinas (TPO). Particularmente se prefieren copolímeros de etileno-octeno, que se encuentran disponibles en el comercio bajo la denominación Engage® 8411 de la empresa Dow, por ejemplo. Partículas poliméricas expandibles, termoplásticas que contienen el componente B2) después del procesamiento muestran una ostensible mejoría en la energía de flexión y en la resistencia al desgarre.

Componentes C

- 45 Del sector de los sistemas poliméricos polifásicos se conoce que la mayoría de los polímeros no son miscibles entre sí, o son miscibles en un grado muy bajo (Flory) de modo que dependiendo de la temperatura, la presión y la composición química puede llegarse a una segregación en las fases respectivas. Si se enlazan de manera covalente los polímeros incompatibles, la segregación no tiene lugar a nivel macroscópico sino solamente a nivel microscópico, es decir en la escala longitudinal de la cadena polimérica individual. Por lo tanto, en este caso se habla de separación de microfases. De aquí resulta un gran número de estructuras mesoscópicas, por ejemplo morfologías laminares, hexagonales, cúbicas o bicontinuas que tienen una gran semejanza con las fases liotrópicas.

- 55 Para establecer de manera dirigida la morfología deseada se emplean facilitadores de compatibilidad (componentes C). Se logra un mejoramiento en la compatibilidad según la invención usando una mezcla de copolímeros en bloque de estireno-butadieno o de estireno-isopreno como componente C1) y copolímeros en bloque de estireno-etileno-butileno (SEBS) como componente C2).

Los facilitadores de compatibilidad conducen a una adhesión mejorada entre las fases ricas en poliolefina y las fases ricas en polímero de estireno e incluso en pequeñas cantidades mejoran la elasticidad de la espuma

ostensiblemente en comparación con las espumas de EPS convencionales. Los estudios sobre el tamaño de dominio de la fase rica en poliolefina mostraron que el facilitador de compatibilidad estabiliza pequeñas gotas reduciendo la tensión superficial en la interfaz.

5 La figura 1 muestra un registro de microscopía electrónica de una sección a través de un poliestireno/polietileno expandible que contiene propelente, con dominios de polietileno dispersos en la matriz de poliestireno.

Las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles se componen de manera particularmente preferida de una mezcla polimérica polifásica que contiene propelente con al menos una fase continua y al menos dos fases dispersas K1 y K2 distribuidas en la fase continua, en cuyo caso

a) la fase continua está compuesta esencialmente del componente A,

10 b) la primera fase dispersa K1 está compuesta esencialmente de los componentes B1 y B2 y

c) la segunda fase dispersa K2 se compone esencialmente del componente C1.

El componente C2) forma preferiblemente una interfaz entre la fase dispersa K1 y la fase continua.

15 Por esta fase dispersa adicional es posible mantener el tamaño de dominio de la fase dispersa $< 2 \mu\text{m}$ en el caso de una fracción de fase blanda más alta. Esto conduce a una mayor energía de flexión en la espuma moldeada en el caso de una capacidad de expansión igual.

En las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles, la suma de los componentes C1) y C2) se encuentran preferiblemente en el rango de 3,5 a 30 por ciento en peso, particularmente preferible en el rango de 6,8 a 18 por ciento en peso.

20 La proporción de peso de la suma de los componentes B1) y B2) a los componentes C2) en las partículas poliméricas termoplásticas expandibles se encuentra preferiblemente en el rango de 5 a 70.

La proporción de peso de los componentes C1) a C2) en las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles se encuentra preferiblemente en el rango de 2 a 5.

25 La figura 2 muestra un registro de microscopía electrónica de una sección por el poliestireno/polietileno expansible que contiene propelente con un dominio de polietileno disperso (zonas claras) y una fase dispersa de copolímero en bloques de estireno-butadieno (zonas oscuras) en la matriz de poliestireno.

Las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles contienen como componente C1) 0,1 a 25 por ciento en peso, preferible 1 a 15 por ciento en peso, principalmente 6 a 9,9 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o de estireno-isopreno.

30 Para esto son adecuados, por ejemplo, los copolímeros en bloque de estireno-butadieno o estireno-isopreno. El contenido total de dienos se encuentra preferiblemente en el rango de 20 a 60 % en peso, particularmente preferible en el rango de 30 a 50 % en peso, el contenido total de estireno se encuentra de modo correspondiente preferiblemente en el rango de 40 a 80 % en peso, particularmente preferible en el rango de 50 a 70 % en peso.

35 Copolímeros en bloques de estireno-butadieno adecuados que se componen de al menos dos bloques de poliestireno S y de al menos un bloque de copolímero de estireno-butadieno S/B son, por ejemplo, copolímeros en bloques ramificados con forma de estrella, tal como se describen en EP-A 0654488.

40 Además, son adecuados los copolímeros en bloque con al menos dos bloques rígidos S1 y S2 compuestos de monómeros viniloaromáticos con al menos un bloque blando B/S que se encuentra en medio de manera aleatoria, que se compone de monómeros viniloaromáticos y dieno, en cuyo caso la fracción de los bloques rígidos es de más de 40 % en peso, respecto de todo el copolímero en bloque y el contenido de 1,2-vinilo en el bloque blando B/S es de menos de 20 %, tal como se describen en WO 00/58380.

45 Como facilitadores de compatibilidad también son adecuados los copolímeros lineales en bloques de estireno-butadieno de la estructura general S-(S/B)-S con uno o varios bloques (S/B)_{aleatorio} que tienen una distribución aleatoria estireno/butadieno y que se encuentran entre ambos bloques S. Tales copolímeros en bloques pueden obtenerse mediante una polimerización aniónica en un solvente no polar con adición de un co-solvente polar o de una sal de potasio, tal como se describe, por ejemplo, en WO 95/35335 o WO 97/40079.

ES 2 391 248 T3

Como contenido de vinilo se entiende la fracción relativa de enlaces 1,2 de las unidades de dieno, respecto de la suma de los enlaces 1,2, 1,4-cis y 1,4-trans. El contenido de 1,2-vinilo en el bloque de copolímero de estireno-butadieno (S/B) se encuentra preferiblemente por debajo de 20 %, principalmente en el rango de 10 a 18 %, particularmente preferible en el rango de 12 a 16 %.

5 Como facilitadores de compatibilidad se usan preferiblemente copolímeros de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS) con un contenido de butadieno de 20 a 60 % en peso, preferible 30 a 50 % en peso, que pueden hidrogenarse parcialmente o no hidrogenarse. Estos se encuentran disponibles en el comercio bajo la denominación Styroflex® 2G66, Styrolux® 3G55, Styroclear® GH62, Kraton® D 1101, Kraton® D 1155, Tuftec® H1043 o Europren® SOL T6414. Se trata de copolímeros en bloque SBS con transiciones agudas entre los bloques B y S.

10 Como componente C1 también son adecuados principalmente copolímeros en bloque o de injerto que contienen

a) al menos un bloque S de 95 a 100 % en peso de monómeros vinil aromáticos y 0 a 5 % en peso de dienos y

b) al menos un bloque de copolímero (S/B)_A de 63 a 80 % en peso de monómeros vinilo aromáticos y 20 a 37 % en peso de dienos con una temperatura de transición vítrea T_{gA} en el rango de 5 a 30°C.

15 Como monómeros vinilo aromáticos se toman en consideración, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, estirenos alquilados en el núcleo, como p-metilestireno o ter-butilestireno, o 1,1-difeniletileno o mezclas de los mismos. Se emplea estireno preferiblemente.

Dienos preferidos son butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno o piperileno o sus mezclas. Particularmente se prefieren butadieno e isopreno.

La masa molar promedio M_w de los copolímeros en bloque se encuentra en el rango de 250.000 a 350.000 g/mol.

20 Los bloques S se componen preferiblemente de unidades de estireno. En el caso de polímeros preparados por polimerización aniónica el control de la masa molar se efectúa mediante la proporción de la cantidad de monómero a la cantidad de iniciador. El iniciador también puede adicionarse varias veces incluso después de efectuada la dosificación de monómero, luego se obtiene una distribución bi- o multimodal. En el caso de polímeros preparados por radicales libres, el peso molecular promedio en peso M_w se ajusta mediante la temperatura de polimerización y/o la adición de reguladores.

25 La temperatura de transición vítrea del bloque de copolímero (S/B)_A se encuentra preferible en el rango de 5 a 20°C. La temperatura de transición vítrea se ve influenciada por la composición y la distribución de comonómero y puede determinarse mediante Differential Scanning Calorimetry (DSC) o Differential Thermal Analysis (DTA) o calcularse según la ecuación de Fox. La temperatura de transición vítrea se determina por lo regular mediante DSC según ISO 30 11357-2 a una tasa de calentamiento de 20K/min.

El bloque de copolímeros (S/B)_A se compone preferiblemente de 65 a 75 % en peso de estireno y 25 a 35 % en peso de butadieno.

35 Se prefieren copolímeros en bloque o de injerto que contienen uno o varios bloques de copolímero (S/B)_A que se componen de monómeros vinilo aromáticos y dienos con distribución aleatoria. Estos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización aniónica con alquilos de litio en presencia de agentes de aleatorización tales como tetrahidrofurano o sales de potasio. Se prefiere usar sales de potasio con una proporción de iniciador aniónico a sal de potasio en el rango de 25:1 a 60:1. Se emplean de manera particularmente preferida alcoholatos solubles en ciclohexano tales como ter-butilamolato de potasio, los cuales se emplean en una proporción litio-potasio preferiblemente de 30:1 a 40:1. De esta manera puede lograrse simultáneamente una fracción más baja e enlaces 40 1,2 de las unidades de butadieno.

