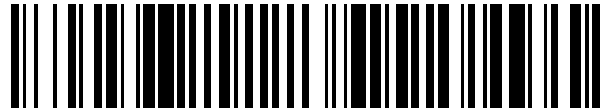


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 780**

51 Int. Cl.:

**C08L 25/06**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09793519 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2384355**

54 Título: **Espuma en partículas elástica a base de mezclas de poliolefina/polímeros de estireno**

30 Prioridad:

**30.12.2008 EP 08173084**

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

**12.04.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHIPS, CARSTEN;  
HAHN, KLAUS;  
KNOLL, KONRAD;  
RUCKDÄSCHEL, HOLGER;  
ASSMANN, JENS;  
GRÄSSEL, GEORG y  
HOFMANN, MAXIMILIAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 780 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).

**DESCRIPCION**

Espuma en partículas elástica a base de mezclas de poliolefina/polímeros de estireno

La invención se refiere a partículas de polímero expandibles, termoplásticas, que contienen

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

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

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

C1) un 0,1 a un 25 % en peso de un copolímero en bloques o de injerto con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de al menos 100 000 g/mol, que contiene

10 a) al menos un bloque S constituido por un 95 a un 100 % en peso de monómeros aromáticos vinílicos y un 0 a un 5 % en peso de dienos, y

b) al menos un bloque copolímero (S/B)<sub>A</sub> constituido por un 63 a un 80 % en peso de monómeros aromáticos vinílicos y un 20 a un 37 % en peso de dienos con una temperatura de transición vítrea  $T_gA$  en el intervalo de 5 a 30°C,

15 situándose la fracción ponderal de la suma de todos los bloques S en el intervalo de un 50 a un 70 % en peso, referido al copolímero en bloques o de injerto A,

C2) un 0 a un 20 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno distinto de C1,

C3) un 0,1 a un 9,9 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,

D) un 1 a un 15 % en peso de un agente propulsor,

E) un 0 a un 5 % en peso de un agente de nucleación,

20 dando por resultado la suma de A) a E) un 100 % en peso.

25 Mezclas de polímeros expandibles, constituidas por polímeros de estireno, poliolefinas, y en caso dado solubilizadores, como copolímeros en bloques de estireno-butadieno hidrogenados, son conocidas, a modo de ejemplo, por la DE 24 13 375, la DE 24 13 408 o la DE 38 14 783. Las espumas accesibles a partir de las mismas presentarán mejores propiedades mecánicas frente a espumas de polímeros de estireno, en especial una mayor elasticidad y una menor fragilidad a bajas temperaturas, así como una insensibilidad frente a disolventes, como acetato de etilo o tolueno. No obstante, el poder de retención de agentes propulsores y la aptitud para espumado de las mezclas de polímeros expandibles a bajas densidades no son suficientes para la elaboración.

30 La WO 2005/056652 describe piezas moldeadas de espuma en partículas con una densidad en el intervalo de 10 a 100 g/l, que son obtenibles mediante soldadura de partículas de espuma espumadas previamente, constituidas por granulados polímeros expandibles, termoplásticos. Los granulados polímeros contienen mezclas de polímeros de estireno y otros polímeros termoplásticos, y se pueden obtener mediante impregnado en fusión y subsiguiente granulado sumergido a presión.

35 Por lo demás, son conocidas espumas en partículas elásticas constituidas por partículas de interpolímeros expandibles (por ejemplo US 2004/0152795 A1). Los interpolímeros son accesibles mediante polimerización de estireno en presencia de poliolefinas en suspensión acuosa, y forman un retículo interpenetrante a partir de polímeros de estireno y polímeros de olefina. No obstante, a partir de las partículas de polímero expandibles, el agente propulsor se difunde rápidamente, de modo que se deben almacenar a bajas temperaturas, y presentan una aptitud para espumado sólo durante un tiempo breve.

40 La WO 2005/092959 describe espumas de polímero nanoporosas que son obtenibles a partir de mezclas de polímeros polifásicas, que contienen agentes propulsores, con dominios en el intervalo de 5 a 200 nm. Los dominios están constituidos preferentemente por partículas núcleo-cubierta accesibles mediante polimerización en emulsión, en las que la solubilidad del agente propulsor es al menos el doble de elevada que en las fases limitantes.

Era tarea de la presente invención poner a disposición partículas de polímero expandibles, termoplásticas, con pérdida de agente propulsor reducida y poder de expansión elevado, que son elaborables para dar espumas en partículas con rigidez elevada, y simultáneamente buena elasticidad, así como un procedimiento para su obtención.

Por consiguiente se encontraron las partículas de polímero expandibles, termoplásticas, descritas anteriormente.

5 Las partículas de polímero expandibles, termoplásticas, contienen preferentemente

A) un 55 a un 89,7 % en peso de un polímero de estireno,

B1) un 4 a un 25 % en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el intervalo de 105 a 140°C,

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

C1) un 3 a un 25 % en peso de copolímero en bloques o de injerto,

10 C2) un 3 a un 20 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno distinto de C1,

C3) un 1 a un 5 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,

D) un 3 a un 10 % en peso de un agente propulsor,

E) un 0,3 a un 3 % en peso de un agente de nucleación,

dando por resultado la suma de A) a E) un 100 % en peso.

15 Las partículas de estireno expandibles termoplásticas contienen un 45 a un 97,8 % en peso, de modo especialmente preferente un 55 a un 89,7 % en peso de un polímero de estireno A), como poliestireno standard (GPPS) o tenaz al impacto (HIPS), o copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) o copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Son especialmente preferentes tipos de poliestireno standard con pesos moleculares promedio en peso en el intervalo de 120 000 a 300 000 g/mol, y una velocidad volumétrica de fusión MVR (200°C/5 kg) según ISO 1133 en el intervalo de 1 a 10 cm<sup>3</sup>/10 min, a modo de ejemplo PS 158 K, 168 N o 148 G de BASF Aktiengesellschaft. Para la mejora de la soldadura de partículas de espuma en la elaboración para dar pieza moldeada se pueden añadir tipos muy fluidos, a modo de ejemplo Empera® 156 L (Innovene).

20 Como componentes B) adicionales, las partículas de polímero expandibles termoplásticas contienen un 1 a un 45 por ciento en peso, en especial un 4 a un 35 % en peso de una poliolefina B1). Como poliolefina B1) es preferente un homo- o copolímero de etileno y/o propileno con una densidad en el intervalo de 0,91 a 0,98 g/L (determinada según ASTM D792), en especial polietileno. Como polipropilenos entran en consideración en especial tipos de moldeo por inyección. Como polietilenos entran en consideración homopolímeros de etileno adquiribles en el comercio, como PE-LD (tipos de moldeo por inyección), -LLD, -HD, o copolímeros de etileno y propileno (por ejemplo Molen® RP220 y Moplen® RP320 de Basell), etileno y acetato de vinilo (EVA), acrilatos de etileno (EA) o acrilatos de etileno-butileno (EBA). El índice volumétrico de fusión MVI (190°C/2,16 kg) de polietilenos se sitúa habitualmente en el intervalo de 0,5 a 40 g/10 min, la densidad se sitúa en el intervalo de 0,91 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>. Además se pueden emplear mezclas con poliisobuteno (PIB) (por ejemplo Oppanol® B150 de BASF SE). De modo especialmente preferente se emplea LLDPE con un punto de fusión en el intervalo de 110 a 125°C, y una densidad en el intervalo de 0,92 a 0,94 g/L.

