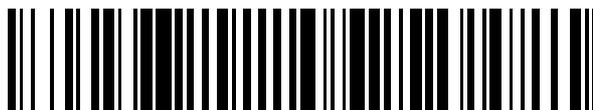


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 874**

51 Int. Cl.:

C08L 25/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2009 E 09768097 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2384354**

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

30 Prioridad:

30.12.2008 EP 08173086

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

10.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHIPS, CARSTEN;
HAHN, KLAUS;
HOFMANN, MAXIMILIAN;
RUCKDÄSCHEL, HOLGER;
ASSMANN, JENS;
JANSSENS, GEERT;
GRÄSSEL, GEORG;
LAMBERT, JÜRGEN y
ZYLLE, CHRISTOF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 402 874 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

5 La invención se refiere a partículas de polímero expandibles, termoplásticas, constituidas por una mezcla de polímeros polifásica que contiene agentes propulsores con al menos una fase continua de un polímero termoplástico, presentándose al menos dos fases dispersas diferentes P1 y P2 distribuidas en la fase continua, así como a procedimientos para su obtención y empleo para la obtención de cuerpos moldeados de espuma en partículas elásticos.

10 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.

15 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.

20 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.

25

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.

30 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.

35 El diámetro medio de las fases dispersas de la mezcla de polímeros se sitúa generalmente en el intervalo de 1 a 2000 nm.

En partículas de polímero expandibles termoplásticas preferentes

a) la fase continua está constituida esencialmente por polímeros de estireno,

b) la primera fase dispersa P1 está constituida esencialmente por poliolefinas, y

40 c) la segunda fase dispersa P2 está constituida esencialmente por un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno, un poliuretano termoplástico (TPU), un polímero de butadieno injertado con poliestireno, o partículas núcleo-cubierta con una cubierta de polímero de estireno.

Las partículas de polímero expandibles termoplásticas diferentes, que contienen

un 45 a un 89,5 por ciento en peso de un polímero de estireno, comprenden

45 B1) un 5 a un 20 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el intervalo de 105 a 140°C,

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

C1) un 3 a un 25 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno,

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

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

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

5 dando por resultado la suma de A) a E) un 100 % en peso, y situándose la suma de C1) y C2) en el intervalo de un 3,5 a un 30 por ciento en peso, presentan generalmente la morfología descrita anteriormente.

Las partículas de polímero expandibles termoplásticas contienen de modo especialmente preferente un 55 a un 78,1 por ciento en peso de un polímero de estireno,

10 B1) un 7 a un 15 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el intervalo de 105 a 140°C,

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

C1) un 6 a un 15 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno,

C2) un 0,8 a un 3 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,

un 3 a un 10 por ciento en peso de un agente propulsor,

15 un 0,1 a un 2 por ciento en peso de un agente de nucleación,

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

La suma de componentes C1) y C2) se sitúa en el intervalo de un 3,5 a un 30 por ciento en peso, preferentemente en el intervalo de un 6,8 a un 18 por ciento en peso.

20 La proporción ponderal de la suma de componentes B1) y B2) respecto al componente C2) se sitúa preferentemente en el intervalo de 5 a 70 en las partículas de polímero expandibles termoplásticas según la invención.

La proporción ponderal de componentes C1) respecto a C2) se sitúa preferentemente en el intervalo de 2 a 5 en las partículas de polímero expandibles termoplásticas según la invención.

De modo especialmente preferente, las partículas de polímero expandibles según la invención están constituidas esencialmente por los componentes A) a E).

25 Las partículas de polímero expandibles termoplásticas están constituidas de modo especialmente preferente por una mezcla de polímeros polifásica que contiene agentes propulsores, con al menos una fase continua y al menos dos fases dispersas P1 y P2 distribuidas en la fase continua, estando constituida

a) la fase continua esencialmente por el componente A,

b) la primera fase dispersa P1 esencialmente por los componentes B1 y B2, y

30 c) la segunda fase dispersa P2 esencialmente por el componente C1.