La fracción de los enlaces 1,2 de las unidades de butadieno se encuentra preferiblemente en el rango de 8 a 15%, respecto de la suma de los enlaces 1,2, 1,4-cis y 1,4-trans.

La masa molar promedio en peso M_w del bloque de copolímero (S/B)_A se encuentra por lo regular en el rango de 30.000 a 200.000 g/mol, preferible en el rango de 50.000 a 100.000 g/mol.

45 Pero los copolímeros aleatorios (S/B)_A también pueden prepararse mediante polimerización por radicales libres.

Los bloques (S/B)_A forman en la composición moldeable a temperatura ambiente (23°C) una fase semirrígida que es responsable de una alta ductilidad y alargamientos a la rotura, es decir de un gran estiramiento a una velocidad de extensión baja.

ES 2 391 248 T3

Los copolímero en bloque o de injerto pueden contener adicionalmente

c) al menos un bloque de homopolidieno (B) o de copolímero (S/B)B de 1 a 60 % en peso, preferentemente 20 a 60 % en peso de monómeros viniloaromáticos y 40 a 99 % en peso, preferible 40 a 80 % en peso de dienos con una temperatura de transición vítrea T_{gB} en el rango de 0 a -110°C .

5 La temperatura de transición vítrea del bloque de copolímero (S/B)B se encuentra preferiblemente en el rango de -60 a -20°C . La temperatura de transición vítrea se ve influenciada por la composición y la distribución de monómeros y puede determinarse mediante Differential Scanning Calorimetry (DSC) o Differential Thermal Analysis (DTA) o según la ecuación de Fox. La temperatura de transición vítrea se averigua por lo regular con DSC según ISO 11357-2 a una velocidad de calentamiento de 20K/min.

10 El bloque de copolímero (S/B)B se compone preferiblemente de 30 a 50 % en peso de estireno y 50 a 70 % en peso de butadieno.

Se prefieren copolímeros en bloque o de injerto que contienen uno o varios bloques de copolímero (S/B)B de monómeros viniloaromáticos y dienos con distribución aleatoria. Estos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización aniónica con alquilos de litio en presencia de agentes de aleatorización como tetrahidrofurano o sales de potasio. Se prefiere usar sales de potasio con una proporción de iniciador aniónico a sal de potasio en el rango de 25:1 a 60:1. De esta manera puede lograrse simultáneamente una fracción baja de enlaces 1,2 de las unidades de butadieno.

La fracción de enlaces 1,2 de las unidades de butadieno se encuentra preferiblemente en el rango de 8 a 15%, respecto de la suma de los enlaces 1,2, 1,4-cis y 1,4-trans.

20 Pero los copolímeros aleatorios (S/B)_B también pueden prepararse mediante polimerización por radicales libres.

Los bloques B y/o (S/B)_B que forman la fase blanda pueden distribuirse por toda su longitud de manera uniforme o tener secciones de composición diferente. Se prefieren secciones con dieno (B) y (S/B)B, que pueden combinarse en diferentes secuencias. Son posibles gradientes con proporciones de monómeros que se modifican continuamente, en cuyo caso el gradiente pueden empezar con dieno puro o con una alta fracción de dieno y la fracción de estireno puede aumentar hasta 60 %. También es posible la secuencia de dos o más secciones de gradiente. Los gradientes pueden generarse por sub- o supra-dosificación del agente de aleatorización. Se prefiere establecer una proporción de litio-potasio de más de 40:1 o una cantidad de THF de menos de 0,25 % en volumen respecto del solvente de polimerización, al usar tetrahidrofurano (THF) como agente de aleatorización. Una alternativa es la dosificación simultánea, lenta de dieno y de vinilaromático respecto de la velocidad de polimerización, en cuyo caso la proporción de monómero se controla de manera correspondiente al perfil de composición pretendido a lo largo del bloque blando.

La masa molar promedio en peso M_w del bloque de copolímero (S/B)B se encuentra por lo regular en el rango de 50.000 a 100.000 g/mol, preferible en el rango de 10.000 a 70.000 g/mol.

35 La fracción en peso de la suma de todos los bloques S se encuentra en el rango de 50 a 70 % en peso, y la fracción en peso de la suma de todos los bloques (S/B)A y (S/B)B se encuentra en el rango de 30 a 50 % en peso, cada caso respecto del copolímero en bloque o de injerto.

Se prefiere que los bloques (S/B)A y (S/B)B estén separados uno del otro por un bloque S.

La proporción en peso de los bloques de copolímero (S/B)A a los bloques de copolímeros (S/B)B se encuentra preferiblemente en el rango de 80 : 20 a 50 : 50.

40 Se prefiere emplear copolímeros en bloque con un peso molecular promedio en peso M_w de al menos 100.000 g/mol, que contiene

a) al menos un bloque S de 95 a 100 % en peso de monómeros vinilaromáticos y 0 a 5 % en peso de dienos y

45 b) al menos un bloque de copolímero (S/B)_A de 63 a 80 % en peso monómeros vinilaromáticos y 20 a 37 % en peso de dienos con una temperatura de transición vítrea T_{gA} en el rango de 5 a 30°C , en cuyo caso la fracción de peso de la suma de los bloques S se encuentra en el rango de 50 a 70 % en peso, respecto del copolímero en bloque.

Se prefieren copolímeros en bloque con estructuras lineales, principalmente aquellos con la secuencia de bloques

S_1 -(S/B)_A- S_2 (copolímeros de tres bloques)

$S_1-(S/B)_A-S_2-(S/B)_B-S_3$ o

$S_1-(S/B)_A-S_2-(S/B)_A-S_3$ (copolímeros de cinco bloques),

en cuyo caso S_1 , S_2 y S_3 representan respectivamente un bloque S.

5 Estos se caracterizan por un alto módulo de elasticidad (módulo E) de 1500 a 2000 MPa, una alta tensión de fluencia en el rango de 35 a 42 MPa) y una elongación a la ruptura de más de 30% en mezclas con una fracción de poliestireno por encima de 80 % en peso. Los copolímeros en bloque de SBS con esta fracción de poliestireno muestran en comparación una elongación a la ruptura de solo 3-30 %.

10 Se prefieren copolímeros de tres bloques de la estructura $S_1-(S/B)_A-S_2$ que contienen un bloque $(S/B)_A$ de 70 a 75 % en peso de unidades de estireno y 25 a 30 % en peso de unidades de butadieno. Las temperaturas de transición vítrea pueden determinarse con DSC o calcularse según la ecuación de Gordon-Taylor y se encuentran en el caso de esta composición en el rango de 1 a 10°C. La fracción en peso de los bloques S_1 y S_2 , es respectivamente de 30 % a 35 % en peso, respecto del copolímero de tres bloques. El peso molecular total se encuentra preferentemente en el rango de 150.000 a 350.000 g/mol, particularmente preferible en el rango de 200.000 a 300.000 g/mol.

15 Particularmente se prefieren copolímeros de cinco bloques de la estructura $S_1-(S/B)_A-S_2-(S/B)_A-S_3$, los cuales contienen un bloque $(S/B)_A$ de 70 a 75 % en peso de unidades de estireno y 25 a 30 % en peso de unidades de butadieno. Las temperaturas de transición vítrea pueden determinarse con DSC o calcularse según la ecuación de Gordon-Taylor y se encuentran en el caso de esta composición en el rango de 1 a 10°C. La fracción de peso de la suma de los bloques S_1 y S_2 , respecto del copolímero de 5 bloques es preferiblemente de 50 a 67 % en peso. El peso molecular total se encuentra preferentemente en el rango de 260.000 a 350.000 g/mol. Condicionadas por la arquitectura molecular, las elongaciones a la ruptura aquí pueden lograrse de hasta 300 % en el caso de una fracción de estireno de más de 85 %.

20 Además, los copolímeros en bloque A pueden tener una estructura con forma de estrella que contiene la secuencia de bloque $S_1-(S/B)_A-S_2-X-S_2-(S/B)_A-S_1$ en cuyo caso S_1 y S_2 representan respectivamente un bloque S y X representa el residuo de un agente de acoplamiento polifuncional. Como agente de acoplamiento es adecuado, por ejemplo, aceite vegetal epoxidado, tal como aceite epoxidado de semilla de lino o de soja. En este caso se obtienen estrellas con 3 a 5 puntas. Los copolímeros en bloques con forma de estrella se componen en promedio de dos brazos $S_1-(S/B)_A-S_2$ y dos bloques S_3 unidos por el residuo del agente de acoplamiento y contienen de manera preponderante la estructura $S_1-(S/B)_A-S_2-X(S_3)_2-S_2-(S/B)_A-S_1$, en cuyo caso S_3 representa otro bloque S. El peso molecular del bloque S_3 debe ser menor que el del bloque S_1 . El peso molecular del bloque S_3 corresponden preferiblemente al del bloque S_2 .