25 Con fracción reducida de poliolefina B1 aumenta claramente el poder de retención de agente propulsor. De este modo se mejoran claramente la almacenabilidad y la elaborabilidad de partículas de polímero expandibles, termoplásticas. En el intervalo de un 4 a un 20 % en peso de poliolefina se obtienen partículas de polímero expandibles, termoplásticas, con almacenabilidad más prolongada, sin que se reduzcan las propiedades elásticas de la espuma en partículas obtenida a partir de las mismas. Esto se muestra, a modo de ejemplo, en una deformación remanente  $\epsilon_{\text{remanente}}$  más reducida, en el intervalo de un 25 a un 35 %.

30 Como poliolefina B2), las partículas de polímero expandibles, termoplásticas, contienen un 0 a un 25 % en peso, en especial un 1 a un 15 % en peso de una poliolefina B2). La poliolefina B2) presenta preferentemente una densidad en el intervalo de 0,86 a 0,90 g/L (determinada según ASTM D792). A tal efecto son apropiados en especial elastómeros termoplásticos a base de olefinas (TPO). Son especialmente preferentes copolímeros de etileno-octeno, que son obtenibles en el comercio, a modo de ejemplo bajo la denominación Engage® 8411 de la firma Dow. Partículas expandibles, termoplásticas, que contienen el componente B2), muestran una clara mejora en el trabajo de flexión y en la resistencia al desgarrar tras la elaboración para dar piezas moldeadas de espuma.

5 Del sector de sistemas polímeros polifásicos es sabido que la mayor parte de polímeros no son miscibles entre sí, o lo son de modo insignificante (Flory), de modo que, según temperatura, presión y composición química, se llega a la disgregación en fases respectivas. Si se unen entre sí polímeros incompatibles mediante enlace covalente, la disgregación no tiene lugar en planos macroscópicos, sino únicamente en planos microscópicos, es decir, en la escala de longitudes de cadenas de polímero aisladas. Por lo tanto, en este caso se habla de separación en microfases. De ello resulta una pluralidad de estructuras mesoscópicas, por ejemplo morfologías laminares, hexagonales, cúbicas y bicontinuas, que presentan una fuerte analogía con fases liotrópicas.

10 Para el ajuste aislado de la morfología deseada se emplean rectificadores de compatibilidad (componentes C). Según la invención se consigue una mejora de la compatibilidad mediante el empleo de una mezcla de copolímeros en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno como componente C1), y copolímeros en bloques de estireno-etileno-butileno (SEBS) como componente C2).

15 Los rectificadores de compatibilidad conducen a una adherencia mejorada entre la fase rica en poliolefina y la fase rica en polímero de estireno, y mejoran claramente la elasticidad de la espuma ya en cantidades reducidas frente a espumas de EPS convencionales. Las investigaciones sobre el tamaño de dominio de la fase rica en poliolefina mostraron que el rectificador de compatibilidad estabiliza gotitas reducidas mediante reducción de la tensión interfacial.

#### Componente C1

Las partículas de polímero expandibles, termoplásticas según la invención contienen como componente C1 un copolímero en bloques o de injerto, que contiene

20 a) al menos un bloque S constituido por un 95 a un 100 % en peso de monómeros aromáticos vinílicos y un 0 a un 5 % en peso de dienos, y

b) al menos un bloque copolímero (S/B)<sub>A</sub> constituido por un 63 a un 80 % en peso de monómeros aromáticos vinílicos, y un 20 a un 37 % en peso de dienos con una temperatura de transición vítrea T<sub>gA</sub> en el intervalo de 5 a 30°C.

25 Como monómeros aromáticos vinílicos entran en consideración, a modo de ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, estirenos alquilados en el núcleo, como p-metilestireno o terc-butilestireno, o 1,1-difeniletileno, o mezclas de los mismos. Preferentemente se emplea estireno.

Dienos preferentes son butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno o piperileno o sus mezclas. Son especialmente preferentes butadieno e isopreno.

30 El peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> del copolímero en bloques o de injerto se sitúa preferentemente en el intervalo de 250 000 a 350 000 g/mol.

35 Los bloques S están constituidos preferentemente por unidades de estireno. En el caso de los polímeros obtenidos mediante polimerización aniónica, el control del peso molecular se efectúa a través de la proporción de cantidad de monómero respecto a cantidad de iniciador. No obstante, también se puede añadir iniciador varias veces una vez efectuada la dosificación de monómeros, entonces se obtiene una distribución bi- o multimodal. En el caso de polímeros obtenidos a través de radicales, el peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> se ajusta a través de la temperatura de polimerización y/o la adición de reguladores.

40 La temperatura de transición vítrea del bloque en copolímeros (S/B)<sub>A</sub> se sitúa preferentemente en el intervalo de 5 a 20°C. La temperatura de transición vítrea se puede influenciar mediante la composición y distribución de comonómero, y se puede determinar mediante Differential Scanning Calorimetric (DSC) o Differential Thermal Analysis (DTA), o se puede calcular según la ecuación de Fox. Por regla general, la temperatura de transición vítrea con DSC según ISO 11357-2 se determina a una velocidad de calefacción de 20 K/min.

El bloque copolímero (S/B)<sub>A</sub> está constituido preferentemente por un 65 a un 75 % en peso de estireno y un 25 a un 35 % en peso de butadieno.

45 Son preferentes copolímeros en bloques o de injerto, que contienen uno o varios bloques copolímeros (S/B)<sub>A</sub> constituidos por monómeros aromáticos vinílicos y dienos con distribución estadística. Estos se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante polimerización aniónica con alquileo de litio en presencia de randomizadores, como tetrahidrofurano o sales potásicas. Preferentemente se emplean sales potásicas con una proporción de iniciador aniónico respecto a sal potásica en el intervalo de 25 : 1 a 60 : 1. Son especialmente preferentes alcoholatos solubles en ciclohexano, como terc-butilamillato potásico, que se emplean en una proporción litio-potasio

50

preferentemente de 30 : 1 a 40 : 1. De este modo se puede conseguir simultáneamente una fracción reducida de enlaces 1,2 de las unidades butadieno.

La fracción de enlaces 1,2 de las unidades butadieno se sitúa preferentemente en el intervalo de un 8 a un 15 %, referido a la suma de enlaces 1,2-, 1,4-cis y 1,4-trans.

