

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 713**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2009 E 09761408 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013 EP 2288643**

54 Título: **Poliésteres espumados y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

12.06.2008 CH 892082008

11.12.2008 CH 19432008

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

24.01.2014

73 Titular/es:

3A TECHNOLOGY & MANAGEMENT LTD.

(100.0%)

Badische Bahnhofstrasse 16

8212 Neuhausen am Rheinfall, CH

72 Inventor/es:

RÜGER, HEINRICH;

GISLER, MICHAEL;

VILLIGER, LINUS y

MÜNGER, CÉDRIC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 439 713 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

Poliésteres espumados y procedimiento para su producción

5 El invento se refiere a unos cuerpos espumados constituidos a base de poliésteres termoplásticos, con una alta homogeneidad, un bajo porcentaje de celdillas abiertas y un alto alargamiento (una alta dilatación) de rotura por empuje, que como agentes de modificación contienen unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos, a unos agentes para la producción de los cuerpos espumados y a un procedimiento para la producción de poliésteres espumados.

10 Por ejemplo, a partir del documento de solicitud de patente internacional WO 93/12164 se conocen unos poliésteres celulares espumados y un procedimiento para su producción. Se describe en él que unos poliésteres termoplásticos, que se adecuan para la espumación por extrusión, tienen por ejemplo una viscosidad intrínseca (en inglés "intrinsic viscosity") o límite de más que 0,8 dl/g. Con el fin de obtener el valor indicado de la viscosidad intrínseca, se describe un procedimiento de dos etapas, conforme al cual un poliéster con una viscosidad intrínseca más alta que
15 0,52 dl/g se reúne con un dianhídrido de un ácido tetracarboxílico orgánico y se lleva a reacción, con el fin de obtener un poliéster con una viscosidad intrínseca de 0,85 a 1,95 dl/g. Con el poliéster tratado de esta manera se puede iniciar después de esto el proceso de espumación mediante una espumación por extrusión. En determinados casos, durante la espumación por extrusión se puede añadir más cantidad del dianhídrido de un ácido tetracarboxílico orgánico.

20 Una desventaja del mencionado procedimiento consiste en que son necesarias dos costosas etapas de proceso, con el fin de mezclar primeramente todo el volumen del poliéster con el dianhídrido del ácido tetracarboxílico, y llevar luego la mezcla a la temperatura de reacción en un reactor de fase sólida, y mantenerla durante varias horas a esta temperatura hasta el final de la reacción. Tan sólo después de esto prosigue el proceso de espumación propiamente
25 dicho.

De acuerdo con el documento de patente de los EE.UU. US 5.288.764, un poliéster espumado se puede obtener por formación de una mezcla fundida y por extrusión de esta mezcla. La mezcla se forma a partir de una proporción principal del poliéster y de una parte más pequeña de una mezcla constituida a base del poliéster con una sustancia,
30 que da lugar a una prolongación o respectivamente a una ramificación de las cadenas. A partir del documento de patente alemana DE 100 00 712 se conoce un procedimiento para la producción de unos poliésteres espumados, que contienen unos polímeros elastómeros.

El invento se basa en la misión de proponer unas espumas constituidas a base de unos poliésteres, unos agentes para su producción y un procedimiento para su producción, con el fin de acceder de un modo sencillo a unas espumas, o respectivamente a unos cuerpos espumados, constituidas/os a base de unos poliésteres termoplásticos con unas propiedades ventajosas. Unas espumas de poliésteres especialmente buscadas tienen, por ejemplo, junto con una baja densidad, una alta homogeneidad, un bajo porcentaje de celdillas abiertas, una alta resistencia mecánica y en particular un alto alargamiento (una alta dilatación) de rotura por empuje. La espumación de
40 poliésteres para dar cuerpos espumados es un proceso solamente difícil de gobernar. En particular, los poliésteres con una baja viscosidad intrínseca (en inglés "Intrinsic viscosity", IV) o bien no pueden ser espumados o, en el caso de que, a pesar de todo, sea posible realizar una espumación, entonces las espumas tienen unas malas propiedades, tales como una alta densidad que se va perdiendo, un alto porcentaje de celdillas abiertas, una distribución irregular de los poros y un pequeño alargamiento (una pequeña dilatación) de rotura por empuje.

45 A la resolución conforme al invento del problema planteado por esta misión conduce una espuma de poliéster del cuerpo espumado de acuerdo con la reivindicación 1.

Por ejemplo, los cuerpos espumados constituidos a base de poliésteres conformes al invento contienen unos elastómeros termoplásticos en unas proporciones de 0,5 a 15,0 % en peso, referidas al peso del cuerpo espumado. Son convenientes unas proporciones de los elastómeros termoplásticos de 0,5 a 12 % en peso y de manera preferida de 1,5 a 12 % en peso, en cada caso referidas al peso del cuerpo espumado.

55 Los cuerpos espumados constituidos a base de poliésteres de acuerdo con el presente invento contienen como elastómeros termoplásticos ventajosamente unas mezclas preparadas (en inglés "blends") de polímeros o unos elastómeros termoplásticos de copoliésteres.