25 Tales copolímeros en bloque con forma de estrella pueden obtenerse, por ejemplo, mediante inicio doble, en cuyo caso se agrega una cantidad de iniciador I_1 junto con la de monómeros vinilaromáticos necesaria para la formación del bloque S_1 y una cantidad de iniciador I_2 junto con la de los monómeros vinilaromáticos necesarios para la formación de los bloques S_2 y S_3 después de finalizada la polimerización del bloque $(S/B)_A$. La proporción molar I_1/I_2 es preferiblemente de 0,5:1 a 2:1, particularmente preferible de 1,2:1 a 1,8:1. Los copolímeros en bloque con forma de estrella tienen por lo regular una distribución de masas molares más amplia en comparación con los copolímeros en bloque lineales. Esto conduce a una transparencia mejorada a la vez que una capacidad de flujo constante.

35 Los copolímeros en bloque o de injerto que se componen de los bloques S, $(S/B)_A$ y $(S/B)_B$, por ejemplo copolímeros de 5 bloques de la estructura $S_1-(S/B)_A-S_2-(S/B)_A$, forman una morfología co-continua. Aquí las tres fases distintas se unen en una molécula de polímero. La fase blanda formada a partir de los bloques $(S/B)_B$ facilita en la composición moldeada la resistencia a impactos y es adecuada para interceptar la formación de grietas (crazeas o fisuras). La fase semirrígida formada de los bloques $(S/B)_A$ es responsable de la alta ductilidad y alargamientos a la rotura. El módulo E y la tensión de fluencia pueden ajustarse mediante la fracción de la fase rígida formada de los bloques S y opcionalmente del poliestireno introducido.

40 Como componente C2) las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles contienen 0,1 a 10 por ciento en peso, preferible 1 a 9,9 % en peso, principalmente 0,8 a 5 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno (SEBS). Los copolímeros en bloque de estireno-etileno-butileno (SEBS) adecuados son, por ejemplo, aquellos que pueden obtenerse mediante hidrogenación de los enlaces dobles olefínicos de los copolímeros en bloque C1). Copolímeros en bloque de estireno-etileno-butileno adecuados son, por ejemplo, los tipos Kraton® G, principalmente Kraton® G 1650, disponibles comercialmente.

Componente D

45 Como propelente o agente de soplado (componente D) las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles contienen 1 a 15 por ciento en peso, preferible 3 a 10 por ciento en peso, respecto de la suma de todos los

componentes A) a E), de un propelente físico. Los propelentes pueden ser gaseosos o líquidos a temperatura ambiente (20 a 30°C) y presión normal. Deben tener un punto de ebullición por debajo de la temperatura de ablandamiento de la mezcla polimérica, usualmente en el rango de -40 a 80°C, preferible en el rango de -10 a 40°C. Propelentes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos de C₃ a C₈, halogenados o sin halógenos, como hidrocarburos de C₃ a C₈ alifáticos, alcoholes, cetonas o éteres. Como propelentes alifáticos son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos de C₃ a C₈ alifáticos como n-propano, n-butano, iso-butano, n-pentano, iso-pentano, n-hexano, neopentano, hidrocarburos cicloalifáticos como ciclobutano y ciclopentano, hidrocarburos halogenados como cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de metileno, triclorofluorometano, diclorofluorometano, diclorodifluorometano, clorodifluorometano, diclorotetrafluoretano y mezclas de los mismos. Se prefieren los propelentes libres de halógeno iso-butano, n-butano, iso-pentano, n-pentano, neopentano, ciclopentano y mezclas de los mismos.

La capacidad de retener el propelente después de almacenamiento puede mejorarse y pueden lograrse densidades aparentes mínimas más bajas si el propelente contiene preferiblemente una fracción de 25 a 100 por ciento en peso, particularmente preferible 35 a 95 por ciento en peso, respecto del propelente, iso-pentano o ciclopentano. Las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles de la invención contienen preferiblemente como propelente una mezcla de hidrocarburos de C₃ a C₈ con una fracción de 25 a 100 por ciento en peso, respecto del propelente, iso-pentano o ciclopentano. Se emplean de manera particularmente preferida mezclas de 30 a 98 % en peso, principalmente 35 a 95 % en peso de iso-pentano y 70 a 2 % en peso, principalmente 65 a 5 % en peso de n-pentano.

De manera sorprendente, a pesar del punto de ebullición más bajo de iso-pentano (28°C) y de la presión de vapor más alta (751 hPa) en comparación con el n-pentano puro (36°C; 562 hPa) en mezclas de propelentes con un contenido de iso-pentano de al menos 30 % en peso ha sido hallada una mejor capacidad para retener el propelente y de esta manera una estabilidad al almacenamiento elevada con una mejor capacidad de espumarse a densidades bajas.

Los co-propelentes adecuados son aquellos con una selectividad más baja de la solubilidad para los dominios que forman la fase, por ejemplo gases tales como CO₂, N₂ o gases nobles. Estos se emplean preferiblemente en cantidades de 0 a 10 % en peso, respecto de las partículas poliméricas termoplásticas expandibles.

Componente E

Como componente E las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles contienen 0 a 5 por ciento en peso, preferible 0,3 a 3 por ciento en peso de un agente de nucleación, por ejemplo talco.

Además, a la mezcla polimérica polifásica pueden agregarse aditivos, agentes de nucleación, plastificantes, agentes ignífugos halogenados y libres de halógeno, colorantes y pigmentos solubles e insolubles, inorgánicos y/u orgánicos, agentes de carga y co-propelentes, en tales cantidades que no perjudiquen la formación de dominios ni la estructura de espuma resultante de ésta.

Métodos para la preparación

La mezcla de polímeros con una fase continua y al menos una fase dispersa puede prepararse mezclando dos polímeros termoplásticos incompatibles, por ejemplo en una extrusora.

Las partículas poliméricas termoplásticas expandibles de la invención pueden obtenerse mediante un proceso en el que

a) se produce una mezcla de polímeros con una fase continua y al menos una dispersa mezclando los componentes A) a C) y opcionalmente E),

b) estas mezclas se impregnan con un propelente D) y

c) se granulan para producir partículas poliméricas termoplásticas expandibles mediante granulación por debajo de agua a una presión en el rango de 0,15 a 1 MPa (1,5 a 10 bar).

El diámetro promedio de la fase dispersa de la mezcla polimérica preparada en la etapa a) se encuentra preferiblemente en el rango de 1 a 2000 nm, particularmente preferible en el rango de 100 a 1500 nm.

En otra forma de realización la mezcla de polímeros también puede granularse primero en la etapa b) y a continuación en una etapa c) en fase acuosa bajo presión y temperatura elevada volver a impregnar con un propelente D) los granulos para producir partículas poliméricas termoplásticas expandibles. Estas pueden aislarse a

ES 2 391 248 T3

continuación después de enfriarse por debajo de la temperatura de fusión de la matriz polimérica u obtenerse directamente mediante despresurización como partículas de espuma previamente espumadas.

5 Particularmente se prefiere un proceso continuo en el que en la etapa a) se funde un polímero de estireno termoplástico A) que forma la fase continua, por ejemplo poliestireno, en una extrusora de dos tornillos y para formar la mezcla de polímeros se mezcla con una poliolefina B1) y B2) que forman la fase dispersa así como los facilitadores de compatibilidad C1) y C2) y opcionalmente el agente de nucleación E) y a continuación la fusión de polímeros se lleva en la etapa b) a través de uno o varios elementos de mezcla estáticos y/o dinámicos y se impregna con el propelente D). El material fundido cargado con propelente puede extrudirse y cortarse a continuación a través de una boquilla o dado correspondiente para producir placas, hebras o partículas de espuma.

10 Mediante una granulación bajo de agua (GBA) el material fundido que sale de la boquilla también puede cortarse directamente en partículas de polímero expandibles o inyectadas de manera dirigida. Establecer la contrapresión adecuada y una temperatura adecuada en el baño de agua de la GBA permite de esta manera una producción dirigida de partículas de espuma.

15 Para producir las partículas de polímero expandibles, la granulación bajo agua se realiza por lo regular a presiones en el rango de 0,15 a 1 MPa (1,5 a 10 bar). La chapa de boquillas tiene por lo regular varias cavidades con varios agujeros. Con un diámetro de agujero en el rango de 0,2 a 1 mm se obtienen partículas poliméricas expandibles que tienen un diámetro de partícula promedio preferido en el rango de 0,5 a 1,5 mm. Las partículas poliméricas expandibles con distribución estrecha de tamaños de partículas y un diámetro de partícula promedio en el rango de 0,6 a 0,8 mm después de espumar previamente conducen a un llenado mejor de los sistemas de moldeamiento automático que tienen un diseño más fino de la pieza moldeada. De esta manera se logra una mejor superficie de la pieza moldeada con menos volumen de intersticios.

20 Las partículas redondas u ovaladas obtenidas se espuman para tener un diámetro en el rango de 0,2 a 10 mm. Su densidad aparente se encuentra preferentemente en el rango de 10 a 100 g/l.

Se obtiene una mezcla de polímeros preferida en la etapa a) mezclando

25 A) 45 a 97,8 por ciento en peso, principalmente 55 a 78,1 % en peso de polímeros de estireno,

B1) 1 a 45 por ciento en peso, principalmente 4 a 25 % en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el rango de 105 a 140°C,

B2) 0 a 25 por ciento en peso, principalmente 5 a 10 % en peso de una poliolefina con un punto de fusión por debajo de 105°C,

30 C1) 0,1 a 25 por ciento en peso, principalmente 6 a 15 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o de estireno-isopreno,

C2) 0,1 a 10 por ciento en peso, principalmente 0,8 a 3 % en peso de un copolímero en bloque de estireno-etileno-butileno,

E) 0 a 5 por ciento en peso, principalmente 0,3 a 2 % en peso de un agente de nucleación,

35 y

en la etapa c) se impregna con 1 a 15 % en peso, principalmente 3 a 10 % en peso de un propelente D), en cuyo caso la suma de A) a E) da como resultado 100 % en peso, y se granula en la etapa c).

