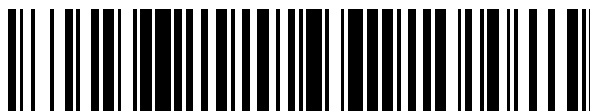


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 958**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2010 E 10173548 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2420530**

54 Título: **Preparaciones de un polímero espumable y composiciones con unas propiedades de sorción mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.10.2013**

73 Titular/es:

**SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)  
Lenbachplatz 6  
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**KROEHNKE, CHRISTOPH y  
KOCH, ACHIM**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 426 958 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Preparaciones de un polímero espumable y composiciones con unas propiedades de sorción mejoradas.

**5 CAMPO DE LA INVENCION**

10 La presente invención se refiere a una preparación polimérica espumable a baja temperatura, a una composición que comprende una poliolefina sintética espumada y un desecante, y/o a un secuestrante de oxígeno y con una elevada y rápida absorción de humedad y/o de oxígeno, a un artículo moldeado producido a partir de dicha composición y a un proceso para la producción de dichas preparaciones poliméricas espumables, de dichas composiciones y de dichos artículos moldeados

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15 Los desecantes se usan para controlar la humedad en diversos entornos, de forma que se evite el daño a productos sensibles a la humedad tales como instrumentos científicos/electrónicos/ópticos, especialmente a productos químicos o farmacéuticos y a artículos de piel. Los desecantes están contenidos típicamente en pequeños envases permeables a la humedad y estos envases están incluidos dentro del envase del producto sensible a la humedad, por ejemplo, en un bote de comprimidos, o dentro del alojamiento de un instrumento científico/electrónico.

20 En particular, si el producto envasado no se usa de una vez, sino en porciones, el problema surge cuando el aire que contiene humedad de la atmósfera circundante entra en el envase cada vez que este se abre. Este caso es común con respecto a productos farmacéuticos en forma de comprimidos, píldoras, pastillas y similares, que son consumidos uno por uno.

25 Por lo tanto, en dichos casos, el recipiente es abierto y cerrado varias veces durante un periodo de varios días, varias semanas o incluso más largo.

30 Cada vez que se abre el recipiente, la atmósfera ambiental portadora de oxígeno y posiblemente de una cantidad significativa de humedad entra inevitablemente en el recipiente. Si no se elimina la humedad de la atmósfera del recipiente después de que el recipiente se haya cerrado de nuevo, no puede evitarse un deterioro del producto envasado. Por lo tanto, en particular, en aplicaciones tales como productos farmacéuticos, es necesario proporcionar un medio eficaz para eliminar la humedad, tal como desecantes dentro del recipiente. Al mismo tiempo, debe evitarse el que el desecante contamine el producto. Por lo tanto, se ha propuesto incorporar el desecante en una matriz polimérica sólida no granular que también permite que el material desecante sea procesado mediante el uso del técnicas de procesamiento polimérico estándar tales como las descritas en el documento EP1739 028A1.

35 Por estas razones, las composiciones poliméricas que contienen desecante han atraído una atención que es reflejada por los documentos descritos a continuación.

40 El documento WO2006/079713A1 desvela una composición polimérica compacta que comprende un polímero, un desecante y un indicador de saturación de agua.

45 El documento EP0599690A1 y el documento WO2005/061101A1 describen composiciones poliméricas compactas que comprenden un polímero y un desecante que pueden ser usadas en la elaboración de recipientes de envases.

50 En el documento EP2096135A1 se ha descrito que las propiedades de absorción de humedad de las composiciones poliméricas que contienen un desecante pueden mejorarse mediante la espumación de la composición polimérica que contiene el desecante.

El documento US4.916.173 A desvela una composición de poliuretano curable que comprende un poliisocianato, un polioliol, un triol, del 3 al 10 % de un tamiz molecular y del 10 al 40 % de microesferas huecas. Dichas microesferas no son termoexpansibles.

55 La espumación de un polímero puede conseguirse generalmente incorporando un agente de espumación, es decir, un agente que genera uno o más productos gaseosos que forman burbujas o celdas con la matriz polimérica. La generación de dicho(s) producto(s) gaseoso(s) es habitualmente iniciada y controlada calentando el agente por encima de una temperatura mínima específica.

60 Los agentes de espumación que actúan mediante una reacción de descomposición química inducida térmicamente en el transcurso de la cual se forman uno o más productos gaseosos, se denominan habitualmente "agentes de espumación química". Por el contrario, los agentes de espumación que actúan mediante procesos físicos tales como la transición de un compuesto desde el estado líquido al gaseoso y la expansión de la fase gaseosa en respuesta a una variación de la presión y/o de la temperatura sin una conversión química se denominan habitualmente "agentes de espumación física". Los agentes de espumación física se incorporan habitualmente en un polímero fundido a elevada presión.

65

5 Generalmente, en los materiales de envasado para el almacenamiento de productos que están destinados a su ingestión por parte de seres humanos o de animales, debe evitarse la presencia de sustancias que representen riesgos potenciales para la salud humana o animal, con objeto de excluir al riesgo de contaminación de los productos almacenados. Esto implica que el uso de un agente de espumación en un material de envasado no debería dar como resultado la formación de dichas sustancias potencialmente peligrosas.

10 Por ejemplo, en el documento EP0400460B, que se refiere a composiciones poliméricas absorbentes de la humedad que contienen un polímero termoplástico, un agente desecante y un agente de espumación, se usan agentes de espumación química tales como azoisobutironitrilo, azodicarbonamida y 4,4'-oxibenceno sulfonilhidrazida. Se sabe que se forman productos a partir de la descomposición orgánica de dichos agentes de espumación. Por ejemplo, la descomposición térmica de la azodicarbonamida produce ácido cianúrico y ácido isociánico como subproductos de la formación del gas. La descomposición térmica de la 4,4'-oxibenceno sulfonilhidrazida da como resultado la formación de disulfuros orgánicos y tiosulfato polimérico como subproductos. Dichos subproductos se consideran habitualmente potencialmente peligrosos para la salud humana o animal, y su presencia en una composición polimérica que contiene un desecante impide por tanto el uso de dichas composiciones poliméricas en los materiales de envasado para el almacenamiento de los productos que están destinados a su ingestión por seres humanos o por animales.

20 En el documento EP2096135A1, se ha descrito una mezcla de un hidrogenocarbonato de un metal alcalino y ácido cítrico o una sal del mismo como el agente de espumación. Este agente de espumación tiene la ventaja de que durante su acción mediante descomposición térmica se producen esencialmente dióxido de carbono y agua como productos gaseosos.

25 Como no hay una conversión química implicada en el uso de los agentes de espumación física, la generación de subproductos posiblemente peligrosos no es habitualmente una preocupación, y como los agentes son habitualmente muy volátiles y escapan rápidamente del material de envasado a la atmósfera, puede evitarse la contaminación de los productos almacenados en un material de envasado. Los agentes de espumación física usados comúnmente son líquidos de baja ebullición tales como hidrocarburos (por ejemplo, alcanos e isoalcanos con hasta cinco átomos de carbono), éteres (por ejemplo, dimetil éter o éter dietílico) o gases (por ejemplo, nitrógeno, aire o dióxido de carbono).

35 Un agente de espumación se incorpora y se dispersa en la matriz polimérica en estado fundido o plastificado, es decir, a una temperatura elevada. La elevada temperatura también se requiere con objeto de activar el agente de espumación, a saber, para generar una presión de vapor suficiente de un agente de espumación física, o en el caso de un agente de espumación química, para iniciar la descomposición térmica y la generación de gases. Por ejemplo, una mezcla de un hidrogenocarbonato de un metal alcalino y ácido cítrico requiere habitualmente una temperatura de aproximadamente 150 °C con objeto de activarla. La mayoría de los demás agentes de espumación química requieren temperaturas similares o incluso superiores.

