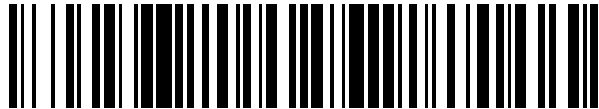


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 218**

21 Número de solicitud: 201430377

51 Int. Cl.:

C08L 23/02 (2006.01)

C08J 9/06 (2006.01)

C08J 9/34 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.03.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.09.2015

71 Solicitantes:

**CELLMAT TECHNOLOGIES, S.L. (100.0%)
CTTA, Paseo de Belén 9A
47011 Valladolid ES**

72 Inventor/es:

**RODRÍGUEZ PÉREZ, Miguel Ángel;
SÁIZ ARROYO, Cristina y
TIRADO MEDIAVILLA, Josías**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **Procedimiento de fabricación de espumas de poliolefinas reticuladas de celda abierta y espumas obtenidas**

ES 2 546 218 A1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 218**

21 Número de solicitud: 201430377

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de espumas de poliolefinas reticuladas de celda abierta y espumas obtenidas.

La invención describe un nuevo procedimiento para la obtención de una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta que comprende las etapas de: (i) Preparar una o más composiciones formadoras de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta, tal como el polietileno, (ii) Moldear una o más preformas sólidas a partir de la o de las composiciones; (iii) Obtener un precursor de la espuma final a obtener que comprende un núcleo preparado a partir de la una o más preformas sólidas obtenidas en la etapa anterior recubierto al menos en parte por una piel de una poliolefina reticulada que presenta una determinada temperatura de fusión, una viscosidad y una permeabilidad a gas de específicas; (iv) Someter el precursor a presión y temperatura en un primer molde, seguido de apertura del mismo y de una primera expansión; (v) Someter la pieza conformada pre-expandida resultante de la etapa anterior a temperatura en un segundo molde, seguido de apertura del mismo y de una segunda expansión, y extraer la espuma de poliolefina reticulada expandida de celda abierta. La invención también describe la espuma de poliolefina obtenible mediante el procedimiento de la invención y su empleo por ejemplo como absorbente acústico, como aislante térmico o como absorbente de aceite, como elemento de confort en asientos y colchones, como junta de estanqueidad o como elementos para disipar vibraciones mecánicas e impactos.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de espumas de poliolefinas reticuladas de celda abierta y espumas obtenidas.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para producir espuma de poliolefina reticulada, altamente expandida, de celda abierta y con buena resistencia a la temperatura mediante el método de moldeo por compresión. La invención se refiere asimismo a la espuma obtenida mediante este procedimiento y a sus usos en general.

Antecedentes de la invención

10 El actual proceso de fabricación de espumas de poliolefinas reticuladas altamente expandidas mediante moldeo por compresión fue anticipado por las compañías Sanwa Chemical Co. y Furukawa Electric Co. (Japón) que comercializaron sus productos a finales de la década de 1960. Este método fue divulgado en la patente japonesa No. 29381/1970, que consiste fundamentalmente en calentar bajo presión, en una primera fase, una
15 composición de poliolefina reticulable y expandible que luego de manera adicional en una segunda fase se calienta a presión atmosférica para terminar de descomponer el agente espumante.

La espuma poliolefínica que se obtiene por este método y otros similares tiene una estructura celular de celdas cerradas. Es muy difícil obtener una estructura de celda abierta
20 en este tipo de espumas, lo contrario de lo que ocurre con las espumas de poliuretano. Por este motivo la gran mayoría de las espumas comerciales de celda abierta son de poliuretano y la mayor parte de las espumas reticuladas de poliolefina son de celda cerrada.

El método convencional para conseguir una estructura de celda abierta en espumas de poliolefinas reticuladas es mediante la ruptura de las paredes celulares aplicando una fuerza
25 de compresión y/o cizalla a la espuma, que previamente era fundamentalmente de celda cerrada. Esta metodología tiene distintas variantes para lograr celdas más o menos rompibles, pero todas ellas tienen la desventaja de añadir etapas al proceso de fabricación y dar lugar a espumas con poca resistencia a la temperatura. También existen métodos directos que buscan romper las paredes celulares durante la espumación con el
30 inconveniente de que no se consiguen espumas con altos grados de expansión y/o altos contenidos de celda abierta.

Diversas patentes buscan conseguir una estructura de celda abierta en espumas poliolefínicas por diferentes procedimientos y con distintas finalidades:

35 En la patente japonesa. No. 47-31695 se enfría la espuma de celda cerrada a una temperatura inferior o cercana a la de transición vítrea y luego se comprime hasta romper sus paredes celulares.

La patente japonesa No. 54-63172 se caracteriza por añadir una carga inorgánica en grandes proporciones a la formulación para producir una espuma de celda cerrada que se pueda romper posteriormente por deformación.

40 La patente japonesa No. 55-42100 describe un proceso de preparación de una espuma de polietileno de celda abierta por presión y calentamiento de una mezcla de polietileno, agente espumante, agente reticulante y una gran cantidad de polipropileno amorfo.

En la patente japonesa No. 59-23545 se rompen las celdas por compresión de una espuma de celda cerrada a temperatura entre 0°C y 40°C sin conseguirse el 100% de celda abierta.

45 La patente US 4,424,181 y la US 4,499,210 divulgan una formulación adecuada para

producir directamente espumas de poliolefinas reticuladas de celda abierta mediante la inversión de la temperatura de descomposición del agente reticulante y del agente espumante. Eso se logra presumiblemente por la presencia en la formulación de aceite de silicona o sus derivados y radicales trifuncionales que aumentan la velocidad de reticulación.

5 La patente US 4,501,711 supone una mejora de la anterior donde no es necesaria la presencia del monómero reactivo trifuncional y el aceite de silicona es substituido por un copolímero en bloque de silicona.

10 La patente US 4,435,346 se caracteriza por la expansión del material que contiene el agente espumante y el reticulante a presión atmosférica en unas condiciones en las que el pico del cociente entre el grado de reticulación y el porcentaje de descomposición del agente de espumación es menor que 20. Esto prepara a la espuma para la ruptura posterior de sus paredes celulares cuando se somete a un esfuerzo mecánico.

15 En la patente US 4,877,814 se considera la posibilidad de añadir a la formulación una resina en polvo de alto punto de fusión. Con ello se obtiene una espuma de celda cerrada que luego se fractura por compresión.

La patente europea EP 0 452 527 A1 resuelve en parte la baja resistencia a la temperatura mediante irradiación de la espuma de celda abierta ya fabricada con radiación ionizante.

La patente europea EP 0 043 052 divulga una formulación espumable basada en una resina de ionómero etilénico que proporciona una espuma de celda abierta.

20 La solicitud de patente internacional WO 98/21252 describe un método que incluye una etapa de ruptura celular después de la expansión de una espuma de poliolefina reticulada con silano y adicionalmente también con peróxidos orgánicos, aumentando el porcentaje de celda abierta de más del 50% hasta más del 80%. El método puede incluir una etapa de pinchado para conseguir aumentar más el porcentaje de celda abierta.

25 Ninguno de los procedimientos anteriores permite obtener espumas de poliolefinas reticuladas que sean 100% celda abierta, en las que exista una elevada reducción de la densidad, en las que no sea necesaria la rotura de las celdas tras la finalización del proceso de espumado y que proporcionen materiales con resistencias a la temperatura equivalentes a las de las espumas de celda cerrada fabricadas a partir de las mismas poliolefinas.

30 A la vista de lo expuesto sigue por tanto existiendo la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un nuevo procedimiento de obtención de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta, , más sencillo y económico a la vez que reproducible, fiable y escalable a nivel industrial.