El componente C2) forma preferentemente una interfase entre la fase dispersa P1 y la fase continua.

Las partículas de polímero expandibles termoplásticas según la invención presentan preferentemente un revestimiento que contiene un estearato de glicerina.

35 Como componente A) entran en consideración polímeros de estireno, 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 113 en el intervalo de 1 a 10 cm³/10 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).

5 Como otros componentes B), las partículas de polímero expandibles termoplásticas contienen poliolefinas B1) con un punto de fusión en el intervalo de 105 a 140°C, y poliolefinas B2) con un punto de fusión por debajo de 105°C. El punto de fusión es el pico de fusión determinado por medio de DSC (Dynamical Scanning Calorimetry) a una velocidad de calefacción de 10°C/minuto.

10 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 Moplen® 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/cm³. Además se pueden emplear mezclas con poliisobuteno (PIB) (por ejemplo Oppanol® B150 de BASF SE).
15 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.

20 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 5 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 %.

25 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 desgarro tras la elaboración para dar piezas moldeadas de espuma.

30 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,
35 hexagonales, cúbicas y bicontinuas, que presentan una fuerte analogía con fases liotrópicas.

Para el ajuste selectivo 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).

40 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.

45 La figura 1 muestra un registro al microscopio electrónico de un corte a través de un poliestireno/polietileno que contiene agente propulsor expandible con un dominio de polietileno en la matriz de poliestireno.

Las partículas de polímero expandibles termoplásticas contienen como componente C1) 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-butadieno o estireno-isopreno.

50 A tal efecto son apropiados, a modo de ejemplo, copolímeros en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno. El contenido en dieno total 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, de modo correspondiente el contenido en estireno total se sitúa preferentemente 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.

Los copolímeros en bloques de estireno-butadieno apropiados, que están constituidos por al menos 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 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)_{aleatorio} 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 C2), 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.
- 45 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 CO₂, N₂, 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.
- 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 al menos dos fases dispersas mediante mezclado de los componentes A) a C), y en caso dado E),

b) se impregna esta mezcla con un agente propulsor D),

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 89,5 por ciento en peso, en especial un 55 a un 78,1 % en peso de polímeros de estireno,

35 B1) un 5 a un 20 por ciento en peso, en especial un 7 a un 15 % en peso de poliolefina con un punto de fusión en el intervalo de 105 a 140°C,

B2) un 1 a un 15 por ciento en peso, en especial un 7 a un 15 % en peso de una poliolefina con un punto de fusión por debajo de 105°C,

C1) un 3 a un 25 por ciento en peso, en especial un 6 a un 15 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno,

40 C2) un 0,5 a un 5 por ciento en peso, en especial un 0,8 a un 3 % en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,

E) un 0 a un 5 por ciento en peso, en especial un 0,1 a un 2 % en peso de un agente de nucleación, y

en la etapa c) se impregna con un 1 a un 15 % en peso, en especial un 3 a un 10 % 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/m³, preferentemente en el intervalo de 10 a 50 kg/m³, 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.

Mediante la fase dispersa adicional es posible mantener el tamaño de dominio de la fase dispersa < 2 µm en una fracción de fase blanda más elevada. Esto conduce a un trabajo de flexión más elevado en la espuma en partículas, con la misma aptitud para expansión.

Ejemplos

20 Substancias de empleo

Componente A:

poliestireno con un índice de viscosidad en fusión MVI (200°C/5 kg) de 2,9 cm³/10 min (PS 158K de BASF SE, Mw = 280.000 g/mol, índice de viscosidad VN 98 ml/g)

Componente B:

25 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 (Exact®, 210 de la firma ExxonMobile, densidad 0,902 g/L, MVI = 10 g/10 min, punto de fusión 95°C).

Componente C:

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

C1.2: Styroflex® 2G66, copolímero de estireno-butadieno elástico desde el punto de vista termoplástico de BASF SE,

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

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

35 Componente D: agente propulsor: (95 % de iso-pentano, 5 % de n-pentano).

Componente E: talco (HP 320, Omyacarb).