40 Habitualmente, la etapa de incorporación y dispersión de un agente de aireación física se realiza bajo presión con objeto de evitar la formación prematura e incontrolada de burbujas o celdas. Cuando se libera la presión sobre la dispersión del polímero/agente de espumación, el gas dispersado generado por la descomposición del agente de espumación química o por la evaporación del agente de espumación física se expande y genera burbujas o celdas dentro del polímero. En ese punto, la viscosidad del polímero tiene que ser lo suficientemente baja con objeto de permitir la expansión de las burbujas de gas formadas dentro de la matriz polimérica, de forma que puedan obtenerse celdas con un tamaño aceptable. Sin embargo, la viscosidad no debe ser demasiado baja con objeto de evitar que las burbujas de gas formadas migren a través de la matriz polimérica, coalezcan y, en un caso extremo, escapen de la matriz polimérica mediante la migración a la superficie del cuerpo del polímero. En dicho caso extremo, puede ser imposible obtener un polímero espumado.

50 Mientras se forman las burbujas/celdas en la matriz polimérica, el polímero se solidifica gradualmente, de forma que la viscosidad aumenta hasta que las burbujas de gas/celdas quedan finalmente atrapadas dentro del cuerpo del polímero.

55 En el caso de composiciones poliméricas termoplásticas, el proceso de espumación generalmente puede llevarse a cabo convenientemente mediante el uso de un extrusionador, por ejemplo. Dentro del barril del extrusionador la matriz polimérica se funde o se plastifica, de forma que el agente de espumación puede incorporarse y dispersarse en la matriz polimérica bajo presión mediante la acción del tornillo del extrusionador. Cuando la dispersión de polímero/agente de espumación sale del troquel del extrusionador, se libera la presión, de forma que pueden formarse las burbujas y expandirse, y al mismo tiempo, la viscosidad del polímero aumenta al enfriar el extrudado.

60 A partir de lo anterior se hace apreciable que, con objeto de conseguir unas propiedades específicas de la espuma, tales como un tamaño medio de celda y/o un número de celdas específico, es necesario ajustar cuidadosamente parámetros tales como la diferencia de presión y la viscosidad del polímero de la matriz según se explica a continuación, independientemente de si se usan agentes de espumación químicos o físicos.

65

- 5

    - La diferencia de presión entre el estado en el que el agente de espumación es incorporado y dispersado en el polímero de la matriz, y el estado en el que el polímero se solidifica mientras se forman las burbujas/celdas.
- Una elevada caída en la presión conduciría habitualmente a la generación de burbujas/celdas relativamente grandes que pueden dar como resultado la ruptura de una porción de las paredes de las celdas adyacentes, de forma que se producen grandes vacíos abiertos dentro del polímero de la matriz.
- Por el contrario, una baja caída en la presión conduciría habitualmente a la generación de burbujas/celdas pequeñas que están ubicadas distantes entre sí dentro del polímero de la matriz. En este caso, las propiedades de la espuma pueden ser muy similares a las propiedades de la composición del polímero de la matriz no espumado, de forma que difícilmente se conseguiría el efecto deseado (por ejemplo, un aumento en el volumen y/o una reducción en la densidad).
- 15

    - La viscosidad del polímero de la matriz
- En un polímero de matriz con una viscosidad baja, cuando se libera la presión de la dispersión del polímero/agente de espumación, hay una tendencia a que se formen burbujas/celdas indeseablemente grandes. Como resultado, la expansión de la composición polimérica puede ser irregular, de forma que puede ser difícil o imposible permitir que la composición polimérica espumada asuma una forma precisa mediante una expansión. Adicionalmente, la presencia de grandes vacíos abiertos puede deteriorar la resistencia mecánica de la composición polimérica espumada.
- Adicionalmente, según se mencionó anteriormente, las burbujas grandes tienden a migrar a través del fundido polimérico en virtud de la fuerza flotante, lo que puede dar como resultado que el agente de espumación escape del polímero de la matriz sin dejar burbujas, celdas ni vacíos.
- En un polímero de matriz con una elevada viscosidad cuando la presión es liberada de la dispersión del polímero/agente de espumación, hay una tendencia a que se formen sólo burbujas/celdas pequeñas que están ubicadas distantes entre sí dentro del polímero de la matriz. En este caso, las propiedades de la espuma tienden a ser muy similares a las propiedades de la composición del primero de la matriz no espumado.
- Por lo tanto, en este caso, así como en el caso de un escape de las burbujas de gas del polímero de la matriz, difícilmente puede conseguirse el efecto ventajoso sobre las propiedades de absorción de la humedad de la composición polimérica que contiene el desecante, según se refiere en el documento EP209613A1, según se mencionó anteriormente.
- Estos problemas resultan particularmente significativos cuando el polímero de matriz tiene un peso molecular relativamente bajo. A la elevada temperatura necesaria para activar el agente de espumación, dicho polímero de matriz tiene habitualmente una viscosidad baja, lo que hace difícil o imposible mantener las burbujas generadas en dispersión con el polímero de la matriz, según se estableció anteriormente. Adicionalmente, la viscosidad de un polímero fundido con un peso molecular relativamente bajo permanece relativamente baja hasta que se produce la solidificación.
- Por lo tanto, en vista de los inconvenientes mencionados anteriormente, los polímeros con un peso molecular relativamente bajo no se han usado como polímeros de matriz para la producción de composiciones poliméricas espumadas que contienen aditivos funcionales.
- Por otro lado, para algunas aplicaciones, es ventajoso que los polímeros con un peso molecular relativamente bajo puedan estar en un estado fundido o plastificado a unas temperaturas que son significativamente menores que la temperatura de plastificación o de fusión de un polímero con un peso molecular elevado. Por lo tanto, puede impartirse una viscosidad relativamente baja a dichos polímeros de bajo peso molecular a una temperatura a la que el polímero con un elevado peso molecular no está fundido ni plastificado.
- (1) Recubrimiento en fundido de artículos plásticos moldeados prefabricados
- La relativamente baja temperatura a la que los polímeros con un peso molecular bajo deben ser calentados con objeto de permitir una deformación plástica es ventajosa, cuando se va a recubrir un artículo plástico moldeado prefabricado con una composición polimérica fundida. Habitualmente se elabora un artículo plástico moldeado a partir de un polímero con un peso molecular elevado con objeto de impartir resistencia mecánica y estabilidad dimensional a dicho artículo. Cuando dicho artículo plástico moldeado a partir de un primer polímero con un elevado peso molecular se recubre con un segundo polímero fundido que, asimismo, tiene un elevado peso molecular, dicho segundo polímero tiene que ser calentado a una temperatura relativamente alta con objeto de permitir una deformación plástica suficiente. Al poner en contacto el segundo polímero fundido con la superficie del artículo plástico moldeado, se suministra calor al artículo plástico moldeado, lo que puede conducir a un ablandamiento y a

una deformación.

Con objeto de evitar un excesivo aporte de calor, es por lo tanto deseable usar como dicho segundo polímero un polímero con un peso molecular menor que el primer polímero.

5

(2) Incorporación de aditivos sensibles a la temperatura

10

Adicionalmente, la relativamente baja temperatura a la que deben calentarse los polímeros con un bajo peso molecular con objeto de permitir una deformación plástica es ventajosa, cuando se van a incorporar y dispersar en el polímero aditivos sensibles a la temperatura.

15

Como ejemplo de aditivos sensibles a la temperatura pueden mencionarse ciertos secuestrantes de oxígeno, que funcionan mediante un mecanismo de reacción denominado habitualmente autoxidación, es decir, mediante la oxidación de los enlaces químicos con una reactividad aumentada frente al oxígeno, por ejemplo, enlaces de carbono - hidrógeno en las proximidades de enlaces dobles carbono - carbono, tales como en una posición alílica. Los secuestrantes de oxígeno de este tipo contienen típicamente subestructuras ricas en enlaces dobles tales como enlaces dobles carbono - carbono etilénicos.

20

Debido a la reactividad de las subestructuras de los enlaces dobles carbono - carbono, los secuestrantes de oxígeno de este tipo tienden a deteriorarse cuando se exponen a temperaturas elevadas. Por lo tanto, es difícil incorporar dichos secuestrantes de oxígeno en polímeros que requieran una elevada temperatura para su fusión o su plastificación.

25

En vista de las ventajas relacionadas con una morfología en espuma referidas en el documento EP2096135A1, es deseable tener disponible una preparación a partir de la cual pueda producirse una composición polimérica espumada que comprende un desecante y/o un secuestrante de oxígeno.