Descripción de las Figuras

35 **Figura 1:** representa de forma esquematizada el procedimiento de la presente invención. La figura muestra las siguientes etapas del proceso: etapa (i) de preparación de una composición formadora (A); etapa (ii) de obtención de una preforma (B); etapa (iv) de preexpansión (C); y etapa (v) de segunda expansión (D), donde las siguientes referencias numéricas se refieren a los siguientes elementos:

40 (1) componentes de la composición formadora de espuma que se introducen en un mezclador interno (2) (puede ser también una extrusora); (3) mezcla homogénea y fundida de los componentes; (4) calandra; (5) preforma sólida laminada; (6) piel o recubrimiento de la preforma; (7) molde de la prensa donde tiene lugar la primera expansión; (8) cierre y apertura del molde de la prensa; (9) bloque reticulado y pre-expandido; (10) molde de la
45 prensa donde tiene lugar la segunda expansión; y (11) espuma final de la invención.

Descripción de la invención

En un primer aspecto la invención se relaciona con un procedimiento para la fabricación de una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta. El procedimiento se basa en que los inventores han descubierto sorprendentemente que es posible obtener una espuma reticulada altamente expandida de celda abierta trabajando con un grado de reticulación muy bajo para producir la intercomunicación de las celdas de la espuma y utilizando una cantidad de agente espumante superior a la habitual para compensar la pérdida de gas que se produce por la obtención de celda abierta y para ayudar a la apertura celular, al mismo tiempo que se utiliza una piel con unas características particulares, definidas más adelante, que se usa para recubrir la preforma que da lugar a la espuma de celda abierta según se detalla también más abajo. Esta piel dificulta que el gas que se genera en la primera y segunda etapa de expansión escape, que la espuma pre-expandida resultante de la primera expansión se adhiera al molde, que la espuma colapse durante la segunda expansión y que la espuma se adhiera al molde durante la segunda expansión.

En el contexto de la presente invención el término reticulado se refiere a la presencia de enlaces covalentes carbono-carbono entre cadenas de polímeros lineales o ramificados de tipo poliolefina. Esta reticulación se consigue típicamente mediante el uso de peróxidos orgánicos o mediante irradiación de la poliolefina con electrones o radiación gamma.

El término “altamente expandida” en relación a una espuma de poliolefina, es un término convencional utilizado en el campo de la técnica. En esta invención por espuma altamente expandida se entiende una espuma con un grado de expansión (incremento de volumen frente al sólido de partida) de entre 6 y 55 veces, lo que típicamente equivale a densidades del material entre 15 y 150 kg/m³.

El término “celda abierta” en relación a la espuma de poliolefina, se refiere a que la espuma presenta un contenido de celda abierta, igual o superior al 90%, preferentemente igual o superior al 95%, más preferentemente igual o superior al 97%, y aún más preferentemente igual o superior al 99%. En una realización todavía más preferente es del 100%. El contenido de celda abierta caracteriza el grado de interconexión entre las celdas de la espuma. En la presente invención “el contenido de celda abierta” se determinó mediante picnometría de gases siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D 2856-94 (1998). Según esta normativa un material con un 100% de celda abierta tiene todas las celdas del mismo conectadas con el exterior del material a través de orificios en las paredes celulares y/o ausencia de dichas paredes. La espuma de la presente invención, como se indica más abajo, se caracteriza por presentar un contenido de celda abierta que llega al 100%.

El término “celda cerrada” se refiere en la presente invención, en relación a una espuma de poliolefina, a un contenido de celda de abierta igual o inferior al 20%, medido siguiendo la norma ASTM D 2856-94 (1998)

El procedimiento para la fabricación de una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta, en adelante, procedimiento de la invención, comprende las siguientes etapas:

- (i) Preparar una o más composiciones formadoras de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta,
- (ii) Moldear una o más preformas sólidas a partir de la o de las composiciones preparadas en la etapa (i);
- (iii) Obtener un precursor de la espuma a obtener que comprende un núcleo preparado a partir de una o más preformas sólidas obtenidas en la etapa anterior recubierto al menos en parte por una piel de un material que presenta una temperatura de fusión igual o inferior a la utilizada en las siguientes etapas (iv) y (v), una viscosidad

extensional mayor de 10^4 Pas medida a 150°C y una permeabilidad al nitrógeno menor de 4 barrer medida a temperatura ambiente,

- (iv) Someter el precursor de la espuma a obtener a presión y temperatura en un primer molde, seguido de apertura del mismo teniendo lugar una primera expansión,
- (v) Someter la pieza conformada pre-expandida resultante de la etapa anterior a temperatura en un segundo molde, donde se produce una segunda expansión,
- (vi) Extraer de este segundo molde la espuma de poliolefina reticulada expandida de celda abierta.

La composición formadora de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta que se prepara en la etapa (i) comprende al menos una poliolefina, al menos un agente reticulante, al menos un agente espumante, y opcionalmente uno o más aditivos, y se caracteriza porque presenta:

(a) un contenido de agente reticulante X' de entre $X/10$ y $X/1,1$ donde X corresponde al contenido de agente reticulante de la correspondiente composición formadora de espuma de poliolefina reticulada igualmente expandida de celda cerrada, y

(b) un contenido de agente espumante Y' de entre $4Y$ e $1,1Y$ donde Y corresponde al contenido de agente espumante de la correspondiente composición formadora de espuma de poliolefina reticulada igualmente expandida de celda cerrada.

X e Y se refieren a partes por cada 100 partes de poliolefina. El experto en la materia conoce cómo obtener una composición formadora de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda cerrada, y determinar la cantidad X de agente reticulante y la cantidad Y de agente espumante, en el caso de desear obtener una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda cerrada a partir de una poliolefina previamente seleccionada, en función de la propia naturaleza química de los agentes, de la densidad concreta que se desee alcanzar en la espuma final y de las condiciones del procedimiento de expansión. Dicho de otro modo, para cada caso particular el experto puede determinar los contenidos de X e Y , de forma que se logre una reticulación en un rango que por un lado permita generar paredes celulares estables durante el proceso de expansión, es decir, paredes celulares que ofrezcan una resistencia que les permita estirarse sin romperse en la fase de expansión y una generación de gas suficiente en el rango de temperaturas del procedimiento para alcanzar la densidad relativa y el grado de expansión deseados.

En una realización preferente el contenido de agente reticulante X' está comprendido entre $X/7$ y $X/1,5$, más preferentemente entre $X/5$ e $X/1,75$ y aún más preferentemente entre $X/4$ y $X/1,8$.

En otra realización preferente el contenido de agente espumante Y' está comprendido entre $3Y$ y $1,2Y$, más preferentemente entre $2,5Y$ y $1,3Y$, y aún más preferentemente entre $2,0Y$ y $1,4Y$.

En la etapa (i) del procedimiento de la invención se ha de preparar una o más composiciones formadoras de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta, en adelante composición formadora dependiendo del tipo de espuma. Para ello en primer lugar el experto en la materia determina las cantidades de X y de Y que deberían emplearse para obtener una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda cerrada, a partir de una determinada poliolefina, con una determinada densidad y empleando unas determinadas condiciones del procedimiento de obtención, y a partir de dichos valores de X e Y determina las cantidades necesarias (X' y Y') que debe presentar la correspondiente composición formadora de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta a partir de la misma poliolefina, con la misma densidad y empleando las mismas o similares condiciones en el procedimiento de obtención.

La composición formadora se prepara poniendo en contacto los componentes, y mezclando los mismos hasta obtener una mezcla homogénea y fundida. La mezcla y fusión pueden hacerse de forma convencional en cualquier dispositivo o aparato convencional tal como un mezclador interno o una extrusora.

5 Las poliolefinas que pueden utilizarse en la presente invención son por ejemplo polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímero etileno-acrilato de metilo (EMA), copolímero etileno-acrilato de butilo (EBA), copolímero de etileno-propileno (EPM), copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), TPE (elastómeros termoplástico de etileno), etc. En una realización particular se utilizan dos o más poliolefinas para obtener una composición formadora en cualesquiera proporciones. En otra realización particular la poliolefina es LDPE.