Para mejorar la capacidad de procesamiento, las partículas poliméricas termoplásticas expandibles terminadas pueden recubrirse con ésteres de glicerina, antiestáticos o agentes anti-pegadura.

40 Las partículas redondas u ovaladas obtenidas se espuman para tener un diámetro en el rango de 0,2 a 10 mm. Su densidad aparente se encuentra preferentemente en el rango de 10 a 100 g/l.

45 La soldadura de las perlas de espuma previamente espumadas para producir piezas moldeadas y las propiedades mecánicas resultantes de esto, se mejoran principalmente mediante recubrimiento de las partículas poliméricas termoplásticas expandibles con un estearato de glicerina. Particularmente se prefiere usar un recubrimiento de 50 a 100 % en peso de estearato de glicerina (GTS), 0 a 50 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS) y 0 a 20 % en peso de ácido silícico.

5 Las partículas poliméricas termoplásticas expandibles P1 pueden espumarse previamente mediante aire caliente o vapor de agua en partículas de espuma con una densidad en el rango de 8 a 200 kg/m³, preferible en el rango de 10 a 80 kg/m³, principalmente en el rango de 10 a 50 kg/m³ y a continuación soldarse en un molde cerrado para formar cuerpos moldeados de espuma. En tal caso, la presión de procesamiento se selecciona tan baja que la estructura de dominios se conserva en las membranas de celda, soldadas para proporcionar las piezas moldeadas de espuma moldeada. Usualmente se selecciona una sobrepresión en el rango de 0,05 a 0,15 MPa (0,5 a 1,5 bar), principalmente 0,7 a 1,0 bar.

10 Las espumas moldeadas P1 obtenidas de esta manera tienen preferiblemente celdas de un tamaño promedio en el rango de 50 a 250 μm y una fase dispersa orientada con forma de fibra en las paredes de las celdas de las espumas de partícula termoplásticas con un diámetro promedio en el rango de 10 a 1000 nm, particularmente preferible en el rango de 100 a 750 nm.

Partículas de espuma P2

15 Como partículas de espuma P2 pueden emplearse partículas de espuma distintas de las partículas de espuma P1 de la invención, compuestas principalmente de polímeros de estireno o poliolefinas, tales como polipropileno expandido (EPP), polietileno expandido (EPE) o poliestireno expandible previamente espumado (EPS). También pueden emplearse combinaciones de diferentes partículas de espuma. Se trata preferentemente de materiales termoplásticos. También pueden usarse polímeros reticulados, por ejemplo partículas de espuma de poliolefina reticuladas por radiación.

20 Las partículas de espuma a base de polímeros de estireno pueden obtenerse mediante espumado previo de EPS con aire caliente o vapor de agua en un pre-expansor a la densidad deseada. Mediante uno o varios procesos de espumado previo en un pre-expansor presurizado o continuo pueden obtenerse densidades aparentes finales por debajo de 10 g/l.

25 Para producir placas de aislamiento con alta capacidad de aislamiento térmico se usan de manera particularmente preferida polímeros de estireno espumados previamente, expandibles que contienen sólidos atóxicos como negro de humo, aluminio, grafito o dióxido de titanio, principalmente grafito de una granulometría promedio en el rango de 1 a 50 μm de diámetro de partícula, en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, principalmente 2 a 8 % en peso, respecto de EPS, y se conocen, por ejemplo, de EP-B 981 574 y EP-B 981 575.

30 Partículas de espuma P2 particularmente termoestables y resistentes a los solventes se obtienen de polímeros de estireno expandibles, por ejemplo polímeros de α-metilestireno/acrilonitrilo (AMSAN) como copolímeros de α-metilestireno/acrilonitrilo o terpolímeros de α-metilestireno/estireno/acrilonitrilo, su preparación se describe en WO 2009/000872. Además, pueden emplearse partículas de espuma P2 a base de interpolímeros de estireno-olefina o polímeros de estireno modificados para resistencia a impacto, tales como poliestireno resistente a impacto (HIPS).

35 En el proceso también puede emplearse partículas de espuma trituradas a partir de cuerpos moldeados reciclados. Para preparar las espumas moldeadas de la invención, los reciclados de espuma triturados pueden emplearse en un 100 % o, por ejemplo, en fracciones de 2 a 90 % en peso, principalmente 5 a 25 % en peso, respecto de las partículas de espuma P2, junto con producto nuevo sin que la solidez y las propiedades mecánicas se perjudiquen sustancialmente.

40 Las partículas de espuma P2 también pueden contener aditivos, agentes de nucleación, plastificantes, agentes ignífugos halogenados o libres de halógeno, colorantes y pigmentos solubles e insolubles, inorgánicos y/u orgánicos o materiales de carga en cantidades usuales.

Producción de espumas moldeadas

45 Las partículas de espuma P1 que pueden obtenerse a partir de las partículas poliméricas termoplásticas de la invención muestran una compatibilidad sorprendentemente buena con las partículas de espuma P2 y por lo tanto pueden soldarse con éstas. En tal caso también pueden usarse perlas espumadas previamente de diferente densidad. Para producir las espumas moldeadas de la invención preferiblemente se emplean partículas de espuma P1 y P2, que tienen respectivamente una densidad en el rango de 5 a 50 kg/m³.

Según una modalidad, las partículas de espuma P1 y P2 pueden mezclarse y sinterizarse en un molde con aire caliente o vapor de agua.

50 La mezcla empleada se compone preferiblemente de 10 a 99 % en peso, particularmente preferible 15 a 80 % en peso de partículas de espuma P1 y 1 a 90 % en peso, particularmente preferible 20 a 85 % en peso de partículas de espuma P2.

En otra modalidad las partículas de espuma P1 y P2 pueden envasarse en un molde esencialmente libres de mezcla y sinterizarse con aire caliente o vapor de agua. Por ejemplo, las partículas de espuma P1 y P2 pueden envasarse en una o varias capas y sinterizarse con aire caliente o vapor de agua.

5 Con las alternativas de proceso según la invención pueden diseñarse de múltiples maneras piezas moldeadas de espuma moldeada y pueden adaptarse en sus propiedades a la aplicación deseada. Para este propósito en la mezcla pueden variarse las proporciones de cantidades, la densidad o también el color de las partículas de espuma P1 y P2. Resultan piezas moldeadas con perfiles de propiedades únicos.

10 Para este propósito pueden utilizarse, por ejemplo, máquinas de moldeamiento que son adecuadas para la producción de piezas moldeadas con diferente distribución de densidad. Estas tienen por lo regular uno o varios elementos deslizantes que pueden retirarse después de cargar las diferentes partículas de espuma P1 y P2 o durante el proceso de soldadura. Pero también es posible que un tipo de partículas de espuma P1 o P2 se cargue y se suelde y a continuación el otro tipo de las partículas de espuma sea cargado y soldado con la parte ya presente de la pieza moldeada de espuma.

15 De esta manera también pueden producirse piezas moldeadas, por ejemplo rampas para enviar productos sueltos, en las que por ejemplo, se han fabricado aletas o patas a partir de partículas de espuma P1 y el cuerpo moldeado restante se ha fabricado de partículas de espuma P2.

Debido a la compatibilidad de las partículas de espuma P1 y P2 es posible reciclar prácticamente un tipo puro sin separar los componentes individuales.

Uso de las partículas poliméricas termoplásticas expandibles y de las espumas moldeadas

20 Debido al perfil de propiedades que se encuentra entre las espumas moldeadas de polipropileno expandido (EPP) y de poliestireno expandible (EPS), las espumas moldeadas que pueden obtenerse de las partículas poliméricas termoplásticas de la invención son adecuadas en principio para las aplicaciones usuales de ambos tipos de espuma. Los cuerpos moldeados hechos de partículas de espuma P2 son adecuados para producir muebles, materiales para empacar, en la construcción de casas, en construcción en seco o construcción de interiores, por ejemplo como laminados, material aislante, elementos de pared o de techo, o también en vehículos automotores.

25 Debido a su elasticidad se usan principalmente para materiales para empacar que amortiguan los impactos, material de núcleo para defensas de vehículos automotores, para revestimiento interno de vehículos automotores, como material de acolchonamiento, así como material de aislamiento térmico y sónico. Las espumas moldeadas de la invención son adecuadas principalmente para producir materiales para empacar y para amortiguar o para paquetes con mejor resistencia a quebrarse o a agrietarse.

Debido a su elasticidad las espumas moldeadas también son adecuadas como revestimiento interno de cascos protectores, como cascos para esquiar, para montar en motocicletas o bicicletas, para amortiguar impactos mecánicos o en el campo del deporte y del tiempo libre, o como materiales de núcleo para tablas de surf.

35 Pero también son posibles aplicaciones en el campo de la construcción gracias a los altos niveles de aislamiento térmico y sónico. Para aislar pisos se usan habitualmente placas de espuma que se ponen directamente sobre los pisos de concreto. Esto es particularmente importante en calefacciones de piso debido al aislamiento térmico hacia abajo. Las tuberías de agua caliente se colocan en regiones perfiladas correspondientes de las láminas de espuma. Sobre las placas de espuma se aplica una capa de cemento sobre la cual puede colocarse luego el piso de madera o de alfombra. Las placas de espuma actúan adicionalmente como aislamiento del ruido de pasos.