30

Es un objeto de la presente invención proporcionar preparaciones que comprenden (i) un polímero y (ii) un desecante y/o un secuestrante de oxígeno, a partir de las cuales pueden producirse composiciones con una elevada y rápida absorción de la humedad y/o de oxígeno y composiciones que son adecuadas para aplicaciones tales como el recubrimiento en fundido de un artículo polimérico moldeado sin deteriorar el secuestrante de oxígeno ni la estabilidad dimensional del artículo polimérico moldeado recubierto en fundido debido al impacto de las elevadas temperaturas.

35

Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar composiciones con una elevada y rápida absorción de la humedad y/o del oxígeno y que son útiles en aplicaciones tales como materiales de envasado, especialmente material de envasado para alimentos, bebidas, productos farmacéuticos, diagnósticos, electrónicos y de otras especialidades.

40

Un tercer objeto es la provisión de artículos moldeados que comprenden dichas composiciones con una elevada y rápida absorción de la humedad y/o del oxígeno.

#### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

45

Sorprendentemente, se ha averiguado que el primer objeto puede conseguirse proporcionando una preparación polimérica espumable que comprende

50

(a) del 19,9 al 89,9 % en peso de al menos una poliolefina sintética, poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tienen

55

(i) una absorción de agua del 0,5 % o menos, determinada según la ASTM D570:1998 en la que se usa una muestra de forma cilíndrica con un diámetro de 25 mm y un espesor de 2,0 mm, y

(ii) un punto de reblandecimiento medido mediante el método según la ASTM D3104-99 y/o un punto de goteo medido mediante el método según la ASTM D3954-94 en el intervalo de 60 a 170°C,

60

(b) del 10 al 80 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y

(c) del 0,1 al 5,0 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido y/o gaseoso encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calientan hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicho al menos un polímero (a), en la que

65

los porcentajes están relacionados con el peso total de (a), (b) y (c), y

la cantidad total de (a), (b) y (c) es del 70 al 100 % en peso, basada en el peso total de la composición.

A continuación se explicarán con más detalle los componentes de dicha preparación polimérica espumable de la invención.

5 Según se indicó anteriormente, la preparación polimérica espumable de la presente invención comprende al menos una poliolefina sintética (a), al menos un aditivo funcional (b) que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno y microesferas termoexpansibles (c). Estos componentes se describirán a continuación.

10 (a) Poliolefina sintética

Con objeto de ser adecuados para ser usados en la presente invención, la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas (a) debe tener una combinación de propiedades que se explicarán a continuación.

15 Como primera propiedad (i), la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas tiene una absorción de agua determinada como el incremento en peso relativo tras sumergir una muestra de dicha poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas en agua destilada a 23 °C durante un periodo de 24 horas del 0,5 % o menos. La absorción de agua se determina mediante el método descrito en la ASTM D570:1998, en la que la muestra de dicho(s) polímero(s) usado(s) en esta prueba de inmersión es un cuerpo con una forma cilíndrica con un diámetro de 25 mm y un espesor de 2,0 mm.

20 Dicha muestra puede prepararse fundiendo la(s) poliolefina(s) sintética(s) en un molde con un diámetro de 25 mm y una profundidad de 2,0 mm en una placa caliente a una temperatura suficiente para ablandar la(s) poliolefina(s) sintética(s) hasta tal punto que el polímero adopta la forma del molde. El calentamiento del molde y de la(s) poliolefina(s) sintética(s) hasta el punto de reblandecimiento o el punto de goteo es habitualmente suficiente para este propósito. Desde un punto de vista práctico, el moldeo puede llevarse a cabo a una temperatura de 20 - 30 °C mayor que el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de la poliolefina sintética, por ejemplo. Después de que la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas haya adoptado la forma del molde, se deja enfriar el molde, se extrae la muestra de poliolefinas sintéticas moldeadas del molde y se almacena en un desecador, si no se va a usar inmediatamente en el procedimiento de ensayo adicional.

25 El peso de la muestra se determina antes de sumergir la muestra en agua destilada con una temperatura de 23 °C durante 24 horas. Después de 24 horas de inmersión, se extrae la muestra del agua destilada, se seca suavemente con un paño sin pelusas y se pesa de nuevo con objeto de determinar el peso de la muestra después de la inmersión.

30 La absorción de agua por parte de la muestra se calcula como un porcentaje según la siguiente fórmula (1):

40 
$$\text{absorción de agua} = \frac{[(\text{peso de la muestra después de la inmersión}) - (\text{peso de la muestra antes de la inmersión})]}{(\text{peso de la muestra antes de la inmersión})} \times 100 \quad (1)$$

45 Si la diferencia entre el peso de la muestra después de la inmersión y el peso de la muestra antes de la inmersión es del 0,5 % o menos, es decir, si el valor obtenido a partir de la anterior fórmula (1) es de 0,5 o menos, la poliolefina sintética tiene la propiedad (i) requerida para que sea adecuada en la presente invención.

En formas de realización preferidas, la absorción de agua es del 0,35 % o menos. En la mayoría de formas de realización preferidas, la absorción de agua es del 0,2 % o menos.

50 Como segunda propiedad (ii), la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas adecuadas para ser usadas en la presente invención tienen un punto de reblandecimiento determinado mediante el método según la ASTM D3104-99 o un punto de goteo determinado mediante el método según la ASTM D3954-94 en el intervalo de 60 - 170 °C.

55 En formas de realización preferidas, el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo está el intervalo de 65 - 145 °C. En formas de realización más preferidas, el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo está el intervalo de 85 - 120 °C.

60 El método para la determinación del punto de reblandecimiento según la ASTM D3104-99 se define como el método con el que una muestra de poliolefina sintética, suspendida en una copa cilíndrica con un agujero de 6,35 mm en el fondo, fluye descendentemente a una distancia de 19 mm según se calienta la muestra a una velocidad lineal de 2 °C/minuto en el aire. Por lo tanto, el punto de reblandecimiento se refiere a una temperatura específica que caracteriza a la poliolefina sintética, y por lo tanto habitualmente se indica usando la unidad "°C".

65 El método para la determinación del punto de goteo según la ASTM D3954-94 difiere en esencia del método para la determinación del punto de reblandecimiento en que el diámetro del agujero del fondo de la copa cilíndrica es de 2,8 mm (en lugar de 6,35 mm). Por lo tanto, habitualmente se determina el punto de goteo para poliolefinas sintéticas

que tienen una viscosidad relativamente baja cuando se ablandan, mientras que habitualmente se determina el punto de reblandecimiento para poliolefinas sintéticas que tienen una viscosidad relativamente alta.

5 Por lo tanto, con objeto de evaluar si una poliolefina sintética específica o un grupo de poliolefinas sintéticas tienen la propiedad (ii) requerida para ser usadas en la presente invención, es posible determinar el punto de reblandecimiento como primer parámetro. Si el punto de reblandecimiento es menor que el límite inferior del intervalo mencionado anteriormente, se determina el punto de goteo. Si el punto de goteo está en el intervalo mencionado anteriormente, la poliolefina sintética tiene la propiedad (ii) requerida para que sea adecuada en la presente invención.

10 En una forma de realización preferida de la invención, la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas (a) tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 65 - 145 °C. En una forma de realización más preferida, la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas (a) tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, y el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo está en el intervalo de 85 - 120 °C.

15 En otra forma de realización preferida, la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas (a) tiene una absorción de agua del 0,35 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 65 - 145 °C. En una forma de realización más preferida, la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas (a) tiene una absorción de agua del 0,35 % o menos, y el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo está en el intervalo de 85 - 120 °C.

20 En otra forma de realización todavía preferida, la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas (a) tiene una absorción de agua del 0,2 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 65 - 145 °C. En una forma de realización más preferida, la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas (a) tiene una absorción de agua del 0,2 % o menos, y el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo está en el intervalo de 85 - 120 °C.

25 En la forma de realización más preferida, la poliolefina sintética individual o el grupo de poliolefinas sintéticas (a) tiene una absorción de agua del 0,2 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 85 - 120 °C.

30 La poliolefina sintética adecuada de la presente invención puede elegirse de entre homopolímeros y copolímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo, polipropileno (PP), polietileno (PE), que opcionalmente pueden ser polietileno reticulado de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno ramificado de baja densidad (BLDPE).