15 El agente reticulante introducido para producir el entrecruzamiento de la poliolefina permite producir una espuma estable de baja densidad. Como agentes reticulantes se utilizan típicamente peróxidos orgánicos. Su selección en cada realización particular viene determinada fundamentalmente por su temperatura de descomposición, que tiene que ser sensiblemente superior a la temperatura de fusión de la poliolefina utilizada. Ejemplos de peróxidos orgánicos que se pueden usar son, entre otros, 1,1-bis(terbutilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano; terbutilperoxi-benzoato; 2,2-bis(terbutilperoxi)butano; peróxido de dicumilo; peróxido de diteramilo; peróxido de diterbutilo; 1,2-bis(terbutilperoxi-isopropil)benceno; 2,5-dimetil-2,5-bis(terbutil-peroxi)hexano, y mezclas de los mismos. En una realización particular se utiliza peróxido de dicumilo. El peróxido de dicumilo (DCP) se utiliza típicamente mezclado con carbonato cálcico u otros materiales inorgánicos para facilitar su mezclado y dispersión. En adelante y salvo que se indique lo contrario, cuando la descripción se refiera a DCP40 se refiere a un DCP mezclado con carbonato cálcico u otro compuesto inorgánico en una proporción 40% DCP / 60% carbonato cálcico o compuesto inorgánico.

25 El agente espumante, es un agente químico, que genera el gas de expansión en las etapas (iv) y (v). Dentro de la amplia variedad de los productos útiles para poner en práctica la invención, se pueden utilizar entre otros azodicarbonamida, azobisisobutilonitrilo, oxibis (hidracina de bencensulfonilo), 5-feniltetrazol, bicarbonato, ácido cítrico o mezclas de los mismos. En una realización particular se utiliza azodicarbonamida.

30 La composición formadora puede además contener aditivos convencionales en cantidades habituales para este tipo de espumas de poliolefina. Ejemplos de aditivos son los activadores que sirven para ajustar la temperatura de descomposición del agente espumante y lograr sincronizar la reacción de espumación con la de reticulación, tales como metales de transición (zinc, plomo y cadmio), óxido de zinc, polioles, urea, alcoholaminas y algunos ácidos orgánicos; ayudantes de proceso para mejorar la procesabilidad y opcionalmente otros que confieren propiedades especiales a la espuma, como pueden ser cargas reforzantes, retardantes de llama, agentes antiestáticos y electro-conductivos, colorantes, estabilizadores UV, etc.

35 En términos generales existen algunas restricciones prácticas de uso de estos aditivos, de forma que solamente pueden ser incorporados en cantidades limitadas, del orden del 40 partes por cada 100 partes de polímero en la composición formadora evitando que interfieran en la elasticidad de la pared celular necesaria en la expansión o en las propiedades finales de la espuma. En una realización particular el aditivo es hidróxido de aluminio o de magnesio que se utiliza por ejemplo en contenidos del 40% para poder generar espumas ignifugas libres de halógenos.

45 En una realización particular se prepara una composición de LDPE, DCP40 (es decir

peróxido de dicumilo con un 40% en peso de agente activo) y azodicarbonamida para obtener una espuma reticulada altamente expandida de celda abierta con una densidad promedio de 25 kg/m³ bajo unas determinadas condiciones de procedimiento. Para ello se determina que para el caso correspondiente de querer obtener a partir de los mismos materiales de partida, bajo las mismas condiciones, una espuma reticulada altamente expandida pero de celda cerrada se utilizan entre 1,1 y 2,2 partes de DCP40 por cada 100 partes de LDPE (equivalentes a entre 0,44 y 0,88 phr de peróxido de dicumilo en la mezcla) y entre 17 y 20 phr de azocarbonamida. Así el experto en la materia puede determinar para obtener la composición formadora de la etapa (i) que la cantidad de agente reticulante DCP40 necesaria debe reducirse con respecto a las cantidades citadas previamente y estar comprendida entre 0,11 y 2,0 phr, particularmente entre 0,16 y 1,47, más particularmente entre 0,22 y 1,26, y aún más particularmente entre 0,28 y 1,22. de modo que respectivamente el contenido de peróxido de dicumilo en la mezcla corresponde a un valor entre 0,044 y 0,8 phr, preferentemente entre 0,06 y 0,59, más preferentemente entre 0,09 y 0,50 y aún más preferentemente entre 0.11 y 0.49.

Del mismo modo el experto puede determinar que para obtener la composición formadora de la etapa (i) la cantidad de agente espumante azocarbonamida debe aumentarse con respecto a las cantidades citadas previamente y estar entre 18,7 y 80 phr, particularmente entre 20,4 y 60 phr, más particularmente en el rango entre 22,1 y 50 phr, y aún más particularmente en el rango entre 23,8 phr y 40 phr.

En caso de otras poliolefinas, o mezclas de poliolefinas, otras densidades finales, otros agentes espumantes y agentes de reticulación, y unas condiciones determinadas de procedimiento, el experto en la materia puede determinar las cantidades necesarias de agentes espumante y de reticulación X e Y para una espuma de celda cerrada, y derivar sin necesidad de realizar ningún esfuerzo inventivo las cantidades (X' e Y') correspondientes para obtener la espuma de celda abierta

En la etapa (ii) se moldean una o más preformas sólidas a partir de la o de las composiciones fundidas preparadas en la etapa (i). En una realización particular a partir de cada composición fundida se obtiene una o más preformas sólidas. En otra realización particular dos o más composiciones fundidas pueden utilizarse conjuntamente para la obtención de una misma preforma sólida. No hay límite en las posibles combinaciones de composiciones para obtener todas las posibles composiciones de preformas sólidas en la presente invención.

El moldeo puede hacerse mediante cualquier técnica convencional de moldeo, tal como calandrado, extrusión, o granceado y compactado.

En una realización particular se obtiene una preforma consistente en una lámina por calandrado. Las láminas pueden obtenerse con espesores variables. En otra realización particular se obtiene una preforma por extrusión. La preforma obtenida por extrusión según la presente invención puede tener en principio cualesquiera dimensiones, forma, etc., tales como circular, esferoidal, tubular, cuadrada, poligonal, bloque etc.. Típicamente, la preforma tiene forma de un bloque tridimensional con un espesor por tanto superior a la lámina obtenida por calandrado. La preforma obtenida por extrusión o calandrado puede utilizarse directamente en la siguiente etapa (iii) como núcleo para recubrirla con una piel y obtener un precursor.

En el caso particular de una lámina obtenida por calandrado, es posible obtener un núcleo para el precursor en la siguiente etapa a partir de varias láminas (iguales o diferentes) o fragmentos de láminas (iguales o diferentes) superpuestas, una encima de otra, formando un conjunto, como se ilustra en la Figura 1. El número de láminas superpuestas y su espesor determinará el espesor del precursor obtenido. En una realización particular el

núcleo comprende una única lámina. Las láminas obtenidas por calandrado pueden tener distintos espesores, en general, comprendidos entre 0,5 y 5 mm.

En otra realización particular el núcleo comprende 2 o más láminas, típicamente 4, 5, 6, 7, 8 por ejemplo. En una realización particular la superposición de láminas da lugar a un núcleo en forma de bloque. En una realización más particular el bloque presenta dimensiones laterales (XY: ejes x e y) muy superiores al espesor del mismo, (Z: dimensión z) que en un caso aún más particular está comprendido entre 5 y 60 mm.