- 5 El peso molecular promedio en peso  $M_w$  del bloque copolímero (S/B)<sub>A</sub> se sitúa generalmente en el intervalo de 30 000 a 200 000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 50 000 a 100 000 g/mol.

No obstante, también se pueden obtener copolímeros estadísticos (S/B)<sub>A</sub> mediante polimerización a través de radicales.

- 10 Los bloques (S/B)<sub>A</sub> forman en la masa de moldeo a temperatura ambiente (23°C) una fase semidura, que es responsable de la ductilidad y alargamientos de rotura elevados, es decir, alargamiento elevado con velocidad de extensión reducida.

Los polímeros de injerto se pueden dividir en dos tipos: el tipo 1) está constituido por un esqueleto formado por un polímero S/B estadístico y ramas de injerto de poliestireno, mientras que el tipo 2) presenta un esqueleto de poliestireno con grupos laterales S/B. Es preferente el tipo 1).

- 15 Para la obtención de tales polímeros de injerto existe una serie de estrategias de síntesis:

(i) rama de injerto como macromonómero, que se copolimeriza, por ejemplo a través de radicales, con otros monómeros.

- 20 Vías de síntesis: empleo de un iniciador o regulador con un grupo OH o NH<sub>2</sub>. Iniciador, por ejemplo, peróxido de hidrógeno; regulador, por ejemplo, tioetanolamina o HS-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH. A través de la cantidad de regulador y la temperatura se puede ajustar el peso molecular. De este modo se puede obtener poliestireno, o bien S/B, funcionalizado con grupos terminales. Mediante reacción de cloruro de aciloilo o cloruro de metaciloilo se introduce un grupo aciloilo, o bien metaciloilo, bajo formación de un grupo éster o amida. El macromonómero se disuelve entonces en estireno, o bien en una mezcla de estireno y butadieno, y se polimeriza térmicamente, o bien con un iniciador de radicales, y en caso dado reguladores.

- 25 (ii) rama de injerto con grupo terminal funcional y esqueleto con grupo o grupos reactivos.

Vías de síntesis: el esqueleto se puede copolimerizar con cantidades reducidas de monómeros reactivos, por ejemplo anhídrido de ácido maleico. La rama de injerto se regula como en a), por ejemplo, con una tioetanolamina, y a continuación se hace reaccionar con el esqueleto bajo formación de una amida, que se transforma en una imida muy estable en el caso de carga térmica.

- 30 (iii) Injerto directo a través de radicales sobre el esqueleto mediante generación de un radical sobre el esqueleto.

Vías de síntesis

- 35 1) Esqueleto S/B: injerto de poliestireno sobre el esqueleto S/B por vía térmica, o bien con iniciador de radicales, preferentemente bajo condiciones radicalarias controladas, por ejemplo bajo adición de TEMPO.

2) Introducción de grupos funcionales en el esqueleto mediante copolimerización con monómeros funcionales (metacrilato de hidroxietilo, etc.), seguido de introducción de iniciador de radicales en el esqueleto.

(iv) Injerto de carbanión sobre esqueleto

- 40 Vías de síntesis: obtención de un esqueleto con pocas unidades de monómero, que son reactivas frente a carbaniones, por ejemplo compuestos carbonílicos, como ésteres, anhídridos, nitrilos, epóxidos, etc. Monómeros en este sentido son, por ejemplo, acrilatos, metacrilatos, acilonitrilo, etc.). El monómero principal puede ser, por ejemplo, estireno. Además entran en consideración monómeros con grupos salientes, como grupos clorometilo. No obstante, también el esqueleto completo puede ser un copolímero de acrilato, por ejemplo un acrilato de MMA/n-butilo, seleccionándose la proporción de monómeros de modo que el polímero tenga una T<sub>g</sub> de aproximadamente 20°C, es decir, aproximadamente 40/60 w/w. La rama se obtiene por separado mediante polimerización aniónica viva, y se añade al esqueleto obtenido a través
- 45

de radicales. Es preferente estireno y sus derivados. Entonces se obtiene un copolímero de injerto de MMA/nBA-g-estireno.

Los copolímeros en bloques o de injerto C1 pueden contener adicionalmente

- 5 (v) al menos un bloque homopolidieno (B) o copolímero (S/B)<sub>B</sub> constituido por un 1 a un 60 % en peso, preferentemente un 20 a un 60 % en peso de monómeros aromáticos vinílicos, y un 40 a un 99 % en peso, preferentemente un 40 a un 80 % en peso de dienos con una temperatura de transición vítrea Tg<sub>B</sub> en el intervalo de 0 a -110°C.

- 10 La temperatura de transición vítrea del bloque copolímero (S/B)<sub>B</sub> se sitúa preferentemente en el intervalo de -60 a -20°C. La temperatura de transición vítrea se influencia mediante la composición y distribución de comonómeros, y se puede determinar mediante Differential Scanning Calorimetry (DSC) o Differential Thermal Analysis (DTA), o se puede calcular según la ecuación de Fox. Por regla general, la temperatura de transición vítrea con DSC según ISO 11357-2 se determina a una velocidad de calefacción de 20 K/min.

El bloque copolímero (S/B)<sub>B</sub> está constituido preferentemente por un 30 a un 50 % en peso de estireno y un 50 a un 70 % en peso de butadieno.

- 15 Son preferentes copolímeros en bloques o de injerto, que contienen uno o varios bloques copolímeros (S/B)<sub>B</sub> constituidos por monómeros aromáticos vinílicos y dienos con distribución estadística. Estos se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante polimerización aniónica con alquileo de litio en presencia de randomizadores, como tetrahidrofurano o sales potásicas. Preferentemente se emplean sales potásicas con una proporción de iniciador aniónico respecto a sal potásica en el intervalo de 25 : 1 a 60 : 1. De este modo se puede conseguir  
20 simultáneamente una fracción reducida de enlaces 1,2 de las unidades butadieno.

La fracción de enlaces 1,2 de las unidades butadieno se sitúa preferentemente en el intervalo de un 8 a un 15 %, referido a la suma de enlaces 1,2-, 1,4-cis y 1,4-trans.

No obstante, también se pueden obtener copolímeros estadísticos (S/B)<sub>B</sub> mediante polimerización a través de radicales.