35 La poliolefina sintética también puede ser un copolímero de dos o más monómeros que formen unidades repetitivas comprendidas en las poliolefinas sintéticas mencionadas anteriormente. El término "copolímero" según se usa en este documento significa copolímero aleatorio (estadístico), copolímero en bloque, copolímero injertado o copolímero en estrella. Por lo tanto, las poliolefinas sintéticas de monoolefinas y diolefinas injertadas con anhídrido maleico son adecuadas como el (los) polímero(s) usado(s) en la presente invención.

40 Las poliolefinas con dichas propiedades (i) y (ii) tienen habitualmente un peso molecular medio en peso Mw en el intervalo de 1.500 - 30.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de penetración en gel (GPC) según la DIN 55672-1:2007-08, y una proporción entre el peso molecular medio en peso Mw y el peso molecular medio en número Mn, Mw/Mn, (también denominada polidispersidad) de 1,8 - 4. Dichas poliolefinas sintéticas pueden ser, por ejemplo, polímeros de polietileno y polipropileno obtenibles mediante catálisis con metaloceno, que opcionalmente contienen una  $\alpha$ -olefina con 4 - 8 átomos de carbono como un comonómero.

45 Las poliolefinas sintéticas adecuadas en la invención están disponibles comercialmente con los nombres comerciales "Licocene", "Affinity" y "Luwax" (en Clariant, Dow y BASF, respectivamente), por ejemplo.

50 Generalmente, la al menos una poliolefina sintética (a) está presente en una cantidad del 19,9 al 89,9 % en peso. En las formas de realización preferidas, la poliolefina sintética está presente en una cantidad del 24,5 al 69,5 % en peso, más preferiblemente del 29 al 59 % en peso; donde los porcentajes en peso se refieren al peso total de los compuestos (a), (b) y (c) de la preparación polimérica espumable según se especificó anteriormente.

55 (b) Aditivo funcional

60 El aditivo funcional (b) es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, dependiendo de las propiedades deseadas.

65 Generalmente, el aditivo funcional (b) está presente en una cantidad del 10 al 80 % en peso. En las formas de realización preferidas, el aditivo funcional (b) puede estar presente en una cantidad del 30 al 75 % en peso, más preferiblemente del 40 al 70 % en peso; donde los porcentajes se refieren al peso total de los compuestos (a), (b) y (c) de la preparación polimérica espumable según se especificó anteriormente.

## (b1) Zeolita

5 Las zeolitas, que también se denominan habitualmente tamices moleculares, son aluminosilicatos con una estructura tridimensional que forma vacíos en celdillas que pueden ser ocupados por moléculas pequeñas a través de poros. Por lo tanto, las zeolitas son capaces de absorber o adsorber pequeñas moléculas polares tales como agua. Por lo tanto, las zeolitas son capaces de absorber o adsorber agua en forma gaseosa procedente de la atmósfera circundante, y por lo tanto, actúan como un desecante.

10 Algunos ejemplos de zeolitas adecuadas para la absorción de agua son materiales conocidos con el nombre "Linde de Tipo A" (LTA) ("Zeolita A") tales como Zeolita MS 3A, Zeolita MS 4A y Zeolita MS 5. Una recopilación detallada de las zeolitas se enumera en el documento EP0881193B1 y en "Atlas of Zeolite Framework Types", publicado en nombre de la Structure Commission of the International Zeolite Association (Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, eds.), Elsevier 2001. Adicionalmente, zeolitas adecuadas se enumeran por sus códigos internacionales de tres letras publicados por la Structure Commission of the International Zeolite

15 Asociación: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, 3EA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, 20 ESV, ETR, EUO, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWV, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SIV, SOD, SOS, SSS, STF, STI, STT, SZR, TER, 25 THO, TON, TSC, TUN, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON.

## (b2) Secuestrante de oxígeno

30 Los secuestrantes de oxígeno típicos, que son termosensibles y por lo tanto no pueden ser incorporados en los polímeros que funden a elevadas temperaturas sin deteriorarse, son aquellos que funcionan mediante un mecanismo de reacción denominado habitualmente autooxidación, es decir, mediante la oxidación de los enlaces químicos con una reactividad aumentada frente al oxígeno, por ejemplo, los enlaces de carbono - hidrógeno en las proximidades de dobles enlaces carbono - carbono, tales como en una posición alílica. Los secuestrantes de oxígeno de este tipo contienen típicamente subestructuras ricas en enlaces dobles tales como enlaces dobles 35 etilénicos carbono - carbono.

40 Algunos ejemplos de dichas subestructuras son polibutadieno, poliisopreno, oligómeros de dieno tales como escualeno, subestructuras obtenibles mediante la polimerización o la oligomerización de dicitropentadieno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno, subestructuras de carotenoides tales como  $\beta$ -caroteno, ácidos grasos insaturados tales como los ácidos oleico, ricinoleico, ricinoleico deshidratado y linoleico, y subestructuras cíclicas insaturadas etilénicamente tales como subestructuras de ciclohexeno. Una subestructura secuestrante de oxígeno que comprende una fracción de ciclohexeno está contenida en terpolímeros de etileno/acrilato de metilo/acrilato de ciclohexenilmetilo (también denominados "EMCM") según se describe en el documento WO02/051914A y en el documento US7.097.890. Algunos ejemplos adicionales de secuestrantes de oxígeno se describen en el documento 45 WO02/051914A, en el documento US5.346.644 y en el documento EP0520257A, por ejemplo.

50 Los secuestrantes de oxígeno que comprenden una subestructura que contiene una fracción de ciclohexeno son preferidos en la presente invención, ya que los secuestrantes de oxígeno de este tipo tienen una elevada reactividad frente al oxígeno, y por lo tanto, son secuestrantes de oxígeno particularmente activos.

55 Otros tipos de secuestrantes de oxígeno pueden contener organohidrazidas, dialquiltetoximas, tocoferoles y tocotrienoles (también denominados comúnmente miembros de la familia de la vitamina E), ácido ascórbico y sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos de los mismos, ácido eritórbico (también conocido como ácido isoascórbico) y sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos de los mismos, dialquihidroxilaminas, derivados de hidroquinona y derivados de catecol, enzimas basadas en oxidasa, acrilato de bencilo, composiciones que contienen metales reactivos frente al oxígeno tales como composiciones que contienen hierro, platino o cobalto, por ejemplo.

60 Debido a la reactividad de las subestructuras con dobles enlaces carbono - carbono, los secuestrantes de oxígeno de este tipo tienden a deteriorarse cuando se exponen a temperaturas elevadas. Por lo tanto, es difícil incorporar dichos secuestrantes de oxígeno en polímeros que requieran una temperatura elevada para su reblandecimiento, fusión o plastificación.

65 Algunos ejemplos de secuestrantes de oxígeno adecuados para ser usados en la presente invención están disponibles comercialmente con el nombre comercial PharmaKeep® (Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd. (Japón)), ZerO<sub>2</sub> (FoodScience, Australia), OSP (Chevron Chemicals) y Shelfplus (BASF, Suiza).



## (c) Microesferas termoexpansibles

5 Las microesferas termoexpansibles actúan como un agente de espumación y funcionan mediante la expansión de dichas microesferas. A continuación, el término "microesferas termoexpansibles" también se abreviará como "HEM". En la técnica, dichas microesferas también se denominan microglobos, en vista de su expansibilidad.

Las HEM incluyen una cubierta polimérica termoplástica y un material del núcleo encapsulado por dicha cubierta.

10 El material del núcleo es un hidrocarburo volátil tal como n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, isooctano, hidrocarburos halogenados o mezclas de los mismos, y está presente en forma de un gas, un líquido o una combinación de los mismos. Como se explicó anteriormente con respecto a los agentes de espumación física, los materiales del núcleo se expanden tras su calentamiento.

15 Dicha cubierta polimérica consiste en polímeros termoplásticos que no permiten la difusión del material del núcleo. Por ejemplo, polímeros o copolímeros derivados de hidrocarburos etilénicos (tales como polietileno, poliestireno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo), poliamidas, poliésteres, polímeros de urea - formaldehído o copolímeros de acrilonitrilo - cloruro de vinilideno. El material termoplástico que forma la cubierta de las HEM puede ser un copolímero que contiene un 20 - 60 % en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno, un 20 - 60 % de unidades derivadas de acrilonitrilo y un 0 - 40 % de unidades derivadas de monómeros acrílicos o estirénicos. El monómero acrílico es acrilato o metacrilato de metilo o de etilo, por ejemplo.