La presente invención contempla la opción de preparar dos o más composiciones formadoras de preformas sólidas a partir de las cuales se obtienen preformas sólidas de diferente composición y propiedades. Estas preformas pueden combinarse para formar diferentes núcleos que generen espumas según la presente invención con partes diferenciadas. Así en una realización particular se obtienen dos o más preformas sólidas en forma de láminas. Estas láminas o partes de las mismas pueden superponerse en principio de cualquier manera generando multitud de núcleos diferentes a partir de los cuales se pueden fabricar espumas según la invención de forma muy versátil con composiciones, propiedades, estructuras no uniformes a lo largo del espesor Z y de las dimensiones laterales XY.

De forma ilustrativa se pueden preparar láminas a partir de LDPE y láminas de EVA, y preparar un núcleo con ambos tipos de láminas, dando lugar a una espuma según la invención que tenga propiedades diferentes, en función de cómo se hayan colocado las láminas, por ejemplo, con propiedades diferentes en cada superficie del bloque resultante. También se pueden por ejemplo preparar láminas compuestas por porciones de láminas de distinta composición, y lograr espumas según la invención con diferentes composiciones, propiedades, y estructuras en diferentes zonas de la misma.

Partiendo del núcleo, la etapa (iii) comprende preparar un precursor de la espuma de celda abierta a obtener que comprende dicho núcleo recubierto al menos en parte por una piel que comprende un material que presenta una temperatura de fusión inferior a la utilizada en las siguientes etapas (iv) y (v), una viscosidad extensional mayor de 10^4 Pas que típicamente se corresponde con la viscosidad de un polietileno de baja densidad reticulado con peróxidos de dicumilo (usando una proporción de DCP40 de 1,9 phr) y medida dicha viscosidad a 150°C , y una permeabilidad al nitrógeno menor de 4 barrer que se corresponde con la permeabilidad al nitrógeno de una polietileno de baja densidad medida a temperatura ambiente. En una realización preferente la viscosidad extensional de la piel es mayor de $5 \cdot 10^4$ Pas y más preferentemente mayor que 10^5 Pas. En otra realización preferente la permeabilidad al nitrógeno es menor de 3 barrer y más preferentemente menor de 2 barrer. Con respecto a la permeabilidad, se desea señalar que la permeabilidad (P) o coeficiente de permeabilidad (P) de un determinado gas a través de una membrana polimérica viene definida por la ecuación $P=qt/A\Delta p$ donde q es el flujo de masa de gas a través de la membrana de área A y espesor t bajo un gradiente de presión parcial a través de la membrana Δp . El coeficiente de permeabilidad a gases de membranas poliméricas se puede expresar en diversas unidades, si bien la más usada en la actualidad es el Barrer (H. Alter, J. Polymer Science 57, 926, 1962) cuya definición es

$$10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{s cm}^2\text{cmHg}}$$

y donde STP quiere decir temperatura y presión estándar. En unidades del Sistema Internacional: 1 Barrer = 3.348×10^{-19} kmol m / (m² s Pa)

5 En primer lugar en cuanto a las propiedades de la piel, éstas hacen que la piel en las expansiones del procedimiento de la invención se pueda fundir, y además se pueda estirar sin que surfra roturas significativas. El material que forma la piel presenta además una viscosidad tal que ni él mismo, ni el material constitutivo del núcleo fundido puede escapar de los moldes empleados de expansión, y previene o reduce el escape de gas generado durante las etapas (iv) y (v). Además la piel permite por sus propiedades que cuando los moldes utilizados en el procedimiento de la invención son metálicos, el desmoldeo de la pieza conformada pre-expandida resultante de la etapa (iv) y de la espuma de poliolefina reticulada expandida de celda abierta resultante de la etapa (v) resulte fácil sin que el material se adhiera significativamente al molde.

10 El término "piel" se refiere en el contexto de la presente invención a una preforma sólida que se utiliza para recubrir al menos en parte el precursor de la espuma de poliolefina de celda abierta altamente expandida. Ésta, generalmente en forma de lámina, puede presentar distintos espesores en función por ejemplo del método de obtención pero en general el espesor típico suele ser de entre 0,1 y 2 mm. La piel puede obtenerse fácilmente de forma convencional por el experto en la materia. En este sentido el experto en la materia puede seleccionar, por ejemplo, una o más poliolefinas de las mencionadas anteriormente y preparar una mezcla homogénea y fundida incluyendo, uno o más agentes reticulantes, opcionalmente uno o más agentes espumantes, y opcionalmente uno o más aditivos en las proporciones adecuadas, de los compuestos convencionales anteriormente definidos para la composición formadora. A partir de la misma la piel puede obtenerse por moldeo mediante cualquier técnica convencional como calandrado, extrusión, etc. arriba también descritas para las preformas sólidas. La piel puede ser una lámina extruída tal y como se ha definido arriba para la preforma sólida o estar constituida por una o más láminas como también se ha descrito anteriormente para la preforma sólida.

15 La piel puede obtenerse por tanto por moldeo usando reticulación química, con los agentes de reticulación antes mencionados en proporciones convencionales para generar espumas de poliolefina de celdilla cerrada con las propiedades necesarias de viscosidad, etc.. En una realización particular del procedimiento de la invención la piel puede obtenerse por co-extrusión junto con la preforma solida de la etapa (ii).

20 Alternativamente la piel se puede preparar también mediante reticulación física (irradiación con electrones o radiación gamma) a partir de una mezcla de poliolefina sin agente de reticulación.

25 En una realización particular del precursor, la piel y el núcleo a recubrir pueden comprender la misma poliolefina. En una realización más particular la piel y el núcleo comprenden LDPE, y la mezcla a partir de la que se genera la piel comprende un contenido de agente reticulante y opcionalmente de agente espumante que genera una espuma reticulada de poliolefina de celda cerrada. En una realización aún más particular la piel se obtiene a partir de una composición que contiene LDPE, y un contenido de DCP suficientemente elevado para generar una elevada reticulación como por ejemplo entre 1,1 y 2,2 phr de DCP al 40% de sustancia activa por cada 100 partes de resina LDPE (phr). La incorporación de agente espumante a la composición es opcional.

30 En otra realización particular la piel puede estar formada por una poliolefina diferente de la que se utiliza para generar el núcleo. En el caso por ejemplo de preparar espumas de LDPE altamente expandidas de celda abierta la piel puede comprender una poliolefina seleccionada de entre EVA, EBA, PP, HDPE, LLDPE, EPDM, TPEs, y sus mezclas.

35 El recubrimiento del núcleo con la piel puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos. La piel puede recubrir la totalidad o parte de la superficie del núcleo generado.

40 Así en una realización particular la piel se sitúa de forma que cubre la totalidad de la

superficie del precursor. En otra realización particular se sitúa de forma que cubre solo una parte de la superficie del mismo. Por ejemplo en el caso de un bloque, la piel puede situarse sobre las caras superior e inferior en los planos XY del mismo. En una realización preferida el núcleo es un bloque tridimensional de dimensiones XYZ. La piel en una realización particular recubre la totalidad de la superficie del núcleo (incluidas las caras superior e inferior situadas en el plano XY, así como las caras laterales situadas en los planos XZ e YZ) En otra realización particular la piel recubre únicamente las dos caras superiores e inferiores del núcleo sin recubrir las caras laterales situadas en los planos XZ e YZ. En aún otra realización particular la piel recubre únicamente una de las caras (la superior o la inferior) del núcleo sin recubrir las caras laterales situadas en los planos XZ e YZ.

Para recubrir el núcleo con la piel no es necesario que la piel, ni el núcleo estén precalentados pues no es necesario que exista una unión entre la piel y el sólido del núcleo, que se produce en las etapas posteriores por aplicación de temperatura.

En una realización particular anteriormente mencionada el precursor puede prepararse directamente por co-extrusión donde en las capas externas del material fabricado por co-extrusión se situarían las pieles y en el centro se situaría el núcleo.