40 Los cuerpos moldeados también son adecuados como material de núcleo para construcciones tipo sándwich en construcción de barcos, aviones, plantas de energía eólica y automóviles. Pueden servir, por ejemplo, para la producción de piezas de automóviles, como el piso del maletero, perchas y revestimiento interno de puertas.

45 Las piezas moldeadas compuestas se emplean preferiblemente para la producción de muebles, de materiales para empaquetar, en la construcción de casas, en la construcción en seco o en la construcción de interiores, por ejemplo como laminados, materiales para aislamiento, elementos de pared o de techo. Las nuevas piezas moldeadas compuestas se usan preferentemente en la construcción de automóviles, por ejemplo como revestimientos de puertas, tableros de mandos, consolas, viseras para el sol, defensas, alerones aerodinámicos y similares.

50 Debido a la elasticidad y la resistencia al agrietamiento más altas, a la vez que a una resistencia a la compresión más alta en comparación con las espumas moldeadas hechas de poliestireno expandible (EPS), las partículas de espuma P2 son adecuadas principalmente para producir tarimas. Para mejorar la durabilidad de las tarimas éstas pueden pegarse opcionalmente con madera, plástico o metal o revestirse por todos los lados con láminas plásticas, hechas por ejemplo de poliolefinas o de copolímeros en bloques de estireno-butadieno.

Ejemplos

Materiales de partida:

Componente A:

- 5 Poliestireno con un índice de viscosidad de material fundido MVI (200°C/5kg) de 2,9 cm³/10 min (PS 158K de la BASF SE, M_w = 280.000 g/mol, número de viscosidad VN 98 ml/g)

Componente B:

B1.1: Polietileno PE-LLD (LL1201 XV, Exxon Mobile, densidad 0,925 g/L, MVI = 0,7 g/10 min, punto de fusión 123°C)

B2.1: polietileno copolímero de etileno-octeno (Engage® 8411 de la Dow, densidad 0,880 g/L, MVI = 18 g/10 min, punto de fusión 72°C)

- 10 B2.2: Polietileno copolímero de etileno-octeno (Exact®, 210 de la empresa ExxonMobile, densidad 0,902 g/L, MVI = 10 g/10 min, punto de fusión 95°C)

Componente C:

C1.1: Styrolux® 3G55, copolímero en bloques de estireno-butadieno de la BASF SE,

C1.2: Styroflex® 2G66, copolímero en bloques de estireno-butadieno, termoplástico elástico (S-TPE) de la BASF SE,

- 15 C1.3: copolímero en bloques de estireno-butadieno de la estructura S₁-(S/B)_A-S₂-(S/B)_A-S₁, (20-20-20-20-20 % en peso), peso molecular promedio en peso 300.000 g/mol

C2.1: Kraton G 1650, copolímero en bloques de estireno-etileno de la Kraton Polymers LLC

C2.2: Kraton G 1652, copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno de la Kraton Polymers LLC

Componente D:

- 20 Mezcla de propelentes hecha de iso-pentano y n-pentano, mientras no se haya anotado algo diferente se empleó pentano S (20 % en peso de iso-pentano, 80 % en peso de n-pentano).

Componente E:

Talco (HP 320, Omyacarb)

Preparación del copolímero en bloques C1.3

- 25 Para preparar el copolímero lineal en bloques de estireno-butadieno C1.3 en una autoclave agitada de acero inoxidable, de doble pared y 10 litros, que tiene un agitador de cuchilla transversal se cargaron 5385 ml de ciclohexano, se titularon 60°C con 1,6 ml sec-butil-litio (BuLi) hasta la aparición de color amarillo provocado por 1,1-difeniletileno como indicador y a continuación se mezcló con 3,33 ml de una solución de sec.-butil-litio de 1,4 M para iniciar y 0,55 ml de una solución de ter.-amilato de potasio (KTA) de 0,282 M como agente de aleatorización. A
- 30 continuación se adicionó la cantidad necesaria para preparar el primer bloque S de estireno (280 g de estireno 1) y se polimerizó. Los otros bloques se anexaron de modo correspondiente a la estructura y composición indicadas adicionando secuencialmente las cantidades correspondientes de estireno o de estireno y butadieno hasta lograr una conversión completa respectiva. Para preparar los bloques de copolímero se adicionaron simultáneamente en
- 35 varias porciones estireno y butadieno y se limitó la temperatura máxima contra-enfriando a 77°C. Para el copolímero en bloque K1-3 se requirieron 84 g de butadieno 1 y 196 g de estireno 2 para el bloque (S/B)_A, 280 g de estireno 3 para el bloque S₂, 84 g de butadieno B2 y 196 g de estireno 4 para el bloque (S/B)_A y 280 g de estireno 5 para el bloque S₁

- 40 Las cadenas de polímeros vivas fueron terminadas mediante la adición de 0,83 ml de isopropanol, y se utilizó 1,0% de CO₂/ 0,5% de agua, respecto del sólido, para la acidificación, y se agregó una solución de estabilizador (0,2% de Sumilizer GS y 0,2% de Irganox 1010, en cada caso respecto del sólido). El ciclohexano fue evaporado en un horno de secado en vacío.

El peso molecular promedio en peso M_w para el copolímero de bloques C1.3 es de 300.000 g/mol.

Mediciones en las piezas moldeadas

Se realizaron diferentes mediciones mecánicas en las piezas moldeadas con el fin de demostrar la elasticación de la espuma.

- 5 La deformación residual ϵ_{rest} de las piezas moldeadas de espuma se determinó a partir de la histéresis simple a 75% de compresión (avance 5mm/min) de acuerdo con la ISO 3386-1. La deformación residual ϵ_{rest} es la fracción porcentual después de 75% de compresión que le falta al cuerpo comprimido para la altura original. En los ejemplos de la invención se observa una ostensible elasticación en comparación con EPS puro, la cual es reconocible en la muy alta capacidad de retorno (resiliencia).
- 10 La resistencia a la compresión se determinó de acuerdo con la DIN-EN 826 a 10 % de compresión y la resistencia a la flexión se determinó según DIN-EN 12089. La energía de flexión se determinó a partir de los valores de medición para la resistencia a la flexión.

Ejemplos 1 a 3

- 15 En una extrusora de dos tornillos de la empresa Leitz ZE 40 se fundieron los componentes A) a C) a 240 - 260°C / 140 bar y se mezclaron con talco como agente de nucleación (componente E) (véase Tabla 1). A continuación al polímero fundido se introdujo a presión pentano S (20% de iso-pentano, 80 % de n-pentano) como propelente (componente D) y se incorporó de manera homogénea al polímero fundido a través de dos mezcladores estáticos. Después la temperatura se redujo a través de un enfriador a 180°-195°C. Después de homogeneizar adicionalmente a través de dos mezcladores estáticos, el polímero fundido se inyectó con 50 kg/h a través de una placa perforada
- 20 acondicionada a 240 - 260°C, a una presión de 200 - 220 bar (0,6 mm de diámetro de agujero con 7 cavidades x 7 agujeros o 0,4 mm de diámetro de agujero con 7 cavidades x 10 agujeros). La hebra de polímero se machacó por medio de granulación bajo agua a 1,1-1,0 Mpa (11-10 bar) de presión bajo agua a 40°C-50°C de temperatura de agua, de tal modo que se obtuvo un minigranulado cargado con propelente, con distribución estrecha de tamaños de partículas ($d' = 1,1$ mm a 0,6 mm de diámetro de agujero y 0,8 mm a 0,4 mm de diámetro de agujero).
- 25 El granulado que contiene propelente se procesó en un pre-expansor de EPS en perlas de espuma de baja densidad (espumado previamente de 15-25 g/L) y se procesó en una máquina automática de moldeo de piezas de EPS a una sobrepresión de 0,07-0,11 MPa (0,7-1,1 bar) en piezas moldeadas.

El registro de microscopía electrónica de transmisión (TEM) puede reconocerse la distribución dispersa del polietileno (regiones claras) en el minigranulado que contiene propelente (Figura 1), lo que contribuye a la elasticación en la espuma. Los dominios de PE del minigranulado cargado con propelente se encuentran en tal caso en el orden de tamaño de 200 a 1500 nm.

Como componentes de recubrimiento se usó 70 % en peso de triestearato de glicerina (GTS) y 30 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS). El agente de recubrimiento tuvo un efecto positivo en la soldadura de las perlas de espuma, espumadas previamente. Para formar la pieza moldeada. La resistencia a la flexión pudo elevarse a 250 y 310 KPa, frente a 150 kPa de las piezas moldeadas obtenidas a partir de los granulados no recubiertos.

Los pequeños tamaños de partículas de 0,8 mm mostraron un mejoramiento en el caso de la capacidad de procesamiento en pieza moldeada respecto de tiempos para desmoldar y comportamiento de carga del molde herramienta. Adicionalmente, la superficie de la pieza moldeada se volvió más homogénea que en las partículas con 1,1 mm de diámetro.