- 25 Los bloques B y/o (S/B)<sub>B</sub> que forman una fase blanda pueden estar divididos a lo largo de su longitud total de manera unitaria o en secciones de diferente configuración. Son preferentes secciones con dieno (B) y (S/B)<sub>B</sub>, que se pueden combinar en diferente secuencia. Son posibles gradientes con proporción de monómeros variable de manera continua, pudiendo comenzar el gradiente con dieno puro o una fracción de dieno elevada, y pudiendo  
30 aumentar la fracción de estireno hasta un 60 %. También es posible la sucesión de dos o más secciones en gradiente. Se pueden generar gradientes mediante sub- o sobredosificación de randomizador. Es preferente el ajuste de una proporción de litio-potasio de más de 40 : 1, o en el caso de empleo de tetrahidrofurano (THF) como randomizador una cantidad de litio de menos de un 0,25 % en volumen, referido al disolvente de polimerización. Una alternativa es la dosificación simultánea de dieno y compuesto aromático de vinilo, lenta respecto a la velocidad de polimerización, controlándose la proporción de monómeros a lo largo del bloque blando correspondientemente al  
35 perfil de composición deseado.

El peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> del bloque copolímero (S/B)<sub>B</sub> se sitúa generalmente en el intervalo de 50 000 a 100 000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 10 000 a 70 000 g/mol.

- 40 La fracción ponderal de la suma de todos los bloques S se sitúa en el intervalo de un 50 a un 70 % en peso, y la fracción ponderal de la suma de todos los bloques (S/B)<sub>A</sub> y (S/B)<sub>B</sub> se sitúa en el intervalo de un 30 a un 50 % en peso, referido respectivamente al copolímero en bloques o de injerto.

Preferentemente, los bloques (S/B)<sub>A</sub> y (S/B)<sub>B</sub> están separados entre sí a través de un bloque S.

La proporción ponderal de bloques de copolímero (S/B)<sub>A</sub> respecto a los bloques de copolímero (S/B)<sub>B</sub> se sitúa preferentemente en el intervalo de 80 : 20 a 50 : 50.

- 45 Son preferentes copolímeros en bloques con estructuras lineales, en especial aquellas con la secuencia de bloques S<sub>1</sub>-(S/B)<sub>A</sub>-S<sub>2</sub> (copolímeros de tres bloques),

S<sub>1</sub>-(S/B)<sub>A</sub>-S<sub>2</sub>-(S/B)<sub>B</sub>-S<sub>3</sub>, o

S<sub>1</sub>-(S/B)<sub>A</sub>-S<sub>2</sub>-(S/B)<sub>A</sub>-S<sub>3</sub> (copolímeros de cinco bloques),

representando  $S_1$  y  $S_2$  respectivamente un bloque S.

Estos se distinguen por un módulo E elevado, de 1500 a 2000 MPa, una tensión de estirado elevada, en el intervalo de 35 a 42 MPa, y un alargamiento de rotura de más de un 30 % en mezclas con una fracción de poliestireno de más de un 80 % en peso. Los copolímeros en bloques de SBS comerciales con esta fracción de poliestireno muestran un alargamiento de rotura de apenas un 3 - 30 % en comparación.

Son preferentes copolímeros de tres bloques de la estructura  $S_1-(S/B)_A-S_2$ , que contienen un bloque  $(S/B)_A$  constituido por un 70 a un 75 % en peso de unidades estireno, y un 25 a un 30 % en peso de unidades butadieno. Las temperaturas de transición vítrea se pueden determinar con DSC, o calcular según la ecuación de Gordon-Taylor, y en esta composición se sitúan en el intervalo de 1 a 10°C. La fracción ponderal de bloques  $S_1$  y  $S_2$ , referida al copolímero de tres bloques, asciende preferentemente a un 30 % hasta un 35 % en peso en cada caso. El peso molecular total se sitúa preferentemente en el intervalo de 150 000 a 350 000 g/mol, de modo especialmente preferente en el intervalo de 200 000 a 300 000 g/mol.

Son especialmente preferentes copolímeros de cinco bloques de la estructura  $S_1-(S/B)_A-S_2-(S/B)_A-S_3$ , que contienen un bloque  $(S/B)_A$  constituido por un 70 a un 75 % en peso de unidades estireno, y un 25 a un 30 % en peso de unidades butadieno. Las temperaturas de transición vítrea se pueden determinar con DSC, o calcular según la ecuación de Gordon-Taylor, y en esta composición se sitúan en el intervalo de 1 a 10°C. La fracción ponderal de bloques  $S_1$  y  $S_2$ , referida al copolímero de cinco bloques, asciende preferentemente a un 50 % hasta un 67 % en peso en cada caso. El peso molecular total se sitúa preferentemente en el intervalo de 260 000 a 350 000 g/mol. Debido a la arquitectura molecular, en este caso se pueden alcanzar alargamientos de rotura de hasta un 300 % en el caso de una fracción de estireno de más de un 85 %.

Por lo demás, los copolímeros en bloques A presentan una estructura en forma de estrellas, que contiene la secuencia de bloques  $S_1-(S/B)_A-S_2-X-S_2-(S/B)_A-S_1$ , representando  $S_1$  y  $S_2$  respectivamente un bloque S y X para el resto de un agente de copulado polifuncional. Como agente de copulado es apropiado, por ejemplo, aceite vegetal epoxidado, como aceite de semillas de linaza o aceite de habas de soja. En este caso se obtienen estrellas con 3 a 5 puntas. Preferentemente, los copolímeros en bloques en forma de estrella están constituidos en media por dos ramas  $S_1-(S/B)_A-S_2$  y dos bloques de  $S_3$  enlazados a través del resto del agente de copulado, y contienen predominantemente la estructura  $S_1-(S/B)_A-S_2-X(S_3)_2-S_2-(S/B)_A-S_1$ , representando  $S_3$  otro bloque S. El peso molecular del bloque  $S_3$  será menor que el del bloque  $S_1$ . Preferentemente, el peso molecular del bloque  $S_3$  corresponde al del bloque  $S_2$ .

Tales copolímeros en bloques en forma de estrella se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante iniciación doble, añadiéndose una cantidad de iniciador  $I_1$  junto con los monómeros aromáticos vinílicos requeridos para la formación de los bloques  $S_1$ , y una cantidad de iniciador  $I_2$  junto con los monómeros aromáticos vinílicos requeridos para la formación de los bloques  $S_2$  y  $S_3$ , una vez concluida la polimerización del bloque  $(S/B)_A$ . La proporción molar  $I_1/I_2$  asciende preferentemente a 0,5 : 1 a 2 : 2, de modo especialmente preferente 1,2 : 1 a 1,8 : 1. Los copolímeros en bloques en forma de estrella presentan generalmente una distribución de peso molecular más ancha frente a los copolímeros en bloques lineales. Esto conduce a una transparencia mejorada en el caso de fluidez constante.

Copolímeros en bloques o de injerto, que están constituidos por los bloques S,  $(S/B)_A$  y  $(S/B)_B$ , a modo de ejemplo copolímeros de cinco bloques de la estructura  $S_1-(S/B)_A-S_2-(S/B)_A$ , forman una morfología co-continua. En este caso se reúnen tres fases diferentes en una molécula de polímero. La fase blanda formada por los bloques  $(S/B)_B$  proporciona la tenacidad al impacto en la masa de moldeo, y es apropiada para la sujeción de grietas (roturas). La fase semidura formada por los bloques  $(S/B)_A$  es responsable de la ductilidad y alargamiento de rotura elevados. A través de la fracción de fase dura formada a partir de los bloques S, y en caso dado poliestireno añadido, se puede ajustar el módulo E y la tensión de estirado.