Etapas (iv): Someter el precursor a presión y temperatura en un primer molde, seguido de apertura del mismo y de una primera expansión.

Esta etapa y la siguiente se describen en referencia a la Figura 1, para su mejor comprensión.

El precursor preparado en la etapa anterior que está formada por un núcleo y una piel (5 y 6) se introduce en el molde (7) de una prensa donde se va a realizar una primera expansión. En una realización particular se trata de una prensa de platos calientes que transmiten el calor de forma uniforme al molde donde se aloja el material precursor. Una vez cerrado el molde (8) y tras un ciclo que combina conjuntamente presión y temperatura, se produce la fusión del polímero y la descomposición del agente reticulante y agente espumante.

La descomposición del agente reticulante hace que el polímero se entrecruce o reticule, aumentando la viscosidad de la mezcla. La viscosidad por tanto se controla mediante la concentración del agente reticulante, buscando una viscosidad suficientemente alta para que la espuma sea estable y suficientemente baja para que las paredes celulares se fracturen durante el proceso de expansión

La descomposición del agente espumante hace que se genere una cantidad suficiente de gas que permitirá lograr la expansión deseada. Por efecto de la presión aplicada, siempre que ésta sea superior a la presión del gas generado por el agente espumante al descomponerse, el gas queda disuelto dentro del polímero sin producir ningún tipo de espumación mientras la presión continúe ejerciéndose. La presión puede mantenerse constante durante toda la etapa o puede variarse siempre y cuando sea superior a la presión de gas generada por la descomposición del agente espumante.

Tras un periodo de tiempo se abre la prensa (8) produciéndose una rápida expansión del material. En una realización particular la aplicación previa de soluciones desmoldeantes sobre la superficie de los moldes facilita la extracción. El resultado de esta etapa es la obtención de una pieza conformada reticulada y pre-expandida, (9).

Cabe resaltar que en esta etapa se requiere un control muy preciso de las variables del proceso para obtener el curado necesario del material de poliolefina y una relación de expansión adecuada. Como norma general el tiempo bajo el cual el molde permanece bajo condiciones de presión y temperatura debe ser el mínimo necesario para que se descomponga la totalidad del agente reticulante y una parte del agente espumante para

conseguir una relación de expansión inferior a 10.

5 La temperatura puede ser aplicada calefactando los platos superior e inferior de la prensa, mediante camisas laterales calefactoras externas, mediante calefactores infrarrojos, mediante resistencias eléctricas insertadas en el cuerpo del molde, mediante circuitos para aceite termostando en el cuerpo del molde o mediante cualquier otro procedimiento.

10 La temperatura ha de ser tal que produzca la fusión de la matriz polimérica y la descomposición del agente reticulante y parte del agente espumante. El proceso de calentamiento se puede realizar mediante diferentes escalones de temperatura si, por ejemplo, primero se quiere producir la fusión del polímero y posteriormente la descomposición del agente reticulante y del agente espumante.

La presión recomendada para que no se produzca la expansión cuando el molde permanece cerrado es de 15 MPa (150 bar) o superior.

15 Transcurrido el ciclo de procesado se libera la presión y el gas generado deja de estar disuelto produciendo la expansión del precursor. Se obtiene así una pieza conformada pre-expandida.

Etapa (v): Someter la pieza conformada pre-expandida resultante de la etapa anterior a temperatura en un segundo molde, para generar una segunda expansión seguido de apertura del mismo.

20 En esta etapa se completa la expansión del material a presión atmosférica. Para ello la pieza conformada pre-expandida extraída de la etapa anterior se introduce en la cavidad de un molde caliente (10), cuyas dimensiones son las que han de adoptar finalmente la espuma de poliolefina reticulada, altamente expandida, de celda abierta a obtener según la invención.

25 La temperatura puede ser aplicada de la misma manera que al molde de la etapa anterior y será superior a la de descomposición del agente espumante.

Cuando la espuma ha completado el molde, éste inicia un ciclo de enfriamiento que finaliza cuando el material alcanza una temperatura que permite su desmoldeo sin que se produzcan deformaciones importantes. Típicamente estas temperaturas son inferiores a los 50°C.

30 El enfriamiento se puede producir de diferentes modos, mediante circulación de aire, sumergiendo el molde en un baño de agua u otro líquido para un enfriamiento rápido, introduciendo circuitos por los que se puede producir la entrada y salida de agua o aceite en el cuerpo del molde, etc.

35 Finalizado el ciclo de enfriamiento se abre el molde y se extrae el bloque (11). Al igual que en la etapa anterior la aplicación previa de soluciones desmoldeantes sobre la superficie de los moldes facilita la extracción del bloque.

40 El procedimiento de la invención comprende opcionalmente una etapa adicional para eliminar de la espuma de poliolefina reticulada expandida de celda abierta obtenida en la etapa (vi), los restos de material correspondientes a la piel empleada en el procedimiento. La eliminación del material puede hacerse por ejemplo mediante mecanizado o corte usando los mismos medios que se usan hoy en día para cortar, y rebanar las espumas de poliolefina de celda cerrada.

45 El resultado del procedimiento de la invención es una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida (la relación puede llegar hasta 45 o lo que es lo mismo, una densidad igual o superior a 20 kg/m³, con una estructura celular de hasta el 100% abierta con elevada tortuosidad y baja permeabilidad al nitrógeno, una buena resistencia a la temperatura (hasta

100°C) y todo ello de forma sencilla y directa sin requerir etapas adicionales, como la ruptura celular posterior a la obtención de la espuma, lo cual constituye una ventaja fundamental del procedimiento de la invención.

5 En otro aspecto adicional la invención se relaciona con una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta obtenible mediante el procedimiento de la invención, en adelante espuma de la invención.

10 Esta espuma ha sido caracterizada por diversos métodos poniendo de manifiesto que presenta en general buena resistencia térmica. En una realización particular la poliolefina es polietileno de baja densidad, y presenta una resistencia térmica de al menos 90°C, preferentemente de al menos 100°C.

La espuma de la invención presenta una estructura celular abierta, con al menos un contenido de celda abierta igual o superior al 90% y preferentemente igual o superior al 95%, más preferentemente igual o superior al 97%, y aún más preferentemente igual o superior al 99%, y todavía más preferentemente 100%

15 El tamaño promedio de las celdas de la espuma de la invención puede ser controlado a través de diversos parámetros del procedimiento y sus valores se encuentran generalmente comprendidos en el rango entre las 50 micras y las 3000 micras.

20 La espuma de la invención se caracteriza asimismo por su muy elevada resistencia al flujo de aire. Así mientras que por ejemplo la resistencia al flujo del aire de espumas de poliuretano de celdilla abierta es del orden de 10000 rayls/m, la de las espumas de esta invención es igual o superior a los 50000 rayls/m y preferentemente igual o superior a 150000 rayls/m. La espuma presenta también muy elevada tortuosidad. En este sentido, mientras que la tortuosidad típica de las espumas de poliuretano de celdilla abierta se sitúa en valores del orden de 2, la de las espumas de la invención es igual o superior a 5, preferentemente igual o superior a 10. La tortuosidad de un material celular de celda abierta se define en la presente invención como la distancia que una molécula de gas debe recorrer para atravesar el espesor del material viajando a través de los poros de la estructura dividida entre el espesor geométrico del material.