Ciertos elastómeros termoplásticos se componen de o contienen unos polímeros o una mezcla preparada (blend) de polímeros que, a la temperatura de uso, tiene(n) unas propiedades que son similares a las de un caucho vulcanizado, que sin embargo se pueden elaborar y tratar a unas temperaturas elevadas igual a como un material sintético termoplástico. Las mezclas preparadas de polímeros tienen una matriz polimérica constituida a base de un material termoplástico duro con unas partículas incorporadas en ella, constituidas a base de unos elastómeros blandos reticulados o no reticulados. Los elastómeros termoplásticos de copoliésteres contienen unas secuencias termoplásticas duras y unas secuencias elastómeras blandas. Los elastómeros termoplásticos de copoliésteres
60 contienen unos bloques de poliésteres, convenientemente constituidos a base de un diol, de manera preferida a
65

base de 1,4-butanodiol o 1,2-etanodiol, y de un ácido dicarboxílico, de manera preferida ácido tereftálico, que habían sido esterificados con unos poliésteres, que llevan grupos extremos hidroxilo, en una reacción de condensación.

5 Unos elastómeros termoplásticos (por ejemplo, de acuerdo con la norma prEN ISO 18064) se conocen también bajo el acrónimo TPE y de los subconjuntos TPO (elastómeros termoplásticos de olefinas), TPS (elastómeros termoplásticos de estireno), TPV (materiales vulcanizados termoplásticos de caucho), TPU (elastómeros termoplásticos de uretanos), TPA (elastómeros termoplásticos de poliamidas), TPC (elastómeros termoplásticos de copoliésteres) y TPZ (otros elastómeros termoplásticos no clasificados). Al subconjunto de los TPE pertenecen unos polímeros de bloques o unos polímeros de segmentos, tales como, por ejemplo, unos polímeros de bloques de
10 estireno termoplásticos, unos copoliésteres termoplásticos, unos poli(éter-ésteres), unos poliuretanos termoplásticos o unos copolímeros de bloques de poliésteres-poliamidas. Los TPE obtienen sus propiedades elastómeras o bien mediante una copolimerización de unos bloques duros y blandos o mediante mezcladura de una matriz termoplástica. En el caso de una copolimerización por injerto, los segmentos duros forman unos denominados dominios, que funcionan como unos sitios de reticulación física. Los TPE son fusibles y elaborables repetidamente.
15 Los TPE, descritos como unos elastómeros termoplásticos de copoliésteres, respectivamente también denominados TPC, son subdivididos en los TPC-EE, con unos segmentos blandos con uniones con éteres y ésteres, y los TPC-ES/-ET, con unos segmentos blandos de poliésteres, o respectivamente unos segmentos blandos de poliésteres. En el caso del presente invento son especialmente interesantes los TPC-EE.

20 Los elastómeros termoplásticos de copoliésteres, y respectivamente los copoliésteres termoplásticos o los poli(éter-ésteres) termoplásticos y respectivamente los copoli(éter-ésteres) elastómeros están constituidos de manera alternante a base de unos segmentos duros de poliésteres y de unos segmentos blandos de poliésteres. Según sean el tipo y la longitud de los segmentos duros y blandos, se puede ajustar un amplio intervalo de durezas. Los copoliésteres termoplásticos son unos copolímeros de bloques que se componen, por una parte, de unos segmentos
25 blandos amorfos constituidos a base de unos poli(alquilen-éter-dioles) y/o de unos ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga y, por otra parte, de unos segmentos duros constituidos a base de un poli(tereftalato de butileno) cristalino. La preparación de los copoli(éter-ésteres) elastómeros se efectúa en la masa fundida mediante unas reacciones de transesterificación entre un éster tereftalato, un poli(alquilen-éter-glicol) (p.ej. un poli(tetrametilenéter-glicol), un poli(óxido de etilen-glicol) o un poli(óxido de propilen-glicol), y un diol de cadena corta,
30 por ejemplo, 1,4-butanodiol o 1,2-etanodiol.

Con el fin de aumentar el peso molecular en el caso de los poliésteres, al poliéster se le puede añadir un agente de modificación. El agente de modificación es, por ejemplo, un dianhídrido de un ácido tetracarboxílico orgánico (dianhídrido de ácido tetracarboxílico). Los dianhídridos preferidos son los dianhídridos de los siguientes ácidos tetracarboxílicos:
35

ácido benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico (ácido piromelítico),
ácido 3,3',4,4'-difenil-tetracarboxílico,
40 ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico,
2,2-bis-(3,4-dicarboxi-fenil)-propano,
bis-(3,4-dicarboxi-fenil)-éter,
bis-(3,4-dicarboxi-fenil)-tioéter
ácido naftaleno-2,3,6,7-tetracarboxílico,
bis-(3,4-dicarboxi-fenil)-sulfona,
45 ácido tetrahidrofurano-2,3,4,5-tetracarboxílico,
2,2-bis-(3,4-dicarboxi-fenil)-hexafluoropropano,
ácido 1,2,5,6-naftaleno-tetracarboxílico,
bis-(3,4-dicarboxi-fenil)-sulfóxido
y unas mezclas de éstos.
50

El dianhídrido preferido es el dianhídrido de ácido piromelítico (1,2:4,5-dianhídrido de ácido benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico).