Ejemplos 1 - 6

40 En una extrusora de doble husillo de la firma Leirritz 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 se impelió en la fusión de polímero el agente propulsor (componente D), y se incorporó de manera homogénea en la fusión de polímero a través de dos mezcladores estáticos. Después se redujo la temperatura a 180°-195°C a través de un refrigerador. Tras homogeneizado subsiguiente a través de dos mezcladores estáticos adicionales se impelió a 200 - 220 bar, la fusión de polímero con 50 kg/h a través de una placa perforada temperada a 240 - 260°C (0,6 mm de diámetro de orificio con 7 nidos x 7 orificios, o 0,4 mm de diámetro de orificio con 7 nidos x 10 orificios). La barra de

ES 2 402 874 T3

polímero se deshizo por medio de granulado sumergido (11 - 10 bar de presión bajo el agua a 40°C - 50°C de temperatura de agua), de modo que se obtuvo un minigranulado cargado de agente propulsor con distribución estrecha de tamaños de partícula ($d' = 1,2$ mm con 0,65 mm de diámetro de orificio).

5 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 para dar piezas moldeadas en un dispensador automático de piezas moldeadas EPS a una sobrepresión de 0,9 - 1,4 bar.

10 En las piezas moldeadas se llevaron a cabo diversas medidas mecánicas, y se identificó la elasticación de la espuma. En los ejemplos según la invención, en comparación con EPS puro, se observa una clara elasticación, que es identificable en el poder de retorno, muy elevado. La resistencia a la presión se determinó en un 10 % de recalcado según DIN-EN 826, y la resistencia a la flexión se determinó según DIN-EN 12089. El trabajo de flexión se determinó a partir de los valores de medida de resistencia a la flexión.

15 En el registro por microscopía electrónica de transmisión (TEM), en el minigranulado que contiene agente propulsor se puede identificar la distribución dispersa de polietileno (fase P1, zonas claras) y la distribución dispersa del copolímero en bloques de estireno-butadieno (fase P2, zonas oscuras), que contribuyen más tarde a la elasticación en la espuma (figura 1). En este caso, los dominios de PE del minigranulado cargado con agente propulsor se sitúan en el orden de magnitud de 200 a 1000 nm, los dominios de copolímero en bloques de estireno-butadieno se sitúan en el orden de magnitud de 200 a 1500 nm.

20 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 espumadas previamente para dar una pieza moldeada. La resistencia a la flexión aumenta a 250, o bien 310 kPa, frente a 150 kPa de las piezas moldeadas obtenidas a partir de granulados no revestidos.

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

	Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Composición de partículas expandibles							
	Componente A)	73,0	67,6	65,1	69,8	67,6	69,8
	Componente B1)	8,1	7,5	7,2	7,7	7,5	7,7
	Componente B2)	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	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 espuma [g/L]	19,3	19,4	19,5	19,5	21,3	21,6
	Resistencia a la presión en un 10 % [kPa]	97	96	86	94	95	94

ES 2 402 874 T3

(continuación)

	Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Propiedades de la pieza moldeada de espuma							
	Resistencia a la flexión [kPa]	282	286	240	282	278	280
	Trabajo de flexión [Nm]	4,8	5,8	5,1	5,5	5,7	5,4

REIVINDICACIONES

1.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas, constituidas por una mezcla de polímeros polifásica que contiene agentes propulsores con al menos una fase continua de un polímero termoplástico, caracterizadas porque se presentan al menos dos fases dispersas diferentes P1 y P2 distribuidas en la fase continua.

5 2.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el diámetro medio de fases dispersas de la mezcla de polímeros se sitúa en el intervalo de 1 a 2000 nm.