En una forma de realización preferida, las HEM contienen isobutano como material del núcleo.

25 El calentamiento de las HEM provoca que la cubierta polimérica se ablande y, simultáneamente, el material del núcleo expanda la cubierta polimérica ablandada. El material de la cubierta no permite habitualmente una difusión significativa del material del núcleo y, adicionalmente, habitualmente no se rompe tras la una expansión, por lo que el material del núcleo no escapa de la microesfera. Por lo tanto, las HEM son adecuadas para formar una espuma con una morfología de celda cerrada. Debido a esta morfología de celda cerrada, se evita el escape del agente de espumación física presente como material del núcleo, aunque la viscosidad del polímero (a) habitualmente es baja cuando se calienta.

30 Las HEM tienen típicamente un diámetro de 70  $\mu\text{m}$  o menos, tal como de 5 - 60  $\mu\text{m}$ , y pueden ser expandidas calentando a una temperatura suficiente para ablandar la cubierta polimérica hasta tal punto que la presión generada por el material del núcleo expande las HEM.

35 Las microesferas expandidas obtenidas tienen típicamente un diámetro aumentado de 20 - 100,  $\mu\text{m}$  tal como de 40 - 80  $\mu\text{m}$ , dependiendo del diámetro de las HEM no expandidas y de la temperatura a la que se calentaron las HEM. Por ejemplo, las microesferas expandidas con un diámetro de 40  $\mu\text{m}$  pueden obtenerse a partir de HEM con un diámetro de 10  $\mu\text{m}$ . Los valores de diámetro indicados anteriormente son valores medios y fueron medidos mediante dispersión de luz láser de ángulo bajo (LALLS).

40 Las HEM adecuadas en la presente invención tienen una cubierta polimérica que permite la expansión de las HEM en el punto de reblandecimiento y/o en el punto de goteo del polímero (a) de la preparación polimérica espumable de la presente invención. Por ejemplo, con respecto al volumen a 23 °C en un estado esencialmente no expandido, las HEM muestran un aumento de volumen de al menos el 20 % en el punto de reblandecimiento y/o en el punto de goteo del polímero (a) de la preparación polimérica espumable. Generalmente, puede ser deseable que las HEM muestren un aumento de volumen de al menos el 50 % en el punto de reblandecimiento y/o en el punto de goteo del polímero individual o del grupo de polímeros (a), tal como de al menos el 100 %, de al menos el 250 % o de al menos el 500 %.

45 El aumento de volumen puede determinarse introduciendo una muestra de las HEM en un capilar de vidrio adecuado para ser usado en un aparato de punto de fusión, de forma que el capilar esté lleno hasta una altura de aproximadamente 1/10 de su altura total (es decir, relleno hasta aproximadamente 5 - 10 mm de un capilar con una longitud total de 80 mm, por ejemplo) y determinar la altura del relleno. Subsiguientemente, el capilar relleno se inserta en el aparato de punto de fusión que ha sido precalentado hasta la temperatura a la que se va a medir el aumento de volumen, y se deja en el aparato durante 30 segundos. Después de extraer el capilar del aparato, se determina la altura del relleno y se calcula el aumento de volumen. La temperatura a la que se ha precalentado el aparato de punto de fusión es, por ejemplo, una temperatura igual o superior al punto de reblandecimiento y/o al grupo de goteo del polímero individual o del grupo de polímeros (a) presente en la preparación polimérica espumable.

50 Las HEM adecuadas para la presente invención se describen en las solicitudes de patente DE19531631A1, DE3436592A1, GB2191945A, US4.843.104, GB1.044.680 y US3.615.972, y están disponibles comercialmente con el nombre comercial Expancel® en AkzoNobel.

Típicamente, las HEM están presentes en una cantidad del 0,1 al 5,0 % en peso. En las formas de realización preferidas, las HEM están presentes en una cantidad del 0,5 al 2,0 % en peso, más preferiblemente del 1,0 al 1,5 % en peso; donde los porcentajes en peso se refieren al peso de la preparación polimérica espumable según se especificó anteriormente.

(d) Coadyuvantes

5 Opcionalmente, la preparación polimérica espumable puede comprender componentes adicionales que no están particularmente limitados. En particular, en dicha preparación polimérica espumable también puede incorporarse cualquier coadyuvante estándar usado habitualmente en las formulaciones poliméricas, salvo que deteriore la espumabilidad y/o la absorción de agua de la composición obtenida a partir de dicha preparación. Algunos ejemplos comprenden rellenos, fibras, estabilizantes de procesado, fotoestabilizantes, antioxidantes, lubricantes, piroretardantes, antiestáticos, pigmentos tales como pigmentos coloreados y/o negro de carbón y dióxido de titanio. Se prefiere incorporar un agente indicador que indique la saturación de la espuma de polímero.

10 Según se usa en este documento, el término "saturación" significa el estado de un cuerpo en cuestión en el que la cantidad de humedad absorbida ha alcanzado un nivel máximo, es decir, se ha alcanzado un equilibrio termodinámico entre el cuerpo en cuestión y la atmósfera circundante con respecto a la humedad.

15 Los coadyuvantes colorantes mencionados anteriormente, tales como pigmentos, pueden ser incorporados en la preparación polimérica espumable en cantidades de hasta el 5 % en peso. En la preparación polimérica espumable puede haber presentes piroretardantes, antiestáticos, rellenos y fibras en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferiblemente de hasta el 10 % en peso.

20 En la preparación polimérica espumable puede haber presentes otros coadyuvantes en una cantidad no mayor del 1,0 % en peso, preferiblemente no mayor del 0,5 % en peso, más preferiblemente no mayor del 0,05 % en peso.

25 Los porcentajes descritos con respecto a la cantidad de los coadyuvantes se refieren al peso total de la preparación polimérica espumable según se especificó anteriormente.

#### 30 **COMBINACIONES DE POLIOLEFINA SINTÉTICA, ADITIVO FUNCIONAL Y HEM**

A continuación se describen combinaciones especialmente preferidas de poliolefina sintética, aditivo funcional y HEM.

35 En una forma de realización preferida, la preparación polimérica espumable definida anteriormente comprende

(a) del 19,9 al 89,9 % en peso al menos una poliolefina sintética, polímero individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, determinada según la ASTM D570:1998, en la que se usa una muestra de forma cilíndrica con un diámetro de 25 mm y un grosor de 2,0 mm, y un punto de reblandecimiento medido mediante el método según la ASTM D3104-99 y/o un punto de goteo medido mediante el método según la ASTM D3954-99 en el intervalo de 60 a 170 °C,

40 (b) del 10 al 80 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y

45 (c) del 0,1 al 5,0 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calienta hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicho al menos un polímero (a);

50 en la que los porcentajes se refieren al peso total de (a), (b) y (c), y en la que la cantidad total de (a), (b) y (c) es del 70 al 100 % en peso, basada en el peso total de la preparación polimérica espumable.

En una forma de realización más preferida, la preparación polimérica espumable comprende

55 (a) del 19,9 al 89,9 % en peso de dicha al menos una poliolefina sintética (a), poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 65 a 145 °C,

60 (b) del 10 al 80 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y

(c) del 0,1 al 5,0 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calienta hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicho al menos un polímero (a) .

## ES 2 426 958 T3

En una forma de realización aún más preferida, la preparación polimérica espumable comprende

- 5 (a) del 19,9 al 89,9 % en peso de dicha al menos una poliolefina sintética (a) poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 85 a 120 °C,
- (b) del 10 al 80 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y
- 10 (c) del 0,1 al 5,0 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calienta hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicho al menos un polímero (a).

En otra forma de realización preferida, la preparación polimérica espumable comprende

- 15 (a) del 24,5 al 69,5 % en peso de dicha al menos una poliolefina sintética (a) poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 65 a 145 °C,
- 20 (b) del 30 al 75 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y
- 25 (c) del 0,5 al 2,0 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calienta hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicho al menos un polímero (a).

En una forma de realización preferida, la preparación polimérica espumable comprende

- 30 (a) del 24,5 al 69,5 % en peso de dicha al menos una poliolefina sintética (a), poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 85 a 120 °C,
- (b) del 30 al 75 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y
- 35 (c) del 0,5 al 2,0 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calienta hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicho al menos un polímero (a).