55 Unos materiales de partida usables para la producción de unos poliésteres espumados son unos poliésteres, tales como unos poliésteres termoplásticos, que son obtenibles por una policondensación de ácidos dicarboxílicos aromáticos con dioles. Ejemplos de ácidos aromáticos son los ácidos tereftálico e isoftálico, los ácidos naftalenodicarboxílicos y los ácidos difenil-éter-dicarboxílicos. Ejemplos de dioles son unos glicoles tales como etilenglicol, tetra(etilenglicol), ciclohexanodimetanol, 1,4-butanodiol y 1,2-etanodiol.

60 Se prefieren unos poliésteres constituidos a base de, o que contienen un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), así como unos copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que contienen hasta 20 % de unidades de ácido isoftálico.

65 Una característica especialmente importante de los poliésteres empleados como materiales de partida, que son modificados conforme al invento y que son espumados para dar los cuerpos espumados conformes al invento, es la viscosidad intrínseca. Hasta ahora no era posible producir unas espumas partiendo de unos poliésteres con una

viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,4 dl/g. De acuerdo con el presente invento, a partir de unos materiales de partida, tales como a partir de unos poliésteres con una viscosidad intrínseca situada ya a partir de unos valores de aproximadamente 0,4 dl/g y por encima de este valor, y en particular a partir de unos poliésteres con una viscosidad intrínseca de p.ej. 0,6 a 0,7 dl/g y por encima de este último valor, se pueden producir de una manera fiable unas espumas con las propiedades solicitadas. Con el fin de aumentar unas muy bajas viscosidades intrínsecas, se debe de aumentar de un modo correspondiente la proporción de un agente de modificación, en particular del dianhídrido de ácido tetracarboxílico, referida al poliéster empleado. Mediante la elección de la concentración del agente de modificación en la mezcla previa y de la cantidad de la mezcla previa empleada, referida a la cantidad del poliéster, se puede controlar fácilmente la viscosidad intrínseca del poliéster elaborado - y por consiguiente su espumabilidad -. Por ejemplo, la viscosidad intrínseca de 0,6 a 0,7 dl/g se puede aumentar mediante la modificación hasta por encima de 1,0 o también de 1,2 dl/g y por encima de este último valor.

El presente invento se refiere también a unos agentes para la producción de unos cuerpos espumados constituidos a base de poliésteres con una alta homogeneidad, un bajo porcentaje de celdillas abiertas y un alto alargamiento (una alta dilatación) de rotura por empuje, que contiene como agente de modificación unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos. Los agentes constituyen una mezcla previa, que contiene unos elastómeros termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 10, en particular unos elastómeros termoplásticos de copoliésteres, en unas proporciones de 25 a 95 % en peso, referidas al peso del agente, y unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos en unas proporciones de 5 a 30 % en peso, referidas al peso del agente.

Se prefieren unos agentes para la producción de unos cuerpos espumados de poliésteres, constituyendo el agente una mezcla previa, que contiene unos elastómeros termoplásticos de copoliésteres en unas proporciones de 25 a 95 % en peso y unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos en unas proporciones de 5 a 30 % en peso, así como de 0 a 70 %, de manera preferida de 1 a 50 % en peso, en cada caso referidas al peso del agente, de unos agentes estabilizadores, unos agentes de nucleación, unos agentes ignífugantes y/o unos poliésteres, convenientemente de un poliéster de la misma calidad, tal como un poliéster de partida que debe de ser modificado.

El agente, es decir la mezcla previa, se puede disponer previamente y según las circunstancias almacenar de modo intermedio. Después de esto, la mezcla previa y los poliésteres que deben de ser espumados se pueden mezclar conjuntamente en las cantidades previstas. Esta mezcla constituida a base de una mezcla previa y de unos poliésteres puede ser aportada ulteriormente al proceso de espumación y ser elaborada para dar los cuerpos espumados.

El presente invento se refiere también a un procedimiento para la producción de unos cuerpos espumados de poliésteres con una alta homogeneidad y un alto alargamiento (una alta dilatación) de rotura por empuje, que contiene como agentes de modificación unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos.

Según el procedimiento conforme al invento, para la producción de los cuerpos espumados, una resina de poliéster es reunida con una mezcla previa constituida a base de unos elastómeros termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 8, en particular con unos elastómeros termoplásticos de copoliésteres, y con unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos, y se somete a una espumación para dar un cuerpo espumado, que contiene los elastómeros termoplásticos de copoliésteres en unas proporciones de 0,5 a 15 % en peso, referidas al peso del cuerpo espumado.