Tabla 1 Composición de las partículas poliméricas expandibles (EPS) en fracciones de peso y propiedades de las piezas moldeadas de espuma

Ejemplo	1	2	3
Composición de las partículas expandibles			
Componente A)	69,8	71,1	76,9
Componente B1.1)	17,8	9,4	7,5
Componente B2.1)	-	8,7	4,7
Componente C1.1)	1,6	1,6	1,6
Componente C2.1)	1,6	1,6	0,9

(continuación)

Ejemplo	1	2	3
Composición de las partículas expandibles			
Componente D)	7,4	5,7	6,5
Componente E)	1,9	1,9	1,9
Propiedades de la pieza moldeada de espuma			
Densidad de la espuma [g/L]	20,2	23,2	20,9
Densidad mínima [g/L]	18,0	19,8	17,0
Resistencia a compresión 10% [kPa]	82	104	100
Resistencia a flexión [kPa]	265	321	311
Energía de flexión [Nm]	4,5	5,8	4,6
Deformación residual [%]	34	33	32

Ejemplos 4 a 9

- 5 De manera análoga al proceso según el ejemplo 1 se preparó un granulado de polímero cargado con propelente con los componentes y cantidades que se indican en la Tabla 2. Como propelente se empleó una mezcla de 95 % en peso de iso-pentano, 5 % en peso de n-pentano. El granulado que contiene propelente presentó una distribución estrecha de tamaños de partícula ($d' = 1,2$ mm a 0,65 mm de diámetro de agujero).
- 10 El granulado que contiene propelente fue procesado en un pre-expansor de EPS en perlas de espuma de baja densidad (15-25 g/L de pre-espumado) y fue procesado en una máquina automática de moldeamiento de EPS a una sobrepresión de 0,09-0,14 MPa (0,9 - 1,4 bar) en piezas moldeadas.
- Como componentes de recubrimiento se usó 70 % en peso de triestearato de glicerina (GTS) y 30 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS). El agente de recubrimiento tuvo un efecto positivo en la soldadura de las perlas de espuma espumadas previamente para formar la pieza moldeada.
- 15 En el registro de microscopía electrónica de transmisión (TEM) puede reconocerse la distribución dispersa del polietileno (fase P1 regiones claras) y distribución dispersa del copolímero en bloques de estireno-butadieno (fase P2, regiones oscuras) en el minigranulado que contiene propelente (Figura 2), las que más tarde contribuyen a la elastificación. Los dominios de PE del minigranulado cargado con propelente se encuentran en tal caso en el orden de tamaño de 200 a 1000 nm, los dominios del copolímero en bloques de estireno-butadieno en el orden de tamaños de 200 a 1500 nm.
- 20

Tabla 2: Composición de las partículas poliméricas expandibles (EPS) en fracciones de peso y propiedades de las piezas moldeadas de espuma

Ejemplo	4	5	6	7	8	9
Composición de las partículas expandibles						
Componente A)	73,0	67,6	65,1	69,8	67,6	69,8
Componente B1.1)	8,1	7,5	7,2	7,7	7,5	7,7
Componente B2.2)	5,0	4,7	8,1	8,7	4,7	8,7
Componente C1.1					13,0	5,8
Componente C1.2	6,0	13,0	12,6	5,8		
Componente C2.1					0,7	1,3
Componente C2.2	0,8	0,7	0,7	1,3		
Componente D (95 % iso-Pentano, 5 % n-Pentano)	6,5	6,1	5,8	6,3	6,1	6,3
Componente E)	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5
Propiedades de la pieza moldeada de espuma						
Densidad de la espuma [g/L]	19,3	19,4	19,5	19,5	21,3	21,6
Resistencia a compresión 10 % [kPa]	97	96	86	94	95	94

(continuación)

Ejemplo	4	5	6	7	8	9
Propiedades de la pieza moldeada de espuma						
Ejemplo	4	5	6	7	8	9
Resistencia a flexión [kPa]	282	286	240	282	278	280
Energía de flexión [Nm]	4,8	5,8	5,1	5,5	5,7	5,4

Ejemplos 10 a 19

- 5 En una extrusora de dos tornillos de la empresa Leitritz ZSK 18 se fundieron los componentes A, B y C a 220-240°C / 130 bar (véase Tabla 3). A continuación, al polímero fundido se inyectaron 7,5 fracciones de pentano S (20% de iso-pentano, 80 % de n-pentano) como propelente (componente D) y se introdujeron al polímero fundido a través de dos mezcladores estáticos. Después la temperatura se redujo mediante un refrigerador a 180°-185°C. A la corriente principal de material fundido cargada con propelente, a través de una extrusora lateral se dosificó 1 fracción de talco (componente E) en forma de una tanda como agente de nucleación. Después de homogeneizar por medio de dos mezcladores estáticos, el material fundido se enfrió a 140°C y se extruyó a través de una placa perforada calentada (4 agujeros con 0,65 mm de perforación y 280°C de temperatura de placa perforada) la hebra de polímero se machacó mediante granulación bajo agua a una presión bajo agua de 1,2 MPa (12 bar), 45°C de temperatura de agua, de tal modo que se obtuvo un minigranulado cargado con propelente que tiene una distribución estrecha de tamaños de partícula (d'= 1,1 mm).

El granulado que contiene propelente se procesó en un pre-expansor de EPS en perlas de espuma de baja densidad (15-25 g/L de espumado previo) y se procesó en una máquina automática de moldeamiento de EPS a una sobrepresión de 0,09 - 0,14 MPa (0,9 - 1,4 bar) para producir piezas moldeadas.

- 20 Como componentes de recubrimiento se usó 70 % en peso de triestearato de glicerina (GTS) y 30 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS). El agente de recubrimiento tuvo un efecto positivo en la soldadura de las perlas de espuma espumadas previamente para formar la pieza moldeada.

Tabla 3: Composición de las partículas poliméricas expandibles en partes de peso y propiedades de las piezas moldeadas de espuma

Ejemplos	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Composición										
Comp. A tipo GPPS	158K	158K	158K	158K	158K	158K	158K	158K	168N	168N
Comp. A [% en peso]	84	78	73	65	61	73	61	50	73	61
Comp. B1.1 [% en peso]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Comp. B2.1 [% en peso]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Comp. C1.3 [% en peso]		6,25	11,50	18,75	22,75	6,25	12,5	18,75	11,5	12,5
Comp. C2.1 [% en peso]						5,25	10,5	15,75		10,5
Comp. C1.1 [% en peso]	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Comp. D [% en peso]	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Comp. E [% en peso]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades de espuma										
Densidad de la espuma [g/L]	22,0	21,8	22,6	23,5	26,6	22,8	22,5	33,0	23,8	25,5
Resistencia a compresión a 10 % [kPa]	103	103	100	110	106	112	109	116	130	116
Resistencia a flexión [kPa]	301	287	293	308	313	299	301	330	322	330

ES 2 391 248 T3

(continuación)

Ejemplos	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Propiedades de espuma										
Energía de flexión [Nm]	4,6	5,1	5,5	6,0	6,7	5,6	5,8	7,4	6,0	7,4
Deformación residual [%]	32	30	33	31	32	28	28	32	29	32

Ejemplo 20

- 5 En una extrusora de dos tornillos de la empresa Leirritz ZSK 18 se fundieron 76,5 % en peso de poliestireno 158K, 7,6 % en peso de polietileno LLDPE 1201XV, 8,5 % en peso de polietileno EOC Exact® 210 y 1,2 % en peso de SEBS Kraton® G1650 a 220-240°C / 180-190 bar. A continuación al polímero fundido se inyectaron 6,1 % en peso de una mezcla de 5 % en peso de n-pentano: 95 % en peso de iso-pentano como propelente (componente D) y se incorporaron homogéneamente al polímero fundido mediante dos mezcladores estáticos. Después la temperatura se redujo mediante un refrigerador a 180°-185°C. A la corriente principal de material fundido cargado con propelente a través de una extrusora lateral se dosificó 0,5 % en peso de talco en forma de una tanda como agente de nucleación (componente E) (véase Tabla 4a). Después de homogeneizar mediante otros dos mezcladores estáticos se enfrió el material fundido a 155°C y se extruyó a través de una placa agujereada (4 agujeros con 0,65 mm de perforación y 280°C de temperatura de placa perforada). La hebra del polímero se machacó mediante granulación bajo agua a una presión bajo agua de 1,2 MPa (12 bar), 45°C de temperatura de agua), de modo que se obtuvo un minigranulado cargado con propelente con una estrecha distribución de tamaños de partículas (d'= 1,25 mm).

Ejemplos 21 a 35

Los ejemplos 21 a 35 se realizaron de manera análoga al ejemplo 20 con las cantidades y las diversas composiciones de propelente listadas en las tablas 4a y 4b.

- 20 Los ensayos de retención de propelente se realizaron en una caja cilíndrica de cinc con una capa interna de PE, la cual poseía un diámetro de 23 cm y una altura de 20 cm. En las bolsas de PE se envasó el minigranulado con contenido de propelente producido mediante extrusión de tal modo que la caja de cinc estuvo completamente llena hasta el borde.

- 25 A continuación los recipientes cerrados se almacenaron de manera intermedia durante 16 semanas a temperatura ambiente (20-22 °C) y a continuación se abrieron para determinar el contenido de propelente del minigranulado, la capacidad de espumarse a una densidad mínima de espuma y el contenido de propelente después de espumar previamente el minigranulado a una densidad mínima de espuma. En tal caso el contenido de propelente del minigranulado se determinó después de calentar en la estufa de secado a 120°C mediante retro-pesaje hasta que la masa fue constante.