Los copolímeros en bloques o de injerto empleados según la invención forman generalmente mezclas nanodispersas, polifásicas, altamente transparentes, con poliestireno standard.

Las partículas de polímero expansibles, termoplásticas, contienen como componente C2) un 0,1 a un 9,9 % en peso, en especial un 1 a un 5 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno distinto de C1.

A tal efecto son apropiados, a modo de ejemplo, copolímeros en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno. El contenido total en dieno se sitúa preferentemente en el intervalo de un 20 a un 60 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de un 30 a un 50 % en peso, correspondientemente el contenido en estireno total se sitúa de modo preferente en el intervalo de un 40 a un 80 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de un 50 a un 70 % en peso.

## ES 2 400 780 T3

Los copolímeros en bloques de estireno-butadieno apropiados, que están constituidos al menos por dos bloques de poliestireno S y al menos un bloque copolímero de estireno-butadieno S/B, son, a modo de ejemplo, copolímeros en bloques ramificados en forma de estrella, como se describen en la EP-A 0654488.

5 Por lo demás son apropiados copolímeros en bloques con al menos dos bloques duros  $S_1$  y  $S_2$  constituidos por monómeros aromáticos vinílicos con al menos un bloque blando estadístico B/S, situado como intermedio, constituido por monómeros aromáticos vinílicos y dieno, ascendiendo la fracción de bloques duros a más de un 40 % en peso, referido al copolímero en bloques total, y ascendiendo el contenido en 1,2-vinilo en el bloque blando B/S a menos de un 20 %, como se describen en la WO 00/58380.

10 Como rectificadores de compatibilidad son apropiados también copolímeros en bloques de estireno-butadieno lineales de la estructura general S-(S/B)-S con uno o varios bloques (S/B)<sub>aleatorio</sub> situados entre ambos bloques S, que presentan una distribución de estireno/butadieno estática. Tales copolímeros en bloques son accesibles mediante polimerización aniónica en un disolvente apolar bajo adición de un co-disolvente polar o de una sal potásica, como se describe, a modo de ejemplo, en la WO 95/35335, o bien la WO 97/40079.

15 Se entiende por contenido en vinilo la fracción relativa de enlaces 1,2 de las unidades dieno, referida a la suma de enlaces 1,2-, 1,4-cis y 1,4-trans. El contenido en 1,2-vinilo en el bloque copolímero de estireno-butadieno (S/B) se sitúa preferentemente por debajo de un 20 %, en especial en el intervalo de un 10 a un 18 %, de modo especialmente preferente en el intervalo de un 12 a un 16 %.

20 Como rectificador de compatibilidad se emplean preferentemente copolímeros de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS) con un contenido en butadieno de un 20 a un 60 % en peso, preferentemente un 30 a un 50 % en peso, que pueden estar hidrogenados o no hidrogenados. Estos se encuentran en el comercio, a modo de ejemplo, bajo la denominación Styroflex® 2G66, Styrolux® 3G55, Styroclear® GH62, Kraton® D1101, Kraton® D1155, Tuftec® H1043 o Europren® SOL T6414. En este caso se trata de copolímeros en bloques de SBS con transiciones nítidas entre bloques B y S.

25 Como componente C3), las partículas de polímero expandibles, termoplásticas, contienen un 0,1 a un 9,9 por ciento en peso, en especial un 1 a un 5 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno (SEBS). Son copolímeros en bloques de estireno-etileno-butileno (SEBS) apropiados, a modo de ejemplo, aquellos que son accesibles mediante hidrogenado de dobles enlaces olefínicos de los copolímeros en bloques C1). Copolímeros de estireno-etileno-butileno apropiados son, a modo de ejemplo, los tipos Kraton® G adquiribles en el comercio, en especial Kraton® G 1650.

30 Por lo demás, a la mezcla de polímeros polifásica se pueden añadir aditivos, agentes de germinación, plastificantes, agentes ignífugos y colorantes inorgánicos y/u orgánicos solubles e insolubles, y pigmentos, cargas o agentes co-propulsores en cantidades que no reduzcan la formación de dominios y la estructura de espuma resultante de la misma.

35 Como componente E), las partículas de polímero expansibles, termoplásticas, contienen un 0 a un 5 por ciento en peso, preferentemente un 0,3 a un 3 por ciento en peso de un agente de germinación o agente de nucleación, a modo de ejemplo talco.

40 Como agente propulsor (componente D), las partículas de polímero expansibles, termoplásticas, contienen un 1 a un 15 por ciento en peso, preferentemente un 3 a un 10 por ciento en peso, referido a los componentes A) a E), de un agente propulsor físico, como hidrocarburos alifáticos con 3 a 8 átomos de carbono, alcoholes, cetonas, éteres o hidrocarburos halogenados. Son preferentes iso-butano, n-butano, iso-pentano, n-pentano.

Los agentes co-propulsores apropiados son aquellos con una menor selectividad de la solubilidad para la fase que forma los dominios, a modo de ejemplo gases, como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, hidrocarburos fluorados o gases nobles. Estos se emplean preferentemente en cantidades de un 0 a un 10 % en peso, referido a las partículas de polímero expansibles, termoplásticas.

45 La mezcla de polímeros con una fase continua y una fase dispersa se puede obtener mediante mezclado de dos polímeros termoplásticos incompatibles, a modo de ejemplo en una extrusora.

Las partículas de polímero expansibles termoplásticas según la invención se pueden obtener mediante un procedimiento en el que

50 a) se obtiene una mezcla de polímeros con una fase continua y una fase dispersa mediante mezclado de los componentes A) a C), y en caso dado E),



b) se impregna esta mezcla con un agente propulsor D), y se granula para dar partículas de polímero expansibles termoplásticas,

c) y se granula para dar partículas de polímero expandibles, termoplásticas, mediante granulado sumergido a una presión en el intervalo de 1,5 a 10 bar.

5 El diámetro medio de la fase dispersa de la mezcla de polímeros obtenida en la etapa a) se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 a 2000 nm, de modo especialmente preferente en el intervalo de 100 a 1500 nm.

10 En otra forma de ejecución, en la etapa b) se puede también granular la mezcla de polímeros en primer lugar, e impregnar posteriormente a continuación los granulados en fase acuosa bajo presión y temperatura elevada con un agente propulsor D), para dar partículas de polímero expandibles. A continuación, éstas se aíslan tras refrigeración bajo la temperatura de fusión de la matriz de polímero, o se obtienen directamente como partículas de espuma espumadas previamente mediante reducción de presión.