La mezcla previa constituida a base de unos elastómeros termoplásticos, tales como unos elastómeros termoplásticos de copoliésteres, y de unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos se prepara como un producto previo mediante mezclado de los componentes. La mezcla previa puede contener de 25 a 95 % en peso, referido a la mezcla previa, de unos elastómeros de copoliésteres y de 5 a 30 % en peso, referido a la mezcla previa, de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico. Convenientemente, la mezcla previa contiene de 50 a 90 % en peso, ventajosamente de 80 a 90 % en peso, referido a la mezcla previa, de unos elastómeros de copoliésteres, y de 10 a 25 % en peso, ventajosamente de 10 a 15 % en peso, referido a la mezcla previa, de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico.

La mezcla previa puede contener como otros componentes, por ejemplo en total de 0 a 70 %, de manera preferida de 0,1 a 70 % en peso y en particular de 1 a 50 % en peso, por ejemplo, de unos poliésteres, agentes estabilizadores, agentes de nucleación, materiales de carga y agentes ignífugantes. Los poliésteres señalados para los otros componentes pueden ser de la misma calidad que los poliésteres que deben de ser modificados, es decir los poliésteres de partida, p.ej. con una viscosidad intrínseca a partir de aproximadamente 0,4 dl/g y en particular unos poliésteres con una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,6 a 0,7 dl/g y por encima de este último valor.

La puesta a disposición de la mezcla previa se puede efectuar mediante una aportación de los componentes a un mezclador, por ejemplo, una extrusora de husillos, tal como una extrusora de uno o dos husillos o una extrusora de múltiples árboles etc., y mediante mezclado íntima de los componentes durante un período de tiempo de 10 a 120 segundos a unas temperaturas de 200 a 260 °C. La mezcla previa puede ser descargada desde el mezclador y llevada a una forma elaborable ulteriormente, p.ej. puede ser granulada.

La producción de los cuerpos espumados constituidos a base de unos poliésteres se efectúa mediante un proceso de mezclado y espumación. Para esto, se dispone previamente por ejemplo un poliéster con una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,4 dl/g, y se reúne con la mezcla previa. La mezcla previa se puede emplear en unas proporciones de 1,0 a 20,0 % en peso, referidas al poliéster. Son ventajosas unas proporciones de 2,0 a 4,0 % en peso, referidas al poliéster.

Según las circunstancias, adicionalmente al poliéster y a la mezcla previa, se pueden aportar otros componentes al proceso de mezclado y espumación. Éstos son los agentes estabilizadores, materiales de carga y agentes ignífugos ya mencionados, que pueden ser aportados en su lugar o siempre y cuando que ya no estén contenidos en la mezcla previa. Las proporciones de otros componentes son, por ejemplo, hasta de 15 % en peso, convenientemente de 0,1 a 15 % en peso, referidas a la suma de los poliésteres y de la mezcla previa. Otros componentes, por ejemplo, para la regulación del tamaño de las celdillas y de la distribución de las celdillas en la espuma, pueden ser aportados asimismo al proceso de mezclado y espumación. Éstos son, por ejemplo, hasta 5 % en peso, convenientemente de 0,1 a 5 % en peso, (referido a la suma de los poliésteres y de la mezcla previa) de unos compuestos de metales de los grupos I hasta III en el sistema periódico de los elementos químicos, tales como p.ej. carbonato de sodio, carbonato de calcio, estearato de aluminio o magnesio, miristato de aluminio o magnesio o tereftalato de sodio y los otros compuestos adecuados, tales como p.ej. talco o dióxido de titanio.

Los componentes pueden ser aportados y mezclados a/en un reactor o mezclador, por ejemplo, a/en una extrusora de uno o dos husillos o a/en una extrusora de múltiples árboles o a/en una instalación en tándem constituida a base de dos extrusoras de un solo husillo combinadas entre sí, o de una extrusora de dos husillos y de una extrusora de un solo husillo, combinadas entre sí. El período de tiempo de permanencia de los componentes en el reactor o mezclador puede ser, por ejemplo, de 8 a 40 minutos. La temperatura durante el período de tiempo de permanencia puede ser de 240 a 320 °C.

Al reactor o mezclador, p.ej. a las mencionadas extrusoras, se le aporta también el agente de expansión para la espumación. Unos agentes de expansión adecuados son, por ejemplo, unos líquidos fácilmente evaporables, unas sustancias que se descomponen térmicamente, que liberan gases, o unos gases inertes así como unas mezclas o combinaciones de los mencionados agentes. Al conjunto de los líquidos fácilmente inflamables pertenecen unos hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos saturados, unos hidrocarburos aromáticos y unos hidrocarburos halogenados. Ejemplos de ellos son butano, pentano, hexano, ciclohexano, etanol, acetona y el HFC 152a. Como gas inerte se pueden mencionar CO₂ y nitrógeno. El agente de expansión se alimenta a la extrusora, por regla general, por detrás de la zona de aportación de los componentes.