30 Por último la espuma presenta asimismo elevada absorción acústica; así el coeficiente de absorción acústica normalizando es igual o superior a 0.3 y preferentemente igual o superior a 0.5

35 Además la espuma tiene un comportamiento mecánico en compresión muy dependiente de la velocidad de deformación. Así a bajas velocidades de deformación de 10^{-2}s^{-1} el material se comporta como una espuma flexible de poliuretano en la zona post-colapso de la curva esfuerzo deformación. Es decir, tras la zona elástica y para deformaciones entre un 5 y 60% se da a un valor del esfuerzo prácticamente constante. Sin embargo cuando las velocidades de deformación son elevadas (típicamente iguales o superiores a 10^{-1}s^{-1}) el material se comporta como una espuma de poliolefina reticulada de celda cerrada en la que el esfuerzo en la zona de post-colapso (deformación entre el 5 y 60%) se incrementa con la deformación producida. Por tanto el material se comporta como una espuma de poliuretano flexible a bajas velocidades de deformación y como una espuma de poliolefina de celdilla cerrada a elevadas velocidades de deformación. Este hecho está relacionado con la elevada tortuosidad de la estructura que hace que a elevadas velocidades de deformación el gas no tenga tiempo para salir de la estructura y por tanto contribuya al esfuerzo al comprimirse en el interior de la espuma.

45 Las espumas de esta invención tienen un coeficiente de dilatación térmica similar al del polímero a partir del cual fueron fabricadas y que es en general significativamente inferior al de la espuma de celda cerrada fabricada a partir del mismo polímero.

El tamaño promedio de celda de las espumas se determinó usando el método de las intersecciones, ASTM D3576-04 (2010) en el que dicho tamaño se determina contando el número de celdas interceptadas por una rejilla dibujada sobre micrografías de la espuma. Las micrografías se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido en un JSM 820 de Jeol.

La tortuosidad se determinó siguiendo la metodología explicada en la siguientes referencias: Laurikis, W. In *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*; Hilyard, N. C.; Cunningham, A., Eds.; Chapman & Hall: London, 1994; Chapter 10 o M.A. Rodríguez-Perez, M. Álvarez-Lainez, J.A. de Saja, *Microstructure and physical properties of open-cell polyolefin foams*, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1176 – 1186, 2009.

La resistencia al flujo del aire es una magnitud importante para los materiales celulares de celda abierta; mide la resistencia que ofrece la estructura celular del material al paso de un flujo de aire. En este documento esta magnitud se determinó usando el procedimiento descrito en la norma ISO 9053:1991.

La absorción acústica de un material específico, se refiere a la cantidad de energía que el material es capaz de disipar cuando una onda acústica incide sobre el mismo. La determinación del coeficiente de absorción acústica se llevó a cabo siguiendo la metodología explicada en la norma ISO 10534-2. El resultado de este experimento son curvas del coeficiente de absorción acústica en función de la frecuencia. Para poder caracterizar el material por un solo valor numérico del coeficiente de absorción acústica se definió el parámetro coeficiente de absorción normalizado como el promedio aritmético de los valores del coeficiente de absorción en el rango medido. Este parámetro se uso por ejemplo en la publicación M.A. Rodríguez-Perez, M. Álvarez-Lainez, J.A. de Saja, *Microstructure and physical properties of open-cell polyolefin foams*, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1176 – 1186, 2009.

El comportamiento mecánico de los materiales a compresión y el coeficiente de dilatación térmica se determinaron como se describe en el documento M.A. Rodríguez-Perez, M. Álvarez-Lainez, J.A. de Saja, *Microstructure and physical properties of open-cell polyolefin foams*, *Journal of Applied Polymer Science*, 114,1176–1186, 2009.

La resistencia a la temperatura de los materiales se determinó usando el siguiente procedimiento. Muestras del material bajo estudio de dimensiones $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ se acondicionan en condiciones controladas de humedad y temperatura durante 24 horas (típicamente $21 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50\% \pm 10\%$ de humedad relativa) y se miden sus dimensiones geométricas. A continuación se introducen en un horno a una cierta temperatura T_{res} durante un periodo de 24 horas. Una vez extraídas del horno se vuelven a acondicionar en las mismas condiciones en las que se midieron las dimensiones iniciales y se miden las dimensiones tras el paso por el horno. El cambio de dimensiones en cada dirección del espacio (x, y y z) se determina como el porcentaje de diferencia entre la dimensión inicial y la final usando la inicial como referencia. La resistencia térmica del material se determina como aquella temperatura T_{res} para la cual el cambio dimensional en algunas de las tres direcciones del espacio es del 5%. Se dice entonces que el material se puede usar por debajo de dicha temperatura sin que la espuma incremente su densidad de forma significativa.

La particular estructura de las espumas de la presente invención les proporciona unas propiedades similares a las espumas de poliuretano flexible, como por ejemplo una excelente resiliencia, muy elevada absorción acústica (mejor que la de las espumas de poliuretano a bajas frecuencias), excelente capacidad como amortiguador y como aislante térmico, buen comportamiento al impacto. Además el carácter poliolefínico del material hace que actúe como absorbente específico de aceite (interesante para aplicaciones de separar

aceite del agua) y le proporciona muy buena resistencia química y a la intemperie, además de un menor impacto medioambiental que el de la espuma de poliuretano flexible.

En definitiva la estructura de celda abierta confiere al material muy diferentes propiedades a las de las espumas de celda cerrada, y todo ello sin embargo a partir de un mismo material, esto es, de una poliolefina. Esto último tiene importante relevancia en la separación de materiales en el reciclaje de componentes utilizando materiales que están conformados por una espuma de celda abierta con otra espuma de celda cerrada. Así hoy en día estas estructuras se constituyen por una espuma de poliuretano de celda abierta y una espuma de poliolefina de celda cerrada; mediante el uso de la espuma de poliolefina de celda abierta de esta invención combinada con una espuma de celda cerrada de poliolefina se obtiene un material de una composición química única y por tanto más fácilmente reutilizable, que encuentra aplicación en el reciclaje de componentes al final de su vida útil.

En este sentido en un aspecto adicional la invención se relaciona con las diversas aplicaciones o el uso de la espuma de la presente invención derivado de sus propiedades ventajosas.

En una realización particular la invención se relaciona por tanto con el empleo de la espuma de la invención como absorbente acústico, o como aislante térmico, o como absorbente de aceite.

La espuma de la invención se utiliza en otra realización particular como material para la fabricación de asientos, colchones, etc., para proveer confort a los mismos

En otra realización particular la espuma de la presente invención se utiliza para obtener juntas de estanquidad, ya que el material es normalmente hidrófobo y presenta un coeficiente de dilatación térmica igual al del polímero de partida.

Además como la presencia de la estructura celular abierta le confiere interesantes características en la disipación de vibraciones mecánicas, en otra realización particular la espuma de la invención se utiliza para fabricar elementos que contribuyen a la disipación mecánica de vibraciones en automóviles, maquinaria, etc.

Finalmente el material también es interesante para absorber la energía en impactos y por tanto se utiliza para la preparación por ejemplo de embalajes o de protecciones deportivas.

Ejemplos

Ejemplo 1: procedimiento de fabricación de una espuma de polietileno reticulado de celda abierta.

Se preparó una primera composición mezclando en una extrusora de doble husillo corrotatorio los siguientes componentes en las siguientes proporciones:

polietileno de baja densidad (Repsol PE003) con un índice de fluidez de 2 g/10 min medido a 190°C con 2,16 kg	100 phr
azodicarbonamida de tamaño promedio de partícula (D ₅₀) de 10 micras phr	30
peróxido de dicumilo al 40% en carbonato cálcico (DCP40), phr	0,9
óxido de zinc y	0,025 phr
ácido esteárico	0,5 phr

Se preparó asimismo una segunda formulación con los mismos ingredientes en las proporciones de 100 partes, 19 phr, 1,8 phr, 0,025 phr y 0,5 phr, respectivamente.

5 Posteriormente la mezcla de la primera composición se granceó, y se introdujeron 47 g de la misma en el interior de cada una de las cuatro cavidades presentes en un molde de acero inoxidable y se aplicó un ciclo de 4 minutos a 120°C y a continuación otros 4 minutos de enfriamiento. Las cavidades del molde tenían unas dimensiones de 155 x 75 x 4 mm³. El proceso se repitió obteniéndose con ello ocho preformas con las dimensiones de las cavidades del molde, de las cuales se utilizaron 6 y media como se indica a continuación. Paralelamente la mezcla de la segunda formulación se calandró hasta obtener una piel en 10 forma de lámina de 1 mm de espesor.