En otra forma de realización preferida, la preparación polimérica espumable comprende

- 40 (a) del 29 al 59 % en peso de dicha al menos una poliolefina sintética (a), poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 65 a 145 °C,
- 45 (b) del 40 al 70 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y
- 50 (c) del 1,0 al 1,5 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calienta hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicho al menos un polímero (a).

En una forma de realización más preferida, la preparación polimérica espumable comprende

- 55 (a) del 29 al 59 % en peso de dicha al menos una poliolefina sintética (a), poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tiene una absorción de agua del 0,5 % o menos, y un punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo en el intervalo de 85 a 120 °C,
- 60 (b) del 40 al 70 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y
- (c) del 1,0 al 1,5 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calienta hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicho al menos un polímero (a).

- 65 En cada una de las formas de realización descritas anteriormente, la cantidad total de (a), (b) y (c) es preferiblemente del 80 al 100 %, más preferiblemente del 90 al 100 %, basada en el peso total de la preparación

polimérica espumable.

5 Las preparaciones poliméricas espumables descritas anteriormente son adecuadas para dar como resultado composiciones que comprenden poliolefinas sintéticas espumadas y desecantes y con una elevada y rápida absorción de humedad y/o de oxígeno.

10 El segundo objeto de la presente invención se consigue proporcionando una composición espumada obtenible mediante el calentamiento de la preparación polimérica espumable según se desveló anteriormente hasta al menos el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicha poliolefina sintética individual o de dicho grupo de poliolefinas sintéticas (a).

15 La composición espumada puede tener una captación de humedad de 2,5 g o más por 100 g de zeolita contenida dentro de dicha composición en un periodo de tiempo de 168 horas a 23 °C y un 40 % de humedad relativa, partiendo de la composición exenta de agua que comprende la poliolefina sintética espumada y la zeolita.

La captación de humedad por unidad de tiempo está regulada por el tipo de poliolefina sintética, por el tipo de desecante así como por el tamaño y el número de celdas en la poliolefina sintética espumada, que están determinadas por la cantidad y el tipo de HEM.

## 20 PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN

Las preparaciones poliméricas espumables y las composiciones espumadas de la presente invención pueden ser producidas mediante los siguientes procesos.

25 Las preparaciones poliméricas espumables de la presente invención pueden prepararse mediante la mezcla en seco del 19,9 al 89,9 % en peso de dicha al menos una poliolefina sintética (a), del 10 al 80 % en peso de dicho aditivo funcional (b), y del 0,1 al 5,0 % en peso de dichas HEM (c);

30 en las que los porcentajes se refieren al peso total de (a), (b) y (c), y

en las que la cantidad total de (a), (b) y (c) es del 70 al 100 % en peso, basada en el peso total de la preparación polimérica espumable.

35 Opcionalmente, pueden mezclarse cualquiera de los coadyuvantes descritos anteriormente.

La composición espumada según la presente invención puede ser producida mediante un proceso que comprende las etapas de

40 (i) proporcionar una preparación polimérica espumable según se describió anteriormente, y

(ii) calentar dicha preparación polimérica espumable hasta al menos el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicha poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas (a) durante la mezcla.

45 La anteriormente mencionada etapa (i) puede llevarse a cabo preparando una mezcla a partir de los componentes individuales (a), (b), (c) y opcionalmente coadyuvantes adicionales en un aparato de mezcla antes de la aplicación de calor en la anteriormente mencionada etapa (ii). Como alternativa, también es posible proporcionar los anteriores componentes individuales por separado y efectuar su mezcla simultáneamente con aplicación de calor. Como alternativa adicional, también es posible preparar una mezcla de los componentes (a) y (b), por ejemplo, como un lote maestro, y mezclar subsiguientemente el componente (c) durante calentamiento.

50 La mezcla de la etapa (ii) puede llevarse a cabo mediante un procedimiento apropiado en particular con respecto a la viscosidad de la composición calentada hasta al menos el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de la poliolefina sintética individual o del grupo de poliolefinas sintéticas (a). Aunque generalmente puede usarse cualquier aparato de mezcla para mezclar los componentes, la elección del aparato de mezcla que se va a usar en la producción de una composición específica, estará regida por los requisitos para entremezclar completamente los componentes, tales como los requisitos de temperatura y de cizallamiento para proporcionar una mezcla uniforme considerando la viscosidad de la composición calentada hasta al menos el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicha poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas (a).

60 Desde un punto de vista práctico, la composición puede calentarse hasta una temperatura de 20 - 30 °C por encima del punto de reblandecimiento y/o del punto de goteo de la poliolefina sintética (a).

65 Dicha poliolefina sintética individual o grupo de poliolefina sintéticas (a) adoptará generalmente un estado de viscosidad relativamente baja cuando se calienta hasta al menos el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo.

Por lo tanto, la mezcla puede efectuarse en un recipiente caliente equipado con un aparato de agitación y no se

requiere ningún equipo de mezcla sofisticado.

Según el tercer aspecto de la invención, se proporcionan mediante moldeo artículos producidos a partir de la composición espumada, especialmente artículos para el envasado de productos farmacéuticos y diagnósticos.

Por ejemplo, dicho artículo puede ser un inserto o un revestimiento de un recipiente tal como un frasco o un tubo cilíndrico para el envasado de comprimidos, o un inserto para una etapa adecuada para cerrar un frasco, un tubo o cualquier otro tipo de recipiente. Mediante la disposición de dicho artículo en el espacio interior de un recipiente, el recipiente se hace adecuado para el almacenamiento de productos que son sensibles a una exposición prolongada a la humedad y/o al oxígeno.

La composición espumada puede ser moldeada mediante cualquier procedimiento aplicado convencionalmente para moldear una composición polimérica, tal como mediante vaciado y moldeo por inyección. Adicionalmente, el moldeo puede efectuarse recubriendo la preparación polimérica fundida en un artículo preformado. Preferiblemente, durante la etapa de recubrimiento en fundido, se efectúa la expansión de las HEM, por ejemplo, ajustando adecuadamente la temperatura de la preparación fundida de forma que se forme una capa de la composición espumada de la presente invención en dicho artículo preformado. Por ejemplo, dicho artículo preformado puede ser un recipiente en el que la superficie de la pared interior está al menos parcialmente recubierta en fundido, de forma que se proporciona un recipiente con una composición espumada que comprende aditivo funcional en la superficie de su pared interior. No se requiere un equipo complejo tal como un equipo de coextrusión.

El artículo preformado puede ser elaborado a partir de un polímero termoplástico común, que tiene habitualmente una temperatura de reblandecimiento de 150 °C o más, por ejemplo, mediante técnicas de moldeo tales como moldeo por inyección. La viscosidad de la preparación de la presente invención es lo suficientemente baja como para recubrir en fundido a una temperatura que no alcance la temperatura de reblandecimiento del polímero termoplástico a partir del cual se ha elaborado dicho artículo preformado. Por lo tanto, se minimiza el riesgo de deformación del artículo preformado durante el anteriormente mencionado procedimiento de recubrimiento en fundido.

### 30 Ejemplos

**Ejemplo 1:** determinación de la temperatura requerida para expandir un tipo específico de HEM

La temperatura a la cual puede expandirse un tipo específico de HEM (Expancel 031 DUX 40; disponible en Akzo Nobel) fue determinada mediante el siguiente procedimiento.

El tipo específico de HEM se introdujo en capilares de vidrio (altura de 80 mm, diámetro exterior de 1,55 mm) usado habitualmente para la medición del punto de fusión, y se golpeó suavemente sobre una superficie dura con objeto de compactar el relleno de HEM dentro del capilar. Se midió la altura del relleno.

La temperatura del baño de aceite de un aparato de punto de fusión Buchi B-535 se estableció a una temperatura en el intervalo de 60 - 190 °C (es decir, de forma que se englobe el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo), el capilar relleno se insertó en un soporte de capilar, y el soporte de capilar se sumergió en el baño de aceite. Después de 30 segundos se midió la altura del relleno dentro de los capilares y se calculó el incremento relativo del volumen como un porcentaje según la siguiente fórmula (2):

$$\text{incremento relativo del volumen} = \frac{[(\text{altura del relleno después del calentamiento}) - (\text{altura del relleno antes del calentamiento})]}{(\text{altura del relleno antes del calentamiento})} \times 100 \quad (2)$$

Se obtuvieron los siguientes datos.