El cuerpo espumado se forma continuamente junto a la abertura de salida conformadora de la extrusora a partir de en lo esencial una espuma que está compuesta amplísimamente por celdillas cerradas, y que puede tener, por ejemplo, una sección transversal redonda, redondeada, rectangular o poligonal. Después de esto, el cuerpo espumado, siempre y cuando que esto se solicite, puede ser moldeado, cortado y/o juntado a medida del empleo. Si se producen unos cuerpos espumados, entonces los cuerpos espumados pueden ser apilados unos junto a otros y/o unos sobre otros, y ser elaborados mediando una unión recíproca resistente a la separación, tal como un pegamiento recíproco o en particular una soldadura recíproca, para dar unos bloques de materiales espumados, en particular unos bloques homogéneos de materiales espumados. Los cuerpos espumados pueden tener la forma de planchas y ser apilados. Las superficies que se tocan pueden ser unidas entre sí por toda la superficie, por ejemplo, pueden ser soldadas. De esta manera resultan unos bloques de materiales espumados con unas costuras de soldadura, que discurren en la dirección de la extrusión. Unas planchas individuales de material espumado pueden ser separadas del bloque de material espumado, en particular en dirección transversal a la extrusión, o respectivamente en dirección transversal a las costuras de soldadura.

El cuerpo espumado conforme al invento tiene en particular las siguientes características ventajosas:

- una pureza en cuanto al tipo, están presentes solamente unos poliésteres y no lo está ningún otro polímero de tipo ajeno.
- tiene unos poros regulares de celdillas cerradas.

El cuerpo espumado conforme al invento tiene, junto con una densidad aparente de aproximadamente 120 kg/m³, en particular las siguientes características ventajosas:

- una resistencia al empuje según la norma ISO 1922, por ejemplo mayor que 1,0 N/mm²,
- un módulo de empuje (módulo G) según la norma ASTM C393, por ejemplo mayor que 20 N/mm²,
- un alargamiento (una dilatación) de rotura por empuje según la norma ISO 1922, por ejemplo con unos valores de más que 12 %, convenientemente de más que 16 % y de manera preferida de más que 50 %,
- una resistencia a la compresión según la norma ISO 844, por ejemplo, mayor que 1,7 N/mm²,
- un porcentaje de celdillas abiertas según el método de Airex AM-19, apoyándose en la norma ASTM D1056 - 07, por ejemplo menor que 8 % y en particular menor que 4 %. La medición del porcentaje de celdillas abiertas de acuerdo con el método de Airex AM-19 se lleva a cabo tal como se describe en la

norma ASTM D 1056, pero se calcula con otra fórmula distinta: ASTM D 1059: $W = [(A-B)/B] \times 100$ con **W** = cambio en la masa [en %]; **A** = masa final de la muestra; y **B** = masa inicial de la muestra.

Airex AM-19: $OZ = [(A-B)/L \times B \times D] \times 100$ con **OZ** = porcentaje de celdillas abiertas [en % en volumen], **A** = peso de la muestra después del acondicionamiento [en g]; **B** = peso de la muestra antes del acondicionamiento [en g]; **L, B, D** = longitud, anchura o espesor de la muestra [en cm]; la densidad del agua, con un valor de 1 g/cm^3 , no se ha expuesto explícitamente en la fórmula. De acuerdo con el presente invento, se alcanzan, por ejemplo, unos valores en el ensayo de adsorción de agua (en inglés "water adsorption test") situados por debajo de 40 % en peso, convenientemente por debajo de 35 % en peso y en particular por debajo de 30 % en peso.

El índice de viscosidad de la espuma resultante se determina según la norma ISO 1628/5 y puede ser, por ejemplo, de más que 150 ml/g, por ejemplo de modo correspondiente a una viscosidad intrínseca de más que 1,2 dl/g. Se prefiere un índice de viscosidad de la espuma resultante, determinado según la norma ISO 1628/5, de por ejemplo más que 160 ml/g, por ejemplo de modo correspondiente a una viscosidad intrínseca de más que 1,30 dl/g.

El procedimiento de acuerdo con el invento se distingue, por ejemplo, también por el hecho de que al realizar una extrusión no tiene lugar ninguna formación de geles. La mezcla previa es totalmente miscible con el poliéster y no se forma ninguna segunda fase indeseada. La mezcla previa puede ser preparada en unos dispositivos en sí conocidos, los denominados dispositivos de formulación, siendo el proceso fácilmente gobernable. Las propiedades del cuerpo espumado resultante se pueden regular de una manera sencilla también mediante la elección del elastómero de copoliéster termoplástico (TPC) y de los elastómeros blandos y las secuencias termoplásticos duros, que están contenidos/as en él.

Ejemplos:

Mezcla previa, Ejemplo 1:

Un elastómero termoplástico de copoliéster (TPC) en forma de un granulado con una dureza Shore de 55 D es secado durante 4 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante aire caliente. En una extrusora de dos husillos corrotatorios, con un diámetro del cilindro de 27 mm y una relación L/D de 40, se mezclan 85 % en peso del TPC y 15 % en peso del dianhídrido de ácido piromelítico (PMDA) a una temperatura del cilindro comprendida entre 200 y $210 \text{ }^\circ\text{C}$, y con un número de revoluciones de 200 rpm (revoluciones por minuto) bajo una atmósfera de un gas protector, y se descargan en forma de cordones. Después de un enfriamiento en un baño de hielo y de una desecación con un soplante de aire, los cordones se transforman en un granulado cilíndrico en un dispositivo de granulación por medio de unas cuchillas rotativas. La mezcla previa así obtenida se seca posteriormente durante 3 horas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mezcla previa, Ejemplo 2:

Un elastómero termoplástico de copoliéster (TPC) en forma de un granulado con una dureza Shore de 33 D es secado durante 4 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante aire caliente. En una extrusora de dos husillos corrotatorios, con un diámetro del cilindro de 27 mm y una relación L/D de 40, se mezclan 85 % en peso de TPC y 15 % en peso del dianhídrido de ácido piromelítico (PMDA) a una temperatura del cilindro comprendida entre 200 y $210 \text{ }^\circ\text{C}$, y con un número de revoluciones de 200 rpm bajo una atmósfera de un gas protector, y se descargan en forma de cordones. Después de un enfriamiento en un baño de hielo y de una desecación con un soplante de aire, los cordones se transforman en un granulado cilíndrico en un dispositivo de granulación por medio de unas cuchillas rotativas. La mezcla previa así obtenida se seca posteriormente durante 3 horas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mezcla previa, Ejemplo comparativo:

Un granulado de poliéster (PET) con una viscosidad intrínseca de 0,81 dl/g es secado durante 8 horas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante aire caliente. En la misma instalación que en el Ejemplo 1 se mezclan 85 % en peso de un granulado de PET y 15 % en peso del dianhídrido de ácido piromelítico (PMDA) a una temperatura del cilindro comprendida entre 240 y $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y con un número de revoluciones de 200 rpm, bajo una atmósfera de un gas protector, y se descargan en forma de cordones. Después de un enfriamiento en un baño de hielo y de una desecación con un soplante de aire, los cordones se transforman en un granulado cilíndrico en un dispositivo de granulación por medio de unas cuchillas rotativas. La mezcla previa así obtenida se seca posteriormente durante 3 horas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 1

| Parámetros del ensayo para la preparación de las mezclas previas | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| Mezcla previa | | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo |
| Receta | | | | |
| Proporción de TPC | % en peso | 85,0 | 85,0 | |
| Proporción de PET | % en peso | | | 85,0 |
| Proporción de PMDA | % en peso | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Parámetros de la máquina | | | | |
| Temperatura de la zona de entrada | °C | 200 | 200 | 250 |
| Temperatura de la zona de mezcladura | °C | 210 | 210 | 250 |
| Temperatura de la zona de descarga | °C | 205 | 205 | 240 |
| Temperatura de la masa | °C | 199 | 204 | 238 |
| Presión de la masa | bares | 34 | 12 | 12 |
| Corriente del inducido de la extrusora | % | 52 | 33 | 43 |
| Caudal de paso | kg/h | 20 | 20 | 20 |
| Número de revoluciones de la extrusora | rpm | 200 | 200 | 200 |
| Velocidad de retirada | m/min | 30 | 30 | 30 |
| Densidad aparente de la mezcla previa | g/dl | 65,4 | 59,7 | 76,5 |

Espumación, Ejemplo 1

5 96,3 % en peso de un granulado de PET como material de partida con una viscosidad intrínseca de 0,81 dl/g se seca durante aproximadamente 5 horas a 170 °C con aire seco y se añade dosificadamente, en común con 2,7 % en peso de la mezcla previa del Ejemplo 1 (secada durante aproximadamente 11 horas con aire seco a 60 °C) y 1,0 % de un agente de nucleación (30 % de talco en un PET; secado durante aproximadamente 11 horas con aire seco a 60 °C), a la primera extrusora de una instalación de espumación por extrusión con dos extrusoras de husillos, se funde, se mezcla y se somete a espumación con CO₂. La temperatura de la masa fundida junto a la salida desde la herramienta de extrusión es de 248 °C, el caudal de expulsión es de aproximadamente 290 kg/h y el período de tiempo de permanencia en la extrusora es de aproximadamente 17 min. Resultan de una manera continua unos cuerpos espumados, que tienen por ejemplo una sección transversal de forma paralelepípedica, que son cortados a las dimensiones establecidas para formar unos cuerpos espumados en forma de planchas. Los cuerpos espumados en forma de placas son apilados y soldados recíprocamente junto a las superficies de contacto, resultando unos bloques de espuma. Los valores de medición indicados en los Ejemplos son determinados en unas planchas de espuma, que son separadas transversalmente a la dirección de la extrusión con respecto de los bloques de espuma. El índice de viscosidad de la espuma resultante se determina según la norma ISO 1628/5 y es de 164,0 ml/g, lo que corresponde a una viscosidad intrínseca de 1,32 dl/g.