15 Es especialmente preferente un procedimiento continuo en el que en la etapa a) se funde un polímero de estireno termoplástico A), que forma la fase continua, a modo de ejemplo poliestireno, en una extrusora de doble husillo, y para la formación de la mezcla de polímeros se mezcla con una poliolefina B1 y B2), que forma la fase dispersa, así como los rectificadores de compatibilidad C1) y C2), y en caso dado agentes de nucleación E), y a continuación se transporta la fusión de polímero en la etapa b) a través de uno o varios elementos de mezclado estáticos y/o dinámicos, y se impregna con el agente propulsor D). La fusión cargada de agente propulsor se puede extrusionar a continuación a través de una correspondiente tobera para dar placas, barras o partículas de espuma, y cortar.

20 Por medio de granulado sumergido (UWG), también se puede expandir directamente la fusión que sale de la tobera, o cortar selectivamente partículas de polímero espumadas. Por consiguiente, el ajuste de la contrapresión apropiada y una temperatura apropiada en el baño de agua del UWG posibilita una obtención selectiva de partículas de espuma.

25 Para la obtención de partículas de polímero expandibles, el granulado sumergido se lleva a cabo por regla general a presiones en el intervalo de 1,5 a 10 bar. La placa de toberas presenta generalmente varios nidos con varios orificios. En el caso de un diámetro de orificio en el intervalo de 0,2 a 1 mm se obtienen partículas de polímero expandibles con el diámetro de partícula medio preferente en el intervalo de 0,5 a 1,5 mm. Las partículas de polímero expandibles con distribución estrecha de tamaños de partícula y un diámetro de partícula medio en el intervalo de 0,6 a 0,8 mm conducen a una mejor carga de los distribuidores automáticos de piezas moldeadas con configuración de pieza moldeada de filigrana. Por lo demás, de este modo se consigue una mayor superficie de pieza moldeada con menos volumen de cuchillo.

30 Las partículas redondas u ovaladas obtenidas se espuman preferentemente a un diámetro en el intervalo de 0,2 a 10 mm. Su densidad aparente se sitúa preferentemente en el intervalo de 10 a 100 g/l.

Una mezcla de polímeros preferente en la etapa a) se obtiene mediante mezclado de

A) un 45 a un 98,8 por ciento en peso, en especial un 55 a un 89 % en peso de polímeros de estireno,

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

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

C1) un 0,1 a un 9,9 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno,

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

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

En la etapa c) se impregna con un 1 a un 15 % en peso de un agente propulsor D), dando por resultado un 100 % en peso la suma de A) a E).

45 Para la mejora de la elaborabilidad, las partículas de polímero expandibles termoplásticas se pueden revestir mediante ésteres de glicerina, antiestáticos o agentes antiadherentes.

5 La soldadura de las perlas de espuma espumadas previamente para dar piezas moldeadas, y las propiedades mecánicas resultantes de las mismas, se mejoran en especial mediante revestimiento de las partículas de polímero expandibles termoplásticas con un estearato de glicerina. De modo especialmente preferente se emplea un revestimiento constituido por un 50 a un 100 % en peso de triestearato de glicerina (GTS), un 0 a un 50 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS) y un 0 a un 20 % en peso de ácido silícico.

10 Las partículas de polímero expandibles termoplásticas según la invención se pueden espumar previamente por medio de aire caliente o vapor de agua para dar partículas de espuma con una densidad en el intervalo de 8 a 200 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente en el intervalo de 10 a 50 kg/m<sup>3</sup>, y soldar a continuación en un molde cerrado para dar cuerpos moldeados de espuma. En este caso, la presión de elaboración se selecciona tan reducida que se mantiene la estructura de dominios en las membranas celulares, soldándose para dar piezas moldeadas de espuma en partículas. La presión se sitúa habitualmente en el intervalo de 0,5 a 1,0 bar.

15 Las espumas en partículas termoplásticas accesibles de este modo presentan preferentemente células con un tamaño de célula medio en el intervalo de 50 a 250 µm, y una fase dispersa estirada en forma de fibras en las paredes celulares de las espumas en partículas termoplásticas, con un diámetro medio en el intervalo de 10 a 1000 nm, de modo especialmente preferente en el intervalo de 100 a 750 nm.

## Ejemplos

### Substancias de empleo

Componente A: poliestireno 158 K de BASF SE

Componente B:

20 B1: polietileno PE-LLD (726 N, Exxon Mobile, densidad 0,925 g/L, MVI = 0,7 g/10 min, punto de fusión 123°C),

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

Componente C:

25 C1-1: copolímero en bloques de estireno-butadieno de la estructura S<sub>1</sub>-(S/B)<sub>A</sub>-S<sub>2</sub>-(S/B)<sub>A</sub>-S<sub>1</sub>, (20-20-20-20-20 % en peso), peso molecular promedio en peso 300 000 g/mol,

C2: Kraton® G 1650, copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno de Kraton Polymers LLC,

C3: Styrolux® 3G55, copolímero en bloques de estireno-butadieno de BASF SE.

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

30 Componente E: talco (HP 320, Omyacarb).

### Obtención del copolímero en bloque C1-1

35 Para la obtención del copolímero en bloques de estireno-butadieno C1-1 se dispusieron 5385 ml de ciclohexano en un autoclave de agitación de acero refinado de pared doble, de 10 litros, se titraron a 60°C con 1,6 ml de sec-butillitio (BuLi) hasta aparición de una coloración amarilla provocada por 1,1-difeniletieno como indicador, y a continuación se mezclaron con 3,33 ml de una disolución de sec-butil-litio 1,4 M para la iniciación, y 0,55 ml de una disolución de terc-amilato potásico (KTA) 0,282 M como randomizador. A continuación se añadió la cantidad de estireno necesaria para la obtención del primer bloque S (280 g de estireno 1), y se polimerizó. Los demás bloques se añadieron correspondientemente a la estructura y composición indicadas mediante adición secuencial de las correspondientes cantidades de estireno, o bien estireno y butadieno, y respectiva conversión completa. Para la obtención de los

40 bloques de copolímero se añadieron estireno y butadieno simultáneamente en varias porciones, y se limitó la temperatura máxima mediante refrigeración en contracorriente a 77°C. Para el copolímero en bloques K1-3 se mezclaron a tal efecto 84 g de butadieno 1 y 196 g de estireno 2 para el bloque (S/B)<sub>A</sub>, 280 g de estireno 3 para el bloque S<sub>2</sub>, 84 g de butadieno B2 y 196 g de estireno 4 para el bloque (S/B)<sub>A</sub> y 280 g de estireno 5 para el bloque S<sub>1</sub>.

45 Después se terminaron las cadenas de polímero vivas mediante adición de 0,83 ml de isopropanol, se acidificaron con un 1,0 % de CO<sub>2</sub>/0,5 % de agua, referido a producto sólido, y una disolución de estabilizador (0,2 % de Sumilizer

GS y 0,2 % de Irganox 1010, referido respectivamente a producto sólido). El ciclohexano se concentró por evaporación en armario secador de vacío.