3.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque

a) la fase continua está constituida esencialmente por polímeros de estireno,

b) la primera fase dispersa P1 está constituida esencialmente por poliolefinas, y

10 c) la segunda fase dispersa P2 está constituida esencialmente por un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno, un poliuretano termoplástico (TPU), un polímero de butadieno injertado con poliestireno, o partículas núcleo-cubierta con una cubierta de polímero de estireno.

4.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas, que contienen

A) un 45 a un 89,5 por ciento en peso de un polímero de estireno,

15 B1) un 5 a un 20 por ciento en peso de una poliolefina con un punto de fusión en el intervalo de 105 a 140°C,

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

C1) un 3 a un 25 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno,

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

20 D) un 1 a un 15 por ciento en peso de un agente propulsor,

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

dando por resultado un 100 % en peso la suma de los componentes A) a E), caracterizadas porque la suma de componentes C1) y C2) se sitúa en el intervalo de un 3,5 a un 30 por ciento en peso.

5.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según la reivindicación 4, caracterizadas porque contienen

25 A) un 55 a un 78,1 por ciento en peso de un polímero de estireno,

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

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

C1) un 6 a un 15 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno,

30 C2) un 0,8 a un 3 por ciento en peso de un copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno,

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

E) un 0,1 a un 2 por ciento en peso de un agente de nucleación,

dando por resultado un 100 % en peso la suma de los componentes A) a E), caracterizadas porque la suma de fracciones de componentes C1) y C2) se sitúa en el intervalo de un 6,8 a un 18 por ciento en peso.

35 6.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según la reivindicación 4, caracterizadas porque la proporción ponderal de la suma de los componentes B1) y B) respecto a C2 se sitúa en el intervalo de 5 a 70.

- 7.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según la reivindicación 4, caracterizadas porque la proporción ponderal de la suma de los componentes C1 respecto a C2 se sitúa en el intervalo de 2 a 5.
- 8.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizadas porque contienen como polímero de estireno A) poliestireno standard (GPPS).
- 5 9.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizadas porque contienen como poliolefina B1) polietileno.
- 10.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizadas porque contienen como poliolefina B2) un copolímero de etileno y octeno.
- 10 11.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según una de las reivindicaciones 4 a 10, caracterizadas porque están constituidas por una mezcla de polímeros polifásica que contiene agentes propulsores, con al menos una fase continua y al menos dos fases dispersas P1 y P2 distribuidas en la fase continua, estando constituida
- a) la fase continua esencialmente por el componente A,
 - b) la primera fase dispersa P1 esencialmente por los componentes B1 y B2, y
 - c) la segunda fase dispersa P2 esencialmente por el componente C1.
- 15 12.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según la reivindicación 11, caracterizadas porque el componente C2 forma una interfase entre la fase dispersa P1 y la fase continua.
- 13.- Partículas de polímero expandibles termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizadas porque presentan un revestimiento que contiene un estearato de glicerina.
- 20 14.- Procedimiento para la obtención de partículas de polímero expandibles termoplásticas según una de las reivindicaciones 4 a 13, caracterizado porque
- a) se obtiene una fusión de polímeros con una fase continua y al menos dos fases dispersas P1 y P2 mediante mezclado de los componentes A) a C), y en caso dado E),
 - b) se impregna esta fusión de polímeros con un agente propulsor D),
 - c) y se granula para dar partículas de polímero expansibles termoplásticas mediante granulado sumergido a una presión de 1,5 a 10 bar.
- 25
- 15.- Procedimiento para la obtención de partículas de polímero expandibles termoplásticas según una de las reivindicaciones 4 a 13, caracterizado porque
- a) se obtiene una fusión de polímeros con una fase continua y al menos dos fases dispersas P1 y P2 mediante mezclado de los componentes A) a C), y en caso dado E),
 - b) se granula esta fusión de polímeros, y
 - c) se impregna adicionalmente, en fase acuosa bajo presión y temperatura elevada, con un agente propulsor D) para dar partículas de polímero expandibles termoplásticas.
- 30
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 o 15, 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.
- 35

Fig. 1