Temperatura [°C]	altura del relleno (mm)		incremento relativo del volumen [ %]
	antes del calentamiento	después del calentamiento	
60	10	10	0
70	10	10	0
80	10	12	20
90	10	18	80
100	4,5	28	522
110	5	37	640
120	4,5	40	788
130	4	43	975
140	4	42	950
150	4	40	900
160	4,5	46	922
170	4,5	40	788
180	4	17	325
190	4	5	25

5 Puede observarse que el Expancel 031 DUX 40 muestra un incremento del volumen del 20 % o más a una temperatura de 80 °C o superior. Por lo tanto, Expancel 031 DUX 40 es adecuado para ser usado en las preparaciones poliméricas espumables según la presente invención, en las que al menos un polímero (a) tiene punto de reblandecimiento y/o un punto de goteo de 80 °C o superior.

10 **Ejemplo 2:** determinación de la absorción de agua de poliolefinas sintéticas

La absorción de agua de un polímero de una calidad específica (Licocene PP 1302, grupo de goteo 87 - 93 °C; disponible en Clariant) fue determinada mediante el siguiente procedimiento, que se basa en la ASTM D570:1998.

15 El polímero en polvo se fundió en un molde de vidrio con poros con un diámetro de 25 mm y una profundidad de 2,0 mm en una placa caliente a una temperatura de aproximadamente 150°C. El molde se dejó enfriar, las muestras con forma de disco se extrajeron del molde, se secaron a vacío a una temperatura de 60°C, se dejaron enfriar y se almacenaron en un desecador. Se determinó el peso de cada muestra. Las muestras se sumergieron en agua destilada a una temperatura de 23 °C durante un periodo de 24 horas, se extrajeron del agua y se secaron suavemente con un paño sin pelusas. Se determinó el peso de cada muestra y se calculó la absorción de agua (es decir, el incremento relativo de peso) como un porcentaje según la siguiente fórmula (3):

$$\text{absorción de agua} = \frac{[(\text{peso de la muestra después de la inmersión}) - (\text{peso de la muestra antes de la inmersión})]}{(\text{peso de la muestra antes de la inmersión})} \times 100 \quad (3)$$

25 Se obtuvieron los siguientes datos.

Número de muestra	Peso de la muestra [g]		Absorción de agua [ %]
	antes de la inmersión	después de la inmersión	
1	0,4409	0,4411	0,05
2	0,4763	0,4765	0,04
3	0,4010	0,4015	0,12
Absorción media de agua			0,07

Puede observarse que el Licocene PP 1302 tiene una absorción de agua de menos del 0,5 %. Como se mencionó anteriormente, el punto de goteo es de 87 - 93°C. Por lo tanto, el Licocene PP 1302 representa una poliolefina sintética adecuada para ser usada en la presente invención.

5 **Ejemplo 3:** absorción de humedad de una composición espumada que comprende una poliolefina sintética, una zeolita y microesferas expandidas

Se usaron los siguientes materiales.  
poliolefina sintética (a):

10

Nombre comercial	Proveedor	Absorción de agua	Punto de goteo [°C]
Luwax A	BASF	0,04	107 - 114
Luwax AH 3	BASF	0,06	112 - 120
Luwax AL 3	BASF	0,03	101 - 112
Licocene PP 1302	Clariant	0,07	87 - 93

Zeolita: Tamiz Molecular con un tamaño de poro de 4 Å (0,4 nm) en forma de un polvo (Siliporite® NK 10 AP, tamaño de partícula 20 µm; disponible en Ceca).

15

HEM: Expancel 031 DUX 40

Las muestras de la composición espumada que comprende una poliolefina sintética, una zeolita y microesferas expandidas se prepararon según el procedimiento ejemplificado a continuación.

20

Se fundieron 61 g de Luwax A en un vaso de precipitados de vidrio a una temperatura de 120 °C. Se añadieron 38 g de zeolita mientras se amasaba, se añadió 1 g de Expancel 031 DUX 40 y se continuó amasando hasta que la zeolita y las microesferas se habían dispersado homogéneamente en el polímero.

25

La composición se introdujo en un molde Makrolon con 16 poros con un diámetro de 22 mm y una profundidad de 6 mm, se dejó enfriar, se extrajo del molde. Por lo tanto, se obtuvieron muestras con forma de comprimido de una composición espumada que comprende una poliolefina sintética, una zeolita y microesferas expandidas.

30

Se midió el peso de cada muestra recién preparada y las muestras se almacenaron en una atmósfera con una humedad relativa definida. Para este propósito se almacenó cada muestra en un desecador sobre una disolución acuosa saturada de una sal sódica que contenía un depósito de sal no disuelta con objeto de asegurar que la disolución estaba saturada.

35

Cuando la sal sódica era bromuro sódico, se estableció una humedad relativa del 60 % a temperatura ambiente (23 °C) en el desecador. Cuando la sal sódica era yoduro sódico, se estableció una humedad relativa del 40 % a temperatura ambiente (23 °C) en el desecador.

Después de que hubiera transcurrido un período de tiempo específico ( $t = x$ ), se pesó cada muestra con objeto de determinar la captación de humedad.

40

La captación absoluta de humedad (*absolute moisture uptake*, AMU) se calculó sobre la base del peso de la muestra a  $t = x$  y el peso de la muestra recién preparada ( $t = 0$ ; peso inicial de la muestra) según la siguiente fórmula (4):

$$AMU = (\text{peso de la muestra } (t = x)) - (\text{peso inicial de la muestra}) \quad (4)$$

45

La captación relativa de humedad (*relative moisture uptake*, RMU) se calculó en porcentaje en peso sobre la base del peso de la muestra a  $t = x$  y el peso de la muestra recién preparada ( $t = 0$ ; peso inicial de la muestra) según la siguiente fórmula (5):

$$RMU = [(\text{peso de la muestra } (t = x) - \text{peso inicial de la muestra}) / (\text{peso inicial de la muestra})] \times 100 \quad (5)$$

50

Se prepararon muestras comparativas sustituyendo las HEM por una poliolefina sintética, es decir, el contenido en zeolita era constante. La captación de humedad de las muestras comparativas se determinó de la misma forma a la descrita anteriormente con respecto a las muestras que contienen una composición espumada.

55

La proporción de la RMU para la muestra espumada (según la invención) y para la muestra comparativa (= no espumada) se calcula con objeto de demostrar un efecto de la invención según la fórmula (6):

$$r = \text{RMU (muestra espumada)} / \text{RMU (muestra no espumada)} \quad (6)$$

**Ejemplo 3.1:** captación de humedad de una composición espumada que contiene un 61% en peso de Licocene PP 1302, un 38% en peso de zeolita y un 1% en peso de Expancel 031 DUX 40.

5 La composición espumada según la presente invención se comparó con una composición comparativa (no espumada) que contenía un 62% en peso de

10 Licocene PP 1302 y un 38% en peso de zeolita, con respecto a la captación de humedad en una atmósfera del 40% a 23 °C (es decir, usando una disolución acuosa saturada de yoduro sódico como humectante).

Se obtuvieron los siguientes resultados.

tiempo		muestra espumada			muestra no espumada			r
[h]	[día]	peso de la muestra [g]	AMU [g]	RMU [%]	peso de la muestra [g]	AMU [g]	RMU [%]	
0	0,0	1,6549	0,0000	0,00	1,9730	0,0000	0,00	
22	0,9	1,6673	0,0124	0,75	1,9824	0,0094	0,48	1,57
95	4,0	1,6816	0,0267	1,61	1,9949	0,0219	1,11	1,45
118	4,9	1,6851	0,0302	1,82	1,9976	0,0246	1,25	1,46
143	6,0	1,6879	0,0330	1,99	2,0002	0,0272	1,38	1,45
166	6,9	1,6893	0,0344	2,08	2,0012	0,0282	1,43	1,45
191	8,0	1,6911	0,0362	2,19	2,0030	0,0300	1,52	1,44
263	11,0	1,6966	0,0417	2,52	2,0075	0,0345	1,75	1,44
333	13,9	1,7014	0,0465	2,81	2,0120	0,0390	1,98	1,42
502	20,9	1,7104	0,0555	3,35	2,0200	0,0470	2,38	1,41
602	25,1	1,7156	0,0607	3,67	2,0243	0,0513	2,60	1,41
763	31,8	1,7234	0,0685	4,14	2,0309	0,0579	2,93	1,41

15 Puede observarse que la composición espumada según la presente invención ha absorbido más humedad después de cada periodo de tiempo.