- 30 La capacidad de espumarse se estudió en una caja de vapor mediante tratamiento con vapor saturado no presurizado y además se determinó la densidad aparente mínima encontrada con el tiempo de espumado asociado. A continuación se midió el contenido residual de propelente en las perlas espumadas previamente por medio de análisis de cromatografía de gases (estándar interno n-hexano / disolución en una mezcla de 40 partes de tolueno : 60 partes de triclorobenceno).

- 35 Con el fin de reducir el tiempo de los ensayos de almacenamiento y hacer más ostensibles las diferencias, los recipientes ya abiertos se colocaron en una campana de extracción (velocidad de succión: 360 m³/h) a temperatura ambiente (20-22°C) y después de 7 días y 14 días nuevamente se estudiaron el contenido de propelente del minigranulado y la capacidad de espumarse a densidad mínima de espumado.

- 40 Los ejemplos muestran que con fracciones más altas de iso-pentano se mejora la capacidad de retención de propelente después del almacenamiento y pueden lograrse densidades aparentes mínimas.

Tabla 4a

Ejemplos	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Composición									
Comp. A [% en peso]	76,5	72,8	72,8	67,2	67,2	63,2	63,2	71,3	67,5
Comp. 81.1 [% en peso]	7,6	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6	7,6	9,5	13,3

ES 2 391 248 T3

(continuación)

Ejemplos	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Composición									
Comp. B2.2 [% en peso]	8,5	12,3	12,3	12,3	12,3	8,5	8,5	4,7	4,7
Comp. C1.2 [% en peso]	0,0	0,0	0,0	5,7	5,7	13,3	13,3	7,6	7,6
Comp. C2.1 [% en peso]	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8
Comp. D [% en peso]	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Comp. D n-/ iso-Pentano	5/95	80 / 20	5/95	80/20	5/95	80/20	5/95	5/95	5/95
Comp. E [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
16 días de almacenamiento cerrado									
Contenido de propelente [% en peso]	4,5	4,9	5,0	5,0	5,0	5,3	4,9	5,0	5,1
Densidad aparente mínima [g/L]	20,0	31,3	22,7	23,3	20,0	26,3	20,8	18,5	18,5
Contenido de propelente residual [% en peso]	2,1	1,7	2,4	1,2	2,5	2,2	2,8	3,2	3,6
Tiempo de espumado previo [s]	1800	1800	900	1800	1200	300	600	720	720
+7 días de almacenamiento abierto									
Contenido de propelente [% en peso]	4,1	3,1	3,9	3,2	3,9	3,7	4,2	4,4	4,4
Densidad aparente mínima [g/L]	22,7	220,0	38,5	100,0	33,3	38,5	23,8	18,5	20,8
Tiempo de espumado previo [s]	1800	1800	1800	1200	1800	1200	900	1800	1800
+14 días de almacenamiento abierto									
Contenido de propelente [% en peso]	3,9	2,7	3,5	2,8	3,5	3,3	3,9	4,3	4,3
Densidad aparente mínima [g/L]	23,8	220,0	50,0	270,0	45,5	50,0	27,8	20,8	21,7
Tiempo de espumado previo [s]	1800	1800	1800	1200	1800	1200	900	1800	1800

Tabla 4b

Ejemplos	29	30	31	32	33	34	35
Composición							
Comp. A [% en peso]	70,9	70,9	70,9	67,2	67,5	67,5	67,2
Comp. B1.1 [% en peso]	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6	7,6	7,5
Comp. B2.2 [% en peso]	8,5	8,5	8,5	4,7	4,7	4,7	4,7
Comp. C1.2 [% en peso]	5,7	5,7	5,7	13,2	13,3	13,3	13,2
Comp. C2.1 [% en peso]	1,2	1,2	1,2	0,8	0,8	0,8	0,8
Comp. D [% en peso]	5,7	5,7	5,7	6,1	5,7	5,7	6,1
Comp. D n- / iso-Pentano	80 / 20	40/60	5/95	80/20	80/20	40/60	5/95
Comp. E [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
16 Días de almacenamiento cerrado							
Contenido de propelente [% en peso]	5,1	5,2	5,3	5,7	5,6	5,7	5,6
Densidad aparente mínima [g/L]	22,7	20,0	20,0	25,0	25,0	17,9	17,9
Contenido de propelente residual [% en peso]	1,4	2,4	3,4	2,4	2,1	2,7	3,3
Tiempo de espumado previo [s]	420	600	720	150	150	180	180
Ejemplos	29	30	31	32	33	34	35
+7 Días de almacenamiento abierto							
Contenido de propelente [% en peso]	3,5	3,7	4,5	4,1	3,8	3,8	4,5
Densidad aparente mínima [g/L]	33,8	25,0	20,2	27,8	31,3	21,7	20,0
Tiempo de espumado previo [s]	2700	1620	1200	600	600	900	300
+14 Días de almacenamiento abierto							
Contenido de propelente [% en peso]	3,0	3,3	4,2	3,8	3,4	3,5	4,2
Densidad aparente mínima [g/L]	50,0	42,9	22,1	42,9	38,5	26,3	23,7
Tiempo de espumado previo [s]	1800	1800	1800	600	1200	1200	360

5

Ejemplos 36 a 55: Producción de piezas moldeadas a partir de partículas de espuma P1 y P2

Producción de las partículas de espuma P1:

5 En una extrusora de dos tornillos de la empresa Leitz ZE 40 se fundieron los componentes A) a C) a 240 - 260°C / 140 bar y se mezclaron con talco como agente de nucleación (componente E) (véase Tabla 1). A continuación al polímero fundido se inyectó la mezcla de propelente compuesta de 95 % en peso de iso-pentano, 5 % en peso de n-pentano (componente D) y se incorporó de manera homogénea al polímero fundido mediante dos mezcladores estáticos. Después la temperatura se redujo a 180°-195°C mediante un enfriador. Después de homogeneizar adicionalmente mediante otros dos mezcladores estáticos, el polímero fundido se inyectó con 50 kg/h a través de una placa perforada acondicionada a una temperatura de 240 - 260°C a 200 - 220 bar (0,6 mm de diámetro de agujero con 7 cavidades x 7 agujeros o 0,4 mm de diámetro de agujero con 7 cavidades x 10 agujeros). La hebra de polímero se machacó mediante granulación bajo agua a 1,1-1,0 MPa (11-10 bar) de presión bajo agua a 40°C-50°C de temperatura de agua), de tal modo que se obtuvo un minigranulado cargado con propelente con una estrecha distribución de tamaños de partícula ($d' = 1,2$ mm a 0,65 mm de diámetro de agujero).

15 Como componentes de recubrimiento se usó 70 % en peso de triestearato de glicerina (GTS) y 30 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS). El agente de recubrimiento tuvo un efecto positivo en la soldadura de las perlas de espuma espumadas previamente para formar la pieza moldeada.

Tabla 5: Composición de las partículas poliméricas expandibles (EPS) en fracciones de peso para la producción de partículas de espuma P1.1, P1.2 y P1.3

Ejemplo [% en peso]	Comp. A	Comp. B1.1	Comp. B2.2	Comp. C2.2	Comp. C1.2	Comp. E	Comp. D
P1.1	67,2	7,5	4,7	0,7	13,2	0,5	6,1
P1.2	67,9	7,5	4,7	0	13,2	0,5	6,1
P1.3 V	81,1	7,5	4,7	0	0	0,5	6,1

20 En un registro de microscopía electrónica de transmisión (TEM) pueden reconocerse la distribución dispersa del polietileno (fase 1 regiones claras) y la distribución dispersa del copolímero en bloques de estireno-butadieno (fase 2, regiones oscuras) en el minigranulado que contiene propelente, las cuales contribuyen más tarde a la elastificación en la espuma. Los dominios de PE del microgranulado cargado con propelente se encuentran en tal caso en el orden de tamaño de 200 a 1000 nm, los dominios de copolímero en bloques de estireno-butadieno en el orden de tamaños de 200 a 1500 nm.

25 El granulado que contiene propelente se convirtió en perlas de espuma de baja densidad (17,7 kg/m³ de espumado previo) en un pre-expansor de EPS.

Partículas de espuma P2:

Neopor® X 5300 (poliestireno expandible que contiene grafito, de la BASF SE) se espumó previamente a una densidad de 16,1 kg/m³.

30 Las partículas de espuma P1 y P2 se mezclaron en proporción de cantidades según las tablas 6 a 9 y se procesaron en las piezas moldeadas a una sobrepresión de 1,1 bar en una máquina automática de moldeamiento de EPS.

35 En las piezas moldeadas se realizaron diversas mediciones mecánicas con el fin de demostrar la elastificación de la espuma. En los ejemplos según la invención se observa una elastificación ostensible en comparación con EPS puro, la cual es reconocible por sus muy altas resiliencias. La estabilidad a la compresión se determinó a 10 % de compresión según DIN-EN 826 y la resistencia a la flexión se determinó según DIN-EN 12089. La energía de flexión se determinó a partir de los valores de medición para la resistencia a la flexión.

El ejemplo 40V representa un ensayo comparativo.