Espumación, Ejemplo 2

25 96,3 % en peso de un granulado de PET con una viscosidad intrínseca de 0,81 dl/g se seca durante aproximadamente 5 horas a 170 °C con aire seco y se añade dosificadamente, en común con 2,7 % en peso de la mezcla previa del Ejemplo 2 (secada durante aproximadamente 11 horas con aire seco a 60 °C) y 1,0 % de un agente de nucleación (30 % de talco en un PET; secado durante aproximadamente 11 horas con aire seco a 60 °C), a la primera extrusora de una instalación de espumación por extrusión con dos extrusoras de husillos, se funde, se mezcla y se somete a espumación con CO₂. La temperatura de la masa fundida junto a la salida desde la herramienta de extrusión es de 249 °C, el caudal de expulsión es de aproximadamente 290 kg/h y el período de tiempo de permanencia en la extrusora es de aproximadamente 17 min. El índice de viscosidad de la espuma resultante se determina según la norma ISO 1628/5 y es de 165,6 ml/g, lo que corresponde a una viscosidad intrínseca de 1,33 dl/g.

Espumación, Ejemplo 3

35 86,7 % en peso de un granulado de PET con una viscosidad intrínseca de 0,81 dl/g se seca durante aproximadamente 5 horas a 170 °C con aire seco y se añade dosificadamente, en común con 2,3 % en peso de la mezcla previa del Ejemplo 2 (secada durante aproximadamente 11 horas con aire seco a 60 °C), 1,0 % de un agente de nucleación (30 % de talco en un PET; secado durante aproximadamente 11 horas con aire seco a 60 °C) y 10 % en peso de un elastómero termoplástico de copoliéster (TPC) con una dureza Shore de 33 D (secado durante aproximadamente 12 horas con aire seco a 100 °C), a la primera extrusora de una instalación de espumación por extrusión con dos extrusoras de husillos, se funde, se mezcla y se somete a espumación con CO₂. La temperatura de la masa fundida junto a la salida desde la herramienta de extrusión es de 248 °C, el caudal de expulsión es de aproximadamente 270 kg/h y el período de tiempo de permanencia en la extrusora es de aproximadamente 18 min. El índice de viscosidad de la espuma resultante se determina según la norma ISO 1628/5 y es de 162,2 ml/g, lo que corresponde a una viscosidad intrínseca de 1,30 dl/g.

Espumación, Ejemplo comparativo

- 5 96,3 % en peso de un granulado de PET con una viscosidad intrínseca de 0,81 dl/g se seca durante aproximadamente 5 horas a 170 °C con aire seco y se añade dosificadamente, en común con 2,7 % en peso de la mezcla previa del Ejemplo comparativo (secada durante aproximadamente 11 horas con aire seco a 60 °C) y 1,0 % de un agente de nucleación (30 % de talco en PET; secado durante aproximadamente 11 horas con aire seco a 60 °C), a la primera extrusora de una instalación de espumación por extrusión con dos extrusoras de husillos, se funde, se mezcla y se somete a espumación con CO₂. La temperatura de la masa fundida junto a la salida desde la herramienta de extrusión es de 247 °C. El caudal de expulsión tiene que ser reducido a aproximadamente 200 kg/h, con el fin de establecer el valor solicitado del porcentaje de celdillas abiertas de < 8 %. El período de tiempo de permanencia en la extrusora aumenta de esta manera a aproximadamente 24 min. El índice de viscosidad de la espuma resultante según la norma ISO 1628/5 es, a pesar del más largo período de tiempo de permanencia, con un valor de 157,8 ml/g, más bajo que en los Ejemplos 1 y 2, y por consiguiente también lo es la viscosidad intrínseca correlacionada con él (1,27 dl/g).
- 10
- 15 Las propiedades mecánicas de las espumas obtenidas se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2

| Propiedades mecánicas de las espumas obtenidas | | | | | | |
|--|-------------------|------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| Espumación | | | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo comparativo |
| Densidad aparente | kg/m ³ | ISO 845 | 121,3 | 120,5 | 122,2 | 121,8 |
| Resistencia a la compresión | N/mm ² | ISO 844 | 1,79 | 1,76 | 1,59 | 1,81 |
| Módulo E (módulo de compresión) vertical | N/mm ² | DIN 53421 | 102,4 | 97,2 | 97,6 | 106,9 |
| Resistencia al empuje | N/mm ² | ISO 1922 | 1,11 | 1,08 | 1,32 | 1,07 |
| Módulo G (módulo de empuje) | N/mm ² | ASTM C393 | 23,6 | 22,4 | 19,8 | 23,8 |
| Alargamiento (dilatación) de rotura por empuje | % | ISO 1922 | 16,0 | 15,8 | 73,3 | 8,0 |
| Porcentaje de celdillas abiertas | % en volumen | AM-019 | 3,0 | 3,4 | 3,2 | 5,2 |
| Ensayo de adsorción de agua | % en peso | ASTM D1056 | 27,2 | 29,9 | 28,9 | 45,1 |