**Ejemplo 3.2:** captación de humedad de una composición espumada que contiene un 61 % en peso de un polímero, un 38 % en peso de zeolita, y un 1 % en peso de Expancel 031 DUX 40 a una humedad relativa del 40 %.

20 Se comparó una muestra de la composición espumada según la presente invención con una muestra de una composición comparativa (no espumada) que contenía un 62 % en peso de la poliolefina sintética indicada en la tabla, y un 38 % en peso de zeolita con respecto a la captación de humedad en una atmósfera del 40 % a 23 °C (es decir, usando una disolución acuosa saturada de yoduro sódico como humectante).

25 La captación de humedad se evaluó calculando la RMU después de haber transcurrido un periodo de una semana (7 días, 168 horas).

30 Se obtuvieron los siguientes resultados.

(HR = 40 %)	RMU ( %)		r
Polioléfina sintética	Espumada	No espumada	
Luwax A	1,29	0,63	2,04
Luwax AH	1,93	0,57	3,42
Luwax AL	0,99	0,75	1,32
Licocene PP 1302	2,11	1,46	1,45



HR = humedad relativa

Puede observarse que la composición espumada según la invención ha absorbido más humedad durante el período de tiempo observado.

Con objeto de compensar la cantidad de zeolita presente en la composición, la captación absoluta de humedad (AMU) puede relacionarse con la cantidad de zeolita presente en la composición (en lugar de con la composición completa que comprende el polímero, la zeolita y las HEM). La captación de humedad relacionada con la zeolita (*zeolite-related moisture uptake*, ZRMU) puede calcularse por tanto según la siguiente fórmula (7).

$$ZRMU = [(peso\ de\ la\ muestra\ (t = x) - peso\ inicial\ de\ la\ muestra)] / (peso\ en\ seco\ de\ la\ zeolita) \times 100 \quad (7)$$

En el caso de las composiciones del presente ejemplo, donde la cantidad de zeolita relativa a la cantidad total de la poliolefina sintética (a), de la zeolita y de las HEM es del 38 %, la ZRMU también puede calcularse según la siguiente fórmula (8).

$$ZRMU = RMU \times 100/38 \quad (8)$$

Los resultados de este cálculo se muestran en la siguiente tabla.

(HR = 40 %)	ZRMU ( % )	
Poliolefina sintética	Espumada	No espumada
Luwx A	3,39	1,66
Luwx AH	5,09	1,49
Luwx AL	2,60	1,97
Licocene PP 1302	5,56	3,84

RH = humedad relativa

**Ejemplo 3.3:** captación de humedad de una composición espumada que contiene un 61 % en peso de una poliolefina sintética, un 38 % en peso de zeolita y un 1 % en peso de Expancel 031 DUX 40 a una humedad relativa del 60 %.

Se comparó una muestra de la composición espumada según la presente invención con una muestra de una composición comparativa (no espumada) que contenía un 62 % en peso de la poliolefina sintética indicada en la tabla, y un 38 % en peso de zeolita, con respecto a la captación de humedad en una atmósfera del 60 % a 23 °C (es decir, usando una disolución acuosa saturada de bromuro sódico como humectante).

La captación de humedad se evaluó calculando la RMU después de haber transcurrido un periodo de una semana (7 días, 168 horas).

Se obtuvieron los siguientes resultados.

(HR = 60 %)	RMU [ % ]		r [ % ]	ZRMU [ % ]	
Poliolefina sintética	espumada	no espumada		espumada	no espumada
Luwx A	1,87	1,06	1,77	4,93	2,78
Luwx AH	2,28	0,76	3,00	5,99	2,00
Luwx AL	1,19	1,03	1,16	3,14	2,71
Licocene PP 1302	2,47	1,89	1,31	6,51	4,98

RH = humedad relativa

Puede observarse que la composición espumada según la invención ha absorbido más humedad durante el período de tiempo observado.

**REIVINDICACIONES**

1. Preparación polimérica espumable que comprende
  - 5 (a) del 19,9 al 89,9 % en peso de al menos una poliolefina sintética, poliolefina sintética individual o grupo de poliolefinas sintéticas que tienen
    - 10 (i) una absorción de agua del 0,5 % o menos, determinada según la ASTM D570:1998 en la que se usa una muestra de forma cilíndrica con un diámetro de 25 mm y un grosor de 2,0 mm, y
    - (ii) un punto de reblandecimiento medido mediante el método según la ASTM D3104-99 y/o un punto de goteo medido mediante el método según la ASTM D3954-94 en el intervalo de 60 a 170 °C,
  - 15 (b) del 10 al 80 % en peso de al menos un aditivo funcional que es (b1) una zeolita y/o (b2) un secuestrante de oxígeno, y
  - 20 (c) del 0,1 al 5,0 % en peso de microesferas termoexpansibles que contienen un hidrocarburo líquido encapsulado en una cubierta termoplástica hermética a los gases que se expanden cuando se calientan hasta el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicha al menos una poliolefina sintética (a),
 

en la que los porcentajes están relacionados con el peso total de (a), (b) y (c), y en la que la cantidad total de (a), (b) y (c) es del 70 al 100 % en peso, basada en el peso total de la preparación polimérica espumable.
- 25 2. Preparación polimérica espumable según la reivindicación 1 que comprende dicha al menos una poliolefina sintética (a) en una cantidad del 24,5 - 69,5 % en peso, dicho aditivo funcional (b) en una cantidad del 30 - 75 % en peso y dichas microesferas termoexpansibles (c) en una cantidad del 0,5 - 2,0 % en peso.
- 30 3. Preparación polimérica espumable según la reivindicación 1 que comprende dicha al menos una poliolefina sintética (a) en una cantidad del 29-59 % en peso, dicho aditivo funcional (b) en una cantidad del 40 - 70 % en peso y dichas microesferas termoexpansibles (c) en una cantidad del 1,0 - 1,5 % en peso.
- 35 4. Preparación polimérica espumable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicha poliolefina sintética individual o de dicho grupo de poliolefinas sintéticas (a) está en el intervalo de 65 a 145 °C.
- 40 5. Preparación polimérica espumable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicha poliolefina sintética individual o de dicho grupo de poliolefinas sintéticas (a) está en el intervalo de 85 a 120 °C.
- 45 6. Preparación polimérica espumable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la absorción de agua de dicha poliolefina sintética individual o de dicho grupo de poliolefinas sintéticas (a) es del 0,35 % o menos.
- 50 7. Preparación polimérica espumable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la cantidad total de (a), (b) y (c) es del 80 al 100 % en peso, basado en el peso total de la preparación polimérica espumable.
- 55 8. Preparación polimérica espumable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la cantidad total de (a), (b) y (c) es del 90 al 100 % en peso, basado en el peso total de la preparación polimérica espumable.
- 60 9. Preparación polimérica espumable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende adicionalmente del 0 al 5 % en peso de pigmentos, basado en el peso total de la preparación polimérica espumable.
- 65 10. Preparación polimérica espumable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente del 0 al 30 % en peso de piroretardantes, antiestáticos, rellenos y fibras, basado en el peso total de la preparación polimérica espumable.
- 60 11. Preparación polimérica espumable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende adicionalmente del 0 al 1 % en peso de fotoestabilizantes, antioxidantes, lubricantes y estabilizantes de procesado, basado en el peso total de la preparación polimérica espumable.
- 65 12. Composición espumada obtenible mediante el calentamiento de la preparación polimérica espumable como en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 hasta al menos el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicha poliolefina sintética individual o de dicho grupo de poliolefinas sintéticas.
- 65 13. Proceso para preparar una composición espumada según se define en la reivindicación 12 que comprende las etapas de

(i) proporcionar una preparación polimérica espumable según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y

5 (ii) calentar dicha preparación hasta al menos el punto de reblandecimiento y/o el punto de goteo de dicha poliolefina sintética individual o de dicho grupo de poliolefinas sintéticas (a) durante la mezcla.

14. Artículo preparado a partir de la composición espumada según se define en la reivindicación 12 mediante moldeo.