El peso molecular promedio en peso  $M_w$  para los copolímeros en bloques K1-1 a K1-7 ascendía respectivamente a 300 000 g/mol.

## 5 Ensayo comparativo V1

En una extrusora de doble husillo de la firma Leitritz ZSK 18 se fundieron 84 partes de poliestireno 158K, 8 partes de polietileno 726N, 5 partes de polietileno Engage 8411 y 1,75 partes de Kraton G1650 a 220-240°C/180-190 bar. A continuación se impelieron en la fusión de polímero 7,5 partes de Pentan S (20 % de iso-pentano, 80 % de n-pentano) como agente propulsor, y se incorporaron de manera homogénea en la fusión de polímero a través de dos mezcladores estáticos. Después se redujo la temperatura a 180°C-185°C a través de un refrigerador. A la corriente de fusión principal cargada con agente propulsor se añadió con dosificación 1 parte de talco, en forma de una mezcla como agente de nucleación, a través de una extrusora lateral 1 (véase tabla 1). Tras homogeneizado a través de dos mezcladores estáticos adicionales se enfrió la fusión a 155°C, y se extrusionó a través de una placa perforada calentada (4 orificios con 0,65 mm de taladro y 280°C de temperatura de placa perforada). La barra de polímero se separó por medio de granulado sumergido (12 bar de presión bajo el agua, 45°C de temperatura de agua), de modo que se obtuvo un minigranulado cargado con agente propulsor con distribución estrecha de tamaños de partícula ( $d' = 1,1$  mm).

### Ejemplos 1 a 4

En una extrusora de doble husillo de la firma Leitritz ZSK 18 se fundieron los componentes A, B, C, D y E a 220-240°C/130 bar (véase tabla 1). A continuación se impelieron en la fusión de polímero 7,5 partes de Pentan S (20 % de iso-pentano, 80 % de n-pentano) como agente propulsor, y se incorporaron de manera homogénea en la fusión de polímero a través de dos mezcladores estáticos. Después se redujo la temperatura a 180°C-185°C a través de un refrigerador. A la corriente de fusión principal cargada con agente propulsor se añadió con dosificación 1 parte de talco, en forma de una mezcla como agente de nucleación, a través de una extrusora lateral 1. Tras homogeneizado a través de dos mezcladores estáticos adicionales se enfrió la fusión a 140°C, y se extrusionó a través de una placa perforada calentada (4 orificios con 0,65 mm de taladro y 280°C de temperatura de placa perforada). La barra de polímero se separó por medio de granulado sumergido (12 bar de presión bajo el agua, 45°C de temperatura de agua), de modo que se obtuvo un minigranulado cargado con agente propulsor con distribución estrecha de tamaños de partícula ( $d' = 1,1$  mm).

### 30 Ejemplos 5 a 7

En una extrusora de doble husillo de la firma Leitritz ZSK 18 se fundieron los componentes A, B, C, D, E a 220-240°C/130 bar (véase tabla 1). A continuación se impelieron en la fusión de polímero 7,5 partes de Pentan S (20 % de iso-pentano, 80 % de n-pentano) como agente propulsor, y se incorporaron de manera homogénea en la fusión de polímero a través de dos mezcladores estáticos. Después se redujo la temperatura a 180°C-185°C a través de un refrigerador. A la corriente de fusión principal cargada con agente propulsor se añadió con dosificación 1 parte de talco, en forma de una mezcla como agente de nucleación, a través de una extrusora lateral 1. Tras homogeneizado a través de dos mezcladores estáticos adicionales se enfrió la fusión a 140°C, y se extrusionó a través de una placa perforada calentada (4 orificios con 0,65 mm de taladro y 280°C de temperatura de placa perforada). La barra de polímero se separó por medio de granulado sumergido (12 bar de presión bajo el agua, 45°C de temperatura de agua), de modo que se obtuvo un minigranulado cargado con agente propulsor con distribución estrecha de tamaños de partícula ( $d' = 1,1$  mm).

### Ejemplo 8

En una extrusora de doble husillo de la firma Leitritz ZSK 18 se fundieron 73 partes de poliestireno 168N, 8 partes de polietileno 726N, 5 partes de polietileno Engage 8411, 1,75 partes de Kraton G1650 y 11,5 partes de componente C1-1 a 220-240°C/200-210 bar. A continuación se impelieron en la fusión de polímero 7,5 partes de Pentan S (20 % de iso-pentano, 80 % de n-pentano) como agente propulsor, y se incorporaron de manera homogénea en la fusión de polímero a través de dos mezcladores estáticos. Después se redujo la temperatura a 190°C-195°C a través de un refrigerador. A la corriente de fusión principal cargada con agente propulsor se añadió con dosificación 1 parte de talco, en forma de una mezcla como agente de nucleación, a través de una extrusora lateral 1 (véase tabla 1). Tras homogeneizado a través de dos mezcladores estáticos adicionales se enfrió la fusión a 155°C, y se extrusionó a través de una placa perforada calentada (4 orificios con 0,65 mm de taladro y 280°C de temperatura de placa perforada). La barra de polímero se separó por medio de granulado sumergido (12 bar de presión bajo el agua, 45°C de temperatura de agua), de modo que se obtuvo un minigranulado cargado con agente propulsor con distribución estrecha de tamaños de partícula ( $d' = 1,1$  mm).

**Ejemplo 9**

5 En una extrusora de doble husillo de la firma Leitritz ZSK 18 se fundieron 61 partes de poliestireno 168N, 8 partes de polietileno 726N, 5 partes de polietileno Engage 8411, 1,75 partes de Kraton G1650, 12,5 partes de componente C1-1 y 10,5 partes de Styrolux 3G55 a 220-240°C/200-210 bar. A continuación se impelieron en la fusión de polímero 7,5 partes de Pentan S (20 % de iso-pentano, 80 % de n-pentano) como agente propulsor, y se incorporaron de manera homogénea en la fusión de polímero a través de dos mezcladores estáticos. Después se redujo la temperatura a 190°C-195°C a través de un refrigerador. A la corriente de fusión principal cargada con agente propulsor se añadió con dosificación 1 parte de talco, en forma de una mezcla como agente de nucleación, a través de una extrusora lateral 1 (véase tabla 1). Tras homogeneizado a través de dos mezcladores estáticos adicionales se enfrió la fusión a 155°C, y se extrusionó a través de una placa perforada calentada (4 orificios con 0,65 mm de taladro y 280°C de temperatura de placa perforada). La barra de polímero se separó por medio de granulado sumergido (12 bar de presión bajo el agua, 45°C de temperatura de agua), de modo que se obtuvo un minigranulado cargado con agente propulsor con distribución estrecha de tamaños de partícula ( $d' = 1,1$  mm).