REIVINDICACIONES

1. Cuerpos espumados de poliésteres termoplásticos, con una alta homogeneidad, un bajo porcentaje de celdillas abiertas y un alto alargamiento (una alta dilatación) de rotura por empuje, que contienen como agentes de modificación unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos,
 5 **caracterizados por que** la espuma de poliéster contiene por lo menos un elastómero termoplástico tomado de los subconjuntos de los elastómeros termoplásticos de estireno, los materiales vulcanizados de cauchos termoplásticos, los elastómeros termoplásticos de uretanos, los elastómeros termoplásticos de poliamidas, los elastómeros termoplásticos de copoliésteres y los elastómeros termoplásticos no clasificados.
- 10 2. Cuerpos espumados de poliésteres de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los elastómeros termoplásticos están contenidos en unas proporciones de 0,5 a 15 % en peso, referidas al peso del cuerpo espumado.
- 15 3. Cuerpos espumados de poliésteres de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** como elastómeros termoplásticos en la espuma de poliéster están contenidos unos elastómeros termoplásticos de copoliésteres.
- 20 4. Cuerpo espumado de poliésteres de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** los elastómeros termoplásticos de copoliésteres están contenidos en unas proporciones de 0,5 a 15 % en peso, referidas al peso del cuerpo espumado.
- 25 5. Cuerpos espumados de poliésteres de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizados por que** los elastómeros termoplásticos de copoliésteres contienen unos bloques de poliésteres, estando constituidos los bloques de poliésteres a base de un diol, de manera preferida a base de 1,4-butanodiol o 1,2-etanodiol, y de un ácido dicarboxílico, de manera preferida de ácido tereftálico, que se esterifican en una reacción de condensación con unos poliésteres, que llevan grupos extremos hidroxilo.
- 30 6. Cuerpos espumados de poliésteres de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizados por que** la espuma de poliéster tiene un porcentaje de celdillas abiertas según el método de Airex AM-19 apoyándose en la norma ASTM D1056-07 menor que 8 % y en particular menor que 4 %.
- 35 7. Cuerpos espumados de poliésteres de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizados por que** la espuma de poliéster tiene un alargamiento (una dilatación) de rotura por empuje según la norma ISO 1922 de más que 12 %, convenientemente de más que 16 % y de manera preferida de más que 50 %.
- 40 8. Procedimiento para la producción de cuerpos espumados de poliésteres termoplásticos, con una alta homogeneidad, un bajo porcentaje de celdillas abiertas y un alto alargamiento (una alta dilatación) de rotura por empuje, que contiene como agentes de modificación unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos,
caracterizado por que un poliéster se reúne con una mezcla previa con por lo menos un elastómero termoplástico tomado de los subconjuntos de los elastómeros termoplásticos de estireno, los materiales vulcanizados de cauchos termoplásticos,
 45 los elastómeros termoplásticos de uretanos, los elastómeros termoplásticos de poliamidas, los elastómeros termoplásticos de copoliésteres y los elastómeros termoplásticos no clasificados, y con unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos y se somete a espumación para dar un cuerpo espumado, que contiene los elastómeros termoplásticos o los elastómeros termoplásticos de copoliésteres en unas proporciones de 0,5 a 15 % en peso, referidas al peso del cuerpo espumado.
- 50 9. Procedimiento para la producción de cuerpos espumados a partir de unos poliésteres de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el poliéster es aportado, junto con la mezcla previa constituida a base de los elastómeros termoplásticos de copoliésteres y de los dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos como componentes, a un reactor o mezclador, en particular a una extrusora de uno o dos husillos o a una extrusora de múltiples árboles o a una instalación en tándem constituida a base de dos extrusoras de un sólo husillo o de una extrusora de dos
 55 husillos y de una extrusora de un solo husillo combinadas entre sí,, y se mezclan allí.
- 60 10. Agente para la producción de cuerpos espumados a partir de unos poliésteres, que tienen una alta homogeneidad, un bajo porcentaje de celdillas abiertas y un alto alargamiento (una alta dilatación) de rotura por empuje, que contiene como agente de modificación unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos, **caracterizado por que** el agente constituye una mezcla previa, que contiene por lo menos un elastómero termoplástico tomado de los subconjuntos de los elastómeros termoplásticos de estireno, los materiales vulcanizados de cauchos termoplásticos, los elastómeros termoplásticos de uretanos, los elastómeros termoplásticos de poliamidas, los elastómeros termoplásticos de copoliésteres y los elastómeros termoplásticos no clasificados, prefiriéndose los elastómeros termoplásticos de copoliésteres en unas proporciones de 25 a 95 % en peso, referidas al peso del agente, y unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos en unas proporciones de 5 a 30 % en peso, referidas al peso del agente.
- 65

5 11. Agente para la producción de cuerpos espumados a partir de unos poliésteres de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** el agente constituye una mezcla previa, que contiene unos elastómeros termoplásticos de copoliésteres en unas proporciones de 50 a 90 % en peso, convenientemente de 80 a 90 % en peso, y unos dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos en unas proporciones de 10 a 25 % en peso, convenientemente de 10 a 15 % en peso, referidas al peso del agente.

10 12. Agente para la producción de cuerpos espumados a partir de unos poliésteres de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que** el agente constituye una mezcla previa, que contiene de 0 a 70 %, de manera preferida de 1 a 50 % en peso, en cada caso referido al peso del agente, de agentes estabilizadores, agentes de nucleación, agentes ignífugantes y/o poliésteres, convenientemente un poliéster de la misma calidad, tal como un poliéster de partida que debe de ser modificado.