A continuación se confeccionó un precursor de 290 g colocando en una pila seis preformas y media de la primera composición (5) y una lámina de 1 mm en la parte superior y otra en la parte inferior de la segunda formulación (6).

15 Posteriormente se introdujo el precursor en el molde de la prensa de fase 1 (7) previamente calentado a 147°C. El molde era de aluminio con unas dimensiones de 155x75x25 mm³. Se cerró la prensa (8) con una fuerza de 20 Tm y se aplicó un ciclo de 55 minutos manteniendo la fuerza de cierre y la temperatura.

20 Tras finalizar el ciclo de fase 1 se abrió la prensa (8) liberándose la presión, lo que provocó una expansión del precursor. De la pre-espuma resultante (9) se eliminaron las posibles rebabas y sin dar tiempo a que se enfriase se introdujo en el molde de fase 2 (10). Este molde tenía una tapa con cierre bloqueable, estaba construido de aluminio y las dimensiones interiores eran: 410x205x103 mm³. Luego se cerró el molde y se introdujo en un horno a 165°C durante 100 minutos. Finalizado el ciclo de fase 2 se sacó el molde de la estufa y se dejó enfriar al aire hasta que adquirió la temperatura ambiente.

25 Finalmente se abrió el molde de fase 2 y se desmoldeó obteniéndose un bloque de espuma (11) de densidad 28 kg/m³, 100% de celda abierta, un tamaño promedio de celda de 400 micras, una tortuosidad de 18, una resistividad al flujo del aire de 149.000 rayls/m y una temperatura máxima de empleo de 100°C.

30 La invención no está limitada a las realizaciones concretas que se han descrito sino abarca también, por ejemplo, las variantes que pueden ser realizadas por el experto medio en la materia dentro de lo que se desprende de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta que comprende las etapas de:

- (i) Preparar una o más composiciones formadoras de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta,
- (ii) Moldear una o más preformas sólidas a partir de la o de las composiciones preparadas en la etapa (i);
- (iii) Obtener un precursor de la espuma a obtener que comprende un núcleo preparado a partir de una o más preformas sólidas obtenidas en la etapa anterior recubierto al menos en parte por una piel de un material que presenta una temperatura de fusión inferior a la utilizada en las siguientes etapas (iv) y (v), una viscosidad extensional mayor de 10^4 Pas medida a 150 °C y una permeabilidad al nitrógeno menor de 4 barrer medida a temperatura ambiente,
- (iv) Someter el precursor a presión y temperatura en un primer molde, seguido de apertura del mismo, lo que da lugar a una primera expansión,
- (v) Someter la pieza conformada pre-expandida resultante de la etapa anterior a temperatura en un segundo molde, que da lugar a una segunda expansión, seguido de apertura del mismo y de una segunda expansión, y
- (vi) Extraer de este segundo molde la espuma de poliolefina reticulada expandida de celda abierta.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la composición formadora de espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta comprende al menos una poliolefina, al menos un agente reticulante, al menos un agente espumante, y opcionalmente uno o más aditivos, y se caracteriza porque presenta:

(a) un contenido de agente reticulante X' de entre $X/10$ y $X/1,1$ donde X corresponde al contenido de agente reticulante de la correspondiente composición formadora de espuma de poliolefina reticulada igualmente expandida de celda cerrada, y

(b) un contenido de agente espumante Y' de entre $4Y$ e $1,1Y$ donde Y corresponde al contenido de agente espumante de la correspondiente composición formadora de espuma de poliolefina reticulada igualmente expandida de celda cerrada.

3. Procedimiento según la reivindicación 2 en el que el contenido de agente reticulante está comprendido entre $X/7$ y $X/1,5$, preferentemente entre $X/5$ e $X/1,75$ y más preferentemente entre $X/4$ y $X/1,8$.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en el que el contenido de agente espumante está comprendido entre $3Y$ y $1,2Y$, preferentemente entre $2,5Y$ y $1,3Y$, y más preferentemente entre $2,0Y$ y $1,4Y$.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la poliolefina es polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímero etileno-acrilato de metilo (EMA), copolímero etileno-acrilato de butilo (EBA), copolímero de etileno-propileno (EPM), copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), TPE (elastómeros termoplástico de etileno) o mezclas de las mismas.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la poliolefina es LDPE.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente reticulante se selecciona del grupo formado por 1,1-bis(terbutilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano; terbutilperoxi-benzoato; 2,2-bis(terbutilperoxi)butano; peróxido de dicumilo; peróxido de diteramilo; peróxido de diterbutilo; 1,2-bis(terbutilperoxi-

isopropil)benceno; 2,5-dimetil-2,5-bis(terbutil-peroxi)hexano y mezclas de los mismos.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el agente reticulante es peróxido de dicumilo.

5 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el agente espumante se selecciona del grupo formado por azodicarbonamida, azobisisobutylonitrilo, oxibis (hidracina de bencensulfonilo), 5-feniltetrazol, bicarbonato, ácido cítrico y mezclas de los mismos.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el agente espumante es azodicarbonamida.

10 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en que la composición formadora comprende LDPE, peróxido de dicumilo y azodicarbonamida.

15 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que la composición formadora comprende LDPE, entre 0,11 y 2,0 phr, preferentemente entre 0,16 y 1,47, más preferentemente entre 0,22 y 1,26, y aún más preferentemente entre 0,28 y 1,22 de peróxido de dicumilo con un 40% en peso de agente activo y entre 18,7 y 80 phr, preferentemente entre 20,4 y 60 phr, más preferentemente en el rango entre 22,1 y 50 phr, y aún más preferentemente en el rango entre 23,8 phr y 40 phr de azodicarbonamida, y la espuma reticulada altamente expandida de celda abierta obtenida presenta una densidad promedio de 25 kg/m³.

20 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se obtiene una preforma sólida por una técnica de moldeo seleccionada de entre calandrado, extrusión, granceado y compactado.

25 14. Procedimiento según la reivindicación anterior en el que la preforma sólida comprende al menos una lámina obtenida por calandrado, dos o más láminas obtenidas por calandrado superpuestas o una pieza obtenida por extrusión.

15. Procedimiento según la reivindicación anterior en el que la preforma sólida es un bloque tridimensional con espesor comprendido entre 16 y 60 mm.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la piel utilizada en la etapa (iii) es una lámina con un espesor entre 0,1 y 2 mm.

30 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la piel y el núcleo comprenden la misma poliolefina.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la piel y el núcleo comprenden una poliolefina diferente.

35 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la piel se obtiene a partir de una composición que contiene LDPE, un contenido de DCP40 entre 1,4 a 2,2 phr de DCP al 40% de sustancia activa por cada 100 partes de resina LDPE (phr), y opcionalmente un agente espumante.

40 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la piel recubre un precursor en forma de bloque de modo que (a) la piel se dispone sobre todas las caras del bloque, o (b) sobre la cara inferior y superior o (c) sólo sobre la una de las caras, la superior o la inferior.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el precursor y la piel se preparan por co-extrusión.