10 El granulado que contenía agente propulsor se espumó previamente en un pre-espumador EPS para dar perlas de espuma de densidad reducida (15-25 g/L), y se elaboró en un distribuidor automático de piezas moldeadas EPS a una sobrepresión de 0,7-1,1 bar para dar piezas moldeadas.

15 En las piezas moldeadas se llevaron a cabo diversas medidas mecánicas para identificar la elasticación de la espuma. La tabla 3 muestra la deformación remanente  $\epsilon_{\text{remanente}}$  de las piezas moldeadas de espuma, determinada a partir de la histéresis simple con un 75 % de recalado (avance 5 mm/min) según ISO 3386-1. La deformación remanente  $\epsilon_{\text{remanente}}$  es la fracción porcentual tras un 75 % de recalado, que falta para la altura inicial del cuerpo recalado. En los ejemplos según la invención se observa una clara elasticación en comparación con EPS puro, que es identificable en la muy elevada resiliencia.

20 Adicionalmente se determinaron la resistencia a la presión con un 10 % de recalado según DIN EN 826 y la resistencia a la flexión según DIN-EN 12089. En las medidas de resistencia a la flexión se determinó adicionalmente el trabajo de flexión.

25 Como componentes de revestimiento se empleó un 70 % en peso de triestearato de glicerina (GTS) y un 30 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS). El agente de revestimiento tenía un efecto positivo sobre la soldadura de las perlas de espuma pre-espumadas para dar la pieza moldeada. La resistencia a la flexión se aumentó a 250, o bien 310 kPa frente a 150 kPa de las piezas moldeadas obtenidas a partir de los granulados no revestidos.

30 Los reducidos tamaños de partícula, de 0,8 mm, mostraban una mejora en la elaborabilidad para dar pieza moldeada respecto a tiempos de desmoldeo y comportamiento de carga de la herramienta. Adicionalmente, la superficie de pieza moldeada se hizo más homogénea que en el caso de partículas con 1,1 mm de diámetro.

## ES 2 400 780 T3

Tabla 1: composición de las partículas de polímero expandibles (EPS) en fracciones ponderales y propiedades de las piezas moldeadas de espuma

Tabla 1

Ejemplos	V1	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composición										
Comp. A GPPS tipo	158K	158K	158K	158K	158K	158K	158K	158K	168K	168K
Comp. A [% en peso]	84	78	73	65	61	73	61	50	73	61
Comp. B1 [% en peso]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Comp. B2 [% en peso]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Comp. C1 [% en peso]		6,25	11,50	18,75	22,75	6,25	12,5	18,75	11,5	12,5
Comp. C2 [% en peso]						5,25	10,5	15,75		10,5
Comp. C3 [% 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 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 la presión en un 10 % [kPa]	103	103	100	110	106	112	109	116	130	116
Resistencia a la flexión [kPa]	301	287	293	308	313	299	301	330	322	330
Trabajo de flexión [Nm]	4,6	5,1	5,5	6,0	6,7	5,6	5,8	7,4	6,0	7,4
Deformación remanente [%]	32	30	33	31	32	28	28	32	29	32

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, que contienen
- A) un 45 a un 97,8 % en peso de un polímero de estireno,
- B1) un 1 a un 45 % en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el intervalo de 105 a 140°C,
- 5 B2) un 0 a un 25 % en peso de una poliolefina con un punto de fusión por debajo de 105°C,
- C1) un 0,1 a un 25 % en peso de un copolímero en bloques o de injerto con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de al menos 100 000 g/mol, que contiene
- a) al menos un bloque S constituido por un 95 a un 100 % en peso de monómeros aromáticos vinílicos y un 0 a un 5 % en peso de dienos, y
- 10 b) al menos un bloque copolímero (S/B)<sub>A</sub> constituido por un 63 a un 80 % en peso de monómeros aromáticos vinílicos y un 20 a un 37 % en peso de dienos con una temperatura de transición vítrea  $T_gA$  en el intervalo de 5 a 30°C,
- situándose la fracción ponderal de la suma de todos los bloques S en el intervalo de un 50 a un 70 % en peso, referido al copolímero en bloques o de injerto A,
- 15 C2) un 0 a un 20 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno distinto de C1,
- C3) un 0,1 a un 9,9 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,
- D) un 1 a un 15 % en peso de un agente propulsor,
- E) un 0 a un 5 % en peso de un agente de nucleación,
- dando por resultado la suma de A) a E) un 100 % en peso.
- 20 2.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen
- A) un 55 a un 89,7 % en peso de un polímero de estireno,
- B1) un 4 a un 25 % en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el intervalo de 105 a 140°C,
- B2) un 1 a un 15 % en peso de una poliolefina con un punto de fusión por debajo de 105°C,
- C1) un 3 a un 25 % en peso de copolímero en bloques o de injerto,
- 25 C2) un 3 a un 20 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno distinto de C1,
- C3) un 1 a un 5 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,
- D) un 3 a un 10 % en peso de un agente propulsor,
- E) un 0,3 a un 3 % en peso de un agente de nucleación,
- dando por resultado la suma de A) a E) un 100 % en peso.
- 30 3.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque contienen como polímero de estireno A) poliestireno standard (GPPS).
- 4.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque contienen como poliolefina B1) polietileno.
- 35 5.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque contienen como poliolefina B2) un copolímero de etileno y octeno.

- 6.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el copolímero en bloques o de injerto C1 presenta una estructura lineal con la secuencia de bloques  $S_1-(S/B)_A-S_2-(S/B)_A-S_3$ , representando  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  respectivamente un bloque S.
- 5 7.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque la suma de C1, C2 y C3 se sitúa en el intervalo de 3,5 a 40.
- 8.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el diámetro medio de la fase dispersa de la mezcla de polímeros se sitúa en el intervalo de 1 a 1500 nm.
- 9.- Partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque presentan un revestimiento que contiene un estearato de glicerina.
- 10 10.- Procedimiento para la obtención de partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque
- a) se obtiene una fusión de polímero con una fase continua y una fase dispersa mediante mezclado de los componentes A) a C), y en caso dado E),
- b) se impregna esta fusión de polímero con un agente propulsor D),
- 15 c) y se granula para dar partículas de polímero expandibles termoplásticas mediante granulado sumergido a una presión de 1,5 a 10 bar.
- 11.- Procedimiento para la obtención de partículas de polímero expandibles, termoplásticas, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque
- 20 a) se obtiene una fusión de polímero con una fase continua y una fase dispersa mediante mezclado de los componentes A) a C), y en caso dado E),
- b) se granula esta fusión de polímero, y se impregna adicionalmente con un agente propulsor D) en fase acuosa bajo presión y temperatura elevada para dar partículas de polímero expandibles termoplásticas.
- 25 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado porque en la etapa b) se emplea un 1 a un 10 por ciento en peso, referido a la mezcla de polímeros, de un hidrocarburo con 3 a 8 átomos de carbono como agente propulsor.