Tabla 6 Propiedades de espumas moldeadas conformadas de diferentes fracciones de partículas de espuma P1.1:

Ejemplo	36	37	38	39	40V
P1.1	100%	60%	40%	20%	0%
P2	0%	40%	60%	80%	100%
Densidad [g/l]	17,7	17,3	16,8	16,6	16,1
Energía de flexión [Nm]	5,4	4,2	3,7	3,1	2,7

ES 2 391 248 T3

(continuación)

Ejemplo	36	37	38	39	40V
Resistencia a flexión [kPa]	250,7	247,9	243,5	239,3	228,3
Energía específica [Nm/(kg/m ³)]	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Esfuerzo específico [N/(kg/m ³)]	35,0	35,1	35,8	35,3	35,2

- 5 Los ejemplos muestran que las partículas de espuma P2 pueden mezclarse en rangos amplios con las partículas de espuma P1 usadas según la invención. De esta manera las propiedades mecánicas, por ejemplo la energía de flexión, pueden ajustarse de manera dirigida.

Tabla 7: Energía de flexión [Nm] de las espumas moldeadas compuestas de diversas fracciones de partículas de espuma P1.1

Ejemplo	41	42	43	44	45
Fracción P2 [% en peso]	0	20	40	60	80
Fracción P1.1 [% en peso]	95	80	60	40	20
Energía de flexión [Nm]	5,5	5,0	4,2	3,7	3,1

- 10 Tabla 8: Energía de flexión [Nm] de las espumas moldeadas compuestas de diversas fracciones de partículas de espuma P1.2

Ejemplo	46	47	48	49	50
Fracción P2 [% en peso]	0	20	40	60	80
Fracción P1.2 [% en peso]	95	80	60	40	20
Energía de flexión [Nm]	4,2	4,0	3,5	3,3	3,2

Tabla 9: Energía de flexión [Nm] de las espumas moldeadas compuestas de diversas fracciones de partículas de espuma P1.3 V

Ejemplo	51	52	53	54	55
Fracción P2 [% en peso]	0	20	40	60	80
Fracción P1.3V [% en peso]	95	80	60	40	20
Energía de flexión [Nm]	3,1	2,8	2,9	3,0	2,7

15

REIVINDICACIONES

1. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles que contienen
 - A) 45 a 97,8 por ciento en peso de un polímero de estireno,
 - B1) 1 a 45 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el rango de 105 a 140°C determinado mediante DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto,
 - B2) 0 a 25 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión por debajo de 105°C determinado por medio de DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto,
 - C1) 0,1 a 25 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o de estireno-isopreno,
 - C2) 0,1 a 10 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,
 - D) 1 a 15 por ciento en peso de un propelente,
 - E) 0 a 5 por ciento en peso de un agente de nucleación

En cuyo caso la suma de A) a E) da como resultado 100 % en peso.
2. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen
 - A) 55 a 78,1 por ciento en peso de un polímero de estireno,
 - B1) 4 a 25 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el rango de 105 a 140°C determinado mediante DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto,
 - B2) 1 a 15 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión por debajo de 105°C determinado mediante DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto,
 - C1) 6 a 15 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o de estireno-isopreno,
 - C2) 1 a 5 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,
 - D) 3 a 10 por ciento en peso de un propelente,
 - E) 0,3 a 3 por ciento en peso de un agente de nucleación

En cuyo caso la suma de A) a E) da como resultado 100 % en peso.
3. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque como polímero de estireno A) contienen poliestireno estándar (GPPS).
4. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque como poliolefina B1) contienen polietileno.
5. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque como poliolefina B2) contienen un copolímero de etileno y octeno.
6. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque como componente C1 se emplea un copolímero en bloque con un peso molecular promedio en peso M_w determinado mediante cromatografía de permeación en gel de al menos 100.000 g/mol que contiene
 - a) al menos un bloque S compuesto de 95 a 100 % en peso de monómeros vinilaromáticos y 0 a 5 % en peso de dienos
 - y
 - b) al menos un bloque de copolímero (S/B)_A de 63 a 80 % en peso de monómeros vinilaromáticos y 20 a 37 % en peso de dienos con una temperatura de transición vítrea T_{gA} en el rango de 5 a 30°C, en cuyo caso la fracción de

peso de la suma de todos los bloques se encuentra en el rango de 50 a 70 % en peso, respecto del copolímero en bloques.

- 5 7. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el copolímero en bloques C1 tiene una estructura lineal con la secuencia de bloques $S_1-(S/B)_A-S_2-(S/B)_A-S_3$, en cuyo caso S_1 , S_2 y S_3 representan respectivamente un bloque S.
8. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque la suma de las fracciones de los componentes C1 y C2 se encuentra en el rango de 6,8 a 18 por ciento en peso.
9. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque la proporción en peso de la suma de los componentes B1 y B2 a C2 es del rango de 5 a 70.
- 10 10. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según la reivindicación 4, caracterizadas porque la proporción en peso de componentes C1 a C2 se encuentra en el rango de 2 a 5.
11. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque como propelente contienen una mezcla de hidrocarburos de C_3 a C_8 con una fracción de 25 a 100 por ciento en peso, respecto del propelente, de iso-pentano o ciclopentano.
- 15 12. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque tienen al menos una fase dispersa con un diámetro promedio en el rango de 1 a 1500 nm.
13. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según la reivindicación 12, caracterizadas porque se componen de una mezcla polifásica de polímeros, que contiene propelente, con al menos una fase continua y al menos dos fases dispersas P1 y P2 distribuidas en la fase continua, en cuyo caso
- 20 a) la fase continua se compone esencialmente del componente A,
 b) la primera fase dispersa P1 se compone esencialmente de los componentes B1 y B2 y
 c) la segunda fase dispersa P2 se compone esencialmente del componente C1.
14. Partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizadas porque tienen un recubrimiento que contiene un estearato de glicerina.
- 25 15. Proceso para preparar partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque
- a) se prepara un polímero fundido con una fase continua y al menos una fase dispersa mezclando los componentes A a C y opcionalmente E,
 b) se impregna este polímero fundido con un propelente D,
- 30 c) y se granula en partículas poliméricas termoplásticas expandibles a una presión 0,15 a 1 MPa (1,5 a 10 bar).
16. Proceso para preparar partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque
- a) se prepara un polímero fundido con una fase continua y una fase dispersa mezclando los componentes A a C y opcionalmente E,
- 35 b) se granula este polímero fundido y se impregna de nuevo en fase acuosa a presión y temperatura elevada con un propelente D) para producir partículas poliméricas termoplásticas expandibles.
17. Proceso según la reivindicación 15 o 16, caracterizado porque en la etapa b) se emplea 1 a 10 por ciento en peso, respecto de la mezcla de polímeros, de un hidrocarburo de C_3 a C_8 como propelente.
- 40 18. Proceso para preparar espumas moldeadas sinterizando una mezcla que contiene partículas de espuma P1 y P2 compuestas de diferentes polímeros termoplásticos o mezclas de polímeros, caracterizado porque las partículas de espuma P1 se obtienen espumando previamente partículas poliméricas termoplásticas expandibles según una de las reivindicaciones 1 a 14.

19. Proceso según la reivindicación 18, caracterizado porque como partículas de espuma P2 se emplean polipropileno expandido (EPP) o poliestireno expandible espumado previamente (EPS).

20. Proceso según la reivindicación 18 o 19, caracterizado porque para preparar las espumas moldeadas se emplean 10 a 99 % en peso de partículas de espuma P1 y 1 a 90 % en peso de partículas de espuma P2.

Fig. 1

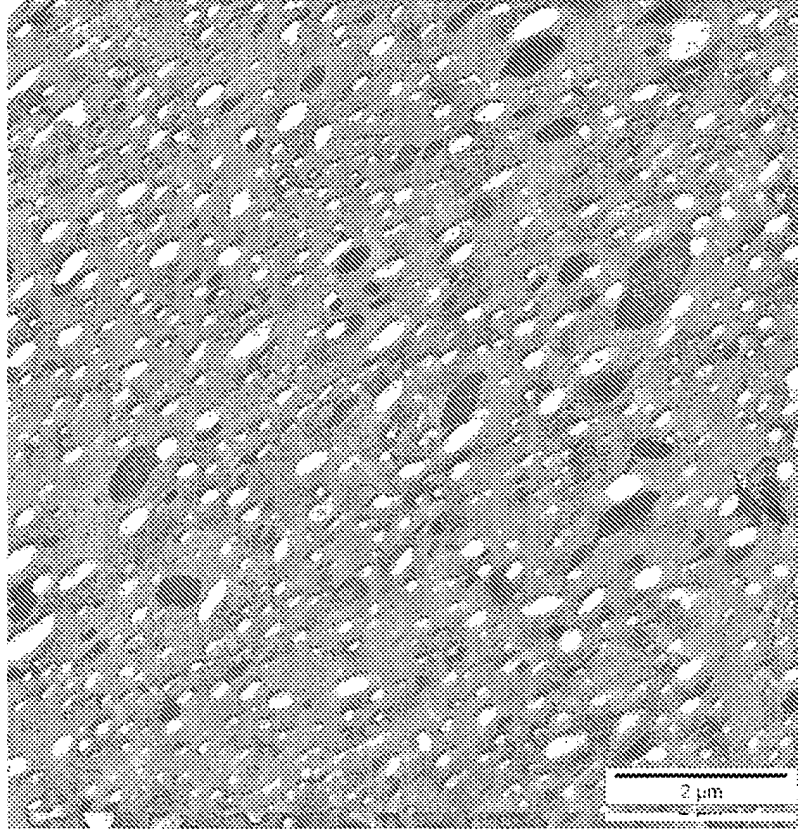


Fig. 2