22. Una espuma de poliolefina reticulada altamente expandida de celda abierta obtenible mediante el procedimiento de la invención
- 5 23. Espuma de poliolefina según la reivindicación 22, en la que la poliolefina es polietileno de baja densidad, y presenta una resistencia térmica de al menos 90°C, preferentemente de al menos 100°C.
24. Espuma según la reivindicación 22 o 23, que presenta una estructura celular abierta, con al menos un contenido de celda abierta igual o superior al 90% y preferentemente igual o superior al 95%, más preferentemente igual o superior al 97%, y aún más preferentemente igual o superior al 99% o igual al 100%.
- 10 25. Espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, que presente un tamaño promedio de las celdas comprendido en el rango de 50 micras a 3000 micras.
26. Espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, que presenta una resistencia al flujo del aire igual o superior a los 50000 rayls/m, preferentemente igual o superior a 150000 rayls/m.
- 15 27. Espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, que presenta una tortuosidad igual o superior a 5, preferentemente igual o superior a 10.
28. Espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, que presenta un coeficiente de absorción acústica normalizando igual o superior a 0.3 y preferentemente igual o superior a 0.5
- 20 29. Empleo según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 28 como absorbente acústico, como aislante térmico, o como absorbente de aceite, como elemento en la fabricación de asientos y colchones, como junta de estanqueidad, como elemento para disipar vibraciones mecánicas e impactos, y como embalajes o protecciones deportivas.
- 25 30. Empleo de la espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27 combinada con otra espuma de poliolefina de celda cerrada para el reciclaje de componentes al final de su vida útil.

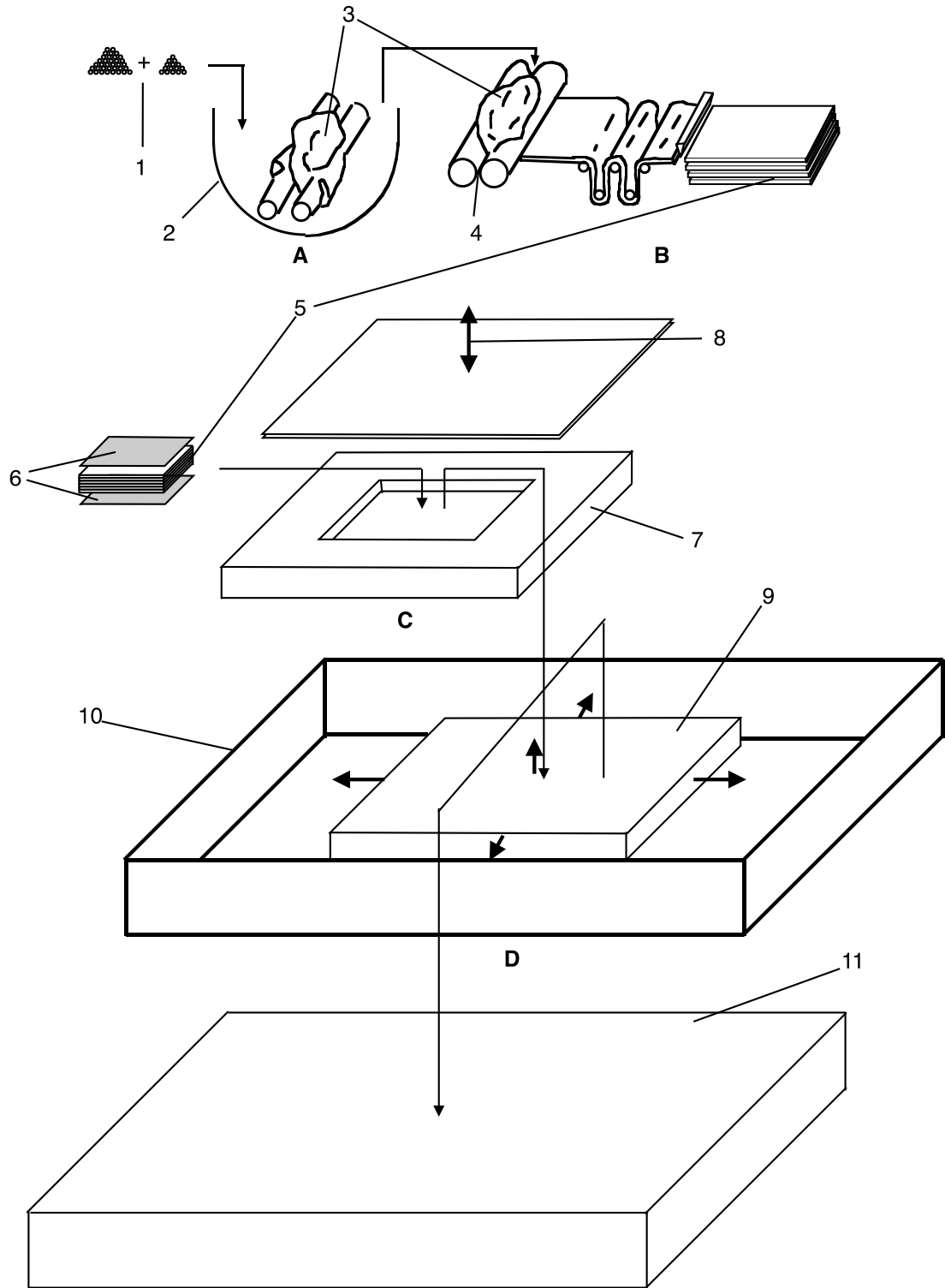


FIG. 1



②① N.º solicitud: 201430377

②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.03.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4424181 A (SENUMA AKITAKA et al.) 03.01.1984, ejemplo 1.	1-30
A	US 6458863 B1 (YOSHIMURA KOJI et al.) 01.10.2002, ejemplo 1.	1-30
A	US 2011287929 A1 (SMITH SCOTT C et al.) 24.11.2011, párrafo [0047]; figura 5.	1-30
A	GB 1456759 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 24.11.1976, páginas 2,3.	1-28

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.08.2015

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L23/02 (2006.01)

C08J9/06 (2006.01)

C08J9/34 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08J, C08L, B32B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD texto completo (WO, EP, GB, AU, CA, US), HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.08.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-30	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-30	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4424181 A (SENUMA AKITAKA et al.)	03.01.1984
D02	US 6458863 B1 (YOSHIMURA KOJI et al.)	01.10.2002
D03	US 2011287929 A1 (SMITH SCOTT C et al.)	24.11.2011
D04	GB 1456759 A (SUMITOMO CHEMICAL CO)	24.11.1976

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de una espuma de poliolefina reticulada, altamente expandida, de celda abierta así como la espuma obtenida y su uso como absorbente o aislante en distintas aplicaciones.

El documento D01 recoge un procedimiento, de etapa única, para la obtención de una espuma de celda abierta formada por una poliolefina reticulada con aplicaciones de aislamiento. Para ello, se incorpora en la composición de la poliolefina, además de un reticulante de tipo peróxido y un espumante, un monómero trifuncional y un aceite de silicona. La mezcla se moldea por compresión y posteriormente, la lámina obtenida se mantiene a 130°C (ejemplo 1).

Los documentos D02 y D03 divulgan procedimientos de obtención de espumas de copolímeros de etileno reticulados altamente expandidos y de celda abierta en los que la apertura de las celdas se produce por deformación mecánica. Las espumas obtenidas son de aplicación en amortiguación acústica (D02: Ejemplo 1) y en absorción de líquidos (D03: párrafo [0047]; Figura 5).

El documento D04 divulga un procedimiento de preparación de una espuma de poliolefina reticulada, de celda abierta a partir de una mezcla de un polímero de etileno reticulable y un polímero de propileno no reticulable. Para ello la mezcla de ambos tipos de polímeros con un agente reticulante (peróxidos orgánicos) y con un agente espumante (azodicarbonamida) se calienta en un molde bajo presión durante un período de tiempo después del cual se libera la presión y se deja expandir la espuma (páginas 2 y 3).

Ninguno de los documentos citados, ni cualquier combinación relevante de los mismos, divulga ni dirige al experto en la materia hacia un procedimiento de preparación de espumas de poliolefina reticulada altamente expandida y de celda abierta como el recogido en la reivindicación 1.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 30 cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986 de Patentes.